

TÜZELŐANYAG-VIZSGÁLATOK

KALORIMETRÁLÁS

Bevezetés

Az energiatermeléshez, hőközléshez szükséges hő jelentős részét tüzelőanyagok égése útján nyerik.

Az égés a tüzelőanyagok éghető részeinek a levegő oxigénjével való gyors egyesülése, amely jól észlelhető hőfejlődéssel jár. Az égés tehát oxidáció, amely során az éghető anyagok kémiaiilag kötött energiájának egy része hő formájában szabadul fel. A tüzelőanyagokat legtöbb esetben levegővel (légköri nyomáson) égetik el, eközben gáz-halmazállapotú égéstermék, füstgáz keletkezik. Az égés folyamatában a fizikai tényezők (keverés, levegő-hozzávezetés, füstgáz-elvezetés, tüzelőterek kiképzése, tüzelőberendezés fajták stb.) szerepe a kémiai tényezőkkel azonos fontosságú.

A gyakorlaton szilárd és folyékony halmazállapotú tüzelőanyag-minták égéshőjének és környezetszennyező hatásának összehasonlítása a feladat.

A tüzelőanyagoknak égési tulajdonság szempontjából éghető és nem éghető összetevői vannak.

Éghető összetevők: C, H, S, N.

Nem éghető összetevők: O, H₂O, hamu.

Az egyes összetevőket a tüzelőanyag általában nem elemi állapotban, hanem különféle vegyületek formájában tartalmazza, ezért a tényleges összetétel meghatározása igen nehéz. A gyakorlatban az elemi összetétellel (tömeg vagy térfogatszázalékban kifejezve) jellemzik a tüzelőanyagokat. A C, H és O-tartalom a tüzelőanyag égési tulajdonságai, a kén-tartalom és nitrogéntartalom pedig elsősorban a korrózió és környezetszennyezés szempontjából fontos paraméter.

A kén jelenléte azért nem kívánatos, mert az elégetéskor keletkező kén-oxidok egyrészt savas esőt eredményeznek, másrészt erős korróziót okoznak. Hasonló hatása van a nitrogén-oxidoknak is. A neméghető rész szerves vegyületei az égés után hamuként maradnak vissza.

A tüzelőanyagok tüzeléstechnikai szempontból legfontosabb jellemzője az égéshő és a fűtőérték.

Fogalm meghatározások

Égéshő: a tüzelőanyag tömeg- vagy térfogategységének teljes elégetésekor keletkező átalakulási hő: az a hőmennyiség, amely az egységnyi mennyiségű tüzelőanyag tökéletes elégetésekor 25°C állandó hőmérsékleten, 3,0 MPa túlnyomású oxigénben felszabadul. Az égéshő kísérletileg kaloriméterben határozható meg. Az elégetés után gáz halmazállapotú oxigén, nitrogén, szén-dioxid, nitrogén-oxidok és kén-dioxid, folyékony halmazállapotú víz és szilárd halmazállapotú hamu marad.

Fűtőérték: az elégetéskor a tüzelőanyagból eltávozó és a hidrogén elégetéséből keletkező víz párolgási hőjével csökkentett égéshő. (A tökéletes égés után a víz gőz halmazállapotú.)

Bombakén: a tüzelőanyag összes kén-tartalmára jellemző érték. A tüzelőanyagokban a kén különböző kötésekben, szerves és szervesetlen vegyületek formájában fordul elő. A bombakén a kalorimetrláskor kalorikus korrekció céljára meghatározott érték: sok esetben azo-

nos az összes kéntartalommal, de a tüzelőanyag-összetételtől függően annál kisebb értékű is lehet. Bombaként ugyanis csak a kalorimetrálás körülményei között oxidálódó, majd a bombafolyadékban elnyelődő kéntartalom mutatható ki. Ilyen kísérleti körülmények közt pl. a tüzelőanyagok szervesetlen szulfáttartalma, így az ennek megfelelő kénhányad nem határozható meg.

A bombakén mennyiségét az elemi kén tüzelőanyagra vonatkozta-tott tömegszázalékában fejezik ki.

