

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ ПРИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Виктор Василенков, Максим Гудзенко

Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины

Украина, г.Киев, ул. Героев Обороны, 15

Victor Vasilyenkov, Maksym Gudzenko

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine

Heroiv Oborony Str., 15, Kiev, Ukraine

Аннотация. Обосновано использование разработанной авторами программы для расчетов полученных данных определения удельной теплоты сгорания для твердого и жидкого топлива при калориметрических исследованиях. Усовершенствованная форма отчета эксперимента позволяет облегчить анализ хода расчетов данных.

Ключевые слова: теплота сгорания, калориметрическая бомба, солома, программа, эксперимент.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Биомасса, как один из наиболее универсальных ресурсов на Земле, становится все более востребованным сырьем при использовании ее для обогрева и получения энергии. Сельскохозяйственная биомасса, используемая как топливо, имеет ряд особенностей, которые отличают ее от традиционных энергоресурсов, применяемых для отопления. Наиболее важной топливно-технологической характеристикой биомассы, которую используют как твердое биотопливо, является ее теплотворная способность (теплота сгорания) топлива [1–4]. Теплота сгорания топлива – основная теплотехническая характеристика, определяющая его энергетическую ценность и представляет собой количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании единицы массы твердого или жидкого топлива, или единицы объема газообразного топлива [5]. При сгорании любого топлива выделяется определенное количество теплоты в виде температурного скачка, и сам характер распределения температур в течение определенного времени важен при определении теплотворных свойств топлива. Основой потенциала биологического топлива для сельскохозяй-

ственного производства является солома, но оценить этот потенциал невозможно без данных по теплоте сгорания различных видов соломы [6]. Теплоту сгорания определяют двумя методами: расчетным и экспериментальным. Расчетный метод определения теплотворной способности топлива, основанный на элементном составе образца, рассчитываемый по эмпирической формуле Д.И. Менделеева [7–9]. Однако, расчетные методы определения удельной теплоты сгорания для твердого и жидкого топлива рекомендуется использовать только для оценочных расчетов и для контроля качества результатов экспериментального метода, так как применение этой формулы дает приближенный результат [5]. Экспериментальный метод определения энергетической ценности топлива или его теплоты сгорания является наиболее точным способом, который производится в лабораторных условиях с использованием специального прибора, так называемой калориметрической бомбе.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В последние годы возникли значительные трудности в области теплотехнических измерений в связи с тем, что новые стандартизированные приборы для измерения теплоты сгорания стоят дорого, а водяные калориметры, которые эксплуатируются в химических лабораториях предприятий, лабораториях контроля качества продукции, лабораториях арбитражу, лабораториях горноперерабатывающей промышленности, лабораторий тепловых электростанций и других – морально устарели и выработали свой физический ресурс. В таких калориметрах процессы измерений не автоматизированы и они

нуждаются высококвалифицированного обслуживающего персонала и специальных помещений для эксплуатации [9].

Сделанный мониторинг по применению калориметрических бомб для определения теплотворных свойств топлив на территории Украины показал, что ее применение очень ограничено. Это объясняется следующими причинами:

- произошла потеря передачи поколениями работников практических навыков работы на этих установках, то есть нынешнее молодое поколение лишилось технологии проведения опытов;

- в связи с распадом бывшего СССР производство калориметрических бомб осталось в России и стоимость ее колеблется в пределах 220-300 тыс. гривен. Кроме России, производством калориметрических бомб занимается Германия и Китай.

Помимо того, немаловажным фактом при определении теплоты сгорания топлива экспериментальным методом, является последующая обработка результатов эксперимента.

В большинстве случаев результаты опытов представляют в виде таблиц, графиков и расчетных формул. При проведении расчетов «вручную» могут быть допущены технические ошибки, включающие и человеческий фактор. Поэтому, в некоторых зарубежных работах, например [11, 12], для проверки полученных данных используют программу Microsoft Excel, а в работе [13] описано использование программного обеспечения (Saver2 Board: Lai24USB) при проведении непосредственно эксперимента.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы – усовершенствование анализа и обработки полученных данных при калориметрических исследованиях, путем использования разработанной авторами программы и визуализированной формы отчета эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В Национальном университете биоресурсов и природопользования Украины на ка-

федре теплоэнергетики для научных исследований по определению энергетической ценности (теплоты сгорания) твердого и жидких топлив используется лабораторная калориметрическая установка.

