

УДК 631.95

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПРИ КАЛОРИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

В.Є. Василенков, кандидат технічних наук, доцент

В. А. Труш, студент магістратури

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: wasil14@ukr.net

Анотація. На основі експериментальних досліджень розкрита кількісна характеристика теплоти фазових перетворень (конденсації) продуктів згоряння при охолодженні до кімнатної температури і повноти протікання реальних процесів горіння.

Мета роботи – експериментальне визначення теплоти фазових перетворень при калориметричних дослідженнях.

Теоретична і експериментальна складова калориметричних досліджень, а саме, визначення найвищої теплоти згоряння здійснювалась методом спалювання на калориметричній бомбі В – 08 М твердого і рідкого палив згідно ГОСТ 147 – 95 (ИСО 1928 – 76), ГОСТ 10062 – 75, ДСТУ ІСО 1928 : 2006 з послідуочим перерахунком її на нижчу теплоту згоряння і визначенням теплоти фазових перетворень. Визначено, що для вологих матеріалів (експериментальні зразки підстилки соломи № 1– 3), для яких вологість лежить в межах від 23 до 27 % кількісний показник фазових перетворень лежить в межах від 3580 до 3690 кДж/кг, відсоток фазових перетворень, а саме перехід в фазу конденсації потребує при кімнатній температурі від 33,83 до 41,45 % від теоретичної теплотворної здатності. Для дуже вологих матеріалів (експериментальні зразки підстилки №4, курячий послід №1,3,6) відсоток фазових перетворень дуже високий і лежить в межах від 80,65 до 84.66 % , а для зразків курячого посліду № 2, 4, 5 не вистачає своєї теплотворної властивості для здійснення фазових перетворень.

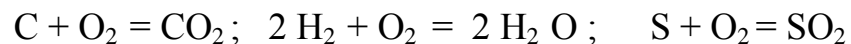
Ключові слова: калориметричний процес, калориметрична бомба, вища, низька теплота згоряння, теплота фазових переходів

Актуальність. Паливо є одним з джерел теплової енергії. Під паливом розуміють речовину, при горінні якої виділяється значна кількість тепла і яке по технічним, санітарно-гігієнічним і економічним міркуванням вигідно спалювати в промисловості, сільському господарстві, на транспорті.. Важливими

характеристиками палива є: склад, теплота згоряння, температура запалювання, вологість. Але основним показником економічної оцінки палива разом з іншими даними технічного аналізу є його теплота згоряння, яка оцінюється теплотворною властивістю. [1–5]. Вона дозволяє оцінити і порівняти з іншими максимально можливе тепловиділення тієї чи іншої окислювально-відновлювальної реакції і визначити по відношенню до неї повноту протікання реальних процесів горіння. Знання теплотворної властивості необхідно при виборі компонентів палив і сумішей різного призначення і при оцінці їх повноти згоряння.

Тому кількісне визначення параметрів вищої, нижчої теплоти згоряння палива і теплоти фазових перетворень при калориметричних дослідженнях являється актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Горючими елементами в паливі є вуглець С, водень Н, літка сірка S. Елементарно їх процес горіння може бути представлено слідуючими рівняннями [2].



У процесі спалюванні 1 кг горючих елементів теплотворна властивість кожного елемента складає: вуглецю – 7854 ккал / кг; сірки – 2181 ккал / кг; водню – 34180 ккал / кг (при умові утворення води, а не водяної пари, коли навпаки – 28905 ккал / кг). Якщо вважати, що елементи, які входять в склад палива, знаходяться у ньому у вигляді механічної суміші, то теплотворна властивість може бути підрахована як сума, на основі елементарного складу палива. Але визначення теплотворної властивості подібним методом дає значні розбіжності з дійсною теплотворною властивістю, яка визначається на калориметричній бомбі. Відбувається це завдяки тому, що паливо неможливо розглядати як суміш окремих елементів. Молекули палива мають досить складну будову і в процесі згоряння відбувається хімічний розпад молекул з витратами на ці процеси теплоти. Таким чином, знаючи елементарний склад палива, його

теплотворну властивість по робочій масі можна визначити приблизно по емпіричній формулі Д.І. Менделєєва, де не враховується витрати на кислотоутворення, фазові перетворення [2].

Тому методика експериментального визначення вищої теплоти згоряння по бомбі для аналітичної проби палива, перерахунок її на нижчу теплоту згоряння і визначення теплоти фазових перетворень являє собою одну з головних задач при калориметричних дослідженнях.