A kaloriméter (kaloriméter-rendszer) hőkapacitása az a hőmennyiség, amely a 25 °C hőmérsékletű kaloriméter hőmérsékletét 1°C-kal megemeli.

A kaloriméter hőkapacitásának meghatározása úgy történik, hogy ismert égéshőjű etalonanyagot oxigénnel töltött kaloriméterbombában elégetve a kaloriméteredényben lévő adott mennyiségű víz hőmérséklet-emelkedését mérik. Az elégetéskor felszabaduló hőmennyiségből és a kaloriméteredény víz-hőmérsékletének változásából számítható a kaloriméter hőkapacitása:

$$C = \frac{Q \cdot m + C_1 + C_2 + C_3}{D_t - K}$$

ahol: C = a kaloriméter hőkapacitása, J/°C

Q = az etalonanyag égéshője, J/g

m = az etalonanyag tömege, g

C_1 és C_2 = a gyújtóhuzal és pamutszál égéséből adódó korrekció, J

C_3 = a salétromsav képződése során keletkező hő miatti korrekció, J

D_t = hőmérséklet-emelkedés (a főkísérlet során), °C

K = a kaloriméter és a környező levegő közti hőcsere miatt szükséges korrekciós tényező, °C

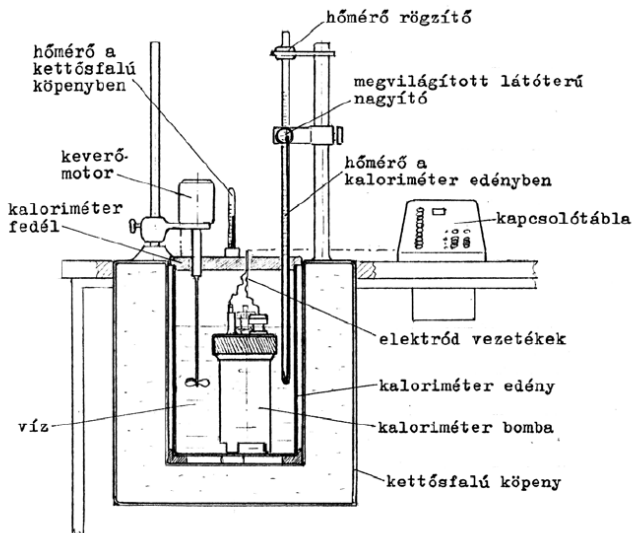
Az ismeretlen tüzelőanyag-minta égéshőjének meghatározását ugyanolyan feltételek között, ugyanazzal a berendezéssel, azonos kaloriméterbombában kell elvégezni, mint a kaloriméter hőkapacitásának meghatározását.

A mért tömegű ismeretlen tüzelőanyag-mintát oxigénnel töltött kaloriméterbombában elégetve a kaloriméteredényben lévő víz hőmérséklet-emelkedését határozzák meg. A kaloriméter hőkapacitásának ismeretében a hőmérséklet-emelkedésből a tüzelőanyag-minta égéshője számítható.

A tüzelőanyag égetésekor keletkező kénsav és salétromsav mennyiségének meghatározása a bombafolyadékból történik. Az általuk okozott járulékos hőmennyiségeket (amelyek a megfelelő oxidok képződési és oldódási hői), mint az égéshő-számítás korrekciós tényezőit figyelembe kell venni.

A tüzelőanyag-minták égéshőjének meghatározása Berthelot-Mahler féle kaloriméterben

A kaloriméter-berendezést és részeit a 4.1, 4.2 és 4.4 ábrák mutatják.

