


Politechnika Lubelska

Katedra Termodynamiki, Mechaniki Płynów

i Napędów Lotniczych



Instrukcja laboratoryjna

Analiza składu spalin

Analiza składu spalin

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodyką przeprowadzania analizy składu spalin.

II. Wprowadzenie

Przebieg rzeczywistego procesu spalania paliw technicznych uwarunkowany jest wieloma czynnikami, w tym najważniejszym - ilością powietrza dostarczonego do spalania. Przy odpowiednim nadmiarze ilości powietrza spalanie zachodzi w sposób zupełny, a w spalinach nie obserwuje się produktów pośrednich (CO , H_2 , CH_4). Przy spalaniu z niedomiarem w spalinach występują wspomniane gazy.

Nawet teoretyczna ilość powietrza, wynikająca ze stechiometrii reakcji chemicznych spalania nie wystarcza do zrealizowania w warunkach rzeczywistych spalania zupełnego i całkowitego, ze względu na ograniczony czas przepływu powietrza przez strefę spalania i niedoskonałe rozdrobnienie paliwa. Dlatego też w celu uzyskania spalania zupełnego powietrze doprowadzane powinno być w nadmiarze, co w konsekwencji doprowadza do wymaganego nasycenia przestrzeni spalania tlenem.

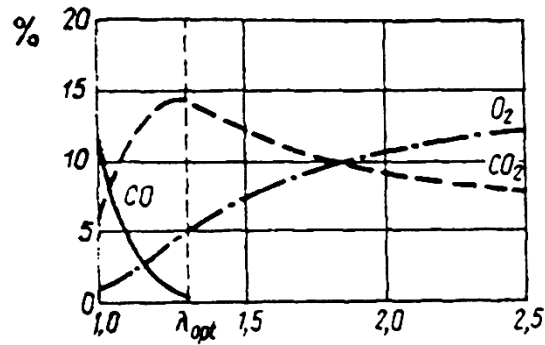
Wspomniany nadmiar powietrza charakteryzowany jest współczynnikiem nadmiaru powietrza λ , który definiowany jest jako stosunek ilości powietrza rzeczywiście doprowadzonego do spalania (L_{rz}) do ilości teoretycznie potrzebnej do zupełnego i całkowitego spalania paliwa (L_t).

$$\lambda = \frac{L_{rz}}{L_t} \quad (1)$$

Wartości współczynnika λ , zależą od wielu czynników:

- jakości paliwa i jego rozdrobnienia,
- struktury przestrzeni spalania,
- sposobu doprowadzania paliwa i powietrza do przestrzeni spalania.

Gdy λ , jest zbyt małe, występują straty ciepłe na skutek spalania niezupełnego, które mogą osiągnąć znaczne wartości (np. zawartość w spalinach 1% CO stanowi stratę względną 5 - 7%). Z kolei, podwyższona wartość λ ponad λ optymalne (rys. 1) powoduje zwiększenie ilości ciepła odprowadzanego z gazami spalinowymi, strata ta nazywana jest stratą odlotową. Ponadto zwiększona ilość powietrza schładzając strefę spalania, doprowadza do rozpadu CO_2 na CO i węgiel bezpostaciowy - sadzę.



Rys. 1. Procentowy skład spalin w funkcji λ

Do określania wartości współczynnika nadmiaru powietrza stosowany jest wzór wynikający z definicji λ , który dla spalania niezupełnego zapisywany jest następująco:

$$\lambda = \frac{n_{rz(sp.al.)}}{n_t(sp.al.)} = \frac{N_{rz}}{N_t} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_s - \frac{1}{2}t}{n_s}} \quad (3)$$

a dla spalania niezupełnego zapisywany jest następująco:

$$\lambda = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_s}{n_s}} \quad (4)$$

gdzie:

O_s, t, n_s - udziały objętościowe, odpowiednio: tlenu, tlenku węgla i azotu w gazach spalinowych

Wzory (3) oraz(4) obowiązują przy założeniu, że w paliwie nie występuje azot oraz że w spalinach brak jest węgla (spalanie całkowite). Celem technicznej analizy spalin jest rozpoznanie składu spalin i wyznaczenie procentowych udziałów masowych składników.

Wynik analizy można użyć do kontroli procesu spalania, która polega na:

- wyznaczeniu składu spalin - przy znajomości składu paliwa i wykorzystaniu faktu, że sumaryczna ilość spalin powstałych ze spalania węgla jest niezmiennikiem procesu spalania,
- określeniu wartości współczynnika nadmiaru powietrza λ .

