

WYTYCZNE DO BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH.



Niniejsze opracowanie jest przeznaczone dla użytkowników kalorymetrów typu KL-12, KL-12Mn i KL-12Mn2, ale może być wykorzystane również przez użytkowników innych kalorymetrów wyprodukowanych przez firmę PRECYZJA-BIT. Nie zastępuje ono instrukcji. Poprawne użytkowanie kalorymetru wymaga od użytkownika znajomości instrukcji, a przynajmniej dokładnego postępowania wg zawartych w niej zapisów. Stosowanie się do podanych zasad pozwoli na uzyskiwanie najwyższych dokładności pomiarów i powtarzalności wyników. Pozwoli to w maksymalnym stopniu uzyskać wyniki ze zminimalizowanym błędem użytkownika oraz na oczekiwanym poziomie ich niepewności i ufności.

Opracowanie to podzielono na trzy części:

- 1. Przypomnienie obowiązujących głównych zasad wynikających z instrukcji do kalorymetrów KL-12, KL-12Mn i KL-12Mn2.**
- 2. Pojęcia ciepła spalania, wartości opałowej i inne pojęcia związane z analityką badań kalorymetrycznych.**
- 3. Niepewność i ufność pomiaru.**

Część 1

Przypomnienie obowiązujących głównych zasad wynikających z instrukcji do kalorymetrów KL-12, KL-12Mn i KL-12Mn2.

Kalorymetry KL-12, KL-12Mn i KL-12Mn2, jaki i modele wcześniejsze są kalorymetrami statycznymi, więc wymagają szczególnej staranności od obsługującego, w tym dokładnego przestrzegania procedury przygotowawczej i pomiarowej opisanej w instrukcji.

Najważniejszymi elementami badania mogącymi w istotny sposób wpłynąć na prowadzone próby spalania, a tym samym na uzyskany wynik ciepła spalania i wartości opałowej, a szczególnie na uzyskiwanie powtarzalności tychże wyników, są następujące czynniki i działania:

1. Naważka badanej substancji musi być:

- starannie odmierzona (wagowo), z największą możliwą precyzją jaką gwarantuje prawidłowo legalizowana waga laboratoryjna (analityczna). **Najczęściej stosuje się 1 gramowe próbki, lecz najważniejsze jest, aby ich waga była tak dobrana, żeby po spaleniu temp. wody w naczyniu kalorymetrycznym podniosła się o $1,8 \pm 3,0^{\circ}\text{C}$ (K).** Dla standardowych badań wszystkie odważania należy przeprowadzić z dokładnością nie gorszą niż 0,0002g. Przy prowadzeniu badań na paliwie wzorcowym np. podczas wyznaczania stałej kalorymetru, sprawdzania powtarzalności wyników itp. dokładność ta nie powinna być większa od 0,0001 (jedna dziesięciotysięczna) grama, gdyż niedokładność ważenia, to tylko jeden z błędów jakie mogą powstać podczas prowadzonego badania.;

Uwagi:

- ☞ *Dokładność ważenia ma bardzo duży wpływ na niepewność pomiaru ciepła spalania, czyli na uzyskanie wyniku mieszczącego się w oczekiwanym przedziale ufności. Przykładowo, jeśli oczekiwany wynik ciepła spalania badanej substancji (paliwa) wynosi 26458 J/g, to pomyłka w określeniu wagi tylko o 0,0017g skutkuje błędem 45 J/g, czyli np. dla paliwa wzorcowego może okazać się to granicą określonego dla niego przedziału ufności. Jak z tego wynika błąd ważenia na poziomie 0,002g może całkowicie zdyskwalifikować wynik ciepła spalania określany dla paliwa wzorcowego. Można zatem przyjąć, że każda niedokładność ważenia na poziomie 0,0001 (jednej dziesięciotysięcznej) grama skutkuje błędem wyznaczonego ciepła spalania o ok. 3 J/g. Ważenie z precyzją 0,0005g powoduje, że z powodu niedokładności ważenia błąd ciepła spalania może oscylować w przedziale $\pm(12 \div 13)$ J/g.*
- ☞ *Ważenie powinno odbywać tylko na wadze legalizowanej, a w celu wyeliminowania błędu ważenia (błędu pochodzącego z użytej wagi laboratoryjnej) należy kilkakrotnie zważyć tą samą próbkę, aby uzyskać pewność powtarzalności uzyskanego wyniku na poziomie wymaganej dokładności (podanej jak wyżej).*
- ☞ *Nie dla każdej badanej (spalanej) substancji najbardziej optymalną wagą jest 1 gram. Dla np. substancji generujących dużą ilość ciepła może okazać się konieczność zmniejszenia wagi spalanej próbki.*
- ☞ *Niektóre, gorzej zapalne, substancje mogą wymagać mieszania ich z paliwem wzorcowym w odpowiedniej proporcji np. 50%/50%, a potem od wyniku odejmowane jest ciepło, które pochodzi od spalonego paliwa wzorcowego.*
- ☞ *Najdogodniej i najprościej jest zważyć najpierw sam tygielek a potem tygielek wraz z umieszczoną próbką badanej substancji.*
- maksymalnie jednorodna dla wszystkich prób w ramach danego badania. Dla większości standardowych paliw grubość ziarna nie powinna przekraczać 0,2 mm. W razie konieczności użyć

specjalnego młynka do rozdrabniania. Z zasobnika, w którym jest przechowywana badana substancja, należy ją pobrać z trzech różnych miejsc, a następnie dobrze to wymieszać. Badana próbka może być umieszczona bezpośrednio w tygielku lub może być najpierw uformowana w pastylkę. Dopuszcza się użycie specjalnej bibułki, woreczka lub nitki bawełnianej o określonych wcześniej wartościach ciepła spalania, które muszą być uwzględnione w wyniku końcowym. Szczegóły dotyczące stosowania materiałów pomocniczych opisuje instrukcja do kalorymetru.;
Uwagi:

☞ *Pastylkę ważymy łącznie z przeprowadzonym przez nią podczas formowania drutem. W związku z tym należy zapoznać się również z p. 9 dotyczącym drutu zapłonowego.*

☞ *Pastylki, zwłaszcza paliwa wzorcowego (użytego np. do wyznaczania stałej kalorymetru), powinny być formowane wyłącznie w czystej pastylkarce, pozbawionej jakichkolwiek osadów z innych substancji. W razie konieczności **należy odrzucić dwie pierwsze uformowane pastylki, aby uniknąć zanieczyszczenie formowanej pastylki resztkami substancji z poprzednich prób spalania.***