Мета дослідження - експериментальне визначення теплоти фазових перетворень при калориметричних дослідженнях.

Матеріали і методи досліджень. Теоретична і експериментальна складова калориметричних досліджень здійснювалась на основі принципової будови калориметричної бомби, визначення вищої теплоти згоряння по бомбі для аналітичної проби палива згідно ГОСТ 147 – 95 (ИСО 1928 – 76), ГОСТ 10062 – 75, ДСТУ ІСО 1928 : 2006 з послідуочим перерахунком її на нижчу теплоту згоряння, визначення теплоти фазових перетворень.

Результати досліджень та їх обговорення. Теплота згоряння палива визначається дослідним шляхом і представляє собою ту теплоту, яка виділяється при повному спалюванні 1 кг (1 м^3 для газу) палива. Оскільки кількість виділеної теплоти залежить від кінцевого стану продуктів згоряння, зокрема від того, в якому агрегатному стані знаходиться волога (у вигляді пари або води), розрізняють вищу Q_v і нижчу Q_n , теплотворну властивість палива.. Вища теплотворна здатність на відміну від нижчої включає теплоту фазових перетворень (конденсації,) продуктів згоряння при охолодженні до кімнатної температури. Таким чином, вища теплотворна здатність - це теплота повного згоряння речовини, коли фізичний стан продуктів згоряння розглядається при кімнатній температурі, а нижча - при температурі горіння. Вищу теплотворну здатність визначають спалюванням речовини в калориметричних бомбі або розрахунковим способом. Вона включає в себе, зокрема, теплоту, що виділяється

при конденсації парів води, яка при 298 К дорівнює 44 кДж / моль. Нижчу теплотворну здатність розраховують без урахування теплоти конденсації парів води, наприклад за формулою [2]:

$$Q_H = Q_B - 50,45 (\% H),$$

де % H - процентний вміст водню в паливі.

При конденсації і охолодженні пари 1 кг води, що утворилися при горінні, в систему повертається 2687,08 кДж теплоти (прихована теплота випаровування 1 кг H₂O рівна 2268,4 кДж і теплота охолодження 1 кг H₂O від 100°C до 0°C рівна 418,68 кДж). Насправді пари води конденсуються за межами нагрівального пристрою, тому поняття вищої теплоти згорання має теоретичне значення. Під нижчою теплотою згорання Q_H розуміють ту кількість тепла, яка виділяється при згоранні одиниці маси або об'єму палива до продуктів повного згорання за умови, що вода, що міститься в продуктах згорання, знаходиться у вигляді пари, охолодженої до 20°C. В цьому випадку в систему 1 кг H₂O повертається кількість теплоти, що дорівнює:

$$1,0 \cdot 2,0087 (373 - 293) = 160,7 \text{ кДж},$$

де 2,0087 – теплоємність водяної пари, кДж/(кг °К).

Тому різниця між Q_B^P і Q_H^P на 1 кг води, що міститься в продуктах горіння, дорівнює :

$$Q_B^P - Q_H^P = 2516,39 \text{ кДж /кг} \quad (1)$$

У продуктах горіння міститься волога, що потрапила з палива і що утворилася при спалюванні водню H₂. Тому різниця між Q_B^P та Q_H^P складе:

$$Q_B^P - Q_H^P = 25,1639 (W^P + 9H^P) \text{ кДж/кг} \quad (2)$$

де W_p і H_p – відповідно вміст вологи і водню в робочій масі палива, %.

При експериментальному визначенні теплотворної властивості палива шляхом спалювання в калориметрі, пари води, що утворилися в результаті реакції згорання палива, конденсуються на відносно холодних стінках бомби, повертаючи приховану теплоту пароутворення, тобто відбувається фазове

перетворення пари на конденсат води при охолодженні до кімнатної температури. Тому теплотворна властивість палива, що визначається в калориметричній бомбі, буде вище тієї кількості теплоти, яку можна реалізувати в практичних умовах спалювання палива в топках котлів або печей.

Зв'язок між теплотворною властивістю по вищій і нижчій межі, враховуючі фазові перетворення може бути визначена так:

Вагова кількість водяних парів, що утворилася в результаті горіння водню, рахується добутком ваги водню, яке знаходиться у 1 кг. палива на 9, так як при згорянні 1 кг водню утворюється 9 кг води. Сюди додається вага води, що знаходиться в паливі і яка випарувалася при його згорянні. Цифрове значення фазових перетворень води повинно прийматися з урахуванням парціального тиску водяних парів у газах, які відходять.