Проведенные исследования по определению теплотворных свойств различных видов биомассы позволило приобрести практический опыт работы на калориметрической бомбе и разработать поэтапную технологию определения теплоты сгорания твердого биотоплива [14].

В работах [14-20] подробно описано устройство калориметрической установки, порядок работы и методика проведения опытов.

Последующий этап анализа полученных данных при калориметрических исследованиях показал, что при обработке массива результатов эксперимента, значительным фактором, влияющим на конечный результат, есть человеческий фактор. Ведь не исключено, что допущенная ошибка, при расчетах теплоты сгорания топлива, по результатам опыта может сильно повлиять на конечный результат и исказить его от действительного. Поэтому, авторами данной работы, для сокращения трудоемкости проведения калориметрического опыта и исключения субъективной ошибки разработано программное обеспечение в среде программы Microsoft Excel.

Программа включает в себя несколько листов электронной книги Microsoft Excel, которые отформатированы под лист бумаги формата А4 для удобства распечатки готовой формы отчета. На первом листе вверху располагается форма протокола исходных данных для определения теплоты сгорания испытываемого образца топлива и включает в себя данные, приведенные в таблице 1. Далее следует протокол опыта измерения температуры по шкале термометра в периодах размещенных в таблице 2. Интервал измерений температуры составляет 30 с.

Определения теплоты сгорания топлива по результатам опыта.

Теплоту сгорания аналитической массы топлива в бомбе определяют по формуле [21]:

$$Q_{\delta}^a = \frac{K H [(t_K + h_K) - (t_0 + h_0) + \Delta t] - q_{np} G_{np}}{G_T},$$

Таблица 1. Данные замеров установки и исследуемого образца
Table 1. Data of measuring of setting and investigated standard

№ п/п	Величина	Обозначение	Единица	Значение
1	Топливо (марка)	–	–	солома льна
2	Масса тигля	m_T	г	8,8
3	Масса пакета	m_{Π}	г	0,1
4	Навеска топлива	G_T	г	1,3
5	Теплоемкость калориметра	K	кал/г	1646,5
6	Материал проволоки запала	–	–	медь
7	Масса проволоки запала	$G_{\Pi P}$	г	0,25
8	Теплота сгорания проволоки запала	q_{np}	кал/г	500

Таблица 2. Протокол опыта показаний по шкале термометра в периодах
Table 2. Protocol of experience of testimonies on the scale of thermometer in periods

Номер измерения	Показания по шкале термометра в периодах, °С		
	Начальный период	Главный период	Конечный период
0	25,60	25,00	27,60
1	25,40	25,90	27,50
2	25,20	27,00	27,50
3	25,20	27,30	27,50
4	25,20	27,40	27,50
5	25,10	27,40	27,50
6	25,10	27,50	27,50
7	25,00	27,50	27,50
8	25,00	27,50	27,40
9	25,00	27,60	27,40
10	25,00	27,60	27,40
11	–	27,60	–

где: K – массовая теплоемкость калориметра, равная количеству теплоты, необходимой для нагревания на 1°С всей калориметрической системы установки, Дж/град (величина K берется по паспорту данного калориметра);

t_0 , t_K – соответственно начальная и конечная температуры главного периода, °С (по табл. 1);

h_0 , h_K – поправки к градуировке термометра, соответственно при температурах t_0 и t_K (для учебной лабораторной работы можно применять $h_0 = h_K = 0$);

Δt – поправка на теплообмен калориметра с внешней средой;

$$\Delta t = \frac{m}{2} \left[\frac{(t_1^H - t_{11}^H) + (t_1^K - t_{11}^K)}{10} \right] + \frac{r}{2} \left(\frac{t_1^K - t_{11}^K}{10} \right),$$