- doprowadzona do całkowitego jej spalania zwłaszcza, jeśli spalamy np. paliwo wzorcowe a nie np. biomasę;
 - wysuszona w takim stopniu, aby spalanie jej w całości było możliwe. W przypadku substancji o trudniejszym zapłonie lub/i spalaniu dopuszcza się ich mieszanie z paliwem wzorcowym jak podano w uwagach powyżej.
2. **Zewnętrzne środowisko pracy kalorymetru (pomieszczenie)** powinno mieć stabilną temperaturę, bez przeciągów (przewiewów) np. powodowanych otwarciem drzwi, a sam kalorymetr nie powinien pracować przy źródłach ciepła (takich jak grzejniki, lampy itp.), w miejscu o dużym nasłonecznieniu lub w pobliżu np. silnych pól elektromagnetycznych (przykłady wymieniono w instrukcji). Zalecana temperatura panująca w pomieszczeniu powinna mieścić się w granicach **18÷21°C** (291÷294K). Nigdy nie powinna przekraczać 25°C (298K). Zaleca się jednak, aby nie przekraczała 23°C. Najważniejsze jest jednak to, aby w czasie prowadzenia badania, czyli kolejnych prób spalania, **temperatura panująca w pomieszczeniu była stabilna (niezmienna)**. Zaleca się również, aby w tym czasie dezaktywować w pomieszczeniu laboratoryjnym działanie telefonów komórkowych.
 3. **Dla ustabilizowania pracy elektroniki kalorymetr powinien być włączony ok. 15 minut wcześniej przed rozpoczęciem pierwszej próby spalania.** Napięcie zasilania kalorymetru powinno być stabilne podczas całego badania (zgodnie z instrukcją).
 4. **Mieszadło elektryczne i mechaniczne** powinno być całkowicie sprawne, pierwsze - dla stabilizacji temp. w termostacie przed wykonaniem próby, a drugie - dla równomiernego rozkładu temperatury w wodzie odbierającej ciepło od bomby kalorymetrycznej podczas próby spalania. W przeciwnym przypadku możemy zafałszować wyniki pomiarów przyrostu temperatury, a szczególnie pomiar temp. końcowej.
 5. **Temperatury wody w płaszczu termostatu i w naczyniu kalorymetrycznym**, przed każdą wykonywaną próbą spalania, **powinny być całkowicie ustabilizowane** (nie mogą one płynąć zarówno w górę jak i w dół), a wartości powinny się mieścić w zakresie określonym instrukcją.
Różnica pomiędzy temp. wody w termostacie a otoczeniem w żadnym przypadku nie może przekraczać 0,5°C, gdyż może dojść do niekontrolowanej wymiany ciepła.
Do naczynia kalorymetrycznego wlewać wodę o niskiej twardości lub destylowaną o takiej temperaturze, aby po wykonaniu próby spalania temperatura wody w naczyniu, w stosunku do temp. wody w płaszczu była przynajmniej o tyle wyższa, ile przed próbą spalania była od niej niższa. Warunek ten jest na ogół spełniony, gdy przed próbą spalania temp. wody w naczyniu kalorymetrycznym jest o 1÷1,5°C niższa od temp. w płaszczu (*warunek ten wynika również z opisu znajdującego się w p.1*).
Dla ustabilizowania warunków temperaturowych zaleca się odczekać 15 minut przed włączeniem cyklu pomiarowego – jak opisano w punkcie 3.

Uwagi:

- ☞ Dla ustabilizowania temp. w płaszczu kalorymetru należy poruszać kilkakrotnie ręcznym mieszadłem, a jeśli zbyt mocno odbiega od temp. otoczenia (tj. panującej w pomieszczeniu), wówczas należy również skorzystać z wężownicy.
- ☞ **Przykładowo:** Jeśli przed próbą spalania temp. wody w płaszczu wynosi 20°C , wówczas wodę w naczyniu należy schłodzić do np. $20-1,5=18,5^{\circ}\text{C}$. Po próbie temp. wody w naczyniu powinna się podnieść do ok. $20+1,5=21,5^{\circ}\text{C}$.
- ☞ Gdy zaobserwowane zmiany temperatur w płaszczu bądź w naczyniu kalorymetrycznym będą duże lub/i płynące jeszcze przed samą próbą, wówczas należy nie wykonywać próby spalania dopóki temperatury te nie zostaną ustabilizowane. Po ich ustabilizowaniu należy odczekać jeszcze kilka minut i następnie przystąpić do wykonania próby spalania.
- ☞ Bezwzględnie należy również sprawdzić prawidłowość dolegania pokrywy termostatu – jak opisano w punkcie poniżej.
- ☞ **Bomba kalorymetryczna przed jej umieszczeniem w naczyniu kalorymetrycznym nie powinna być narażona na podniesienie ciepła w jej korpusie poprzez dłuższy kontakt z nieosłoniętymi dłońmi laboranta lub poprzez jej dłuższe oczekiwanie w pomieszczeniu o podwyższonej temperaturze, w pobliżu źródeł ciepła itp. Temperatura wody w naczyniu przed zapłonem badanej substancji w bombie może z tego powodu wzrosnąć ponad wymagany poziom i może nie być stabilna**

6. **Pokrywa termostatu powinna zawsze bardzo dokładnie i ściśle przylegać do zbiornika.** Najmniejsza nieszczelność spowoduje niekontrolowany odpływ ciepła z wody do otoczenia lub pobór ciepła przez wodę z otoczenia (gdy np. temp. wody przed badaniem ma 20°C a w pomieszczeniu panuje temp. 23°C , choć zalecana jest różnica nie większa niż podano w p. 5). Uszczelka w pokrywie nie może nosić jakichkolwiek śladów jej zużycia (nie może np. stwardnieć, skruszeć lub krzywo dolegać). W razie konieczności doraźnie można dociążyć pokrywę (poprawiając docisk) umieszczając na niej dodatkowo jakiś ciężar, lecz bezpieczny dla funkcjonowania kalorymetru.
7. **Ilość wody w termostacie i w naczyniu kalorymetrycznym (zwłaszcza w tym ostatnim) powinna być zgodna z instrukcją i identyczna w każdej przeprowadzanej próbie.** Nie możemy bowiem zmienić pojemności cieplnej układu. **Ilość wody w naczyniu kalorymetrycznym powinna być tak dobrana, aby zawory wystające z głowicy bomby były zanurzone do około 2/3 wysokości zaworu wylotowego (spustowego).** Warunek ten jest na ogół spełniony przy użyciu $2,7\text{ dm}^3$ (2700 cm^3) wody. W żadnym wypadku waga wody w naczyniu kalorymetrycznym wraz z wagą samego naczynia nie może przekraczać $0,5\text{g}$ różnicy w każdej prowadzonej próbie spalania. **Przy wyznaczaniu stałej kalorymetru (związanej z jego pojemnością cieplną), ilość wody w naczyniu w każdej przeprowadzonej próbie powinna być taka sama.** Należy również zwrócić uwagę na warunek suchości ścianek naczynia podczas ważenia, który to warunek podaje instrukcja.

Uwagi:

- ☞ Wody znajdującej się w płaszczu kalorymetru w zasadzie nie wymienia się, lecz co najwyżej dolewa, gdy obniży się jej poziom z powodu naturalnego odparowania. Warunki temperaturowe podane są w p.5.
 - ☞ Do kolejnych oznaczeń ciepła spalania (w ramach tego samego badania) wystarczy tylko częściowa wymiana wody w naczyniu kalorymetrycznym, lecz w każdym przypadku podany w tym punkcie 5 warunek różnicy temperatur powinien być zachowany.
8. **W bombie kalorymetrycznej (na jej dnie) powinna być przed każdą próbą umieszczona (wlewana np. przy pomocy pipety) dokładnie taka sama ilość wody DESTYLOWANEJ tj. $0,002\pm 0,005\text{ dm}^3$ ($2\pm 5\text{ cm}^3$).** Ilość wody umieszczana w bombie podczas każdej próby spalania, powinna być stale taka sama jak jej ilość użyta przy wyznaczaniu stałej kalorymetru (związanej z jego pojemnością cieplną)
 9. **Bomba kalorymetryczna oraz tygielek przed każdą próbą powinny być dobrze wyczyszczone i osuszone.** Nie mogą w nich pozostawać również jakiegokolwiek ślady detergentów czyszczących

ani np. tkanin użytych do osuszania. Właściwszym rozwiązaniem jest użycie do osuszania sprężonego powietrza oraz wyprażenie tygielka. Obowiązkowo bomby kalorymetryczne powinny podlegać okresowym przeglądom u ich producenta, co określa dostarczone wraz z nimi świadectwo sprawdzenia.