Do kontroli procesu spalania wykorzystywane są wykresy obrazujące wzajemne zależności między składnikami spalin powstającymi ze spalania paliwa o określonym składzie oraz obrazujące współczynnik nadmiaru powietrza, np. wykres Ostwalda (rys.2). Jeżeli masowy procentowy skład chemiczny paliwa jest znany: $c\%$ węgla, $h\%$ wodoru, $o\%$ tlenu, $s\%$ siarki i $n\%$ azotu, a udziały objętościowe poszczególnych składników spalin wynoszą: $b\%$ dwutlenku węgla, $t\%$ tlenku węgla, $ns\%$ azotu i $os\%$ tlenu, to można zestawić równanie bilansu tlenu zawartego

w składnikach spalin i powietrzu dostarczonym do spalania, i jest ono następujące:

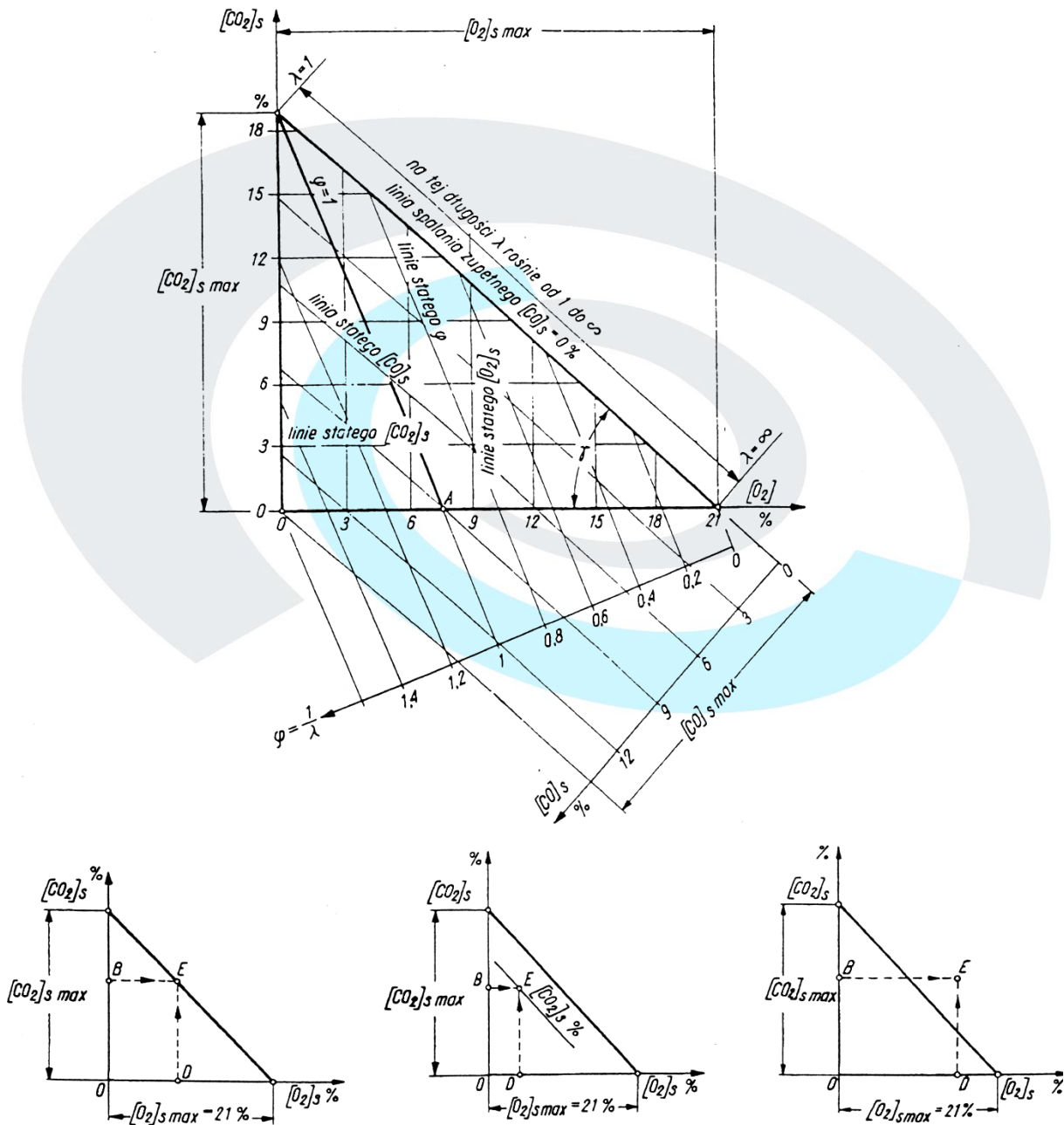
$$(l + b) b + (0,605 + a) t + o_s = 21\% \quad (5)$$

gdzie, wyróżnik paliwa a wyraża się wzorem:

$$\alpha = 2,37 \frac{h - 0,125(o-s)}{c} \quad (6)$$

Równanie uproszczonego bilansu procentowego składników spalin jest natomiast następujące:

$$b + t + O_s + n_s = 100\% \quad (7)$$



Rys. 2. Wykres Ostwalda

III. Aparaty do analizy spalin

Aparaty do analizy spalin można podzielić następująco:

- chemiczne,
- densytometryczne,
- konduktometryczne,
- absorpcyjne,
- termo magnetyczne.

