Publikacja ze zbiorów Biblioteki Głównej AGH w Krakowie

Digitalizacja dorobku naukowo-badawczego Profesorów AG w Krakowie w l. 1919–1945
projekt dofinansowany w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki „Społeczna Odpowiedzialność Nauki"
moduł: Wsparcie dla bibliotek naukowych

Biblioteka Główna AGH w Krakowie

AGH

UCZELNIA BADAWCZA

01.11.2022–31.07.2024
SONB/SP/548765/2022

Społeczna Odpowiedzialność Nauki

Ministerstwo Edukacji i Nauki

TERMIN ZWROTU

6 LIP 1972

Olkusz 929-71 1oo ooo

III 31698

NZB 8007

Akc. 1664/53

Akademja Górniczo-Hutnicza Biblioteka Kraków

Czyżewski zadanie t. op.

1/2 pt. ziemne

1738

Technologja Opałowa

według wykładów prof. inż. Dawidowskiego.

Rozdział I.

Krótki opis historycznego rozwoju techniki opałowej.

Z czasów prahistorycznych, sięgających [illegible] 6000 lat wstecz, mamy znaczną liczbę kopalń świadczących, że już w czasach prahistorycznych używano ognia; albowiem kopalnie te otwarte przez N[illegible] wskazują, że ci otwierali je celem poszukiwania za krzemieniem potrzebnym do rozniecenia ognia. Kopalnie takie n.p. znajdują się: 1.) [illegible] (Bas Meudon, Petit Morin, Noiutel, Murde Bare[illegible]) 2.) Belgja (Spiennes), 3.) Anglja (Brandon).

Prawie we wszystkich starożytnych religjach czczono ogień jako rzecz świętą; gaszenie ognia karano śmiercią i uosabiano ten ogień w postaci bożyszcz.

Wobec niezmiernej ilości drzewa w czasach historycznych i prahistorycznych, głównym i prawie jedynym środkiem opałowym było drzewo. Szersze t.j. masowe zastosowanie opału w przemyśle

przypada prawdopodobnie z chwilą rozpoczęcia się wyrobu żelaza co przypada na rok 3000 przed Chrystusem (klamra w piramidzie Cheopsa z r. 3000 p. Chr.; opis Mojżesza o Tubalkainie z r. 3000 p. Chr., który wyrabiał żelazo; a także historyczne zapiski Chin, czyków o wyrobie żelaza z r. 3000 p. Chr.).

Węgiel kamienny ma krótką przeszłość, bo wogóle znany dopiero od lat 900 - 1921; a to około r. 900 p. Chr. był znany w kawałkach jako obraz minerału zapalnego.

Według przypowieści Salomona z r. 750 przed narodzeniem Chrystusa, a także z zapisków Teofrasta z r. 321 p. nar. Chr. węgla tego używano już do celów opałowych.

Grecy nazywali węgiel kamienny „ἄνθραξ" (ślad prawdopodobnie nazwa antracyt) która to nazwa ma wspólność z bogatą energją, nazwaną Antracja. Są historyczne dowody dopiero z czasów Rzymian, że ci używali większej ilości węgla do celów technicznych (pozostałości popiołów węglowych w portach dokąd zapuszczali się Rzymianie.)

Pierwsze dokładne kroniki o masowym wydobywaniu węgla pochodzą z Niemiec z roku 1113 (Wurmrevir) i z roku 1198 (Lüttich).

Rozpowszechnienie się masowego wydobywania węgla datuje się właściwie od roku 1700, a szczególnie po udoskonaleniu maszyny parowej przez Watta w r. 1764.

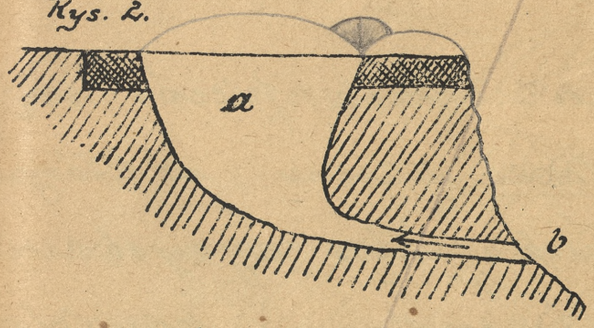
Charakterystyką opalaznawstwa jest nie tylko rozwój wydobywania środków opałowych lecz także rozwój budowy pieców.

Z racji wykopalisk prahistorycznych i historycznych używano t. zw. palenisk lub ognisk t.zn. zwykłych zagłębień w ziemi (rys. 1.) przyczem ślady wskazują, że już od najdawniejszych czasów posługiwano się sztucznem podmuchem powietrza jak to świadczy przykład znalezionego pieca w Namur w Belgji (rys. 2.)

Rys. 1.



Rys. 2.



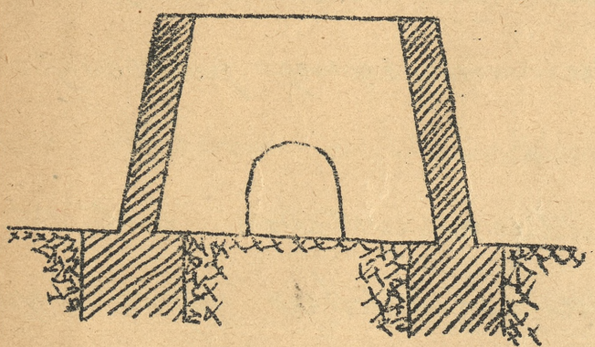
a - ogień

b - kierunek podmuchu sztucznego wiatru.

Gdy ludzie doszli do potrzeby wykorzystywania nietylko żaru w ognisku lecz także i płomienia zaczęli ochraniać płomień murem z czego powstał prototyp dzisiejszych pieców wysokich i pieców płomiennych (rys 3) Zwaliska takich pieców znajdują się wszędzie, u nas takie w okolicach górskich (Zakopane) gdzie nazywają

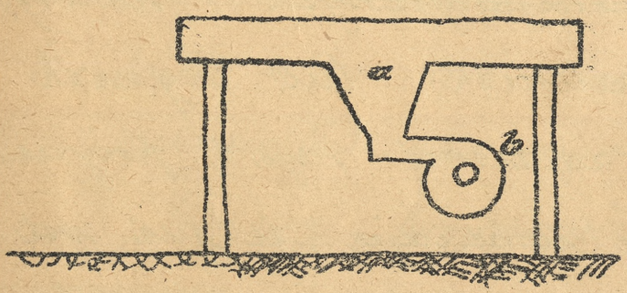
je „hamraniu" prawdopodobnie od młotów, które były w ruchu w sąsiedztwie tychże pieców.

Rys. 3.



Ogniska w pierwotnej formie, jednak kształcie prostszej używały się do dzisiejszego dnia, jako t. zw.

Rys. 4.



a - ognisko
b - wentylator

ogniska kuźniczne (rys 4). Natomiast pieca płomieniego używano w formie pionowej do XIX. w. wówczas to czasie przekonano się, że technicznie wygodniejszą jest rzeczą przełożenie płomienia w linję poziomą, skutkiem czego piece te przybrały formę pieców leżących (Rys. 5).

Typem udoskonalonych takich pieców są piece martynowskie opalone gazem, w których płomień zmienia kierunek dla uzyskania ciepła do celów podgrzewania powietrza i związanego z tem podniesienia temperatury (rys 6, 7, 8 a 6.)

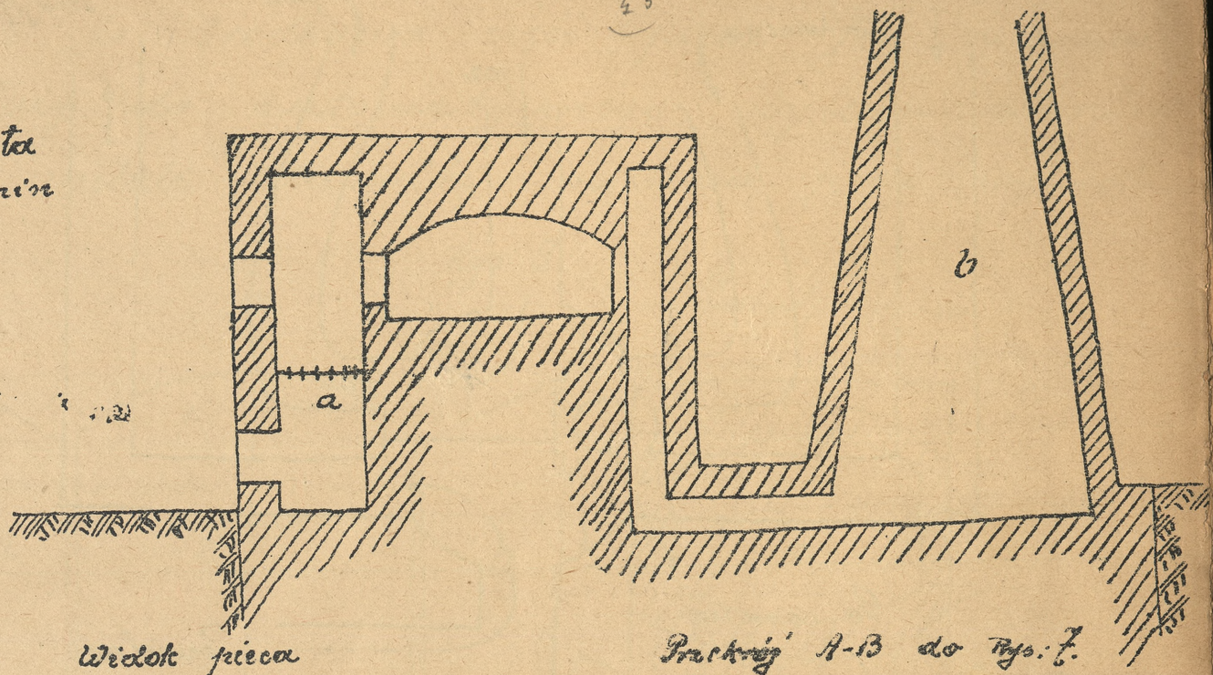
Ad rys. 7 i 8.

Kanałem A wpływa powietrze (położenie wentyla I.) a kanałem B gaz, stąd wchodzą one do komór f, f wypełnionych cegłą szamotową

9
674
25 50
5 00
43

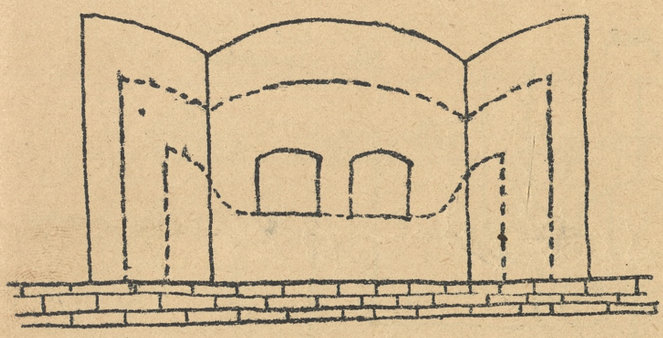
Rys. 5.