Uwagi:

- ☞ **Wkładana do naczynia kalorymetrycznego bomba nie powinna być źródłem dodatkowego, niekontrolowanego przyrostu temperatury, co opisano w uwagach do p. 5.**

10. **Rodzaj i ilość i drutu zapłonowego (oporowego)** zastosowanego do spalenia próbki **powinny być zawsze takie same dla każdej próby** tego samego badania (składającego się np. z kilku prób). Jego **długość powinna mieścić się w przedziale 10÷12 cm. Każdy przygotowany odcinek drutu powinien być zważony.** Drut powinien być precyzyjnie zamontowany, aby nie powstał nawet na moment łuk elektryczny w istotny sposób zakłócający wynik pomiaru, co może mieć miejsce zwłaszcza, gdy stosuje się tygielki metalowe zamiast kwarcowe. Taki wynik na ogół odbiega w istotny sposób od innych wyników uzyskanych w ramach tego samego badania, więc łatwo go odrzucić, co jest dopuszczalną a nawet pożądaną praktyką w metrologii, gdyż nie da się wykluczyć wszystkich możliwych błędów, zwłaszcza błędów człowieka. Dla uzyskania wyniku badania o wysokiej precyzji zaleca się zważyć bardzo dokładnie resztki niespalonego drutu, co pozwoli obliczyć odpowiednią poprawkę.

Uwagi:

- ☞ **W przypadku spalania próbki zasypanej do tygielka, ze środkowej części uprzednio odmierzonego i odważonego drutu oporowego wykonujemy 3 zwoje o średnicy ok. 2 mm (przez np. nawinięcie na pręcik o tej średnicy), które następnie zanurzamy w próbce.**
- ☞ *Najczęściej stosuje się drut zapłonowy o średnicy 0,1 mm i ciepło spalania 6698,9 kJ/kg (1600 cal/g), ale można do zapłonu stosować inny drut oporowy pod warunkiem, że znane jest dokładne jego ciepło spalania.*

11. **Zadbać o właściwe i precyzyjne umieszczenie naczynia kalorymetrycznego w płaszczu kalorymetru** na podstawce izolacyjnej, tak aby wycięcia pod przewody elektr. były właściwie usytuowane.
12. **Ciśnienie tlenu technicznego** wprowadzanego do bomby kalorymetrycznej **powinno być takie same w każdej próbie spalania** (w ramach tego samego badania). Tlen powinien być wprowadzany do bomby powoli. Jego dostarczona ilość powinna być wystarczająca do pełnego spalania próbki badanej substancji.

Uwagi:

- ☞ *W przypadku standardowego i czystego paliwa powinno ono ulec spaleniowi w 100%-ach pozostawiając ewent. sam popiół. Dla np. biomasy, czy też substancji odpadowych, spaleniowi mogą nie ulec np. wtrącenia niepalne (mineralne itp.).*
- ☞ **Maksymalne ciśnienie ustawione na reduktorze, pod jakim tlen jest wprowadzany do bomby, nie powinno przekraczać 40 atm. (3,92 MPa). Najczęściej ustawia się na manometrze ciśnienie robocze 30 atm. (3,0 MPa), lecz są substancje wysokoenergetyczne (łatwopalne), które mogą wymagać obniżenia ciśnienia tlenu.**

Przykłady stosowanego ciśnienia tlenu:

- dla węgla brunatnego wystarcza najczęściej $20 \pm 2 \text{ kG/cm}^2$ ($2,0 \pm 0,2 \text{ MPa}$),
 - dla węgla kamiennego wystarcza najczęściej $25 \pm 2 \text{ kG/cm}^2$ ($2,5 \pm 0,2 \text{ MPa}$),
 - dla koksu i węgla po którego spaleniowi pozostaje dużo popiołu wystarcza najczęściej $30 \div 35 \pm 2 \text{ kG/cm}^2$ ($3,0 \div 3,5 \pm 0,2 \text{ MPa}$).
- ☞ *Tlen do bomby wprowadzamy powoli i ostrożnie, na lekko odkręconym zworze wylotowym, aby najpierw wyprzeć z wnętrza bomby zawarte w niej powietrze, a dopiero po chwili zamkamy zawór wylotowy i napełniamy do wymaganego ciśnienia roboczego, bombę kalorymetryczną.*
 - ☞ *Nie prowadzić prób na nieszczelnej bombie !*

13. **Kalorymetr musi mieć jak najdokładniej wyznaczoną stałą kalorymetru** (regularnie wyznaczaną dla każdej bomby kalorymetrycznej - wg instrukcji) z zachowaniem zasad jak powyżej. Regułą jest, że im większa ilość prób spalania robiona dla wyznaczania stałej kalorymetru, dla konkretnego numeru bomby i paliwa wzorcowego, z odrzuceniem skrajnych wartości, tym precyzyjniej wyznaczona zostanie jej wartość, która później stanowi istotną poprawkę w badaniach substancji rzeczywistych. **Wymagane minimum, to 5÷6 udanych prób. Jeszcze lepiej jest wyznaczyć kilkakrotnie stałą kalorymetru i następnie zapamiętać obliczoną wartość średnią.** Po wyznaczeniu stałej kalorymetru zaleca się przeprowadzenie jeszcze kilku prób z paliwem wzorcowym, aby sprawdzić powtarzalność wyników, o ile oczywiście zostaną zachowane warunki wymienione w punktach wcześniejszych. Jeśli uzyskane wyniki mają nieduże, lecz stałe przesunięcie wartości w górę lub w dół w stosunku do wartości podanej na świadectwie paliwa wzorcowego, wówczas dopuszcza się skorygowanie stałej kalorymetru mnożąc ją lub dzieląc przez obliczony współczynnik i taką skorygowaną wartość można wprowadzić do pamięci kalorymetru dla konkretnej bomby. Zgodnie z zasadami metrologii i przyjęcia zasady wystąpienia czynników niezdefiniowanych (losowych, wynikających z błędu operatora itp.) zaleca się do obliczeń stałej kalorymetru odrzucanie np. dwóch skrajnych wartości z przeprowadzonych prób. Ta sama zasada powinna być stosowana w normalnie prowadzonych badaniach. Samo paliwo wzorcowe ma również podany współczynnik ufności, który jest niczym innym prawdopodobieństwem, że uzyskany wynik mieści się w przedziale niepewności podanym przez jego producenta. Zaleca się przynajmniej raz na 3 miesiące określanie stałej kalorymetru dla każdej użytkowanej bomby, a także w przypadku wymiany lub naprawy którejkolwiek części układu kalorymetrycznego oraz przy wystąpieniu większej zmiany temp. otoczenia w stosunku do panującej dotychczas (może to być zwłaszcza istotne dla okresu zimowego i letniego).
14. **Paliwo wzorcowe stosowane do badań** powinno być nieprzeterminowane, właściwie przechowywane, a przed uformowaniem pastylki ujednorodnione poprzez dokładne jego wymieszanie.
15. Jeśli stosowane są inne **poprawki do uzyskanego wyniku, wynikające z przeprowadzonej analityki fizykochemicznej** (np.: uwzględniającej ciepło uzyskane z syntezy kwasu siarkowego i azotowego, czyli związków chem. powstałych z powodu występowania tych pierwiastków w badanej substancji), wówczas niepewność uzyskanych końcowych wartości w dużej mierze zależy od dokładności przeprowadzonych przez laboranta oznaczeń chemicznych.
16. **Elektronika kalorymetru**, w tym układ zasilania kalorymetru powinny być sprawne. Służą temu regularne przeglądy kalorymetru.
17. Zastosowane **oprogramowanie kalorymetru** powinno być używane w dostępnej najnowszej wersji, choć nie powinno to się przekładać bezpośrednio na uzyskiwane wyniki pomiarów.

W przypadku zaobserwowania jakichkolwiek nieprawidłowości w działaniu kalorymetru zanim zwrócimy się o pomoc do serwisu producenta, należy prześledzić, czy wykonano wszystkie czynności zgodnie z instrukcją, a środowisko/warunki pracy podczas użytkowania kalorymetru były stabilne i również były zgodne z instrukcją.