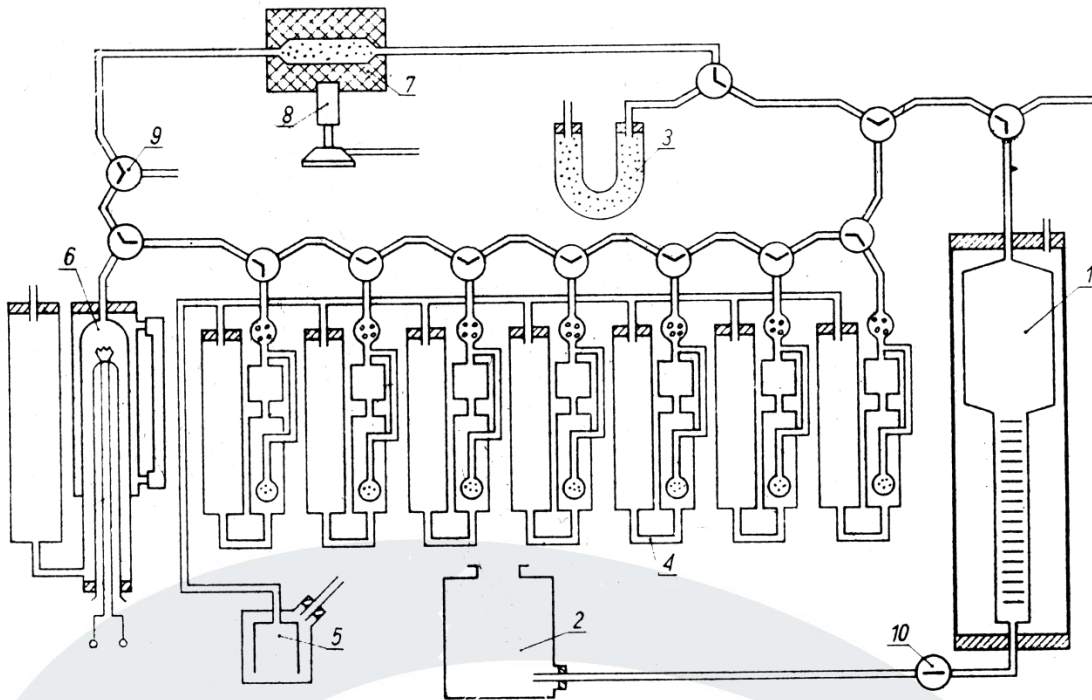
Ze względu na sposób pobierania próbek spalin i przetwarzanie informacji: na ręczne i automatyczne.

Najbardziej rozpowszechnionymi aparatami ręcznymi są chemiczne analizatory *Orsa*, natomiast analizatory automatyczne mogą być samoczynnie działającymi aparatami chemicznymi lub urządzeniami wykorzystującymi niektóre własności fizyczne oznaczanych gazów.

3.1. Analizatory chemiczne

Zasada działania analizatorów chemicznych polega na absorpcji poszczególnych składników spalin w odpowiednich odczynnikach chemicznych. Spaliny są przetłaczane kolejno przez ośrodki pochłaniające określony składnik i na podstawie pomiaru ubytku objętości próbki uzyskiwana jest informacja o udziale danego składnika w spalinach. Z zasady pomiar ubytku objętości próbki spalin przeprowadza się z zachowaniem warunków: izobaryczności i izotermiczności procesu pomiarowego.

Na rys. 3 przedstawiono tzw. rozszerzony aparat *Orsa*, który umożliwia oznaczanie zawartości CO_2 , węglowodorów C_mH_n , O_2 i CO . Analizator ten wyposażony jest w siedem chłonnicy oraz biuretę i piecyk *Jaegera*, służących do dopalania występujących jeszcze w spalinach gazów palnych. Biureta, otoczona płaszczem wodnym, jest szklanym naczyniem wyposażonym w platynową spiralę grzejną. Piecyk *Jaegera* stanowi żaroodporna rurka szklana wypełniona granulami tlenku miedziawego, który może służyć do oznaczania zawartości wodoru i metanu w próbce.



Rys. 3. Rozszerzony aparat Orsata:

- 1 - miernica. 2 - naczynie poziome. 3 - filtr i nawilżacz,
 4 – chłonnicy, 5 - zamknięcie wodne, 6 - komora spalania. 7 - piecyk Jaegera,
 8 - palnik gazowy, 9 – kurek trójdrożny, 10 - kurek dwudrożny.