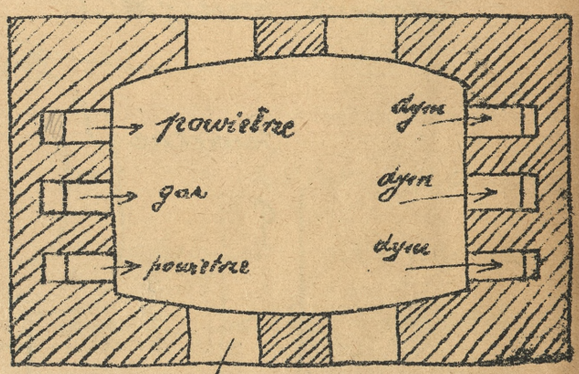
a - ruszta
b - Komin



Rys. 6. Widok pieca

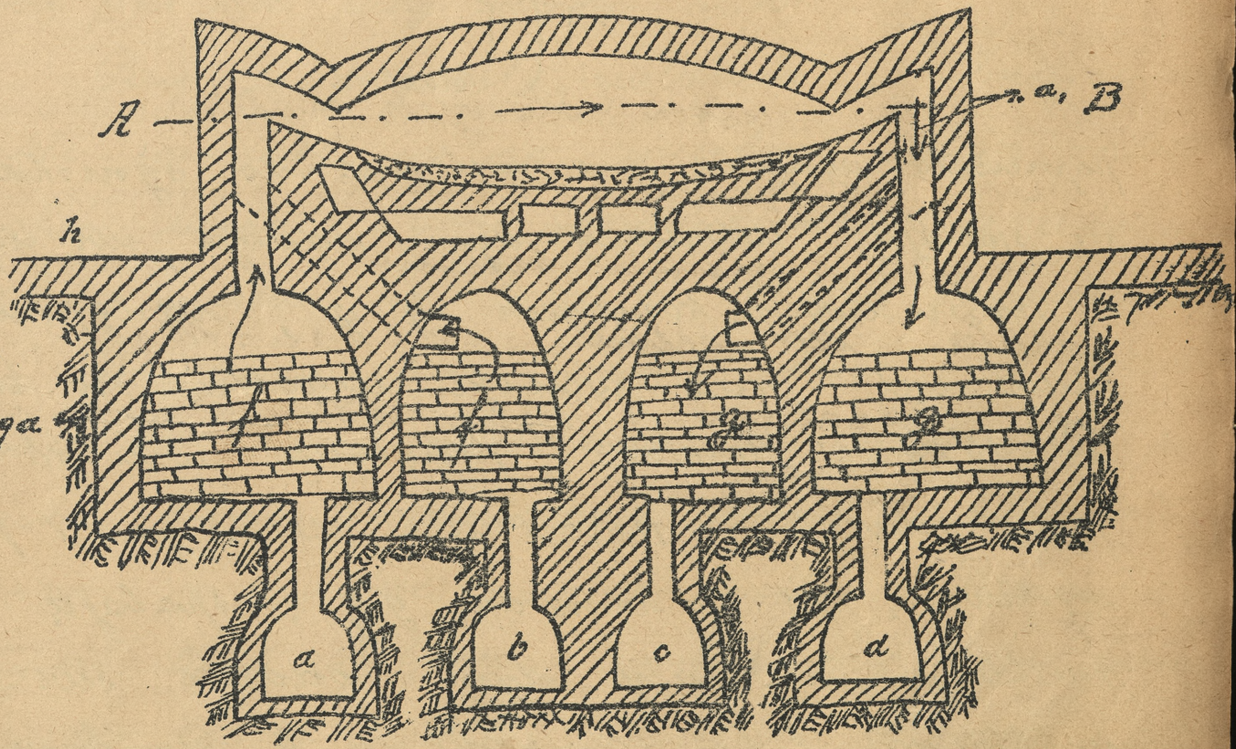
Przekrój A-B do Rys. 7.



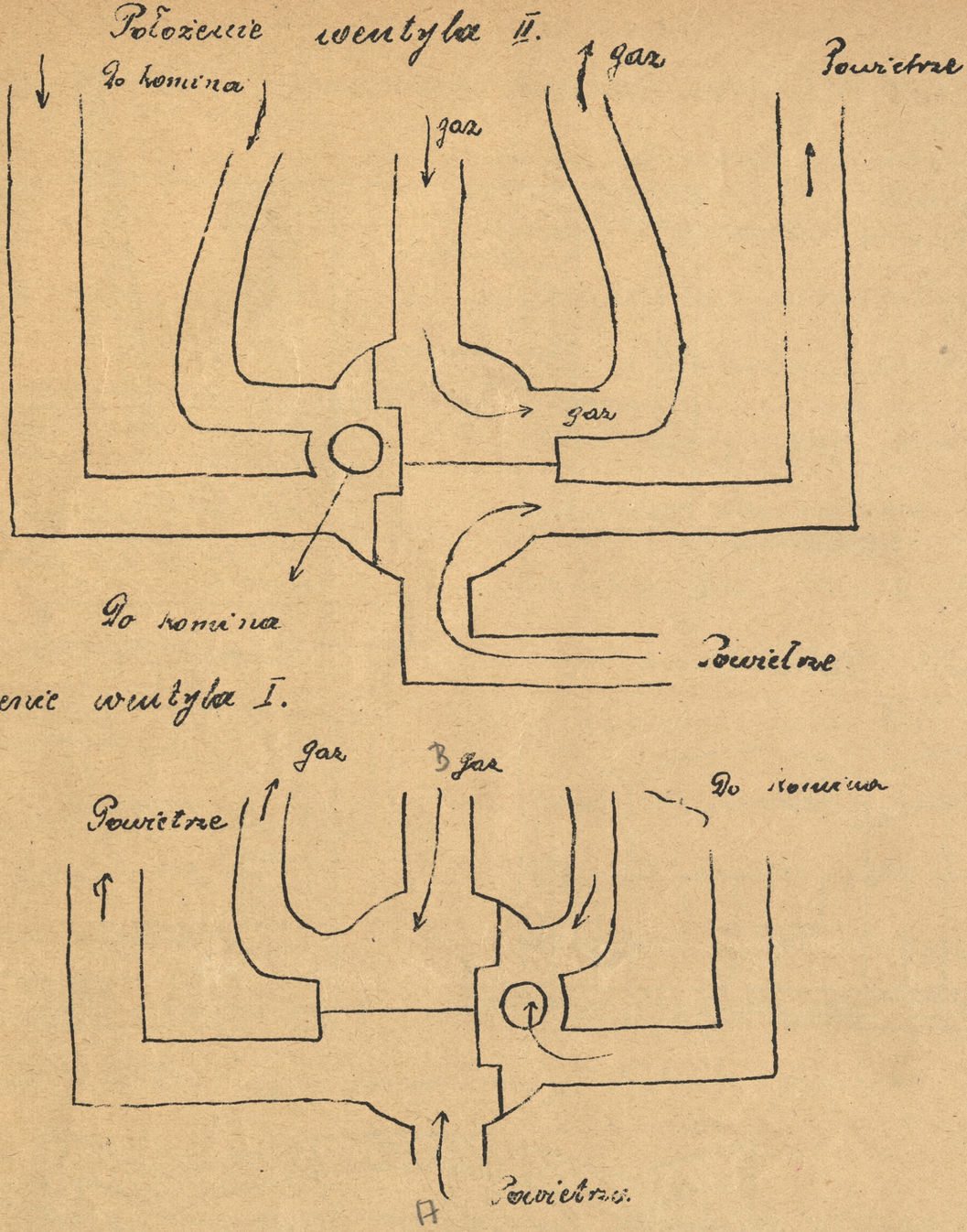


drzwi pieca

Rys. 7.



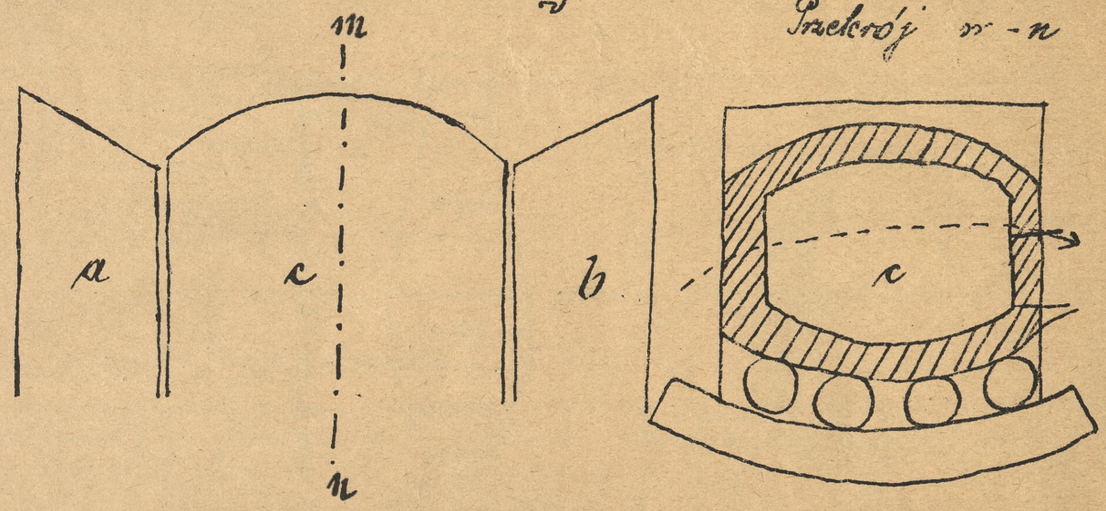
Rys. 8.



poprzednio ogrzane, a następnie do ogniska gdzie się spalają. Uchodzący dym oddaje swe ciepło w szamotowych komorach g, g, następnie kanałami c, d przez wentyl uchodzi do komina. Po 15' do 30' robotnik przekłada wentyl i obieg jest odwrotny (położenie II) t. zn. gaz i powietrze ogrzewają się w komorach g, g, spalają się w ognisku; uchodzący dym oddaje swe ciepło w komorach f, f - i uchodzi a i b do komina.

Piece te konstruuje się obecnie także w ten sposób, że środkowa część pieca jest ruchoma i służy do automatycznego wylewania płynnych metali (zlewniki, mieszane piece wywrotne)

Rys. 9.



Rys. 9.

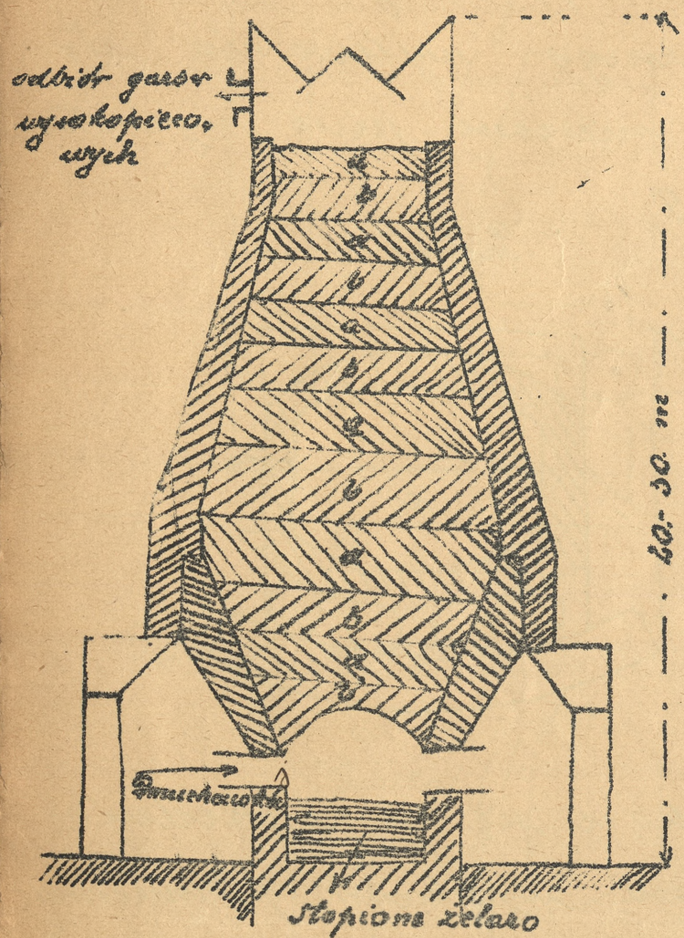
Przekrój m-n

<u>Piece wysokie</u> wywodzące się z poprzednio naszkicowanego (rys. 3.) pieca wysokiego pionowego utrzymały się do dzisiejszego dnia dla niektórych celów w prawie, że zasadniczo niezmienionej formie. (Wysokie piece dla rudy żelaznej rys. 10)

Piece te przybrały zwłaszcza w Ameryce niezwykłe rozmiary co do wysokości; mają zaletę ciągłości ruchu (z góry nasypuje się rudę i koks, z dołu wybiera się produkt gotowy surowe żelazo.)