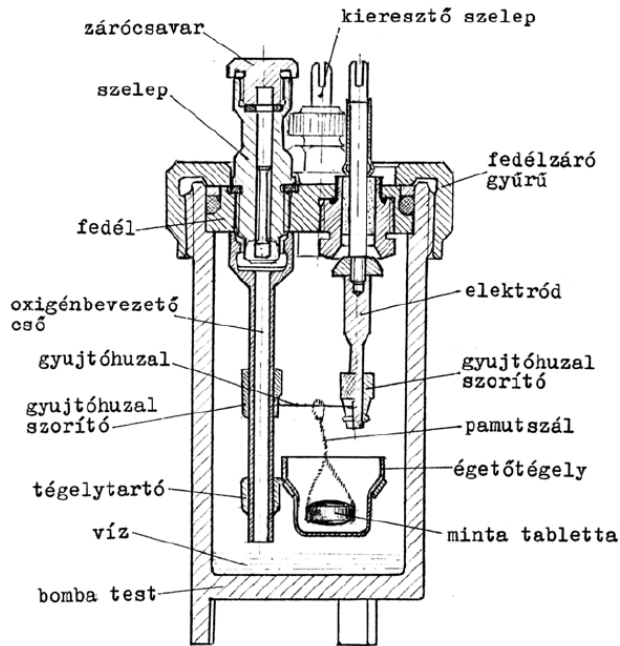


4.1 ábra

Kaloriméter

A kaloriméter részei:

Kaloriméterbomba: vastagfalú, kb. 300 cm³ űrtartalmú, saválló acél hengeres edény, alján három lábresz található, amelyeket a bomba zárásakor és nyitásakor az asztalra erősített tartó megfelelő bemélyedései-be kell rögzíteni. A rögzített bomba fedele kézzel zárható és nyitható. (A légmentes zárást tömítőgyűrűk biztosítják.) A fedélbe van építve az oxigénbevezető-töltőszelep és a két elektród. Az egyik elektród szelepesen kiképzett, amely egyben az oxigén kieresztésére is szolgál és elektromos kapcsolatban van az oxigénbevezető-szeleppel. Ez utóbbin található a gyűrűsen kiképzett téglertartó. A fedélből a bombatérbe nyúló másik, szigeteléssel ellátott elektródot és az oxigénbevezető-töltőszelep bevezetőcsövét a gyújtóhuzal köti össze megfelelő magasságban.



4.2 ábra
Kaloriméterbomba

Kaloriméteredény: vékonyfalú, kb. 3-4 liter űrtartalmú nikkelezett fém tartály, felülete a sugárzó hő visszaverésére fényesre polírozott. A környezettel való hőcsere megakadályozására vízzel töltött kettősfalú köpeny veszi körül. Az edényt két félkör alakú műanyag fedél zárja le, amelyen a keverőrúd és a hőmérő nyílások találhatók. A kaloriméter- edény szolgál annak a vízmennyiségnek a befogadására, amely átveszi a kaloriméterbombától a tüzelőanyag elégetésekor fejlődő hőt. A kaloriméteredény vizét kevertetni kell, hogy abban a helyileg fel lépő hőmérséklet- különbségek rövid idő alatt kiegyenlítődjenek.

A kaloriméteredényben a bombát közepén kell elhelyezni, hogy a keverővel mozgásban tartott víz szabadon áramolhasson a bomba körül, a keverőlapát szabadon mozogjon, a hőmérő pedig ne érjen se a bomba, se az edény falához.

A keverőberendezés a keverőből és az ezzel egybeépített hajtószerkezetből áll. A keverőtengely, így a keverőlapát helyzete a kaloriméteredényben változtatható. A hőmérséklet-mérésre használatos hőmérő 0,01 °C beosztású mérőskálája 18-25 °C méréstartományú. A hőmérséklet leolvasása nagyító segítségével 0,002 °C pontosságú legyen. Mindig a hőmérőt kell utoljára a kaloriméteredénybe helyezni és először kivenni onnan a mérés befejeztével. Ügyeljének arra, hogy a kaloriméter- edényen kívül a hőmérő higanygömbje a mozgatható tartórész alsó szintje felett legyen.