где: $t_1^H, t_{11}^H, t_1^K, t_{11}^K$ – соответственно значение первого и одиннадцатого измерений температуры в начальном и конечном периодах;

m – число полуминутных промежутков главного периода с быстрым подъемом температуры – $0,3^\circ\text{C}$ и более для топлив с высокой и средней теплотой сгорания и $0,1^\circ\text{C}$ – для топлива с низкой теплотой сгорания. К числу m всегда относится первый промежуток периода, независимо от его величины;

r – число полуминутных промежутков главного периода, не вошедших в число m ;

q_{np} – теплота сгорания проволоки для запала, Дж/г;

G_{np} – масса несгоревшей проволоки во время опыта, вычисляется по первоначальной массе запала, пропорционально длине сгоревшего проволоки l_{np} .

G_T – масса навески испытуемого топлива, г;
 H – значение деления шкалы термометра.

Величину Q_δ^a вычисляют с точностью до целого числа.

По ГОСТ 147-95 Q_δ^a – определяют для каждой пробы топлива два раза и за истинное значение принимают среднее арифметическое.

При несовпадении результатов двух опытов на 80 Дж/г (20 кал/г) определяют третий раз, и как результат, принимают среднее арифметическое из двух наиболее близких значений.

Для проведения лабораторных работ студентами в программе предусмотрен визуальный пошаговый этап вычислений приведенных выше формул. Например:

$$\Delta t = \frac{3}{2} \left[\frac{[25,6 - 25,0] + [27,6 - 27,4]}{10} \right] + \frac{9}{2} \left[\frac{27,6 - 27,4}{10} \right] = 1,5 \left[\frac{0,6 + 0,2}{10} \right] + 4,5 \left[\frac{0,2}{10} \right] = 1,5 \left[\frac{0,8}{10} \right] + 4,5 \times 0,02 = 1,5 \times 0,08 + 0,09 = 0,12 + 0,09 = 0,210^\circ\text{C}$$

$$Q_\delta^a = \frac{1646,5 \times 1 \times ([27,6 + 0,1] - [25,0 + 0,1] + 0,210) - 500 \times 0,25}{1,3} =$$

$$= \frac{1647 \times [27,7 - 25,1 + 0,210] - 125,0}{1,3} = \frac{1646,5 \times 2,810 - 125,0}{1,3} = \frac{4626,7 - 125,0}{1,3} = \frac{4501,7}{1,3} = 3463 \text{ кал/г}$$

Полученные данные в кал/г преобразуем на кДж/кг = 14481,51 кДж/кг

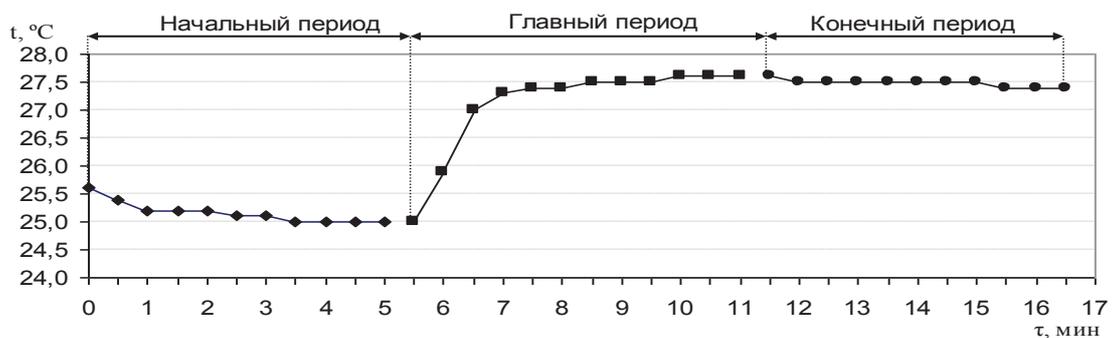


Рис. 1. Результаты изменения температуры в ходе calorиметрического опыта
 Fig. 1. Results of change of temperature during calorimetry experience

По итоговым данным таблицы 2, программа строит график $\tau = f(t)$ (рис. 1) изменения температуры в ходе калориметрического опыта.