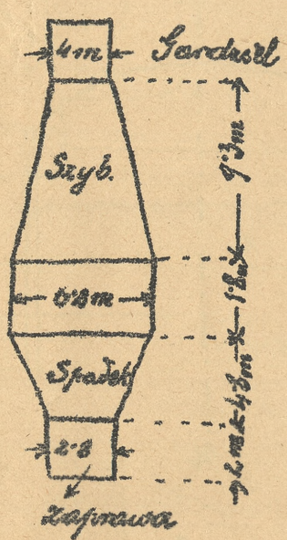
Dla przeważnych jednak celów i te piece zmieniono przez przełożenie ich w poziomie położenie, przytem w dowolny sposób zachowano tak ważną w technice ciągłość ruchu. Pierwszy krok uczynił tutaj Hoffman wystawiwszy piec szybowy (rys. 11). Jestto właściwie skręcony i po-

Rys. 10.

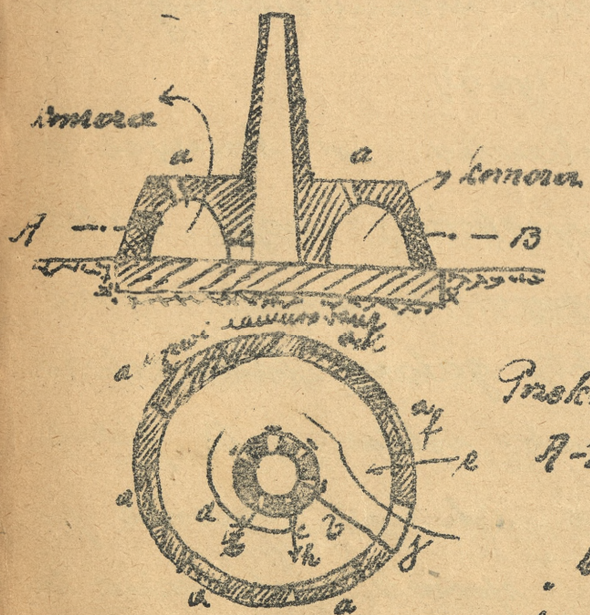


a. warstwa rudy
b. -"- koksu

Szkic wymiarów



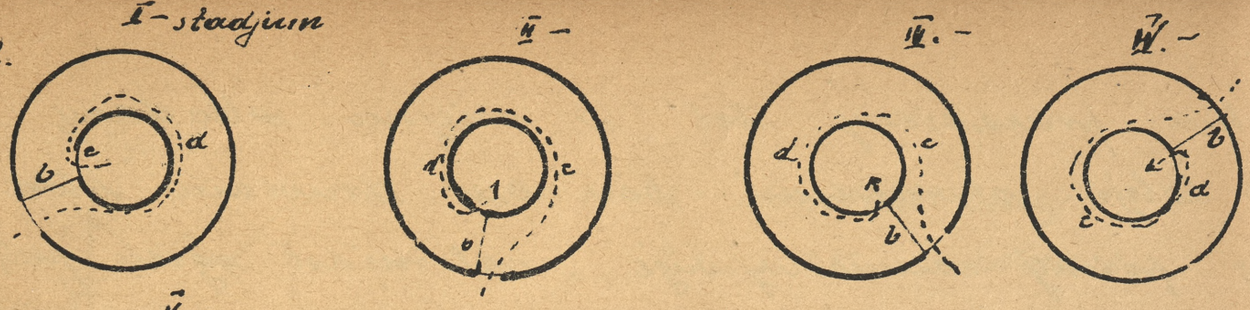
Rys. 11.

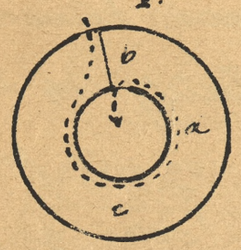


ziono przełożony pień przy którym poziomo przełożony materjał przerabiany (ugły wapno, wyroby szamotowe i t. p.) dostawia się z boku drwianni do komór, materjał zaś opałowy dowozi się z góry otworami „a". Postęp reguluje się w ten sposób, że ściankę „b" przesuwa się w kierunku strzałki „i". Zamurowaj ściankę „b" wykonana jest z papieru który się przepala gdy otworzy się zasuwę komina, bliżej ścianki „b" położonej, przez co się ogień do ścianki „b" zbliży (Rys: 12). Materjał

zatem przerabiany stoi w miejscu wkładany po kolei otwieraniem bocznemi drzwiami które za później zamurowuje, natomiast ogniem porę, tuje regulowany otwieraniem różnych kanałów komoro, wych i dowolnym dostępem wzglądu. Zalety są te że zimne powietrze zanim dojdzie do ogniska prze chodzi przez materjał już przepalony, chłodzi go, sam się podgrzewa, zaś dym spalonego gazu osusza i podgrzewa materjał przygotowany, aż pod ściankę papierową. Gdy ogień podsunie się pod ściankę przepala ją a zamknięciem kierującem dym do komina jest druga już przygotowana ściaka papierowa. Patrząc na rys. 11- widzimy, że drzwiami „g" wpada powietrze, mimo też zarazem wyciąga się już wypalony materjał z pieca w kilo, ści od kreski „e" do ścianki „a". Następnie odmurowuje się drzwi „f" zamurowuje się drzwi „g" wstawia się ściankę papierową w położeniu „e" i za, myka się zasuwę kominową „i" otwierając zasuwę kominową „h". Przez to płomień który uchodził koło „i" do komina posuwa się aż do „h" i przez zbliżenie się ciepła przepala ściankę papierową „a". Materjał zamurowany między „a" i linją „e" jest zatem w przestrzeni dostępnej dla ciepła, jakkol, wiek nie jest jeszcze w gorącu, które otworem „e" wieka do komina. Następnie wyjmuje się materjał drzwiami „f" zamurowuje się je, otworzywszy naprzód drzwi „k". Nowe piece nie mają

Rys. 12.

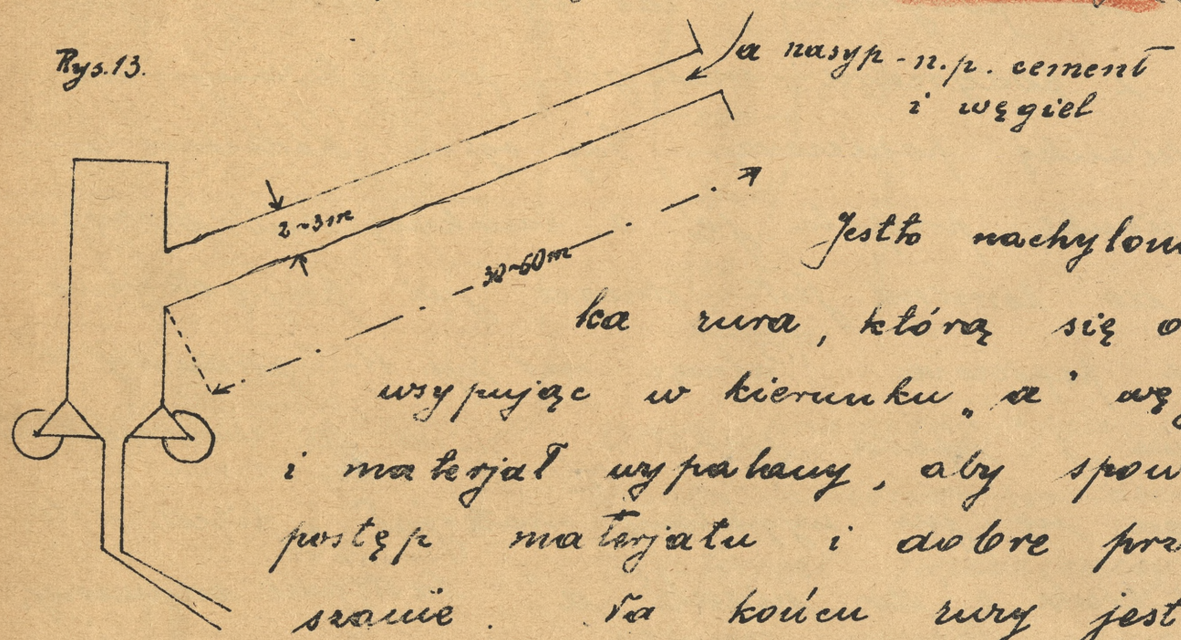




formy pierścieniowej lecz owalno podługowatą.

Specjalną konstrukcję przełożonego wysokiego pieca, jest piec obrotowy. (Rys 13.)

Rys. 13.



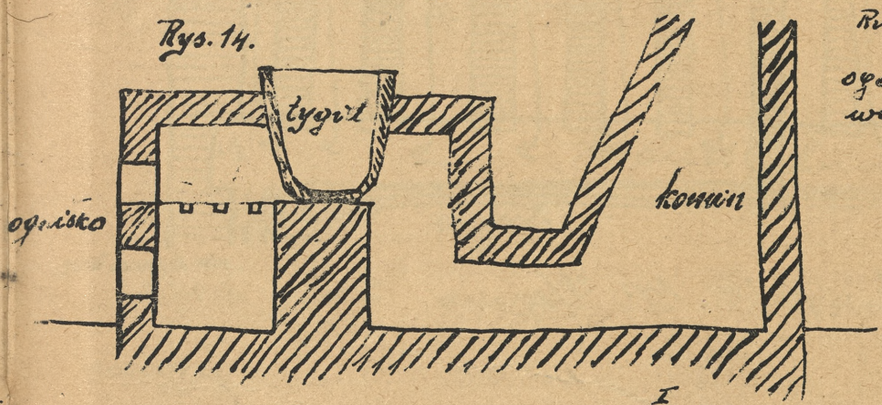
Jestto nachylona wielka rura, którą się obraca, wsypując w kierunku „a" węgiel i materjał wypalany, aby spowodować postęp materjału i dobre przemieszanie. Na końcu rury jest pomocnicze palenisko dla rozpalania pieca przesuwane na kołach. Rura jest zazwyczaj żelazna i wyłożona murem na grubość 16-25cm. W opisanych powyżej wszystkich piecach materjał stykał się bezpośrednio ze środkiem opałowym.

Dalszą grupę pieców tworzą t.zw. piece naczyniowe, gdzie używa się środka pośredniczącego, aby materjał przerabiany, mógł być wysoko podgrzany bez ujemnego wpływu bezpośredniej styczności z ogniem. Prototypem tego sposobu były starożytne „brunnen" w Alpach, gdzie

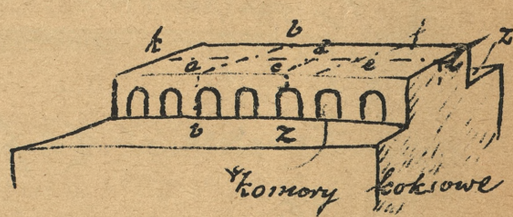
do wyrobu pieca używano wydrążonych z drzewa kadzi, zaś do podgrzewania ich zawartości używano kamieni wrzących t.zn. podgrzanych w osobnem palenisku, które następnie dawano do kadzi. Skoro wynaleziono sposób wyrobu naczyń przewodzących ciepło i zarazem ogniotrwałych przemieniły się te piece we właściwe piece naczyniowe. Do tej grupy należą: kotły parowe, piece tyglowe (Rys. 14) i piece retortowe w gazowniach, gdzie w retortach praży się węgiel celem wypędzenie z niego gazu świetlnego przyczem pozostaje koks jako reszta (Rys 15.)

Takiemi piecami naczyniowymi pewnego rodzaju są także piece do prażenia koksu [Koksownie] Rys 16. Są to wązkie podłużne komory, których ściany są opalane gazem przepływającym komórkami umieszczonemi między dwoma komorami koksowemi.