Stosowanie wyżej podanych zasad obowiązujących podczas pracy kalorymetrem powinno uchronić przed błędami, które z powodu pewnej rutyny mogłyby być niezauważone.

Część 2

Pojęcia ciepła spalania, wartości opałowej i inne pojęcia związane z analityką badań kalorymetrycznych.

Co oblicza kalorymetr KL-12, KL-12Mn, KL-12Mn2 ?

Są to:

- **ciepło spalania** Q [w J/g lub w kJ/kg lub w cal/g lub w Kcal/kg] próbki badanej substancji (ciepło spalania w stałej objętości – co wynika z konkretnej stałej objętości bomby kalorymetrycznej),

Ciepło spalania w stanie analitycznym = \int (różnicy temperatur wynikająca z bilansu cieplnego, masy spalanej próbki, poprawki)

Uwaga:

*W obliczeniach uwzględnia się następujące **poprawki**:*

- tzw. stała kalorymetru (wyznaczona podczas spalania paliwa wzorcowego o znanej jego wartości ciepła spalania);
- poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem (wartość ta bazuje na czasie trwania okresu głównego oraz na charakterystycznych temp. z przeprowadzonej próby spalania);
- suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne.

Poprawka na dodatkowe efekty cieplne = \int (inne dodatkowe ciepła powstałe podczas spalania)

Te inne dodatkowe ciepła powstałe podczas spalania to:

- ciepło wydzielone podczas spalania drutu oporowego i nitki bawełnianej (w przypadku jej użycia);
- ciepło wydzielone podczas spalania bibułki lub kolodium (w przypadku ich użycia);
- ciepło powstałe przy tworzeniu się kwasu azotowego;
- ciepło powstałe przy tworzeniu się kwasu siarkowego;
- różne ciepła powstałe w wyniku innych zjawisk fizykochemicznych jakie zachodzą podczas spalania, a mają istotny wpływ na całkowite ciepło uzyskane ze spalania próbki.

Poprawka na dodatkowe efekty cieplne jest sumą wyżej podanych poprawek.

- **wartość opałową** (przy stałym ciśnieniu / objętości) [w jednostkach j.w.] – jest to ta sama wielkość fizyczna jak ciepło spalania, lecz odniesiona do warunków fizykochemicznych w jakich występuje badana substancja.

Wartość opałowa paliwa w stanie analitycznym = \int (ciepła spal. w stanie analit., wilgoci w próbce analit., zawartości wodoru \int (zawartości popiołu, wilgoci w próbce analit.))

Wartość opałowa paliwa w stanie roboczym = \int (ciepła spal. w stanie analit., wilgoci w próbce analit., wilgoci całkowitej)

Ciepło spalania i wartość opałowa paliwa najczęściej jest podawana **w stanie analitycznym**, a wartość opałowa jest również często obliczana **w stanie roboczym**.

Stan roboczy paliwa (paliwo robocze, węgiel roboczy), to taka jego postać, w jakiej podawane jest do kotła, czyli jest to wartość rzeczywista, najbardziej istotna z punktu widzenia określenia przydatności danego paliwa do celów energetycznych. W tym przypadku nie jest istotne jakie jego składniki i w jakim udziałowym procencie przyczyniły się do wytworzenia ciepła podczas spalania.

W stanie roboczym paliwo zawiera oprócz masy palnej również wilgoć i składniki pozostawiające po spalaniu popiół.

Podając ciepło spalania lub wartość opałową w stanie roboczym powinno się podawać do jakiego stanu się odnoszą (określa się jego masę palną, wilgoć i pozostały po spalaniu popiół).

Stan analityczny paliwa, czyli stan powietrzno-suchy, to stan identyczny jak stan roboczy, lecz znana jest zawartość wilgoci w paliwie. Paliwo powinno być tak przygotowane (np. częściowo wysuszone), aby znana była dokładna jego wilgotność, która powinna być zgodna z wilgotnością otaczającego powietrza.

Stan suchy paliwa, to stan bez wilgoci (paliwo jest w stanie wysuszonym), lecz ono posiada składniki pozostawiające po spaleniu popiół.

Stan suchy i bezpopiołowy paliwa (tzw. masa palna), to paliwo w stanie suchym oraz pozbawione składników pozostawiających po spaleniu popiół, czyli całość takiego paliwa stanowi masę palną dającą ciepło.

Przy przeliczaniu wartości parametrów paliw stałych z danego stanu na inny stosuje się odpowiednie współczynniki przeliczeniowe. W związku z niejednorodnością badanych w kalorymetrze substancji, a zwłaszcza paliw, od prawidłowości pobrania i przygotowania próbki do analizy zależy poprawność wyników, czyli zgodność wyników oznaczeń z rzeczywistymi właściwościami. Przygotowane do spalenia próbki nie powinny np. zmienić samoczynnie swojej wilgotności przed ich badaniem (przechowuje się je w szczelnych naczyniach).

Wymagane wartości wprowadzane przez laboranta:

- **masa próbki** w gramach - musi być odważona z dokładnością nie gorszą niż **0,0002 g**, a wpisana z dokładnością 0,0001. Ten parametr jest bezwzględnie konieczny dla obliczenia ciepła spalania i wartości opałowej.
- **wilgoć**, a właściwie **zawartość wilgoci** w %-ach (w odniesieniu do masy próbki) – powinna być precyzyjnie podana, jeśli chcemy wyznaczyć ciepło spalania i wartość opałową w stanie analitycznym. *Najistotniejszymi parametrami określającymi zawartość wilgoci są:*
 - **wilgoć przemijająca** – część wody zawartej w badanej substancji (paliwie) tracona podczas suszenia w powietrzu do osiągnięcia stanu przybliżonej równowagi z wilgotnością powietrza otoczenia;
 - **wilgoć higroskopijna**, czyli wilgoć w stanie powietrzno-suchym – to woda pozostała w badanej substancji (paliwie) po osiągnięciu przybliżonej równowagi z wilgotnością powietrza otoczenia;
 - **wilgoć całkowita** – łączy zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci higroskopijnej w badanej substancji (paliwie);
 - **wilgoć analityczna** – to wilgoć zawarta w próbce analitycznej przygotowanej do prowadzenia oznaczeń.

Uwaga:

Jeśli w laboratorium dysponujemy próbkami wysuszonymi na powietrzu wystarczy, że będziemy oznaczać tylko zawartość wilgoci w analitycznym stanie paliwa.

Zawartość wilgoci w próbce analitycznej w % - obliczanie:

$$\frac{\text{łączy waga naczynia z próbką przed suszeniem} - \text{łączy waga naczynia z próbką po suszeniu}}{\text{łączy waga naczynia z próbką przed suszeniem} - \text{waga pustego naczynia}} \times 100\%$$

Ponieważ w każdym składniku tego równania występuje waga naczynia, można je uprościć do postaci:

$$\frac{\text{waga próbki przed suszeniem} - \text{waga próbki po suszeniu}}{\text{waga próbki przed suszeniem}} \times 100\%$$

Pod pojęciem naczynia występuje najczęściej tygiel, a pod pojęciem próbki występuje naważka spalanej substancji.

Wykonanie oznaczenia wilgoci odbywa się w następujący sposób:

Naczynie należy wysuszyć w suszarce o temp. 105÷110°C przez 45 min., a następnie włożyć do eksykatora na 30 min. w celu ich ostudzenia. Następnie należy je zważyć z dokładnością nie mniejszą niż 0,0002g. Do naczynia wsypać równie dokładnie odważoną ilość badanej substancji lub włożyć sprasowaną i tak samo dokładnie odważoną pastylkę. Ponownie zważyć całość a następnie wstawić naczynie z próbką do nagrzanego do temp. 105÷110°C suszarki i przez 60 minut suszyć próbkę. Potem nakryć naczynie pokrywką lub innym np. szklanym odwróconym, większym naczyniem i wstawić do eksykatora w celu ostudzenia. Po upływie 30 minut całość ponownie zważyć z nie mniejszą dokładnością niż 0,0002g. Czynność oznaczania wilgoci zdecydowanie usprawnia zastosowanie wagosuszarki.