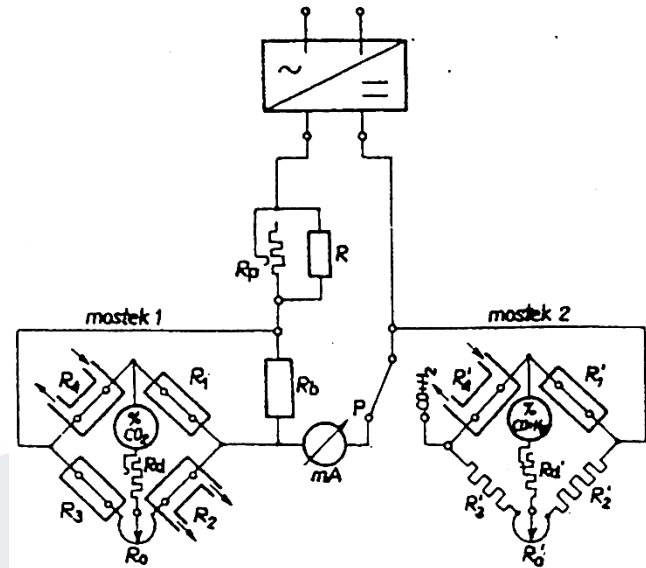
3.2. Analizatory densymetryczne

Zasada działania analizatorów densymetrycznych polega na wykorzystaniu różnicy gęstości spalin i gazu odniesienia, która przy danym ciśnieniu i temperaturze jest funkcją składu chemicznego spalin. Do oceny składu spalin stosowane są zazwyczaj zwężkowe układy przepływowe przez które przepuszczane są spaliny i gaz odniesienia. W zależności od konstrukcji aparatu, informacja o składzie spalin uzyskiwana jest na podstawie obserwacji następujących parametrów przepływowych: prędkości wypływu ze zwężki (aparat *Junkersa*), spadku ciśnienia na zwężce (*Dimeco*), ciśnienia dynamicznego (ap. *Ranarex*).

3.3. Analizatory ciepłoprzewodnościowe (konduktometryczne)

Działanie aparatu konduktometrycznego oparte jest na wykorzystaniu różnicy przewodności cieplnej spalin i czystego powietrza, przepływających przez komory otaczające rezystory mostka *Wheatstone'a* (rys. 4). Rezystory mostka wykonane są z drucików platynowych o średnicy ok. 50 μm i kiedy dwie gałęzie mostka, omywane są gazami o różnych przewodnościach cieplnych, równowaga zostaje zachwiana na skutek zmiany warunków odprowadzania ciepła od drucików i powstałej zmiany ich rezystywności. Można w ten sposób oznaczać zawartość CO_2 , jak i łączną zawartość $\text{CO} + \text{H}_2$. W drugim przypadku jeden z rezystorów platynowych jest pokryty

czernią platynową, która spełnia rolę katalizatora przy utlenianiu CO i H_2 . Wydzielające się przy utlenianiu ciepło zakłóca równowagę mostka i na tej podstawie informacji można wnioskować o zawartości tych składników w badanej próbce.

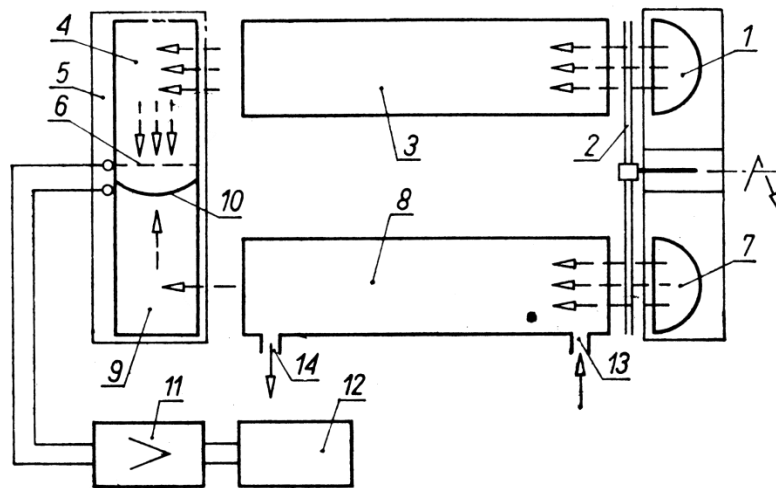


Rys. 4. Schemat analizatora CO_2 i $CO + H_2$

R_1, R_1', R_2 - oporniki omywane powietrzem,
 R_2, R_4 - oporniki omywane spalinami, R_0, R_{01} - oporniki zerujące,
 R_d, R_d' - oporniki dodatkowe, P - przełącznik

3.4. Analizatory absorpcyjne

Zasada działania analizatorów absorpcyjnych polega na wykorzystaniu właściwości selektywnego pochłaniania energii promieniowania przez składniki spalin o niesymetrycznej budowie cząsteczek, takie jak CO_2 , SO_2 , CH_4 , CO i inne. Na przykład, dla dwutlenku węgla najbardziej istotne jest pochłanianie promieniowania w pasmach długości fal $2.36 - 3.02 \mu m$, $4.01 - 4.8 \mu m$ i $12.5 - 6.5 \mu m$ (promieniowanie podczerwone). W analizatorach tego typu jednorodne promieniowanie podczerwone przepuszczane jest równoległe przez ośrodek zawierający spalinę i ośrodek z gazem obojętnym, na skutek czego intensywność obydwu wiązek na wylocie jest niejednakowa. W przedstawionym na rys.5 schemacie analizatora Infralyt III, wiązki te padają na odbiornik promieniowania ogrzewając odpowiednio jego dwie komory, a na skutek różnicy intensywności ogrzewania w komorach panują różne temperatury i ciśnienia, zaś membrana 10 stanowiąca ruchomą płytkę kondensatora 6 ulega odkształceniu. Sygnał z kondensatora stanowi miarę zawartości składników pochłaniających promieniowanie.