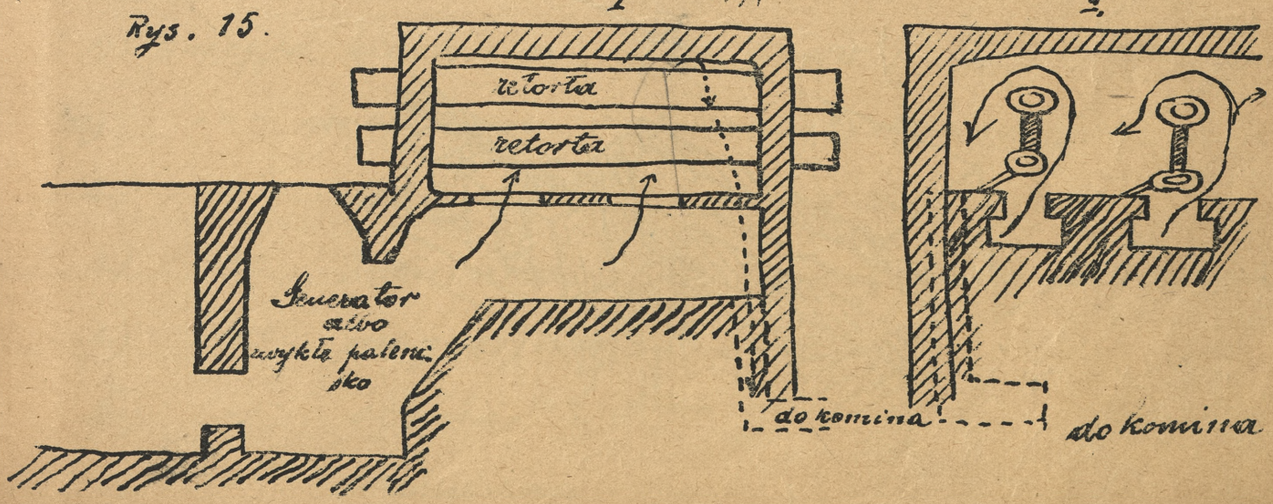
Rys. 14.



Rys. 16/I. z - platformy do wpychania węgla do pieców koksowych z' platforma do gaszenia koksu.

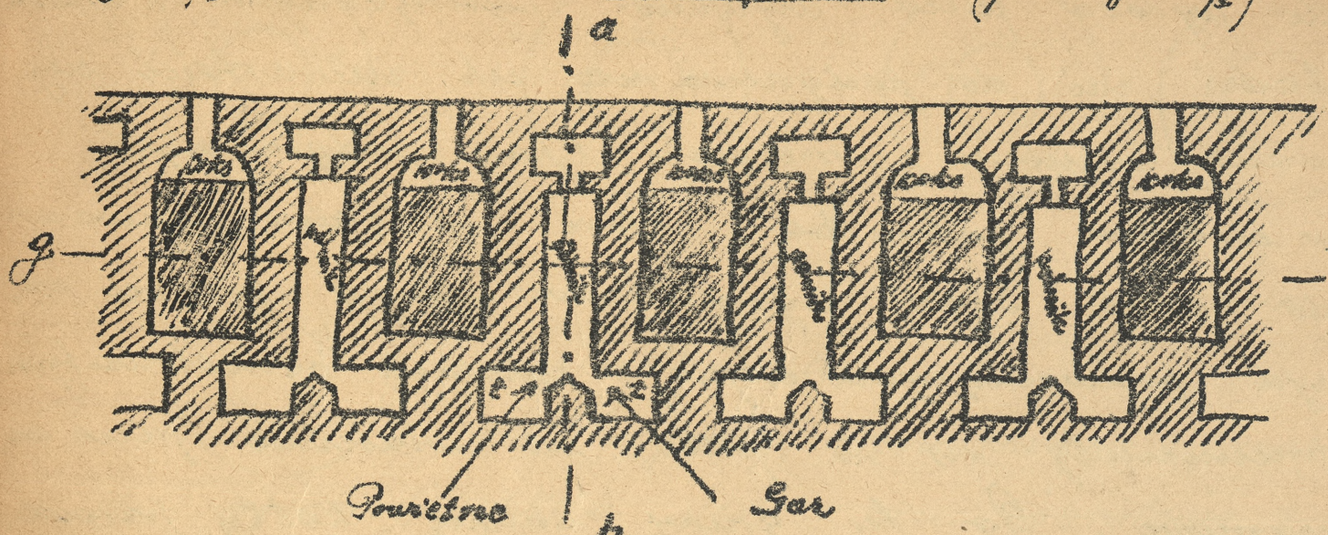


Rys. 15.



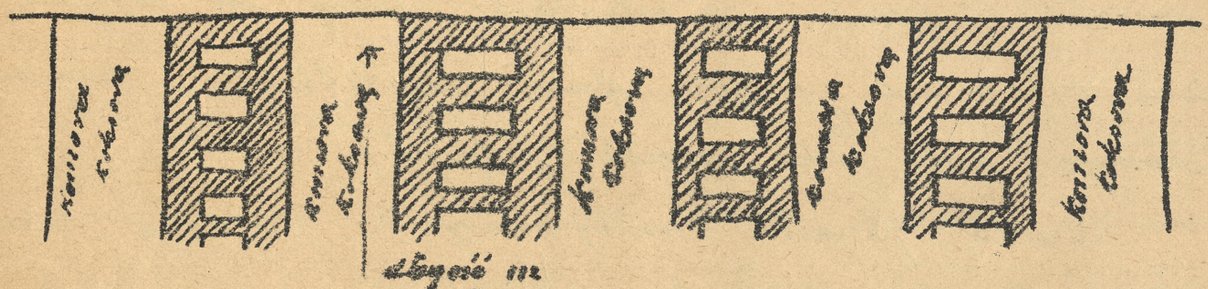
Rys. 16/II.

Prierez k-l (patr. rys. 16/I)

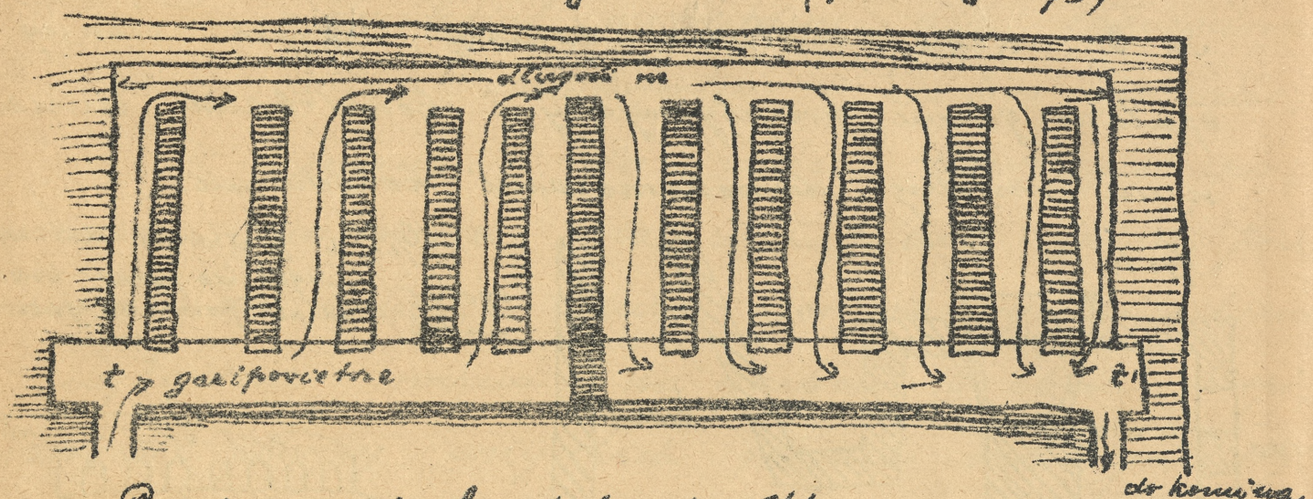


Rys. 16/III.

Prierez g-h (patr. rys. 16/I)

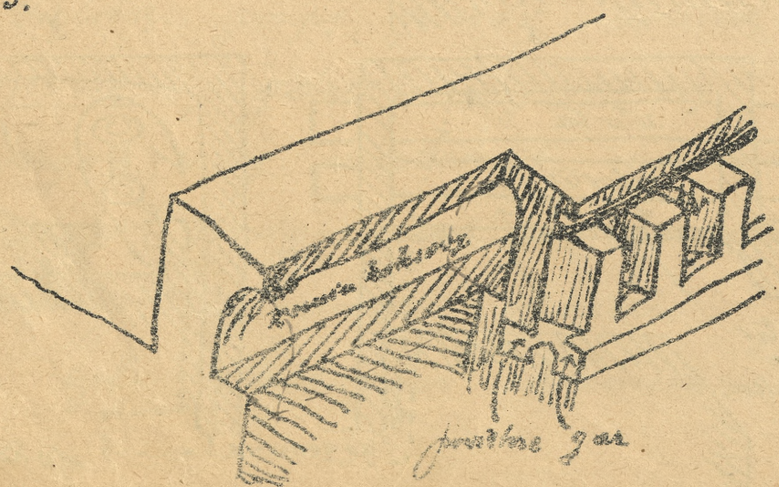


Prierez a-b. (patr. rys. 16/I)



Prierez c d e f patr. rys. 16/I.

Rys. 16/5.



Co do szczegółów, to pod piecami są wielkie komory wypełnione materjałem szamotowym i to cztery, dwie na podgrzewanie powietrza, zaś dwie na podgrzewanie gazu. Gaz palny, wydobywający się z komór przy wyrobie koksu chwyta się ponad komorami koksowymi i prowadzi go do jednej z komór gazowych regeneratorowych pod piecem. Stąd wraz z powietrzem otworami „t" wchodzi do przestrzeni między dwoma komorami, tam się spala, grzeje komory dwie sąsiednie wiedziony dla lepszego i jednostajniejszego ogrzewania komór przegrodami „n" do w kierunku komina. Zanim gazy spalone przejdą do komina podgrzewają swym nadmiarem reszty ciepła po drodze dwie komory puste. Po pewnym czasie przełącza się wentylem kierunek powietrza i gazu tak że gaz spalny i powietrze wpadają otworem „t" i uchodzą do komina otworem t.

Rozdział II.

Co to jest ciepło?

Ciepło jest to energja. Rozróżniamy kilka rodzajów energji:

1) Energja kinetyczna – ($E = \frac{1}{2} m v^2$)

a) -"- mechaniczna i b) akustystyczna

2.) -"- elektryczna (Amper x Volt) x godzina

3.) -"- termiczna (E_1 = temp. x pojemność cieplna)

4.) -"- magnetyczna.

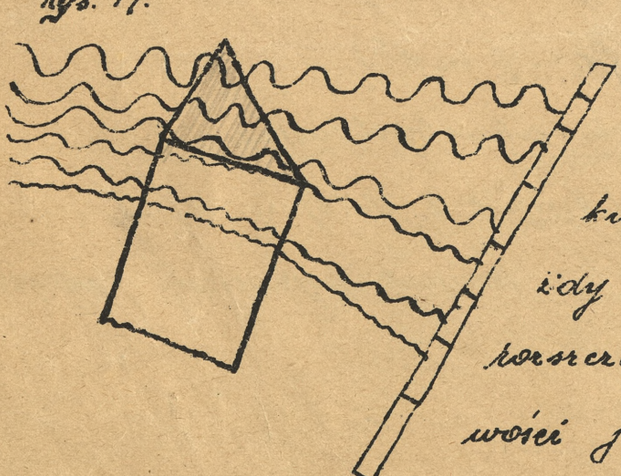
5.) -"- objętości. p v

6) -"- chemiczna.

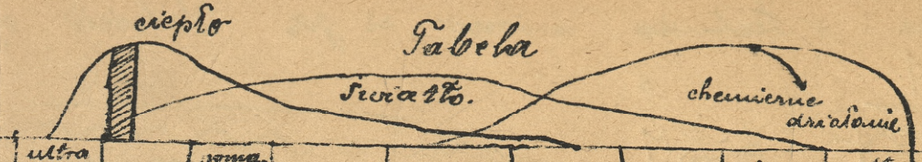
7.) -"- promienista.

Wszystkie te rodzaje energji polegają na tej samej ia, sadzie. Można je przeprowadzić z jednej formy w drugą, jak to się dzieje n.p. w piecach elektrycznych, gdzie energja elektryczna zamienia się na energję termiczną. Istota wszystkich tych rodzaji energji polega na drganiu wszechświatowego, eteru; wypełnia on przestrzenie ~~w przestrzeniach~~ między drobinami materji, tak że gdy n.p. wypompujemy z pewnej zamkniętej przestrzeni powietrze nie otrzymamy absolutnej próżni, lecz przestrzeń tę wypełnia eter. Dowodem tego są rurki „Geisslera" z których wypompowano powietrze w formie wężyka. W rurkach tych po wypompowaniu powietrza, rozprzestrzenia się eter na całej objętości. Zmysły ludzkie z powodu swej niedoskonałości spostrzegają drgania eteru jako różne formy energji n.p. oko spostrzega jako światło tylko fale od 0·4μ ~ 0·8μ gdzie μ = 0·001 mm długości, gdyż fale dłuższe i krótsze nie dochodzą do siatkówki, ponieważ soczewka oczna je absorbuje; n.p. promienie ultra-fioletowe nie są dla oka dostrzegalne, a ponadto powodują zapalenie wewnętrzne oka. Przymat rozszczepia promienie światła (drgania eteru dostrzegalne jako światło) według długości fal. Rys. 17.