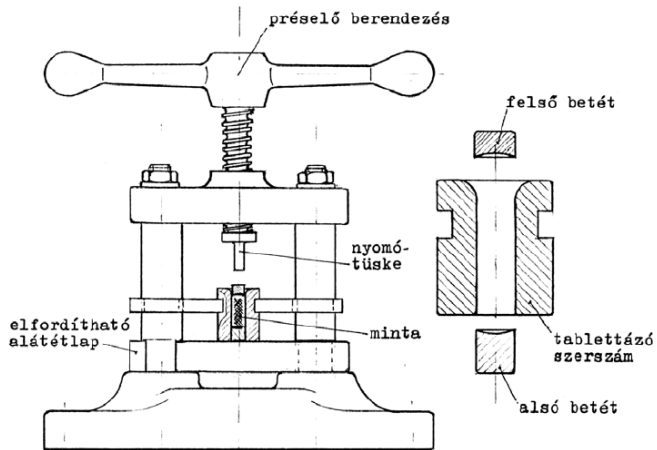
Gyújtóberendezés. A vizsgálandó minta meggyújtása a kaloriméterbombában elektromos úton történik. Az elektródok áramkörére 12-14 V gyújtófeszültség rákapcsolása a gyújtóhuzalt izzásba hozza. A gyújtást az áramkörbe kapcsolt izzólámpa felvillanása jelzi. A gyújtóhuzal max. 0,2 mm átmérőjű vas, konstantán, nikkal vagy rézhuzal.

Gyakorlati munka

A gyakorlaton csak az ismeretlenként kiadott tüzelőanyag-mintát kell kalorimetrálni. A kaloriméter hőkapacitásának értékét a gyakorlaton határozzák meg.

Mintaelőkészítés

A vizsgálandó minta tömegét úgy kell megválasztani, hogy a kaloriméteredény vízének várható hőmérséklet emelkedése 2-3 °C legyen. Ez barnaszén mintából 1-2 g, kőolaj mintából 0,3-0,5 g anyagot jelent. Az anyagmintákat analitikai pontossággal kell bemérni. (A kőolajmintát közvetlenül az égetőtégelybe kell bemérni.)



4.3 ábra
Tablettaprés

A szénmintát tablettá formában kell égetni, ezért a vizsgálandó szénporból tablettázó préssel (ld. 4.3 ábra) megfelelő tablettát kell készíteni. A szénporból tablettázás előtt táramérlegesen mérjék le a szükséges mennyiséget, az ebből elkészített tablettá tömegét kell analitikai pontossággal ellenőrizni.

Tablettázáskor a prés előírás szerű használatára ügyelni kell!

Az előkészítő munkák során az égetőtégely tartógyűrűbe helyezésekor, a gyújtást biztosító huzal bekötésekor a kaloriméterbomba fedele az erre szolgáló tartóállványon legyen a könnyebb szerelés és az elektródok épségének megóvása érdekében. A fedelet a bomba szét-szerelése után is azonnal erre a tartóállványra kell helyezni.

Az ellenőrzött tömegű tablettát adott minőségű és hosszúságú pamutszállal átkötve az égetőtégelybe kell helyezni, majd a tégelyt a bombafedél oxigénbevezető csövén kiképzett tartógyűrűbe kell tenni.

A gyújtóhuzalt a fedél elektródja és oxigén bevezető csöve közé úgy kell felszerelni, hogy a gyújtóhuzal az elektródokat meghatározott helyen egy ágba, feszesen kösse össze. (Más fémmel, pl. a bomba falával, stb. a gyújtóhuzal ne érintkezzen!) A pamutszálat a gyújtóhuzalra kell hurkolni úgy, hogy ezáltal a minta és a huzal összeköttetése biztosítva legyen.

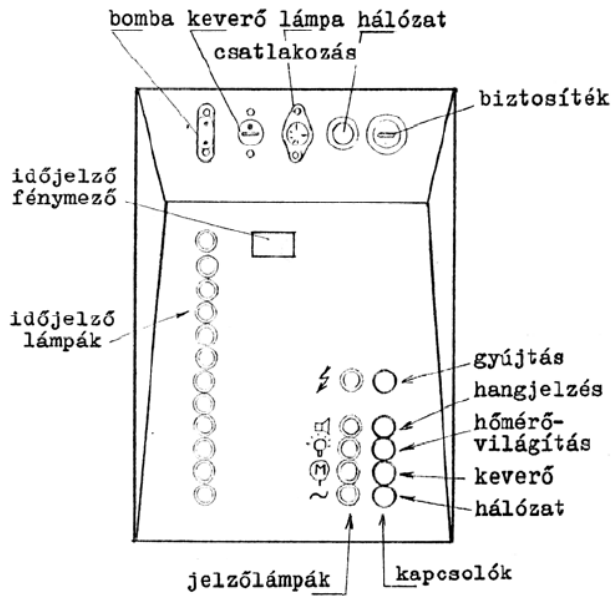
A kaloriméterbombába az égéstermékek elnyelése céljából pipettával 10 cm³ desztillált vizet kell tölteni, majd a bombát a fedél rászzerelésével légmentesen zárni kell.