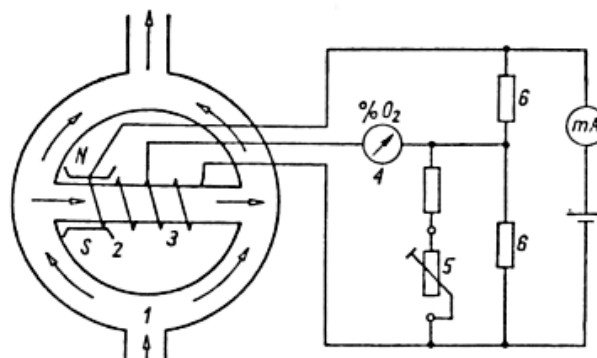


Rys. 5. Schemat analizatora Infralet III

1,7 - promienniki podczerwieni, 2 - koło przysłonowe, 3 - kuweta porównawcza,
 4,9 - komory odbiornika promieniowania, 5 - odbiornik podczerwieni, 6 - płytki nieruchome
 kondensatora, 8 - kuweta pomiarowa, 10 - płytki ruchome kondensatora,
 11 - wzmacniacz sygnału wyjściowego, 12 - rejestrator, 13 - wlot gazu, 14 - wylot gazu

3.5. Analizatory termomagnetyczne

Analizatory te pozwalają na określenie zawartości w spalinach tlenu, a wykorzystywane są tu właściwości paramagnetyczne gazu. Podatność magnetyczna powoduje wciąganie cząstek tlenu w pole magnetyczne, przy czym podatność ta, zgodnie z prawem Curie, maleje odwrotnie proporcjonalnie do temperatury gazu. W oparciu o wymienione właściwości tlenu zbudowany jest przykładowy analizator przedstawiony na rys. 6.



Rys. 6. Schemat analizatora Permolyt

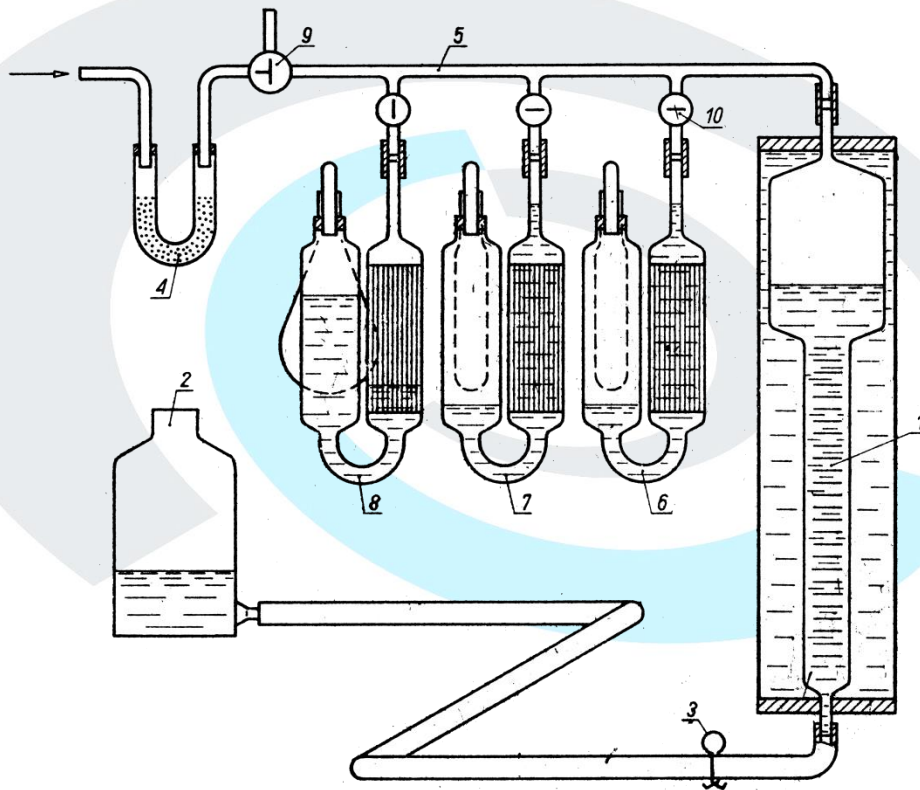
1 - komora pierścieniowa, 2 - pole magnetyczne, 3 - rurka szklana z uzwojeniem grzejnym,
 4 - przyrząd rejestrujący, 5 - zerowanie układu, 6 - rezystory stałe mostka Wheatstone'a

IV. Opis stanowiska pomiarowego i metody wykonywania uproszczonej analizy spalin

4.1. Opis uproszczonego aparatu Orsata

W skład uproszczonego aparatu Orsata wchodzi następujące elementy:

1. Miernica o pojemności 100 ml z naciętą na szkło skalą co 1 ml (1 cm³). Służy ona do odmierzania objętości próbki pobranych spalin i objętości gazów po kolejnej absorpcji poszczególnych składników. Miernica otoczona jest płaszczem wodnym, którego zadaniem jest utrzymanie stałej temperatury próbki w czasie pomiarów. Duża pojemność cieplna płaszcza wodnego zmniejsza także wpływ wahań temperatury otoczenia na pomiar.