Rys. 17.



Te promienie rozszczepione nazywamy spektrum, które posiada nam wiadomość o istocie energji. Każdy kolor owych promieni rozszczepionych ma inne własności jak wskazuje poniżej tabela.



Tabela

ultra czerw.	czerw.	pomarańczowa	żółta	zielona	niebieska	indygowa	fioletowa	ultra fioletowa	Uwagi
1-18μ	0·75-0·65 μ	0·6 μ	0·58 μ	0·5 μ	0·47μ	0·44 μ	poniżej 0·4 μ		IDIOTYCZNY AUTOR I SKRYPT

Promieniowanie cieplne osiąga swe maximum między falami 1-05μ. Promienie ultra-fioletowe są dostrzegalne tylko przez płyty fotograficzną i grają wielką rolę jako t.zw. promienie astralne. Ilości drgnień eteru w sekundzie można łatwo wyliczyć mianowicie

$$n = \frac{v}{\lambda}$$

gdzie v oznacza (szybkość) prędkość światła a λ długość fali. Ponieważ prędkość światła i wszystkich prawie fal eteru wynosi według pomiarów 300.000 km/sek przeto wysyłające promienie czerwone dla których λ ≅ 1μ otrzymamy n = 394·5 bilionów drgań na sekundę. Długość fal można bardzo dokładnie i wprost sposób zmierzyć za pomocą rozpraszania się promieni świetlnych.

Rozdział III.

Zasady termodynamiki i określenie temperatury oraz ilości ciepła.

a). Pierwsza ~~główna~~ zasada termodynamiczna dr. Roberta Meyera lekarza z Heilbronn: 1842:

Energje dają się wzajemnie zamieniać. I

Jednostka energji mechanicznej 1 kgm = $\frac{1}{428}$ kalorji = = 0·002305 kal. Liczbę $\frac{1}{428}$ nazywamy mechanicznym równoważnikiem ciepła. Joule wziąwszy do jednostek cieplnych wyznaczył ją jako $\frac{1}{423}$ i liczba ta jest dość często

w używaniu z turbiną mimo, że ją Dietrich sprostował na $\frac{1}{427}$.

Przykład 1 P.S. = 75 kgm/sek = $\frac{75}{427}$ kal./sek

Zatem siłę 1 P.S. można wytworzyć ciepło równe $\frac{75}{427}$ kal/sek. Jeżeli przez „c" oznaczymy sobie ilość spalonego węgla w kg na godzinę, wtedy także, będzie ilość koni parowych, gdy przez „h" oznaczę wartość spalenia na 1 kg węgla, wynosić będzie ze spalenia tegoż $N = \frac{427 . c . h}{75 . 3600}$. Praktycznie wyzyskuje się ten wzór do ekonomicznego współczynnika maszyny „η".

$$\eta = \frac{3600 . 75 . N}{427 . c . h} = \frac{632 N}{c . h}$$

gdzie 632. N oznacza ilość użytych przez maszynę koni parowych, zaś „c" ilości użytego do tego węgla.

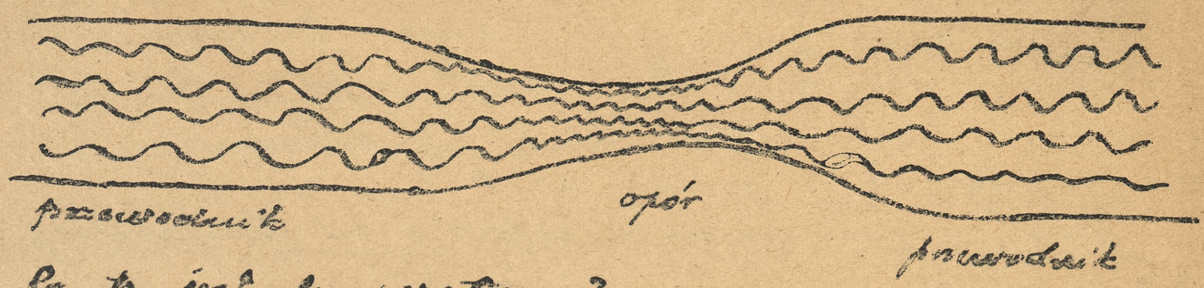
Przykład: Maszyna potrzebuje 5 kg pary na godzinę na N = 135. Na to zużywa się węgla ilość c = 1 kg, o wartości opałowej h = 5400 kal.

wtedy $\eta = \frac{632 . 1}{1 . 5400} = 0{\cdot}11$ czyli η = 11%

W rzeczywistości wykorzystują maszyny parowe najwyżej 15% teoretycznego ciepła zaś motory gazowe Diesla do 27%.

Podobnie można zamienić energję elektryczną na ciepło przez wstawienie oporu w przewodnik, albowiem drgania eteru wytwórcy fal elektrycznych (λ wielkie) w zwojonym przewodniku drgają słabiej (λ mniejsze) (Rys. 18) i są dla nas dostrzegalne jako ciepło.

Rys. 18



b.) Co to jest temperatura?

Ponieważ ciepła nie widzimy więc możemy go osądzać tylko po jego skutkach, z których najlepiej odczuwamy temperaturę. Każda energja ma pewien stopień napięcia (n.p. energja mechaniczna spadającej wody, równa ilości wody pomnożonej przez wysokość spadku, ma więc swoje napięcie w wysokości spadu wody; a zatem podobnie i temperatura wskazuje stopień napięcia czyli poruszenia molekularnego spowodowanego ciepłem.

c.) Co to jest ilość ciepła?

Jednostkę ilości ciepła stanowi kalorja; jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1kg wody o 1°C. Jest to t.zw. kalorja techniczna, która jednak i w technice bywa w trzech alternatywach stosowaną a mianowicie:

1.) Kalorja punktu 0 – jest to techniczna kalorja przy której bierze się ilość ciepła, potrzebną do ogrzania 1kg wody od 0°-1°C

2.) Kalorja temp. pokojowej przy której bierze się ilość ciepła potrzebną do ogrzania 1 kg wody od 15°C do 16°C.

3.) Kalorja techniczna średnia jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 kg wody od 0° do 100°C, dzielona przez 100.

Wartości te mają się do siebie jak 1:0·995:1, albowiem różnica polega na zmiennem cieple gatunkowem wody, która jest funkcją temperatury.

$$S = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}000009\,t^2 = 1 + 4.10^{-5}.t + 9.10^{-7}.t^2$$

Przy związkach chemicznych oznacza się ciepło w tak zwanych kalorjach gramowych: jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1gr wody o 1°C. Techniczna Kalorja (równa się) = 1000 kalorji gramowych.

d.) Ciepło właściwe;

Jest to potrzebna ilość kalorji aby 1kg danej substancji ogrzać o 1°C. Przy gazach rozróżniamy: ciepło właściwe ciężarowe tj. 1kg gazu i ciepło właściwe objętościowe tj. 1 m³ gazu.

e.) Zależność ciepła, temperatury, ciepła właściwego i ilości danego ciała.

Jeżeli oznaczymy sobie przez t = temp. w stopniach, s = ciepło właściwe, G = ciężar w kg, Q = ilość ciepła w kalorjach technicznych to $Q = t.s.G$, dla wody $s = 1$, zatem $Q = t.G$.

Jeśli s jest zmienne zależnie od temperatury wtedy $Q = G\int_{t_1}^{t_2} s_t . dt$.

Przykład. Dla wody $s_t = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2$, a więc $Q = G\int_{t_1}^{t_2}(1 + 0{\cdot}00004t + 0{\cdot}0000009t^2)\,dt$ z czego po wykonaniu t_1 mamy $Q = G\left(t + 0{\cdot}00004t^2 + 0{\cdot}0000009t^3\right)_{t_1}^{t_2}$

f.) Jaki jest wymiar temperatury?

Punkt zerowy skali Celsiusa jest dowolnym punktem porównawczym j. n. dla wysokości, wysokość jednej kamienicy w stosunku wysokości drugiej, a nie wielkością stałą jaką jest n.p. dla wysokości poziom morza, albo środek ziemi. Gdyby zatem znaleźć stały punkt początku temperatury, musimy znaleźć punkt poniżej którego temperatura obniżyć się nie może. Tym punktem jest temperatura przy której objętość każdego gazu jest zerem.

Gazy wskutek obniżania temperatury zmniejszają swoją objętość według wzoru $V_t = V_0(1 + \alpha t)$ gdzie $\alpha = \frac{1}{273} = 0{\cdot}00367$

$$V_t = V_0 + V_0 \alpha t$$

V_t staje się zerem kiedy $V_0 + V_0 \alpha t = 0$ z tego $t = -\frac{1}{\alpha} = -273°C$

Gaz przy temperaturze $-273°C$ każdy gaz zmienia swoją objętość, zatem temp. już dalej opadać nie może, albowiem objętość gazu ujemnej wartości nigdy nie przyjmuje.

Ten punkt nazywa się punktem zerowym temp. bezwzględnej, temperatura zaś jakiegoś ciała liczone od tego punktu, nazywa się temperaturą bezwzględną.

g.) Co oznacza temperatura bezwzględna w stanowisku do energji. –

Jeżeli przyjmiemy, że wysokość temperatury jest zarazem wskaźnikiem napięcia energji, a więc drgań (eteru) widzimy że punkt zerowy temperatury bezwzględnej jest takie takim punktem zerowym energji, w którym każde ciało znajduje się w bezwzględnym spokoju.

Im wyższa temperatura tem większa jest długość fal cieplnych.

h.) Jak więc widzimy, wprawdzie ilość ciepła przedsta-

...ia nam energję cieplną, jednak ani samo ciepło (i...
...ość ciepła) ani sama temperatura nie daje nam definicji
...liższych warunków energji cieplnej ciała, lecz musimy
...ba te pojęcia złączyć, aby mieć określony stan dane-
...o ciała, podobnie jak przy wodospadzie, którego
...nergję mechaniczną mamy (to jest w termodynamice na-
...ze Q) musimy oznaczyć ilość wody w wodospadzie
(w termodynamice $\frac{Q}{t}$) i wysokość spadku (w termo-
...dynamice t) i dopiero ~~obraz~~ złączyć obu cyfr daje nam
...liższe warunki energji. Tak też i energja cieplna mo-
...być zużytą do wykonania pracy, jednak tylko przez
...spadek z temperatury wysokiej do temp. otoczenia.

Z ciała o temperaturze tej samej co otoczenie mo-
...no wydobyć energję cieplną tylko sztucznie, a więc na-
...kładem pracy (maszyny do ochłodzenia i t. p.); tę zasadę
...jął pozaz pierwszy w formę teorytyczną Clausius, nazy-
...wa się ona drugą ~~główną~~ zasadą termodynamiczną Clau-
...siusa.

Zasadę Clausiusa zwaną także zasadą równowagi
...cieplikowej można wyrazić w kilku formach.

1) Ciepło samo z ciała zimniejszego na cieplejsze
...przejść nie może.—

2.) Z ciała o jednej i tej samej, wyrównanej z otocze-
...niem temperaturze nie można otrzymać energji cie-
...plnej bez mechanicznej lub technicznej pomocy.

3. Nie można skonstruować maszyny któraby bez
...pomocy zewnętrznej ciepło swego otoczenia przemieniała
...no pracę.

4. W procesie idealnym zamkniętym cieplnym su-
...ma doprowadzonych i oddanych produktów ciepła
...podzielonego przez bezwzględną temp. musi być rów-
...na zeru. Wyraz $\frac{Q}{T}$ nazwał Zeuner ciężarem cie-
...pła a więc podług Clausiusa:

$$\frac{Q_1}{T} + \frac{Q}{T} = 0$$

czyli ... Σ

względnie $\int \frac{dQ}{T} = 0$

całka clausiusa

Przy nieodwracalnych pro-
...cesach, a więc połączonych ze stratami zawsze trzeba
...więcej ciepła doprowadzić aniżeli można odprowadzić,
...zatem $\int \frac{dQ}{T} = S$ Tę wielkość, która przy pro-
...cesach odwracalnych, bezstratnych jest równa zeru, zaś
...zaś przy nieodwracalnych, stratnych jest różna od zera

nazwał Clausius **Entropją**. (Po polsku znaczy to tyle co zawartość zamiany, podczas gdy lepszem oznaczeniem byłaby zdolność zamiany).