Az összeszerelt kaloriméterbombát az oxigénbevezető-töltőszelepen keresztül az oxigénpalackból 3,0 MPa túlnyomású oxigénnel kell feltölteni. Vigyázat! A biztonsági szempontokra messzemenően ügyelni kell!

Ezután a kaloriméterbombát bele kell helyezni az előzőleg szükséges mennyiségű vízzel megtöltött kaloriméteredénybe oly módon, hogy a bombát a víz elfedje, a vízszint a kiálló elektródcsatlakozások kb. egyharmad részéig érjen (ez megfelelő hőmérsékletű, összesen 2700 g-nyi vízzel biztosítható az adott rendszerben).

A kaloriméteredénybe úgy kell behelyezni a keverőberendezés keverőrúdját, hogy működésekor a keverőlapát ne súrlódjon, ne érjen se a bomba, se az edény falához. A keverőberendezés a főkapcsoló- és keverő-kapcsológomb lenyomásával működtethető (4.4 ábra).

A keverőberendezés beindításakor a berendezés időmérő szerkezete is működni kezd. Az előlapon található, összesen tíz darab izzólámpa egymást 6 másodpercenként követő, adott sorrendben észlelhető felvillanása jelzi az idő múlását. 1 perc elteltével az utolsó lámpa felvillanásával egyidejűleg a szögletes figyelmeztető fénymező is fényjelet ad. Amennyiben a hangjelző gombot is bekapcsolták, minden perc utolsó 6 másodperce alatt a fényjel mellett hangjelzés is figyelmeztet a leolvasási időpontra. A hőmérőt a 8. lámpa felvillanásával egyidejűleg a berendezés automatikusan rezgésbe hozza ("kocogtatja") a helyes hőmérséklet-leolvasást biztosítva. A leolvasás pontosságát segíti a hőmérőskála előtt mozgatható, megvilágított látóterű nagyító. A mérés során használhatnak stopperórát is a mérés időtartamának pontos meghatározásához.



4.4 ábra
Kaloriméter kapcsolótábla

Az elektródok villamos csatlakozásának megfelelő bekötése után a kaloriméteredényre rá kell tenni a zárófedél-részeket és óvatosan kell becsúztatni a hőmérőt az előre beállított fedélüregbe, így a hőmérő higanygömbje a kaloriméteredény vizébe kb. a kaloriméterbomba harmadmagasságáig merül és nem ér se a bomba sem az edény falához, nem érinti az elektromos kábelcsatlakozásokat sem. (Ne csúsztassák le a hőmérőt a fedélnyílásba ütközésig! **Törésveszély!**)

A vizsgálat végrehajtása:

A vizsgálat három kísérleti szakaszból áll.

1.) Előkísérlet a kaloriméter és a környezet hőmérsékletének kiegyenlítődéására; a kaloriméter és környezete közti hőcsere meghatározására szolgál. Az előkísérlet kb. 5-10 percig tart. Az időt mérve percenként le kell olvasni a hőmérőn mutatott értéket. Az előkísérleti szakasz akkor befejezett, ha a mérés 5 perc időtartama során a hőmérséklet percenkénti változása egyenletes és legfeljebb $0,006\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ értékű.

2.) A főkísérlet kezdete a minta begyűjtésének időpontja. A gyűjtést jelző izzólámpa felvillantásától mért egyenlő, megfelelően rövid időközönként annyi ideig kell a változó hőmérséklet értékeket leolvasni

- és az összetartozó időpont-hőmérséklet értékeket regisztrálni - , amíg a hőmérséklet csökkenni nem kezd, vagy a hőmérséklet-változás ismét egyenletes nem lesz.