Rys. 7. Schemat aparat Orsata

1 - miernica, 2 - naczynie poziome, 3 – zacisk, 4 - filtr, 5 – mostek,
6-8 - naczynia absorbcyjne, 9 - zawór trójdrożny, 10 - kurek odcinający

2. Naczynie poziome napełnione jest zabarwionym wodnym roztworem soli kuchennej. Połączone z miernicą węzłem gumowym, służy do napełniania i opróżniania miernicy badanymi gazami spalinowymi oraz do dokładnego wyrównania ciśnienia gazu zawartego w miernicy z ciśnieniem atmosferycznym - w momencie odczytu objętości.
3. Rurka szklana, tzw. mostek, wraz z kurkiem trójdrożnym i trzema kurkami

odcinającymi poszczególne naczynia absorbcyjne. W zależności od położenia, kurek trójdrożny daje połączenia:

- a) miernicy z przewodem doprowadzającym spaliny,
 - b) miernicy z atmosferą,
 - c) całkowite odcięcie spalin w miernicy po pobraniu próbki.
4. Trzy naczynia absorbcyjne (nazywane również naczyniami chłoniczymi) napełnione odczynnikami pochłaniającymi poszczególne składniki spalin: CO_2 (30% roztwór ługu potasowego), O_2 (alkaliczny roztwór pirogallolu - $C_6H_3(OH)_3 + KOH + H_2O$), CO (amoniakalny roztwór chlorku miedziawego - $Cu_2Cl_2 + NH_3 + NH_4Cl$). Naczynia absorbcyjne składają się z dwóch naczyń cylindrycznych połączonych od dołu rurką. Zwykle bywają wypełnione rurkami szklanymi w celu zwiększenia powierzchni zwilżanej przez odczynnik (skrócenie czasu reakcji). Odczynniki zawarte w naczyniach są odizolowane od atmosfery, aby zapobiec wyczerpaniu się ich zdolności absorbcyjnej wskutek pochłaniania tlenu z powietrza.
5. Filtra z watą szklaną.

4.2. Przebieg uproszczonej analizy składu spalin

Dla uzyskania poprawnych wyników analizy należy wziąć pod uwagę, że spaliny mogą zawierać pewną ilość nie wykroplonej wilgoci, co będzie miało wpływ na obliczenia procentowych zawartości poszczególnych składników. Jak się okazuje, poprawne wyniki analizy można uzyskać zarówno gdy badana jest próbka spalin suchych, jak i gdy spaliny są w pełni nasycone wilgocią. Dlatego też, próbka spalin pobierana sondą i kierowana do analizatora, przechodzi przez filtr nasycony wodą dzięki czemu gaz zostaje oczyszczony z popiołu i jednocześnie nasycony wilgocią, dodatkowo ulegając ochłodzeniu.

Przebieg czynności:

1. Połączyć wąż gumowy 8 aspiratora z sondą 9 aparatu *Orsata*,
2. Ustawić kurek *k* w pozycji *b*,
3. Usunąć powietrze z miernicy *M* poprzez podniesienie naczynia poziomowego na wysokość 1-1, wodę w miernicy zatrzymać na poziomie 0-0,
4. Ustawić kurek *k* w pozycji *a*, zawór z otworzyć,
5. Zassać próbkę spalin do miernicy przez obniżenie naczynia poziomowego,
6. Ustawić kurek *k* w pozycji *b* i usunąć spaliny poprzez podniesienie naczynia poziomowego *B* na wysokość 1-1,
7. Czynności od punktu 4 do 6 powtórzyć trzykrotnie (próbkę końcową, przeznaczoną do analizy, pobieramy o objętości nieco większej niż 100 jednostek, ustalając poziom wody w miernicy nieco poniżej kreski zerowej),
8. Ustawić kurek *k* w pozycji *c*, kurek z zamknąć, podnieść naczynie poziome tak, aby poziom wody w miernicy ustalił się na kresce zerowej,

9. Palcami lewej ręki zacisnąć wąż łączący miernicę z naczyniem poziomym i na krótką chwilę połączyć miernicę z otoczeniem przestawiając kurek k ręką prawą (przez chwilowe połączenie z otoczeniem uzyskujemy w miernicy ciśnienie równe ciśnieniu otoczenia, tak pobrana próbka odpowiada 100% objętości).
 10. Ustawić kurek k w pozycji skośnej, próbkę spalin przetłoczyć do naczynia absorpcyjnego A_1 przez podniesienie naczynia poziomego i otwarcie kurka k_1 .
 11. Uzyskać przepływ gazu z powrotem do miernicy przez obniżenie naczynia poziomego (uważać, aby nie przelać odczynnika do miernicy z naczynia absorpcyjnego). Dla zapewnienia całkowitej absorpcji przetłaczanie gazu należy wykonać kilkakrotnie.
 12. Po ukończeniu absorpcji poziom odczynnika ustawić jak przed pomiarem, kurek k_i zamknąć i po wyrównaniu poziomu wody w miernicy z poziomem wody w naczyniu poziomym odczytać położenie menisku na skali miernicy (różnica odczytów przed i po absorpcji gazów jest objętościową zawartością w gazie składnika zaabsorbowanego).
- UWAGA:** Jeżeli dwa kolejne wyniki są zgodne, oznacza to całkowitą absorpcję.