Ze względu, że we wszechświecie praktycznie nie ma procesów idealnych, bezstratnych, odwracalnych przy zamianie ciepła na pracę, więc też entropja świata wciąż wzrasta, co nazwał Thomson w r. 1851 degradacją energji świata. Jeżeli więc mamy ciało o temp. $T = 400°C$, zaś temp. otoczenia $T_2 = 289°$ ($t = 16°$) to ma ono wprawdzie energję o napięciu 400°C, jednak według zasady Clausiusa możemy wyzyskać tę energję tylko do temp. otoczenia ($T_2 = 289°$) czyli tylko nieznaczną jej ilość bo 111°; reszta zaś energji tego ciała oznacza stratę technicznie niewyzyskalną. Tę stratę zowiemy entropją. Ponieważ wogóle jednostką ciepła jest kalorja a więc jednostka wody ogrzanej o 1°C a zatem i entropję najlepiej nam będzie zmierzyć zapomocą porównania z zawartością ciepła wody.

Entropja ciepła w danej, określonej temperaturze, która, mając temp 0° abs. starczyłaby na obniżenie temp. danego ciała od danej temp, do temp $T = 0°$.

Zatem w poprzednim przykładzie trzebaby wyliczyć ilość wody, któraby była potrzebną aby ciało dane sprowadzić z temp. $T = 289°$ do temp $T = 0°$ i w ten sposób wodę, nieodzyskalną wyrazić stratę ciepła danego ciała.

To byłaby ogólna ilość entropji.

(Uw. T = temp liczonej od bezwzględnego zera)

Jak każda wielkość tak i entropja musi mieć swój wyraz w jednostkach, a więc w tym wypadku, jak też i wogóle jednostką entropji jest ilość ciepła potrzebnego do ogrzania o 1°C wody, jaka mając temp $T = 0$ starczyłaby na doprowadzenie danego ciała z jego stanu do temp. $T = 0$ [N.p. Aby doprowadzić dane ciało z temp. $T = 300°$ do $T = 0°$ trzeba pewnej określonej ilości wody toby była cała entropja. Aby temp. tej wody podwyższyć tylko o 1°C potrzeba określonej ilości ciepła. Ta ilość ciepła jest jednostką entropji danego ciała.] Dla uproszczenia bierze się wodę cieplikowo idealną t.zn. o cieple gatunkowem stałem $s = 1$ jakkolwiek jest ono w rzeczywistości, chociaż nieznacznie to jednak zmienne.

Przykład: 1 kg węgla o wartości kalorycznej 7000. spala się z 20 kg powietrza wydając około 20 kg gazów dymowych. Temp. spalania $t_2 = 1570°C$, a temp. otoczenia $t_1 = 15°C$, ciepło właściwe gazów $s_p = 0{\cdot}24$, entropja 3.

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

$$Q = s_p \cdot T \cdot G$$

stąd: $dQ = G \cdot s_p \cdot dT$

czyli $S = G \cdot s_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = G \cdot s_p \cdot (\ln T_2 - \ln T_1) =$

$$= 20 \cdot 0{\cdot}24 \cdot \ln \frac{15700+273}{15+273} = 8{\cdot}9$$

Zatem 8·9 kg wody możnaby ogrzać o 288°C (273+15°) ciepłem które jest stracone przez entropję. W tym więc wypadku strata wynosi 8·9 jednostek entropji, przeto ogólna strata entropijna wynosi:

$$8{\cdot}9(273+15) = 2560 \text{ Kal.}$$

Więc już zgóry bez uwzględnienia promieniowania procentowa strata entropijna wynosi przy tym procesie spalania

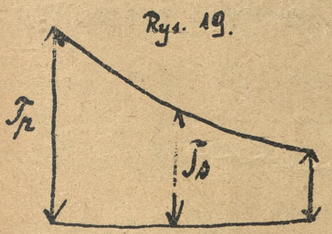
$$\frac{2560}{7000} \cdot 100 = 36{\cdot}6\,\%$$

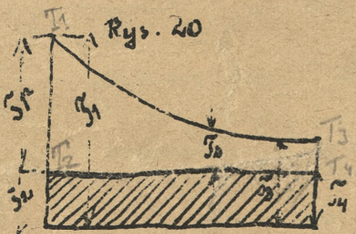
Obliczenie entropji jest daleko prostsze przy zastosowaniu wzoru Grashoffa, który także Wedding zastosował w hutnictwie; a mianowicie Grashoff udowodnił, że przy wymianie ciepła w podgrzewaczach, rekuperatorach i regeneratorach, gdzie spotykają różne wciąż zmienne temperatury, można obliczenie uprościć sobie nadzwyczaj przez przyjęcie pewnej idealnej temp. średniej, która

$$T_s = \frac{T_p - T_k}{\ln \frac{T_p}{T_k}}$$

gdzie T_p oznacza temp. początkową, T_k końcową.

Graficznie przedstawia się sprawa następująco dla ciała jednolitego Rys. 19, dla podgrzewaczy Rys. 20

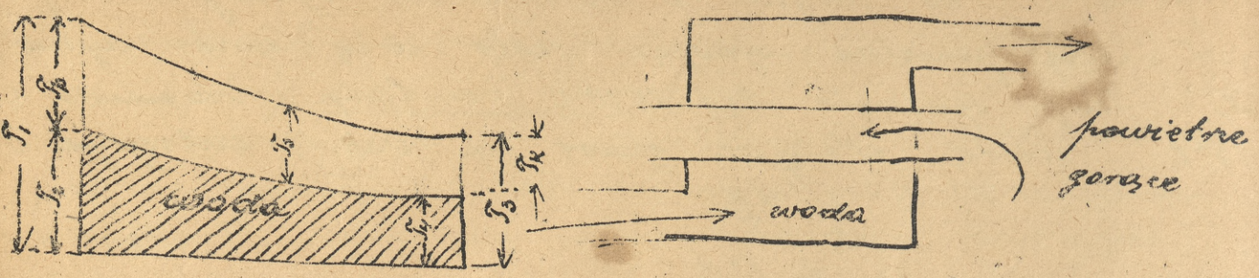




Ad Rys. 20. $T_p = T_1 - T_2$, $T_k = T_3 - T_4$ przyczem T_1 i T_3 odnoszą się do ciała podgrzewającego (n.p. powietrza) a T_2 i T_4 do podgrzewanego (n.p. para wodna) jeśli za przykład weźmiemy podgrzewanie wody ciepłem powietrza.

Wzoru tego używamy także przy zasadzie przeciwprądu, gdzie gorące powietrze ogrzewa wodę od temp. T_1 do T_2 samo oziębiając się od T_1 do T_3. Rys. 21

Rys. 21.



Ze wzoru tego możemy wyliczyć $\ln \frac{T_p}{T_k} = \frac{T_p - T_k}{T_s}$ wstawiwszy to we wzór na entropję otrzymamy

$$S = G.\, s_p.\, \ln \frac{T_p}{T_k}$$

$$= G\, s_p.\, \frac{T_p - T_k}{T_s}$$

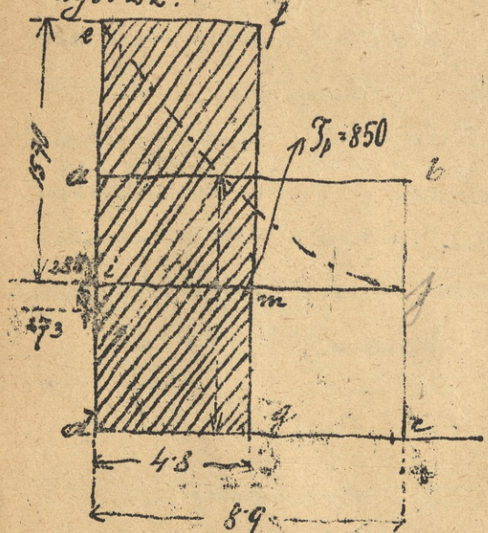
stąd:

$$S.\, T_s = G.\, s_p.\, (T_p - T_k) \leftarrow Q$$

W poprzednim przykładzie średnia temp. T_s z temperatur $T_1 = 15 + 273$ i $T_2 = 1570 + 273$ wynosiłaby według Grashoffa około $T_s = 850°$.

Graficznie przedstawia się rzecz następująco Rys. 22

Rys. 22.



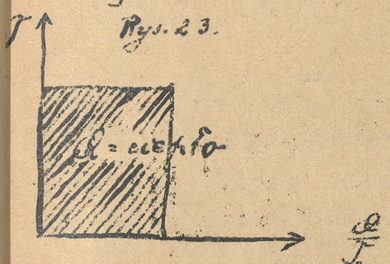
Pole e f g d przedstawia ilość ciepła zawartą w gazach mających temperaturę $T = 1843°$. Entropja w tym stanie wynosi $S = \frac{Q}{T} = G.\, s_p = 20.0{\cdot}24 = 4{\cdot}8$ ciepło spalających się gazów e f g d spadając z wysokiej temperatury rozprzestrzenia się, podobnie jak woda przelana z wysokiego naczynia do niższego podnosząc temp. otoczenia na (288 = 273 + 15) do temp. średniej $T_s = 850°$ C przyczem gdy przy wysokiej temp. danego ciała entropja wynosiła 4·8, a cała nieodzyskalna strata była równa polu i m d g, to po rozprzestrzenieniu się ciepła do temp. $T = 850$ entropja wynosi 8·9, a cała nieodzyskalna strata powiększa się do pola i j d c. Z powyższego rysunku wynika tak oprócz obrazowego przedstawienia entropji zapomocą temp.

średniej, że entropja daje nam możność zapomocą do-wcipnej sztuczki przedstawić obrazowo ciepło djagramem jako powierzchnię. Jeśli bowiem naniesiemy na osi rzędnych temp. zaś na osi odciętych entropję:

$$S = \frac{Q}{T}$$

to miarą ciepła będzie powierzchnia, albowiem $S\,T = \frac{Q}{T} \cdot T = Q$ Rys. 23.

Rys. 23.



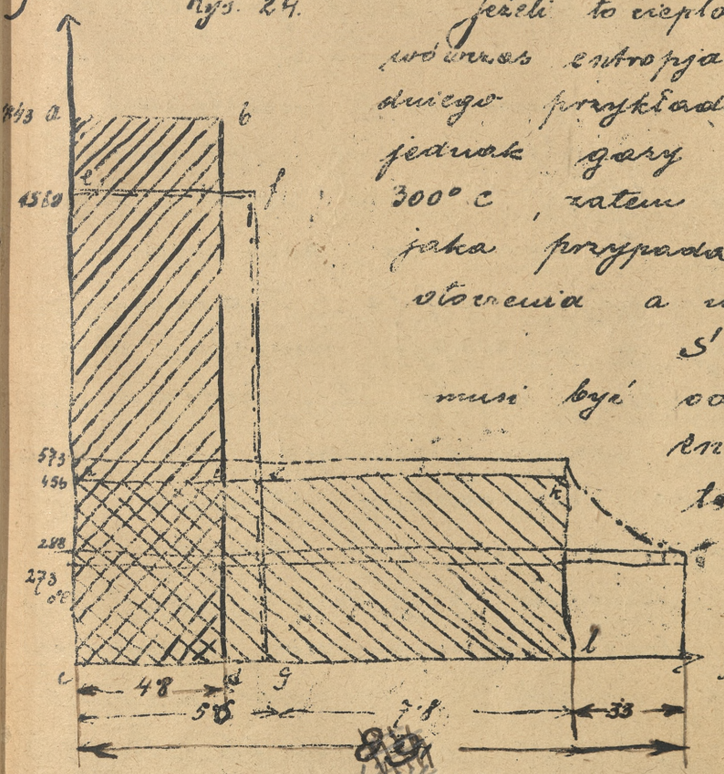
Dalszy przykład Entropji.