- **waga popiołu** powstałego jako produkt spalania w gramach - powinna być bardzo precyzyjnie podana, jeśli chcemy wyznaczyć wartość opałową w stanie analitycznym.

Zawartość popiołu w próbce analitycznej w % - obliczanie:

$$\frac{\text{waga naczynia wraz z popiołem} - \text{waga wyprażonego pustego naczynia}}{\text{łączy waga naczynia z próbką przed jej spalaniem} - \text{waga wyprażonego pustego naczynia}} \times 100\%$$

Pod pojęciem naczynia występuje najczęściej tygiel, a pod pojęciem próbki występuje naważka spalanej substancji. Popiół jest znacznie większym obciążeniem spalanej substancji niż wilgoć. Formy i źródła popiołu są bardzo różnorodne.

W paliwach stałych takich jak węgiel występują dwa główne źródła popiołu:

- popiół wewnętrzny – źródłem jego jest substancja macierzysta roślin, z której węgiel powstał. Jest to tzw. popiół konstytucyjny.;
- popiół naniesiony – jego źródłem jest pył, piasek, glina itp., naniesione przez wiatr i wodę w procesie powstawania węgla.

Wykonanie oznaczenia popiołu przeprowadza się najczęściej w następujący sposób:

Naczynia (tygielki) wypraża się nad palnikami w temperaturze 850°C w ciągu 30 minut a następnie studzi się je w eksykatorze przez 30 minut i potem waży. Do tak przygotowanego naczynia wsypuje się lub wkłada w postaci sprasowanej tabletki dokładnie odważoną bardzo dokładnie naważkę (próbkę) badanej substancji (najczęściej 1 gram). Waży się naczynie wraz z próbką, a następnie całkowicie spala się. Gdy spalanie odbywa się poza bombą kalorymetryczną wymagane jest dodatkowe 2-godzinne wyprażenie nad palnikiem naczynia z pozostałością próbki po spalaniu. Całość schładza się w eksykatorze i waży ponownie. Wszystkie ważenia powinny być wykonane z dokładnością nie mniejszą niż 0,0002g.

Konieczne lub/i opcjonalne wartości wprowadzane lub/i uwzględniane przez laboranta:

- **ciepło spalania i waga próbki paliwa wzorcowego** – konieczne do wyznaczania stałej kalorymetru. Stała kalorymetru jest obliczana przez sam kalorymetr i nie wymaga żadnych obliczeń ze strony użytkownika.;
- **waga drutu zapłonowego i wartość jego ciepła spalania** – dane te pozwalają opcjonalnie obliczyć poprawkę na ciepło powstałe w wyniku utlenienia się drutu podczas zapłonu. Poprawka na to ciepło jest samodzielnie obliczana i ewent. uwzględniana przez użytkownika.;
- **waga i ciepło spalania nitki bawełnianej**, stosowanej opcjonalnie – dane te pozwalają opcjonalnie obliczyć poprawkę na ciepło powstałe w wyniku spalania nitki. Poprawka ta jest często łączona z poprawką na ciepło powstałe z tytułu utlenienia się drutu zapłonowego (jak wyżej). Poprawka na to ciepło jest samodzielnie obliczana i ewent. uwzględniana przez użytkownika.;
- **waga i ciepło spalania bibułki lub woreczka kolodionowego**, materiałów pomocniczych stosowanych opcjonalnie – dane te pozwalają opcjonalnie obliczyć poprawkę na ciepło powstałe w wyniku spalania któregośkolwiek z tych pomocniczych materiałów. Poprawka na to ciepło jest samodzielnie obliczana i ewent. uwzględniana przez użytkownika.;
- **poprawka na ciepło powstające przy tworzeniu się kwasu azotowego** - jest samodzielnie i opcjonalnie obliczana oraz ewent. uwzględniana przez użytkownika, na podstawie fizykochemicznych danych analitycznych uzyskanych z badania materiału próbki oraz badania produktów spalania tj. popiołu, spalin i pozostałego roztworu wodnego kwasu azotowego.;
- **poprawka na ciepło powstające przy tworzeniu się kwasu siarkowego** - jest samodzielnie i opcjonalnie obliczana oraz ewent. uwzględniana przez użytkownika, na podstawie fizykochemicznych danych analitycznych uzyskanych z badania materiału próbki oraz badania produktów spalania tj. popiołu, spalin i pozostałego roztworu wodnego kwasu siarkowego.
- **wyniki innych oznaczeń wartości fizykochemicznych próbki spalanej substancji oraz produktów po spalaniu** – są samodzielnie i opcjonalnie wyznaczane przez użytkownika i na ogół nie mają istotnego wpływu na wartość ciepła spalania oraz na wartość opałow.

Najczęściej przeprowadza się następujące dodatkowe oznaczenia zawartości:

- części lotnych;
- siarki;
- innych składników opisanych w dalszej części tego opracowania.

O czym należy pamiętać i co warto wiedzieć:

1. **Ciepło spalania** badanej substancji (paliwa) – jest to ilość ciepła wydzielona przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy próbki i po schłodzeniu produktów spalania do temperatury otoczenia przy założeniu, że para wodna zawarta w spalinach ulega skropleniu oraz że końcowymi produktami są: tlen, azot, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, woda w stanie płynnym i popiół. Jeżeli spalana substancja (paliwo) zawiera siarkę i azot, to powstający dwutlenek siarki i

tlenki azotu tworzą w połączeniu ze skroploną wodą kwas siarkowy i azotowy. Podczas tego procesu wydziela się ciepło syntezy, które, w myśl powyższej definicji, musi być odjęte od efektów cieplnych spowodowanych samym spalaniem badanej próbki.

Uwagi:

- **Ciepło spalania w stanie analitycznym** jest to efekt spalania próbki badanej substancji (paliwa) w stanie powietrzno-suchym (analitycznym) odniesiony do masy próbki.
- **Ciepło spalania w stanie roboczym**, to wydzielone ciepło podczas spalania odniesione do masy próbki w stanie roboczym. Należy zwrócić uwagę, że dla próbki paliwa roboczego, czyli zawierającą dodatkowo wilgoć przemijającą, nie ma z tego tytułu żadnego efekt cieplnego, bo ze „spalenia” wody nie powstaje ciepło.

Należy zwrócić uwagę, że jednakowe są następujące odwrócone proporcje (zgodnie z definicją ciepła spalania):

$$\frac{\text{ciepło spalania w stanie roboczym}}{\text{ciepło spalania w stanie analitycznym}} = \frac{\text{masa próbki analitycznej}}{\text{masa próbki w stanie roboczym}}$$

2. Wartość opałowa badanej substancji (paliwa) jest to ciepło spalania (j.w.), pomniejszone o ciepło parowania wody wydzielonej i powstałej podczas spalania próbki paliwa. Pojęcie wartości opałowej ma istotne znaczenie dla paliw, gdyż temperatura spalin uchodzących z kotła grzewczego jest na tyle wysoka, że wilgoć w nich zawarta znajduje się w stanie gazowym. W ciepłe spalania zawarte jest również ciepło wydzielone podczas kondensacji pary wodnej przy ochładzaniu spalin do temperatury otoczenia, co ma miejsce w bombie kalorymetrycznej. Zatem do obliczeń bilansu cieplnego kotła grzewczego bardziej nadaje się wartość opałowa, która jako parametr paliwa jest bardziej „dopasowana” do rzeczywistych parametrów pracy kotła.