Tabela pomiarowa

Nr pomiaru	Objętość próbki [cm ³]	
	Absorpcja CO ₂	Absorpcja O ₂
1.		
2.		
3.		
...		

4.3. Sprawozdanie

Wyznaczanie składu spalin na podstawie wyników analizy uproszczonym aparatem *Orsata*:

1. na podstawie znajomości składu paliwa wyznaczyć wyróżnik paliwa, α ze wzoru (6),
2. wyznaczyć max. procentową zawartość tlenu węgla w spalinach:

$$t_{max} = \frac{21}{0,605 + \alpha}$$

3. wyznaczyć max. procentową zawartość tlenu węgla w spalinach:

$$t_{max} = \frac{21}{1 + \alpha}$$

4. narysować wykres *Ostwalda*,
5. wyznaczyć wartość tlenu węgla t z wykresu *Ostwalda*,
6. z bilansu składników [wzór (7)] określić zawartość azotu,
7. na podstawie wzoru (3) określić wartość współczynnika nadmiaru powietrza.

V. Przykładowe pytania

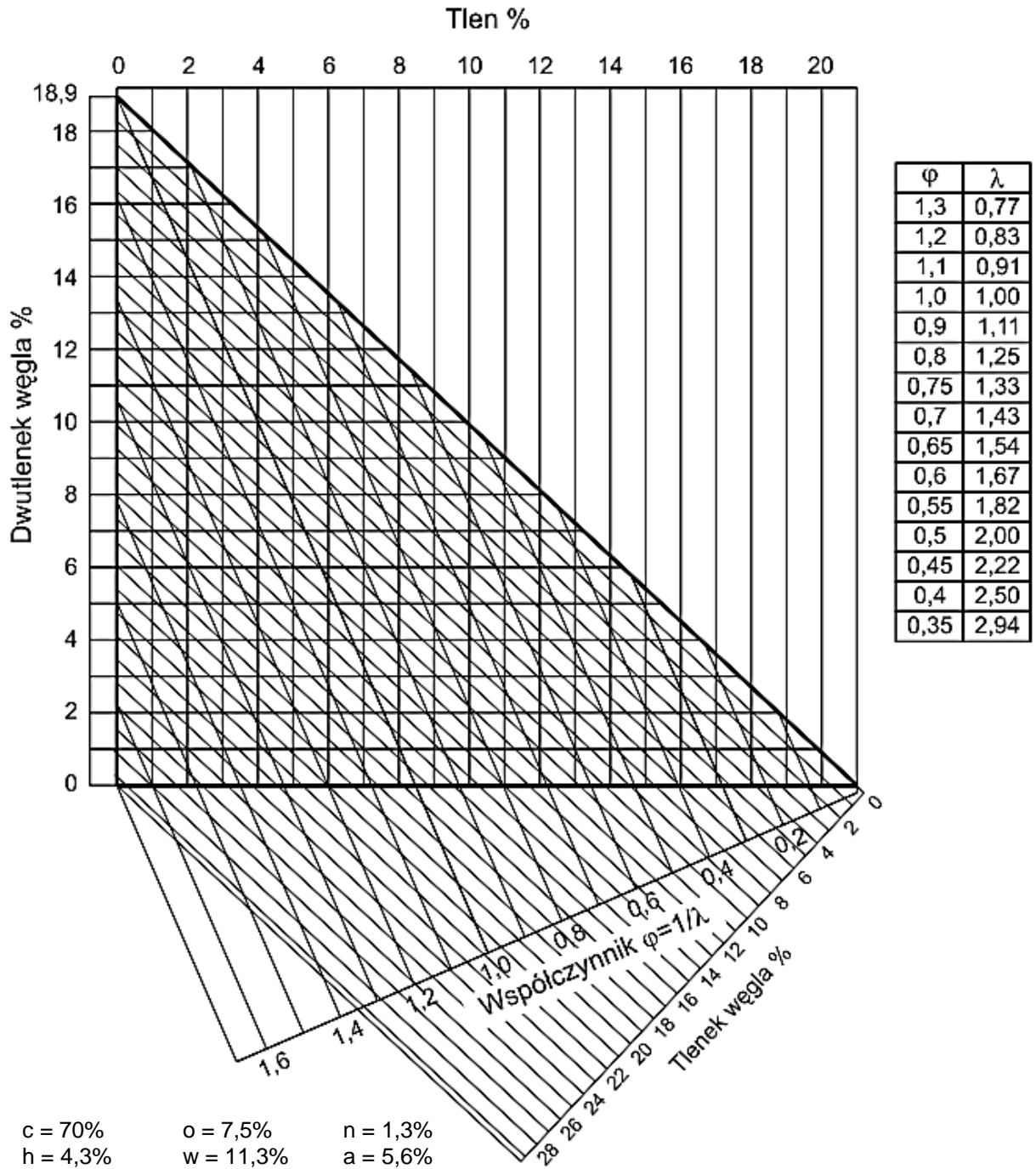
1. Sposób wyznaczania $[CO]$ z wykresu *Ostwalda* na podstawie danych wyników z pomiaru uproszczonym analizatorem *Orsata*,
2. Schemat analizatora na podczerwień i zasada pomiaru składu spalin.
3. Jakie dane są potrzebne do zbudowania wykresu *Ostwalda*?
4. Podać określenie współczynnika nadmiaru powietrza.