Рабочая книга программы состоит из нескольких листов с пустыми формами протоколов и листом сводной таблицы для произведенных опытов. Это позволяет пользователю программы выборочно распечатывать или один протокол, или сразу готовую сводную таблицу результатов по всем опытам.

Следует отметить, что ячейки рабочего листа (кроме тех, в которые вносятся данные по таблицам 1 и 2), защищены от случайного изменения формул.

Достоверность полученных результатов на калориметрической бомбе, подтверждены патентом на способ градуировки калориметра в изотермическом режиме при постоянном объеме [22].

ВЫВОД

Для сокращения трудоемкости проведения калориметрического опыта и исключения субъективной ошибки при расчетах по полученным данным эксперимента, разработано программное обеспечение в среде программы Microsoft Excel. Усовершенствованная форма отчета эксперимента, позволяет облегчить анализ хода расчетов полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bioenergiya 2009: Bioenergiya v Ukraini – rozvitok silskikh teritoriy ta mozhlivosti dlya okremikh gromad: Naukovo-metodichni rekomendatsii shchodo vprovadzhennya peredovogo dosvidu agrarnikh pidpriemstv Polshchi, Litvi ta Ukraini zi stvorenniya novitnikh obyektiv bioenergetiki, yefektivnogo virobnitstva i vikoristannya biopaliv: [Nauk.-metod. rekomend.] / [V.O. Dubrovin, M.D. Melnichuk, Yu.F. Melnik, V.G. Mironenko ta in.]. – K.: Natsionalniy universitet bioresursiv i prirodkoristuvannya Ukraini; Institut budivnitstva, mekhanizatsii ta yelektrifikatsii silskogo gospodarstva, Polshcha, Institut agrarnoi inzhenerii, Litva. – 122.

2. Biopaliva 2004: Biopaliva (tekhnologii, mashini i obladnannya) / [Dubrovin V.O., Korchemniy M.O., Maslo I.P. ta in.]. – K.: Tsentr tekhnichnoi informatsii „Energetika i yelektrifikatsiya”. – 256.

3. Polishchuk V., Dubrovin V., Polishchuk A. 2012: Alternativnyye dizelnyye topliva // Motrol. Commission of motorization and Energetics in agriculture. – Lublin-Kiev-Simferopol-Mykolaiv-Lviv-Rzeszow. – Vol. 14, No 3, – 20-31.

4. Polishchuk V., Mironenko V., Tarasenko S. 2012: Iskopayemyye toplivno-energeticheskiye resursy // Motrol. Commission of motorization and Energetics in agriculture. – Lublin-Kiev-Simferopol-Mykolaiv-Lviv-Rzeszow. – Vol. 14, No 3, – 126-139.

5. Grigoryev K.A., Rundygin Yu.L., Trinchenko A.L. 2006: Tekhnologiya szhiganiya organicheskikh topliv. Energeticheskiye topliva: Ucheb. posobiye. – SPb.: Izd-vo Politekh. unta. – 92.

6. Golub G. A. 2009: Teplota zgoryannya ta umovi spalyuvannya solomi / Golub G. A., Luk'yanets V. O., Subota S. V. // Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodkoristuvannya Ukraini. – K. – Vip. 134, ch. 2. – 275-278.

7. Zikev T.A., Korelin A.I. 1948: Analiz energeticheskogo topliva. – M.-L.: Gosenergoizdat. – 328.

8. Mendeleyev D.I. Sochineniya: nauchnoye izdaniye. 1949: T. KhI / D. I. Mendeleyev; red. V. G. Khlopin; Akademiya nauk SSSR. – L.; M.: Akademiya nauk SSSR. – 584.

9. Teplotekhnika 1976: Teplotekhnika / I.T. Shvets, V.I. Tolubinskiy, A.I. Alabovskiy i dr. – K.: Vyssh. shk. – 518.

10. Vorobyov L.Y. 2001: Konduktivniy bomboviy kalorimetr dlya vimiryuvannya teploti zgoryannya paliva: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk: spets. 05.11.04 «Priladi ta metodi vimiryuvannya teplovikh velichin» / Vorobyov Leonid Yosipovich; Institut tekhnichnoi teplofiziki NAN Ukraini. – K. – 18.