Uwagi:

- **Wartość opałową w stanie analitycznym** oblicza się ze wzoru uwzględniającym wilgoć zawartą w próbce analitycznej oraz wodę powstałą ze spalania wodoru zawartego w tejże próbce.
 - **Wartość opałową w stanie roboczym** oblicza się w sposób analogiczny jak w stanie analitycznym, lecz z uwzględnieniem udziału wodoru i wilgoci całkowitej w próbce roboczej. Oblicza się ją zazwyczaj na podstawie wyznaczonej wartości opałowej w stanie analitycznym, poprzez zastosowanie odpowiedniego wzoru uwzględniającego wyżej opisane udziały..
3. Najczęściej stosowany jest miar statyczny ciepła spalania. Pomiar taki przebiega w kalorymetrze o takiej pojemności cieplnej, aby zmiana temperatury wody w płaszczu (termostacie wodnym) była pomijalnie mała w stosunku do przyrostu temperatury w naczyniu. Przy pomiarze izotermicznym (izoparabolicznym) kalorymetr powinien być wyposażony w urządzenie zapewniające stałą temperaturę wody w płaszczu z dokładnością $\pm 0,1$ K. Płaszcz kalorymetru adiabatycznego natomiast wyposażony jest w grzejnik zapewniający podwyższenie temperatury wody w płaszczu z prędkością różniącą się nie więcej niż 0,1 K od prędkości przyrostu temperatury w naczyniu po spalaniu próbki.
 4. Stała kalorymetru - oznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru. Przeprowadza się zgodnie z wymogami producenta urządzenia. Konieczność sprawdzenia stałej kalorymetru najczęściej zachodzi po kilku miesiącach oznaczeń ciepła spalania lub po wymianie którejkolwiek części układu kalorymetrycznego. Oznaczenie należy przeprowadzić w tych samych warunkach, w jakich później będą przeprowadzane pomiary ciepła spalania. Pomiary wykonuje się identycznie, z tym że w miejsce badanej próbki stosuje się substancję o ściśle określonym ciepłe spalania, tzw. paliwo wzorcowe. Najczęściej paliwem tym jest kwas benzoesowy wzorcowy.
 5. Składnikami spalanych substancji, zwłaszcza paliw, jest nie tylko stała lub płynna masa palna (substancja palna), lecz szereg innych składników, które mogą dać dodatkowe ciepło podczas spalania, może z nich powstać dodatkowa woda lub, jeśli są to składniki niepalne wówczas powstanie z nich popiół. Woda i popiół tworzą tzw. balast. Azot i tlen, jako niepalne składniki występujące w np. palnej masie organicznej, tworzą tzw. naturalny balast wewnętrzny. Jak z tego wynika tym lepsze paliwo im większy w nim procentowy udział masy palnej.

Przykład:

Zwykły węgiel używany w energetyce składa się z: masy palnej zawierającej, oprócz czystego pierwiastka węgla (C), szereg związków chemicznych węgla z wodorem (H₂), tlenem (O₂), azotem (N₂), i siarką (S) oraz z balastu. Udział masy palnej w różnych gatunkach węgla kamiennego i brunatnego wynosi od ok. 80 do ok. 97%.

6. Wodór w paliwie.

Zawartość wodoru w paliwie jest niewielka (do kilka procent masy palnej), ale bardzo ważna ze względu na wysokie ciepło spalania. Wodór decyduje m.in. o łatwości zapłonu danego paliwa.

7. Siarka w paliwie.

Siarka w paliwach stałych występuje w małych ilościach (najczęściej poniżej 2% masy palnej). Siarka palna tworzy związki organiczne oraz tzw. piryty FeS₂, z których podczas spalania wydziela się ciepło. Pozostała siarka zawarta w paliwie występuje głównie w postaci związków siarczanowych (CaSO₄, FeSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄). Są to substancje już utlenione, a więc podczas spalania nie wydzielają ciepła. Zawartość siarki w paliwie jest niepożądana, ponieważ w połączeniu z wodą tworzy kwas siarkowy i wywołuje korozję powierzchni grzewczych itp. Piryty są związkami o znacznej twardości, więc przyspieszają również zużycie elementów instalacji grzewczych i pomocniczych. Tlenki siarki przedostające się do atmosfery powodują powstawanie tzw. kwaśnych deszczy i degradują środowisko naturalne.

Uwaga:

Ze względu na wielorakie negatywne oddziaływania zachodzące w układach technologicznych elektrowni, elektrociepłowni, ciepłowni itp. zawartość siarki powinna być jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących paliwa energetyczne. Metody oznaczania siarki w paliwie są znormowane. Dotyczą one następujących form siarki: całkowitej, popiołowej lub palnej, organicznej (siarczanowej i pirytovej) lub nieorganicznej (tioeterowej i tiofenowej).

Jedną z najprostszych metod oznaczania siarki jest metoda polegająca na całkowitym spalaniu próbki w obecności tzw. mieszaniny Eschki w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu. Stosowane są też i inne metody, nie tylko analityczne. Metoda Eschki polega na spalaniu naważki badanej substancji razem z mieszaniną tlenku magnezowego (2 części wagowe MgO) i bezwodnej sody (1 część wagowa Na₂CO₃). Podczas prażenia powstający dwutlenek siarki (SO₂) jest wiązany (po utlenieniu) w siarczan magnezu i sodu. Po ich wyługowaniu wodą określa się zawartość siarki metodą wagową strącając siarczan chlorkiem baru.

Siarka w różnej postaci jest dość powszechnym składnikiem zwłaszcza różnych paliw, więc poniżej opisano sposób wykonania oznaczania dla próbki węgla. Podobnie to przebiega dla innych substancji.

W zważonym tygielku odważyć jak najprecyzyjniej próbkę węgla. Najczęściej jest to 1 gram odważony z dokładnością nie gorszą niż 0,0002g. To tygielka z węglem dodać 2g mieszaniny Eschki i dobrze razem wymieszać (np. przy użyciu szklanego pręcika). Na wierzch uzyskanej mieszaniny nałożyć jeszcze 1g samej mieszaniny Eschki dobrze ją przykrywając. Tygielkę umieścić nad palnikiem i prażyć całość przez 2 godziny. Po ostudzeniu zawartość tygielka przenieść do zlewki. Na pojemność 300 ml dolać 150 ml gorącej wody destylowanej i ogrzać do wrzenia. Nie powinny przy tym na powierzchnię wypływać żadne cząstki niespalonego paliwa. Zawartość zlewki przesączyć, a osad spłukać wodą do objętości ok. 250 ml. Po przesączeniu dodać ok. 2 ml stężonego kwasu solnego tak, aby stężenie kwasu osiągnęło ok. 0,1 M. Następnie roztwór podgrzać do temp. ok. 80÷90°C i dodać 20 ml 5%-owego BaCl₂, a następnie całość zamieszać i utrzymać ciecz z osadem w tej temperaturze przez ok. 1 godz. Potem osad przesączyć przez twardy sączek i przemyć go gorącą wodą aż do zaniku reakcji z AgNO₃ na jon Cl⁻. Sączek z osadem umieścić w tygielku i spalić, a następnie wyprażyć do uzyskania stałej masy. Tygielkę po wyprażeniu włożyć do eksykatora, a po ostudzeniu zważyć.

Zawartość siarki w % oblicza się ze wzoru:

$$\frac{\text{ciężar siarczanu baru} \times 0,1373}{\text{waga próbki węgla}} \times 100\%$$

gdzie: 0,1373 – to współczynnik przeliczeniowy siarczanu baru na siarkę

8. Azot w paliwie.

Zawartość azotu w paliwie stałym jest niewielka (do 2 % masy palnej). Nie bierze on udziału w spalaniu a więc stanowi balast (opisany w p.1). Tlenki azotu przedostające się do atmosfery powodują powstawanie tzw. kwaśnych deszczy i degradację środowiska naturalnego.