Przyjmijmy, że gazy poprzedniego przykładu ogrzewają parę do 180° C ($T = 453°$) a te następnie ulatniają się do komina z temp. 300° C. początkowe ciepło gazów spalnych z 1 kg węgla jak to poprzednio wyliczono wynosi:

$$G.\ Sp.\ T = 20 \cdot 0{\cdot}24 \cdot 1843.$$

Miarą jego jest pole a b c d Rys. 24.

Rys. 24.



Jeżeli to ciepło spadnie do temp. otoczenia wówczas entropja jego wynosi jak z poprzedniego przykładu wiadomo $S = 8{\cdot}9$. Obecnie jednak gazy ulatniają się przy temp. 300° C, zatem entropja jest mniejsza o część jaka przypada na spadek od 300° do temp. otoczenia a mianowicie:

$$S' = 20 \cdot 0{\cdot}24 \cdot \ln \frac{300+273}{15+273} = 3{\cdot}3$$

musi być odciągniętą od poprzedniej entropji (8·9) aby otrzymać teraźniejszą jej wartość:

$$8{\cdot}9 - 3{\cdot}3 = 5{\cdot}6$$

Przy spadku z temperatury 1843° do 573° oddają gazy ciepło $Q = G.\ Sp.\ (T_1 - T_2) = 20 \cdot 0{\cdot}24\,(1843 - 573) = 6100$ Kalor. czyli podgrzewają $\frac{6100}{(273+183)} = 13{\cdot}4$ kg wody, przyczem przyrost przez rozprzestrzenienie się ciepła we wodzie wynosi $13{\cdot}4 - 5{\cdot}6 = 7{\cdot}8$. Zatem suma strat (cieplnych) entropijnych wynosi

1 ... 5·6 ... entropijna strata wskutek rozprzestrzenienia się ciepła gazów z 1843° na 573°

2 ... 7·8 ... dodatkowa entropijna strata z powodu dalszego rozprzestrzenienia się ciepła ~~na parę~~ na parę ~~przy niższej~~ przy niższej temp. (456°)

3 ... 3·3 ... kominowa strata entropijna z powodu rozprzestrzenienia się ciepła gazów kominowych do temp. otoczenia

16·7 jednostek entropji. Ogólna strata nieodzyskalna wynosi

Zatem:

$$16{\cdot}7(273+15) = 4800 \text{ kalorji}$$

temp. otoczenia

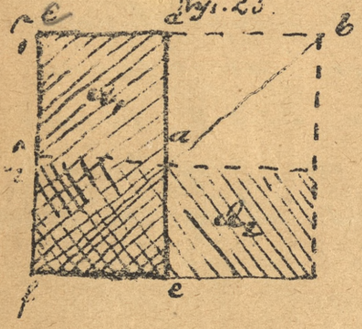
Ponieważ 1 kg węgla miał 7000 kal, entropijna zaś strata całego procesu rozprzestrzenia się z ciepła gazu na wodę, a potem na wyrównanie się do temperatury otoczenia wynosiło 4800 kalorji, przeto przerachowując to na procenty otrzymamy:

$$\frac{48000}{7000} \cdot 100 = 68{\cdot}6\%$$

Tyle ciepła traci się niewyzyskalnie, dlatego też maszyny parowe wyzyskują zaledwie 10 do 17% ciepła w nie włożonego, a tylko gazowe motory Diesla osiągają najwyższą cyfrę wyzyskania ciepła bo aż do 30%. – 35%

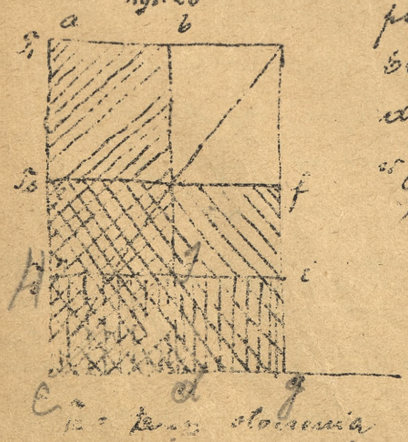
Rozprzestrzenianie się ciepła od T_1 do T_2 łatwo też wyznaczyć graficznie (Rys. 25)

Rys. 25



Z początku układa c d e f przeciąga się linję prostą przez punkt przecięcia się a aż do punktu b, następnie z punktu b wykreśla się prostopadłą do osi odciętych, która wraz z linją temperatury T_2 ogranicza powierzchnię rozprzestrzenionego ciepła. Reasumując więc dotychczasowe wywody o entropji możemy w krótkości powiedzieć, że dowolne ciepło Q, którego miarą jest pole a b c d (rys. 26) rozprzestrzeniając się z temperatury T_1, nie może dojść do temperatury otoczenia T_2 ponieważ równocześnie podgrzewa otoczenie powyżej T_2 czyli tak to ciało jak i otoczenie przyjmą jakąś temperaturę T_s. Wskutek tego strata entropijna pierwotna równa polu h j e d obecnie wzrasta i osiąga wartość zdaną polu i, h, c g jak to wykazuje rysunek 26. Stratę tę podstawia się zapomocą wody t. zn. nie bierze się pod uwagę ciepła gatunkowego danego ciała zawierającego ciepło, tylko w jego miejsce ciepło gatunkowe wody, równe 1.

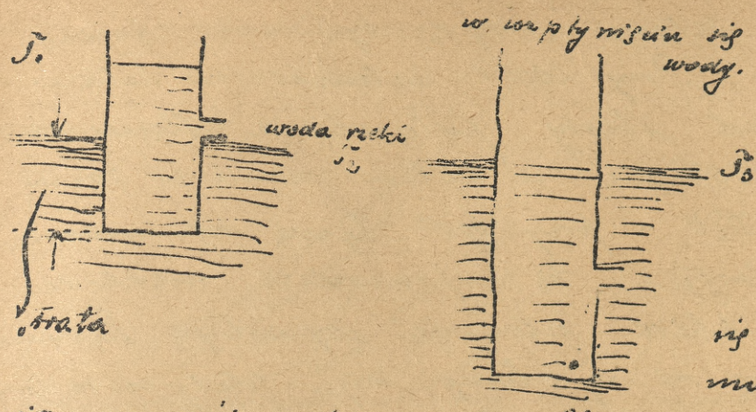
Rys. 26



T_2 = temp. otoczenia

Jest to podobnie jakgdybyśmy jakieś wysokie naczynie napełnione wodą zanurzyli w rzece do pewnej wysokości i upuścili z niego wodę Rys. 27

Rys. 27.



Woda wystająca ponad poziom rzeki w naczyniu zdolna jest do wykonania pewnej pracy i rozlewając się ponad poziom rzeki podwyższy go, podczas gdy woda znajdująca się w naczyniu poniżej poziomu rzeki, jest dla wydobycia energji stracona. Chcąc oznaczyć ilość tej wody straconej dla wydobycia energji obliczymy jej objętość i dla lepszego zrozumienia wyrazimy w jednostkach objętości, t. zn. w litrach, podobnie jak to czyniliśmy przy entropji gdzie przyjęliśmy wodę jako materjał, którego pojemność cieplna jest równa 1.

Rozdział IV.

Spalanie się.

Spalanie się jest to reakcja chemiczna, gdzie jedne związki chemiczne przechodzą w drugie, przyczem ze zmianą energji połączeniowej pozostały produkt energji występuje jako ciepło. - Jeśli popatrzymy na poprzednio przedstawiony rozdział energji przy spektrum (Tablica I.) to widzimy, że energja chemiczna przedstawia się jako powierzchnia. Natężenie energji rozpoczyna się od zera w polu ultrafioletowym, następnie dochodzi do maximum przy promieniach fioletowych i znów maleje do zera przy promieniach zielonych. Z tego już widać, że przeważna część związków, przy minimalnych drgnieniach eteru łączy się mniej chciwie z innymi związkami, wreszcie następuje maximum energji łączenia się dwóch ciał aby potem przy dalszem zwiększaniu się energji drgnień eteru) znowu zmaleć do zera. Ciała więc nie łączące się przy pewnej temperaturze, albo łączące się bardzo powoli podgrzane do wyższej temperatury, łączą się chciwie ze sobą wywiązując ciepło, z tą zaś chwilą gdy ciepło to jest zaduże, następuje rozpadanie się związków czyli tzw. dyssocyacja. Przy spalaniu wchodzi tylko w rachubę łączenie się ciał z pierwiastkiem z tlenem.

Przykład na tlen i wodór:
przy zwykłej temperaturze latami mogą być obok siebie nie łącząc się na wodę. Przy 200°C zaledwie po kilku miesiącach można poznać ślady połączenia tlenu i wodoru na wodę; przy 450° już w kilku dniach zamieniają się całkowicie w H_2O; przy 600° łączą się momentalnie powodując eksplozję. Są wprawdzie niektóre ciała t.zw. katalizatory, które sztucznie wywołują łączenie się tlenu i wodoru przy niższej temp.; n.p. platynowa tlenka już w zwykłej temp. powoduje połączenie się zawartych w niej tlenu i wodoru, przyczem sama rozgrzewa się do czerwoności. Również potłuczone cegły przyspieszają reakcję O i H już przy 200°. Także i gazy odgrywają rolę katalizatorów n.p. para wodna przyspiesza zapalność tlenku węgla (CO) który przy zwykłej temp. nie jest zapalny.

Przykład drugi.
Żelazo na powietrzu łączy się powoli z tlenem (zdrewienie); to powolna oksydacja wzrasta z temperaturą, tak że, przy wyższych temp. już w kilku minutach można spalić na zdrę. Dysocyacja przy spalaniu jest bardzo pożądaną jako naturalny hamulec ograniczający zbyt szybkie spalanie się. Gdyby nie było dissocyacji każde ciało spalałoby się momentalnie osięgając przy tem temp. nieskończenie wielką. Wydzielanie się ciepła przy łączeniu się dwóch związków (proces egzotermiczny) lub też pochłanianie (proces endotermiczny) wytłumaczyć sobie można, że ciało jakieś w połączeniu z tlenem doprowadzone do pewnej temp. musi mieć ilość drgań cieplnych odpowiadającą danej temp.; tworząc jednak po spaleniu się inny związek chemiczny posiada inną pojemność na drgania, a więc wydziela na siebie nadmiar drgań cieplnych, których w nowym swym stanie pomieścić nie może.

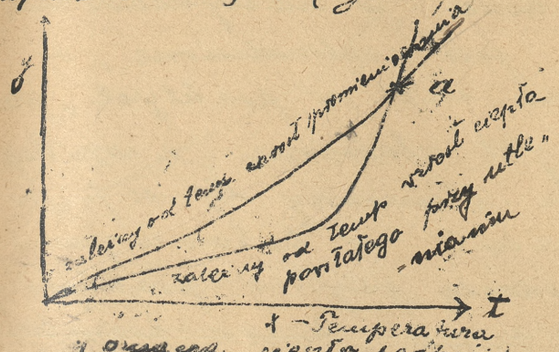
Rozdział V.

Temperatura zapalności.

Jaka jest różnica między powolną oksydacją a spalaniem się właściwem?

Przy powolnej oksydacji wywiązuje się mała ilość ciepła, proporcjonalna do postępu utleniania się, które przez promieniowanie równocześnie z ciała ucieka.

Z chwilą jednak, gdy więcej ciepła się tworzy, aniżeli może wypromieniować, temp. ciała podnosi się gwałtownie proces utleniania przyśpiesza się i następuje właściwe spalanie się. (Rys. 28)



Do punktu a łączenia się ciała z tlenem jest tylko powolną oksydacją. Od punktu zaś a przeważa ciepło reakcji, które już nie może odpromieniować, a więc temperatura gwałtownie się podnosi i zaczyna się właściwe spalanie. Temperaturę odpowiadającą punktowi a nazywamy temp. zapalności danego ciała. Chcąc zatem jakieś ciało zapalić musimy je sztucznie podgrzać do temp. zapalności. Samo przez się rozumie się, że wskutek powyższych wywodów wysokość temperatury zapalności zależy od zdolności odpromieniowania i przewodzenia ciepła danego ciała. N.p. koks jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła (współczynnik przewodzenia ciepła 0·16) zaś węgiel kamienny mniej dobrym (0·11) natomiast drzewo jeszcze gorsze pod tym względem. Dlatego koks ma bardzo wysoką temp. zapalności, węgiel kamienny niższą, drzewo zaś jeszcze niższą. Żelazo jest bardzo trudno spalić, i trzeba bardzo wysokiej temp., gdyż jest dobrym przewodnikiem ciepła, a ma małe ciepło reakcyjne. Ciała które mają bardzo mały stopień przewodzenia, a wywiązują dużo ciepła reakcyjnego, zapalają się już same przy zwykłej temp.