3.) Az utókísérlet a minta elégetését követően a kaloriméter és környezete közötti hőcserére szolgáltat adatokat. A főkísérlet utolsó hőmérséklet-értéke egyben az utókísérlet első hőmérséklete is. Az időt mérve percenként le kell olvasni a hőmérőn mutatott értéket mindaddig, amíg 5 percen keresztül a változás percenként egyenletes és legfeljebb $0,006^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ értékű.

A vizsgálat utáni tennivalók

A vizsgálat befejezése után először áramtalanítani kell a berendezést, ezután a hőmérőt ki kell venni a kalorimétereredényből, majd az elektródok kapcsolódó vezetőit leoldva a zárófedél részeket kell levenni.

A kaloriméterbombát a kalorimétereredényből kiemelve a bombafedél kieresztő szelepen fokozatosan és lassan meg kell szüntetni a túlnyomást.

A kaloriméterbomba fedelét lecsavarva a benne lévő bombafolya-déket 200 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba töltsék. A bomba belső részeit, a tégelyt, a fedélrész, elektródokat desztillált vízzel alaposan mossák le. A mosófolyadék ajánlott mennyisége legfeljebb $80\text{-}90\text{ cm}^3$. Az alkatrészek megfelelő lemosása pH-papírral ellenőrizhető.

A savkorrekciókat és a környezetszennyezés mértékére jellemző adatokat a bombafolyadék analízisadataiból lehet meghatározni a szab-ványos analitikai módszerekkel azonos pontosságú gyors vízanalitikai vizsgálatokkal.

Az égéstermékek meghatározására szolgáló gyors analitikai módszerek

A kaloriméterbombából nyert bombafolyadékot és a mosófolyadékot ismert tömegű (táramérlegesen mért 2-3 üvegyöngyöt tartalmazó, száraz, csiszolt dugós) Erlenmeyer lombikba gyűjtik. Az oldatot szén-dioxid-mentesítés céljából kb. 5 percig kell forralni. Laza dugóval, csapvízáramban való lehűtés és az edény szárazra törlése után mérik meg az oldat és lombik együttes tömegét (az oldat összes mennyisége lehetőleg ne haladja meg a 100 g -ot).

Az oldatból táramérleg pontossággal kimért 15-20 grammnyi részletet fenolftalein indikátort használva titráljanak meg $0,05$ mólos NaOH oldattal. Ez az adat a bombafolyadék összes mennyiségére vonatkoztatva a tüzelőanyagból keletkezett összes erős sav mennyiségét adja.

A bombafolyadék szulfáttartalmának (kénsavtartalmának) meghatározására a Ba^{2+} és SO_4^{2-} ionok között savas közegben lejátszódó csapadékképző reakció használható, amely adott kísérleti körülmények között az oldatminta zavarosságának mérésével követhető.

A zavarosság közvetlenül a szulfátkoncentrációval arányos. A mérést Hach-mikrotesztel Ba^{2+} -tartalmú reagenst alkalmazva végezzék el a Hach-fotométerhez csatolt "szulfátmeghatározás menete" használati útmutató szerint.

Az elégetett tüzelőanyagból keletkezett összes kénsav a nyert szulfátkoncentrációból a hígítás és a bombafolyadék összes mennyiségének ismeretében számítható.

A salétromsav mennyisége pedig az összes sav és a kénsav mennyiségének különbségeként adódik.

A higroszkópos nedvességtartalom és meghatározása

A higroszkópos nedvesség a légszáraz szénminta víztartalma, amely a szerkezeti vizet nem foglalja magába. A szerkezeti víz csak 140 °C-nál magasabb hőmérsékleten távozik a mintából.

A gyakorlat során a higroszkópos nedvesség megegyezik a vizsgálati nedvességgel, azaz a mérés időpontjában meghatározott víztartalommal.