Теплотворна властивість робочого палива визначається по формулі :

$$Q_n^p = Q_B^p - 600 \left(\frac{9H + W^p}{100} \right) = Q_B^p - (9H^p + W^p), \text{ ккал/кг}$$

На кафедрі теплоенергетики Національного університету біоресурсів і природокористування України експериментально були визначена теплотворна здатність слідуєчих зразків і теплота фазових перетворень [4-5], таблиця 1.

Аналіз таблиці 1 показує, що для вологих матеріалів (експериментальні зразки підстилкі соломи № 1– 3), для яких вологість лежить в межах від 23 до 27 % кількісний показник фазових перетворень лежить в межах від 3580 до 3690 кДж /кг, відсоток фазових перетворень, а саме перехід в фазу конденсації потребує при кімнатній температурі від 33,83 до 41,45 % від теоретичної теплотворної здатності. Для дуже вологих матеріалів (експериментальні зразки підстилкі №4, курячий послід №1,3,6) відсоток фазових перетворень дуже високий і лежить в межах від 80,65 до 84.66 % , а для зразків курячого посліду № 2, 4, 5 не вистачає своєї теплотворної властивості для здійснення фазових перетворень.

1. Теплотворна властивість експериментальних зразків і їх теплота фазових перетворень

Найменування зразка	Вологість зразка, %	Вища теплота згоряння по бомбі, кДж /кг	Нижча теплота згоряння робочого зразка, кДж /кг	Теплота фазових перетворень, кДж /кг	Відсоток теплоти фазових перетворень, %
Підстілка соломи № 1	23	10580	7000	3580	33,83
Підстілка соломи № 2	26	10790	6670	4120	38,18
Підстілка соломи № 3	27	9190	5380	3810	41,45
Підстілка соломи №4	59	12240	2140	10100	82,52
Курячий послід №1	57	10320	1600	8720	84,50
Курячий послід №2	75	14800	– 50	14850	100,34
Курячий послід №3	58	10740	1650	9090	84,66
Курячий послід №4	69	10900	– 100	11000	100,92
Курячий послід №5	81	11010	– 1890	12900	117,17
Курячий послід №6	53	9560	1850	7710	80,65

Висновки і перспективи. Представлена технологія визначення кількісного показника фазових перетворень при визначенні теплотворної властивості біозразків. Визначено, що для вологих матеріалів (експериментальні зразки підстілки соломи № 1– 3), для яких вологість лежить в межах від 23 до 27 % кількісний показник фазових перетворень лежить в межах від 3580 до 3690 кДж /кг, відсоток фазових перетворень, а саме перехід в фазу конденсації потребує при кімнатній температурі від 33,83 до 41,45 % від теоретичної теплотворної здатності. Для дуже вологих матеріалів (експериментальні зразки підстілки №4, курячий послід №1,3,6) відсоток фазових перетворень дуже високий і лежить в межах від 80,65 до 84.66 % , а для зразків курячого посліду № 2, 4, 5 навіть не вистачає своєї теплотворної властивості для здійснення фазових перетворень.

Список літератури

1. Дубровін В. О. Біопалива (Технології, машини і обладнання) / Дубровін В.О., Корчемний М. О., Масло І. П.– К.: Центр Технічної інформації „Енергетика і електрифікація”, 2004. – 256 с.
2. Швець, И. Т. Общая теплотехника. / Швець И.Т., Голубинский В.И. – К.: Видавництво Київського університету, 1963. – 561 с.
3. Костенко В. М. Практикум з годівлі сільськогосподарських тварин. Ч. 1. Хімічний склад , оцінка поживності та якості кормів // Костенко В.М., Панько В.В. Сироватко К.М. – Вінниця: РВВ ВДАУ, 2008. – 141 с.
4. Василенков В.Є. Поетапна технологія визначення теплотворної властивості твердого біопалива / В. Є. Василенков // Науковий вісник НУБіП України. – 2010. – №144,ч.3. – С.157–163.
5. Василенков В.Є. Визначення теплотворної властивості рідкого біопалива / В. Є. Василенков // Вісник Харківського Національного університету с.г.ім.Петра Василенка. – 2010. – Вип.93. – С. 363–367.