Literatura:

- [1] Dowkontt J.: „*Teoria silników cieplnych*”. PWN, Warszawa 1962r.
- [2] Staniszewski B.: „*Termodynamika*”. PWN, Warszawa 1986r.
- [3] Szargut J.: „*Termodynamika techniczna*”. PWN, Warszawa 1991r.
- [4] Mieszkowski M. i in.: „*Pomiary cieplne i energetyczne*”. WNT, Warszawa 1981r.
- [5] Kulesza J. i in.: „*Pomiary cieplne*”. WNT, Warszawa 1993r.

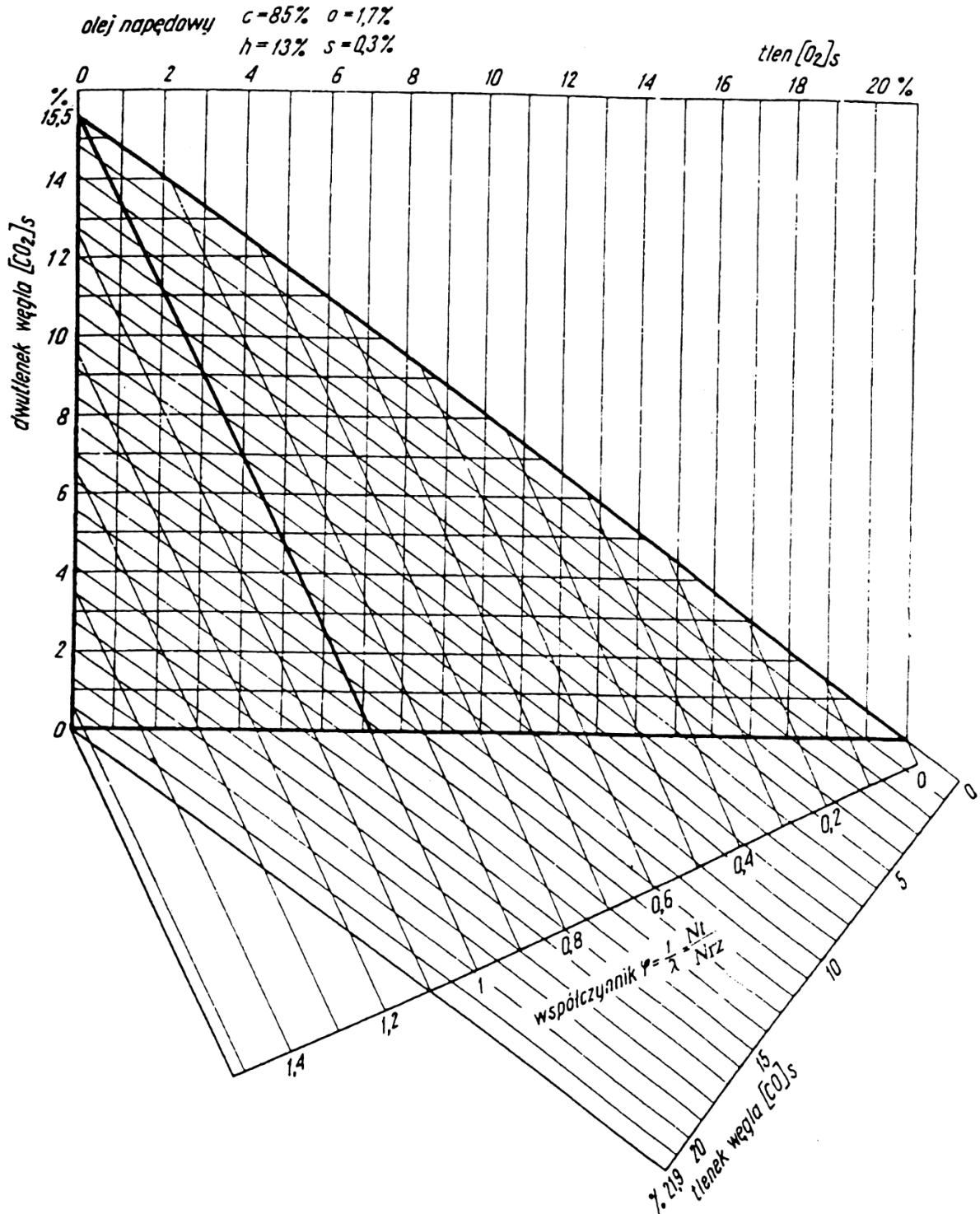
Załącznik I

Wykres Ostawalda dla węgla



Załącznik II

Wykres Ostawalda dla oleju gazowego



Załącznik III

Wykres Ostawalda dla benzyny