9. Tlen w paliwie.

Zawarty w paliwie stałym tlen bierze udział w spalaniu palnych składników, a jego udział może dochodzić nawet do 40 % masy palnej. Sam tlen, choć może być pożądany, ciepła nie daje.

10. Chlor w paliwie – informacja szczególnie ważna dla spalających paliwa biomasowe i odpadowe.

Chlor pojawia się zwłaszcza tam, gdzie kopalne źródła energii zastępowane są źródłami odnawialnymi, między innymi biomasą roślinną. Nie oznacza to jednak, że nie może on również występować np. w węglu, który jest efektem naturalnie przemienionej biomasy roślinnej. Chlor występuje głównie w postaci rozpuszczalnych chlorków: sodu, potasu, magnezu i wapnia, które zostały zaabsorbowane przez rośliny z gleby. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że w zależności od rodzaju biomasy chlor występuje w ilości stanowiącej od mniej niż 0,005% do nawet ponad 1,0% (w słomie zbożowej i rzepakowej) i jest to między innymi związane z zastosowaniem potasowego środka nawożącego, którym najczęściej jest chlorek potasu (KCl). Jeszcze większy udział chloru w różnych związkach chemicznych występuje w tworzywach sztucznych (np. w polichloroku winylu – PVC), a więc w spalanych odpadach, czyli w tzw. paliwach śmieciowych. Sam chlor nie wydziela podczas procesu spalania ciepła i jest składnikiem niepożądanym, wręcz szkodliwym (powoduje m.in. tzw. korozję chlorkową, zwłaszcza chlor w postaci molekularnej – Cl_2), a także powoduje podczas spalania paliwa skłonność do jego zużłowania. Z tej przyczyny występuje niekiedy konieczność określenia jego zawartości w spalanej substancji. Celowe jest zatem prowadzenie kontroli zawartości tego pierwiastka. Jedną z najprostszych metod oznaczania chloru jest metoda polegająca na całkowitym spalaniu próbki w obecności tzw. mieszaniny Eschki w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu. Stosowane są też metody: Volharda i Mohra, a także metoda miareczkowania potencjometrycznego z użyciem elektrody jonoselektywnej. Metoda Eschki, czyli ten sposób oznaczania opisany został np. normie PN-ISO 587:2000, pt. „Paliwa stałe - Oznaczanie zawartości chloru z zastosowaniem mieszaniny Eschki”.

Przykłady szkodliwego działania chloru:

Cl poniżej 0,2% – mała skłonność paliwa do zużłowania,

Cl od 0,2% do 0,3% – średnia skłonność paliwa do zużłowania,

Cl od 0,3% do 0,5% – duża skłonność paliwa do zużłowania,

Cl powyżej 0,5% – bardzo duża skłonność paliwa do zużłowania.

11. Popiół pozostały po spalaniu paliwa.

Popiół jest pozostałość po całkowitym spalaniu próbki dowolnej substancji, w tym paliwa. W jego skład wchodzi różne substancje mineralne. Ich ilość i rodzaj wpływa na jakość paliwa (uzyskane z jednostki jego masy ciepło spalania). Popiół powstały przy spalaniu typowych (kopalnych) paliw stałych składa się przede wszystkim ze związków krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3) i wapnia (CaO) oraz niedużych ilości związków żelaza.

12. Wilgoć w paliwie.

Wilgoć w paliwach stałych zawiera się w dość szerokich granicach, bo aż od ok. 5% do ok. 60% dla różnych gatunków węgla. Dla torfu, zwłaszcza świeżo wydobytego, może to być nawet do 90%. W paliwach energetycznych rozróżnia się wilgoć zewnętrzną (przemijającą) i higroskopijną. Wilgoć przemijającą można łatwo usunąć susząc węgiel w temperaturze pokojowej, natomiast wilgoć higroskopijna wyparowuje dopiero w temperaturze powyżej 100°C. Duża wilgotność jest wadą paliwa ponieważ utrudnia zapłon, obniża jego wartość opałową oraz przyczynia się do powstawania kwasów podczas spalania.

Do obliczeń ciepła spalania nie jest potrzebna znajomość wilgotności badanej substancji – pokazano to przy jego definiowaniu wzorem ogólnym.

Do obliczania wartości opałowej w każdej postaci wymagana jest znajomość wilgotności badanej substancji. Wilgotność może być obliczona na podstawie wagi badanej substancji przed jej suszeniem i po jej suszeniu i zawsze podawana jest w %-ach.

Uwaga:

Oznaczanie wilgoci w laboratoriach przeprowadza się za pomocą suszarek lub metodą destylacyjną. Wilgoć przemijającą można też oznaczać metodą suszenia próbki na powietrzu. Zawartość wilgoci całkowitej najczęściej określa się dwustopniowo. Najpierw oznacza się wilgoć przemijającą a następnie higroskopijną, by potem wilgoć całkowitą obliczyć z odpowiedniego wzoru. Wilgoć całkowitą można także oznaczać metodą jednostopniową.

W paliwach typu węgiel wyróżnia się trzy rodzaje wilgoci w zależności od rodzaju jej występowania:

- **wilgoć konstytucyjna** - jest to woda chemicznie związana z substancją węglową
- **wilgoć higroskopijna** - jest wilgoć znajdująca się w powierzchniowych warstwach substancji węglowej i utrzymuje w wyniku sił adsorpcji. Posiada ją węgiel przy względnej wilgoci powietrza 60% i temperaturze 200°C. Wilgoć ta nazywana jest wilgocią węgla powietrzno-suchego. Występuje wyraźna zależność wilgoci higroskopijnej od stopnia uwęglenia.
- **wilgoć zewnętrzna (przemijająca)** - dzieli się na powierzchniową i grawitacyjną. Wilgoć powierzchniowa utrzymuje się na powierzchni cząstek węgla, wilgoć grawitacyjna ścieka z cząstek węgla pod wpływem sił ciężkości.

13. Części lotne w paliwie.

Są to gazy powstające podczas spalania danej substancji (a w przypadku paliwa stosowanego np. w kotłach grzewczych, również w pierwszej fazie spalania, gdy część paliwa jest tylko podgrzewana w palenisku). Części lotne powstają na skutek rozpadu nietrwałych cieplnie cząstek organicznych masy palnej. W skład tych gazów wchodzi przede wszystkim wodór, węglowodory, tlenek węgla i dwutlenek węgla. Ich występowanie może wpływać na łatwość zapłonu badanej próbki. Palne części lotne, ulegając najczęściej całkowitemu spalaniu, wpływają na podwyższenie wartości ciepła spalania.

Uwaga:

Oznaczanie zawartości części lotnych polega na wyprężeniu odważki próbki analitycznej ($1 \pm 0,01g$) w zamkniętym kwarcowym lub porcelanowym tyglu w temperaturze $850 \pm 15^\circ C$ przez 7 minut bez dostępu powietrza i na wagowym ustaleniu strat badanej masy substancji - paliwa (po uprzednim ostudzeniu w powietrzu i eksykatorze). Całkowita strata masy próbki składa się z zawartości wilgoci i zawartości części lotnych w badanej próbce. Zatem procentową zawartość części lotnych w próbce analitycznej oblicza się uwzględniając znaną zawartość wilgoci w tej próbce.

Część 3

Niepewność i ufność pomiaru.

Niepewność i ufność pomiaru to dwa najistotniejsze parametry metrologiczne i statystyczne pozwalające określić poziom dokładności jaki uzyskano w laboratorium podczas przeprowadzonych badań kalorymetrycznych.

Ufność pomiaru, to nic innego jak **poziom ufności**, czyli inaczej **współczynnik ufności**. Jest to prawdopodobieństwo uzyskania takiego wyniku, że wartość mierzonej wielkości (w przypadku kalorymetru jest nią ciepło spalania) zawiera się w przedziale od $W - U_c$ do $W + U_c$, gdzie

W – to uzyskana wartość badanego parametru (np. ciepła spalania)

U_c – to granica dopuszczalnego statystycznego odchylenia badanej wartości j.w.