References

1. Dubrovin, V. O., Korchemny, M. O., Maslo I. P. (2004). / Biopalyva (Tekhnolohii, mashyny i obladnannia) [Biofuels (Technology, Machinery and Equipment)]. – Kyiv: Tsentr Tekhnichnoi informatsii „Enerhetyka i elektryfikatsiia”, 256.
2. Shvets, I. T., Golubinsky, V. I. (1963). Obshchaia teplotekhnika. Kyiv: Vydavnytstvo Kyivskoho universytetu, 561.
3. Kostenko, V. M., Panko, V. V., Syrovatko K. M. (2008). [Praktykum z hodivli silskohospodarskykh tvaryn \[Workshop on feeding farm animals\]. – Vinnytsia: RVV VDAU, 141.](#)
4. Vasilenkov, V. E. (2010). Poetapna tekhnolohiia vyznachennia teplotvornoii vlastyivosti tverdoho biopalyva [Phased technology for determining the calorific value of solid biofuels]. Naukovyi visnyk NUBiP Ukrainy. 144(3), 157–163.
5. Vasilenkov, V. E. (2010). Vyznachennia teplotvornoii vlastyivosti ridkoho biopalyva [Determination of the calorific value of liquid biofuels]. Visnyk Kharkivskoho Natsionalnoho universytetu s.h.im.Petra Vasylenka, 93, 363–367.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В. Е. Василенков, В. А. Труш

Аннотация. На основе экспериментальных исследований раскрыта количественная характеристика теплоты фазовых превращений (конденсации) продуктов сгорания при охлаждении до комнатной температуры и полноты протекания реальных процессов горения.

Цель работы – экспериментальное определение теплоты фазовых превращений при калориметрических исследованиях.

Теоретическая и экспериментальная составляющая калориметрических исследований осуществлялась на калориметрической установке по определению теплотворной свойства твердого и жидкого топлива согласно ГОСТ 147 - 95 (ИСО 1928 - 76), ГОСТ 10062 - 75, ГОСТ ИСО 1928: 2006 с последующим перерасчетом ее на низшую теплоту сгорания и определением теплоты фазовых переходов. Определено, что для влажных материалов (экспериментальные образцы подстилки соломы № 1-3), для которых влажность лежит в пределах от 23 до 27 % количественный показатель фазовых превращений лежит в пределах от 3580 до 3690 кДж/кг, процент фазовых превращений, а именно переход в фазу конденсации требует при комнатной температуре 33,83 до 41,45 % от теоретической теплотворной способности. Для очень влажных материалов (экспериментальные образцы подстилки №4, куриный помет №1,3,6) процент фазовых превращений очень высокий и лежит в пределах от 80,65 до 84,66 %, а для образцов куриного помета № 2, 4, 5 не хватает своей теплотворной способности для осуществления фазовых превращений.

Ключевые слова: *калориметрический процесс, калориметрическая бомба, высшая, низшая теплота сгорания, теплота фазовых переходов*

DETERMINATION OF THE HEAT OF PHASE TRANSFORMATIONS IN CALORIMETRIC STUDIES

V. Vasilenkov, V. Trush

Abstract. *Based on the experimental studies disclosed quantitative characteristic phase transformation heat (condensation) of the combustion products when cooled to room temperature and fullness actual flow of combustion processes.*

Objective. *Experimental determination of the heat of phase transformations during calorimetric studies. Theoretical and experimental component calorimetric studies carried out on calorimeter setup to determine the calorific value of properties of a solid and a liquid fuel according to GOST 147 - 95 (ISO 1928 - 76), GOST 10062 - 75, Standard ISO 1928: 2006 with the subsequent recalculation it on a lower heat of combustion and determination the heat of phase transitions. It has been determined that for moist materials (experimental samples of straw litter No. 1- 3) for which the humidity lies in the range from 23 to 27 %, the quantitative index of phase transformations is in the range from 3580 to 3690 kJ/kg, the percentage of phase transformations, namely the transition in the phase of condensation requires at room temperature from 33.83 to 41.45 % of the theoretical net calorific value. For very moist materials (experimental specimens of the litter No. 4, chicken trace No. 1, 3,6), the percentage of phase transformations is very high and lies within the range from 80,65 to 84,66%, and for samples of chicken litter No. 2, 4, 5 is not enough its calorific value for the implementation of phase transformations.*

Key words: *calorimetric process, calorimetric bomb, higher, lower heat of combustion, heat of phase transitions*