11. Laboratornaya 2011: Laboratornaya rabota po kursu: Osnovy khimicheskoy fiziki. Termokhimiya. Opredeleniye teploty sgoraniya organicheskikh soyedineniy / Prostov V.N., Zubtsov D.A., Zubtsova Zh.I., Yavorskiy V.A.

- М.: Moskovskiy fiziko-tekhnicheskiy institut. – 16.
12. Using 2004: Using Bomb Calorimetry to Determine the Resonance Energy of Benzene / Experimental Physical Chemistry / [Elektronniy resurs] / Rezhim dostupu do zhurn: http://www.uwlax.edu/faculty/loh/pdf_files/chm313_pdf/Manual_current/chm313_Expt2_bomb.pdf (data obrashcheniya: 10.02.2013)
13. Kalorimetriya 2001: Kalorimetriya. Metodicheskiye ukazaniya k vypolneniyu laboratornykh rabot po fizicheskoy khimii / Gorokhovskiy A.V., Yefanova V.V., Simakov V.V., Seryanov Yu.V. – Saratov: Saratovskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet. – 12.
14. Vasilenkov V.E. 2010: Poyetapna tekhnologiya viznachennya teplotvirnoi vlastivosti tverdogo biopaliva // Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodokoristuvannya Ukraini. – K. – Vip. 144, ch. 3. – 157-163.
15. Vasilenkov V.E. 2009: Doslidzhennya teplotvornoї vlastivosti tverdogo biopaliva // Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodokoristuvannya Ukraini. – K. – Vip. 134, ch. 2. – 107-111.
16. Vasilenkov V.E. 2010: Grafo-analitichne viznachennya zmini temperaturi pri kalorimetrichnikh doslidzhennyakh // Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodokoristuvannya Ukraini. – K. – Vip. 153. – 182-187.
17. Vorobyev L.I., Grishchenko T.G., Dekusha L.V. 1997: Bombovyie kalorimetry dlya opredeleniya teploty sgoraniya topliva // Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal. – Tom 70, №5. – 828-839.
18. Kiryanov K.V. 2007: Kalorimetricheskiye metody issledovaniya. Uchebno-metodicheskiy material po programme povysheniya kvalifikatsii «Sovremennyye metody issledovaniya novykh materialov elektroniki i optoelektroniki dlya informatsionno-telekommunikatsionnykh sistem». – Nizhniy Novgorod. – 76.
19. GOST 1928: GOST 147–95 (ISO 1928–76). Toplivo tverdoye mineralnoye. Opredeleniya vysshey teploty sgoraniya i vychisleniye nizshey teploty sgoraniya.
20. DSTU 2006: DSTU ISO 1928:2006 Paliva tverdi mineralni. Viznachennya nayvishchoi teploti zgoryannya metodom spalyuvannya v kalorimetrichniy bombi ta obchislennya naynizhchoi teploti zgoryannya (ISO 1928:1995, IDT).
21. Metodichni 2007: Metodichni vkazivki do laboratornoi roboti “Viznachennya teploti zgorannya tverdogo paliva”. – K.: KPI. – 16.
22. Patent 2011: Pat. 64516 Ukraina, kl. G01N25/26. Sposib graduyuvannya kalorimetra v izotermichnomu rezhimi pri postiynomu ob’emi / Vasilenkov V.E.; zayavl. 14.04.11, opubl. 10.11.11, Byul. №21.

IMPROVEMENT OF ANALYSIS AND TREATMENT OF FINDINGS IN CALORIMETRIC STUDIES

Summary. Justified the use of program developed by authors for calculation of data determining specific heat of combustion of solid and liquid fuels for calorimetric studies. Perfected form of report of the experiment allows to facilitate analysis of settlement data.

Key words: heat of combustion calorimetric bomb, straw, software, experiment.