A meghatározáshoz három párhuzamos mérést kell végezni. Porított mintából, analitikai mérlegben, a bemérőedényekbe egyenletesen szétterítve 1 grammnyi mennyiséget kell bemérni, és ezt szárítószekrényben 105 °C-on tömegállandóságig (kb. 2 óra időtartamig) szárítani kell (a szárítószekrényben a bemérőedények fedelét a megfelelő bemérőedény mellé helyezve). A szárítószekrényből kivett mintákat exsikkátorban kell lehűteni (a bemérőedényekre fedeleiket ferdén ráhelyezve). Lehűlés után a bemérőedény és a minta együttes tömegét kell mérni analitikai mérlegben (méréskor a bemérőedényeket lezárva tartásuk).

A három párhuzamos mérés átlagaként, a bemérés százalékában kifejezett tömegcsökkenésből kell számítani a higroszkópos nedvességet.

A vizsgálati eredmények számítása

A tüzelőanyag-minta égéshője a következő képlettel számítható:

$$Q = \frac{C(D_t - K) - C_{1-4}}{m}$$

ahol: Q = a tüzelőanyag-minta égéshője, J/g

C = a kaloriméter hőkapacitása, J/°C

D_t = a hőmérséklet emelkedése a főkísérlet során, °C

K = a kaloriméter és a környező levegő közti hőcsere miatt szükséges korrekciós tényező, °C

$$K = 0,5(d_n + d_k) + (n - 1)d_k$$

d_n = a hőmérséklet átlagos változása 1 perc alatt az előkísérlet során, °C/min.

(d_n értéke pozitív, ha a hőmérséklet emelkedik, és negatív, ha a hőmérséklet csökken az előkísérlet során)

d_k = a hőmérséklet átlagos változása 1 perc alatt az utókísérlet során, °C/min

(d_k értéke pozitív, ha a hőmérséklet emelkedik, és negatív, ha a hőmérséklet csökken az utókísérlet során)

n = a főkísérlet időtartama, min.

C_{1-4} = egyéb korrekciók összege, J

$$C_{1-4} = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$$

$(C_1 + C_2)$ a gyújtóhuzal és a pamutszál elégetésekor felszabaduló hő miatti korrekció.

Az azonos kalorimetrálnálási körülmények között nem kell figyelembe venni, mivel értékük az égéshőénél több nagyságrenddel kisebb.

C_3 = a salétromsav keletkezése, oldódása során képződő hőmeny-nyiség miatti korrekció: 6,0 J/0,1 mval HNO₃
(0,1 mval = mg egyenértéktömegnyi mennyiség, 1 cm³ 0,1 mólos HNO₃)

C_4 = a kénsav keletkezése, oldódása során képződő hőmennyiség miatti korrekció:
15,1 J/0,1 mval H₂SO₄ (0,1 mval = 1 cm³ 0,05 mólos H₂SO₄)

m = a bemért minta tömege, g

Átszámítás más nedvességű állapotra:

$$a = \frac{100 - c}{100 - b}$$

ahol a = átszámítási tényező

c = az a nedvességtartalom %-ban, amire az átszámítás történik (15 % nedvességtartalom MSz KGST 1463-78.sz. szabvány alapján)

b = a minta meghatározott higroszkópos nedvességtartalma %-ban

Javasolt munkamenet:

Szénminta higroszkópos nedvességének meghatározása, szénminta vagy olajminta kalorimetrlása.

A szén vagy olaj égetésekor nyert bombafolyadék savtartalmának mennyiségi meghatározása.

A gyakorlat mérési és biztonságtechnikai előírásai:

Az égéshő mérését hőmérséklet-állandó helyiségben kell végezni (zárt ablak, ajtó, fűtő- és melegítő-berendezésektől távol). A helyiségben nyílt láng használata tilos!

A kaloriméterbomba csatlakozó részeit tilos olajjal vagy zsírral bekenni. Tilos az összekötő csövekben gumi vagy más éghető alkatrészt alkalmazni!

Tilos a kaloriméterbomba fölé hajolni az oxigénnel való töltéskor, és amikor a bombában túlnyomás van!

Az oxigénpalackot a gyakorlaton kiadott kezelési útmutató előírásai szerint kell használni!