Przedział ten jest matematycznie przedziałem obustronnie domkniętym i nazywany jest **przedziałem ufności**. W ogólnym zapisie jest to przedział $\in \langle W - U_c; W + U_c \rangle$.

Współczynnik ufności wyraża wartość prawdopodobieństwa uzyskania wyniku z przedziału ufności. Najczęściej jest podawana jako liczba rzeczywista z przedziału (0;1) lub liczba określająca wartość procentową z przedziału (0;100)%. Wartość poziomu ufności jest jednym ze składowych wyniku pomiaru / badania i jest umieszczany na świadectwie wzorcowania. Wynik pomiaru (przeprowadzonej próby) podaje się zwykle dla poziomu ufności 95% (0,95). Oznacza to 95-procentowe prawdopodobieństwo (prawdopodobieństwo = 0,95), że uzyskany wynik pomiaru (próby) zawiera się w przedziale domkniętym ograniczonym niepewnością rozszerzoną dla zrealizowanego pomiaru (próby).

Reasumując **poziom ufności definiuje prawdopodobieństwo tego, że w przedziale niepewności wyniku pomiaru (czyli w przedziale ufności) znajduje się wartość faktyczna**.

Niepewność rozszerzona – miarą niepewności jest przedział wokół wyniku pomiaru (przeprowadzonej próby). Przedział ten obejmuje dużą część rozkładu wartości, które w uzasadniony sposób, czyli z określonym prawdopodobieństwem, można przypisać mierzonej (sprawdzanej) wielkości. **Niepewność rozszerzona określa granice przedziału niepewności z określonym poziomem ufności i stanowi iloczyn niepewności standardowej i współczynnika rozszerzenia**, co zapisano w poniżej przedstawionym wzorze.

Niepewność rozszerzoną U_p otrzymujemy przez pomnożenie złożonej niepewności standardowej pomiaru $U_c(W)$ przez współczynnik rozszerzenia k_p zależny od przyjętego poziomu ufności oraz charakteru rozkładu prawdopodobieństwa wyników pomiarów (z przeprowadzonych prób) wielkości W :

$$U_p = k_p \times U_c(W)$$

W powyższym wzorze indeks „p” oznacza poziom ufności, czyli prawdopodobieństwo takiego zdarzenia, że wartość mierzonej wielkości zawiera się w przedziale.

Najczęściej współczynnik rozszerzenia zawiera się w następujących granicach: $k_p \in \langle 2; 3 \rangle$.

Dla rozkładu normalnego błędów pomiaru (pojedynczej próby) $k_p = 2$ oznacza poziom ufności około 95%, a dla $k_p = 3$ oznacza poziom ufności ponad 99%. Metodę wyznaczania współczynnika rozszerzenia dla najczęściej spotykanego w praktyce przypadku rozkładu będącego splotem rozkładu normalnego i prostokątnego podaje odpowiednia literatura.

Niepewność rozszerzona została stworzona dla potrzeb zastosowań przemysłowych i handlowych. Tworzy ona pewien margines bezpieczeństwa wymaganego w powyższych dziedzinach.

Przykład:

Jeśli spodziewana wartość wyniku $W = 26500$ oraz $U_c = \pm 45$, czyli $W \in \langle 26455; 26545 \rangle$ a także, gdy przyjmimy poziom ufności = 95%, czyli współczynnik $k_p = 2$, wówczas niepewność rozszerzona wyniesie: $U_p = 2 \times 45 = 90$.

W praktyce można to interpretować w następujący sposób:

Na 100 uzyskanych wyników minimum 95 (tj. 95% od 100) ich wartości musi mieścić się w przedziale (26455; 26545). Uzyskanych 5 wyników może być spoza tego zakresu, a tym samym może być odrzuconych jako np. obarczonych różnymi nieustalonymi błędami. Jest to całkowicie zgodne z definicją ufności, czyli poziomu ufności, czyli współczynnika ufności, gdyż określenia te są tożsame.

Wynik pomiaru (przeprowadzonej próby) zamieszczany jest na świadectwie wzorcowania i podaje się właśnie razem z oszacowaną niepewnością rozszerzoną lub z przedziałem ufności dla tego konkretnego pomiaru i wraz ze współczynnikiem rozszerzenia, bądź z podaniem współczynnika (poziomu) ufności jako wartości prawdopodobieństwa, która może być wyrażona liczbą lub procentowo.

Niepewność pomiaru – określa sposób wyznaczania wyniku pomiaru w oparciu o rachunek (teorię) niepewności i oznacza parametr związany z wartościami (serią) pomiarów (przeprowadzonych prób) dla uzyskania konkretnej wielkości fizycznej w stałych warunkach, które można w uzasadniony sposób przypisać uzyskanej wartości. Charakteryzuje także rozrzut tych wartości w przedziale, wewnątrz którego można z zadowalającym prawdopodobieństwem usytuować wartość uzyskanego wyniku liczbowego. Niepewność pomiaru (przeprowadzonej próby) jest konsekwencją tego, że wynik zawsze jest niedokładny, co nie jest tylko kwestią niedoskonałości aparatury i zmysłów obserwatora, ale jest nieodłączną cechą każdego pomiaru (rezultatu przeprowadzonej próby).

Główne przyczyny powstawania niepewności wyniku:

- niepełna definicja wielkości mierzonej;
- niedoskonała realizacja definicji wielkości mierzonej;
- niepełna znajomość wpływu otoczenia lub niedoskonały pomiar warunków otoczenia;
- błędy w odczycie wskazań przyrządów;
- klasa dokładności zastosowanych przyrządów pomiarowych;
- niedokładne wartości danych otrzymywanych ze źródeł zewnętrznych. Są to m.in.: wartości przypisane wzorcom i materiałom odniesienia, stałe przyjmowane do obliczeń itp.;
- niedoskonałość zastosowanej metody pomiarowej.

Uwaga:

Należy pamiętać, że gdy jako urządzenie badawcze stosujemy kalorymetr, a wynikiem jest ciepło spalania i wartość opałowa, to są to wartości nie mierzone bezpośrednio jako wielkość fizyczna, lecz wartości te są wynikiem przeprowadzanych obliczeń na które składają się: pomiary przyrostów temperatury, pomiary ciężaru (masy) spalanej substancji oraz szereg różnych poprawek wynikających zarówno z cech konstrukcyjnych samego urządzenia i jego ewent. korelacji z otoczeniem, jak również poprawek uwzględniających różne własności fizykochemiczne badanych próbek substancji i zastosowanych materiałów pomocniczych oraz wspomagających.

Z powyższego wynika, że główna przyczyna niepewności w kalorymetrii nie leży po stronie zastosowanego urządzenia, które odpowiada tylko za maksymalnie precyzyjny pomiar przyrostu temperatury, lecz pochodzi od innych czynników.

Miary ilościowe niepewności:

- niepewność standardowa – równa odchyleniu standardowemu lub jego estymacie;
- niepewność typu A – wyznaczana z zastosowaniem normalnego rozkładu wyników metodą analizy statystycznej serii pojedynczych obserwacji;
- niepewność typu B – wyznaczana innymi metodami niż w dla typu A, najczęściej z zastosowaniem rozkładu prostokątnego opisującym nierozpoznane oddziaływania systematyczne;
- złożona niepewność standardowa – ustalana w przypadku występowania wielu niepewności i dla pomiarów bezpośrednich ustalana jako pierwiastek sumy kwadratów niepewności składowych, a dla pomiarów pośrednich kwadraty niepewności składowych są odpowiednio przemnażane, zgodnie z prawem propagacji niepewności. Spotyka się też określenie, że jest to połączona niepewność typu A i typu B.