Nazywamy je samozapalnemi, lub pyroforycznemi. Węgiel jest materjałem pyroforycznym o ile jest nagazywany bez dostatecznego przewietrzania, tak że ciepło utworzone z powolnego utleniania się, nie może się ulotnić, lecz przyczynia się do podwyższenia temp. aż do temp. zapalności. Według pomiarów Haasego temp. zapalności wynoszą:

Drzewo, torf	700°
węgiel kamienny	750°
antracyt, koks	800°
acetylen	400°–450°
metan	650°–750°
węgiel drzewny	360°–400°

Nadmienić wypada, że oznaczenia temp. zapalności w różnych podręcznikach są rozmaicie podane (nawet bardzo wielkie różnice) a wytłumaczyć sobie to łatwo tym, że jedni robią pomiar temp. zapalności w naczyniach zamkniętych, gdzie odpromieniowanie jest utrudnione, a więc otrzymuje temperatury niższe niż w praktyce, gdzie odpromieniowanie przez przewiew jest ułatwione, a więc temp. zapalności daleko większe. Tem tłumaczy się n.p., że Constam, Szlepfer i Hohn znaleźli w laboratorjum temp. zapalności koksu 440°, podczas gdy z praktyki wiemy, że chcąc zapalić koks w piecu, trzeba podpalić najpierw papier, ażeby doprowadzić do temp. zapalności drzewa, następnie nałożyć na palące się drzewa węgla, aby stworzyć czerwony żar (temp. około 800°) w którym dopiero zaczyna się koks palić.-

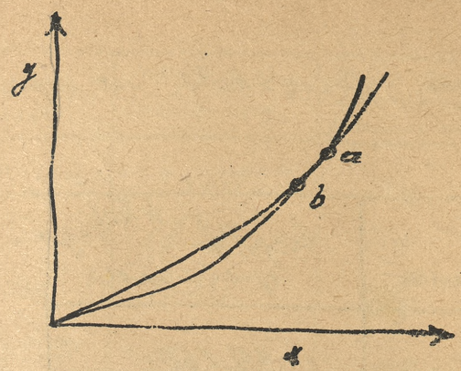
Przewodnik dobry i zły ciepła odczuwa się już przy dotyku palca, albowiem przy dobrych przewodnikach odczuwa się przy dotyku zimno, ponieważ owe ciepło palca przewodzą, podczas gdy przy dotyku przewodnika złego n.p. drzewa nie odczuwamy chłodu albowiem ciepło palca nie odwodzone przez zły przewodnik pozostaje skupione pod palcem. Odnośnie do temp. zapalności nadmienić wypada, że pr. Jüptner skonstatował przy gazach, że tlen i wodór zapalają się przy 530°C. W atmosferze bezwodnika węglowego (CO_2) zapalają się te gazy (tlen i wodór) dopiero przy 580°C, a więc indyferentna atmosfera CO_2 utrudnia zapalność, niewątpliwie też na podstawie ułatwiania odwodzenia ciepła, (ale też i ze względu na mniejszą koncentrację; na podstawie prawa Guldberga i Waage'go)

Rozdział VI.

Temperatura zapłonienia.

Jest to temp. przy której nie cała zawartość ciała zaczyna się palić, lecz tylko jej poszczególne części i cząstki; temper. ta leży od 2° do 5°C maksymalnie 25° poniżej temp. zapalności. Najlepiej to obserwować na olejach. Wytłumaczyć to można dłuższą przestrzenią styczną linji ciepła reakcyjnego i linji promieniowania.
(Rys. 29.)

Rys. 29.



x = Temperatura
y = Prędkość ciepła oraz równocześnie ciepło promieniowania
a - punkt zapalności
b - punkt zapłonienia

Rozdział VII.

Ciepło spalania się.

Ciepło powstające przy łączeniu się ciał z tlenem wyrażamy zapomocą t. zw. równań termochemicznych n. p.

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 138 \text{ Kal.}$$

t. zn. 4 gr H i 32 gr O spalają się na 36 gr H_2O (wody) i wydzielają przy tem 138 Kalorji (durych). W chemji zwykle liczy się na kalorje gramowe a więc w powyższym równaniu byłoby 138000 kalorji.

W użyciu są także wzory:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O \text{ (woda)} + 69 \text{ Kalorji},$$

czasem używa się takiego wzoru:

$$H + \tfrac{1}{2}O = \tfrac{1}{2}H_2O \text{ (woda)} + 34500 \text{ kalorji}$$

t. zn. 1 kg H + 8 kg O łącząc się na H_2O wydzielają 34500 k. przeto trzeba, przy użyciu wzorów termochemicznych zawsze mieć na uwadze ten sposób przedstawiania rzeczy, być nader ostrożnym. Podobnie przy spalaniu węgla:

$$C + O_2 = CO_2 + 97{\cdot}65 \text{ Kalorji}$$

albo:

$$C + O_2 = CO_2 + 97650 \text{ kalorji}$$

czyli 12 kg węgla i 32 kg tlenu łącząc się na CO_2 wydzielają 97650 Kalorji, a zatem na 1 kg węgla przypada 8137 Kalorji

$$\frac{C + O_2}{12} = CO_2 + \frac{97650}{12} = CO_2 + 8137$$

Powyższe równanie jest ważne, albowiem podaje sposób przejścia z równania termochemicznego na równanie termotechniczne, które wykazuje ilość Kalorji na 1 kg spalonego materjału, a zatem jest dla praktyki przemysłowe. Czasem zachodzi potrzeba obliczenia wartości opałowej na 1 kg użytego tlenu n. p.

$$C + O_2 = CO_2 + 97{\cdot}65 \text{ Kalorji}.$$

Jeśli chcemy obliczyć ilość kalorji na 1 kg użytego tlenu, to musimy równanie powyższe podzielić przez ciężar cząsteczkowy tlenu (32) więc $97650 : 32 = 3030$ Kalorji.

Wspomnieć należy o t. zw. zasadzie stałych sum ciepła, ustalonych przez chemika **Hessa** (1840 r.) która brzmi: Ciepło reakcyjne przemiany chemicznej

x) Chyba 4 i 32 kg?!

Tablica I.

Ciepło reakcyjne ważniejszych związków w aparo-znawstwie.

L. p.	Związek	Ciepło reakcyjne w kal. i gramowych drobinach	Sposób przeliczenia	Ciepło spalania w kal/kg
1.	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ para	+ 116·5	$\frac{116\cdot500}{4}$	+ 29150
2.	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ woda	+ 138	$\frac{138}{4}$	+ 34220
3.	$H_2O_w = H_2O_p$	−10·75	$\frac{10\cdot750}{2+16}$	− 597
4	$C + O_2 = CO_2$	+97·65	$\frac{97\cdot650}{12}$	+8137
5.	$2C + O_2 = 2CO$	+58	$\frac{58}{2\cdot12}$	+2420
6	$C + CO_2 = 2CO$	−39·20	$\frac{39\cdot200}{12}$	−3260
7.	$2CO + O_2 = 2CO_2$	136·4	$\frac{136}{2(12+16)}$	+2480
8	$C + H_2O_p = CO + H_2$	−29·7	$\frac{29\cdot7}{12}$	−2480
9	$C + 2H_2O_p = CO_2 + H_2$	−19·9	$\frac{19\cdot900}{12}$	−1660
10	$CO + H_2O_p = CO_2 + H_2$	+9·5	$\frac{9\cdot500}{28}$	+339
	$S + O_2 = SO_2$	+71	$\frac{71\cdot000}{32}$	+2220
12	$H_2S + 3O = H_2O_w + SO_2$	+94·16	$\frac{94\cdot160}{34}$	+2740
13	$N_2 + O_2 = 2NO$	43	$\frac{43}{2\cdot14}$	+15·35

nie zależy od pośrednich przebiegów reakcji n. p.

$$C_2H_2 = 2C + H_2 + 51\cdot4 \text{ Kalorji}$$

$$2C + 2O_2 = 2CO_2 + 195\cdot30 \quad \text{— " —} \quad (297\cdot65)$$

$$H_2 + O = H_2O \text{ (woda)} + 69 \text{ Kalorji}$$

$$C_2H_2 + 5O = 2CO_2 + H_2O \text{ (woda)} + 315\cdot7 \text{ Kalorji}$$

Tablica III. przedstawia niektóre ważniejsze ciepło spalania na 1 kg substancji.

Dla ciężkich węglowodorów podał Slaby empiryczną formułkę na dolną wartość opałową

$$H_d = 1000 + 10500\gamma \text{ Kalorji/m}^3$$

przyczem γ oznacza ciężar gatunkowy.

Avogadro udowodnił, jak z chemji wiadomo że w jednostce przestrzeni przy równej temperaturze i ciśnieniu wszystkie gazy mają jednakową ilość drobin,

Tablica III.

Substancja	ciepło spalania się	oznaczenie wartości górnej czy dolnej	Substancja	Ciepło spalania się	oznaczenie wartości górnej czy dolnej
C S.	3400	Hg	metan	11881	Hd
Si	7830	Hg	benzyna 0·69	10500	Hd
eter	9000	Hg	etylen	11125	Hd
etylowy alkohol	6300	Hd	etan	11352	Hd
acetylen	11485	Hd	benzol	9990	Hg
nafta	10500	Hd	łój owczy	9500	Hg
Spirytus 96%	5500	Hd	celulosa	4200	Hd
Spirytus 85%	5150	Hd	fosfor	5747	

a więc n.p. jeśli w jakiejś przestrzeni przy ciśnieniu 1 ~~atm~~ mogą być 2 drobiny H, to po zmienieniu gazu (H) na azot (N) lub powietrze, mogą tam wejść tylko dwie drobiny azotu lub powietrza, wskutek czego ciężary tych gazów, tej objętości, będą się miały do siebie jak ich ciężary drobinowe a więc:

$$H_2 : O_2 : CO_2 : N_2 : CO : \text{Powietrze} \quad \text{jak}$$
$$2 : 32 : 44 : 28 : 28 : 29$$

z tego wynika, że musi być jakaś objętość wspólna dla wszystkich gazów gdzie przy danem ciśnieniu tylko 1 kg każdego gazu zmieścić się może (kilogramo-drobina.

Łatwo znaleźć podług każdego gazu. — Jeśli.

1·2932 kg powietrza zajmuje objętość 1 m³

to 29 kg " (ciężar drobiu powietrza zajmuje objętość

$$\frac{1}{1{\cdot}2932} \cdot 29 = 22{\cdot}33 \text{ m}^3$$

Jest to objętość taka, że jakikolwiek w nią gaz damy to zawsze będzie wynosił na wadze tyle kg, ile wynosi jego ciężar drobinowy. N.p.

1 kg grama-drobina H_2 waży 2 kg

1. kgramodrobina O_2 waży 32 kg
1. -"- CO_2 -"- 44 -"- i t. d.

Tej właściwości gazów możemy użyć bardzo dobrze do przeliczania ciepła spalania się gazów podanego w kalorjach na kg, na ciepło spalania się w kalorjach na m^3, co jest ważne, ponieważ w technice używa się przeważnie dat gazów w kalorjach na m^3 (kal/m^3). Poprzednio mieliśmy wzór $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ = woda + 138 kalorji.

Wartość opałową przypadającą na 1 kg wodoru obliczymy:

$$138000 : 4 = 34500,$$

wartość zaś opałowa na 1 m^3 wynosi:

$$\frac{138000}{2 \cdot 22{\cdot}33} = 3090 \ kal/m^3$$

Ciepło bowiem przypadające na 2 kg czyli 1 kgramodrobinę (zdarza się 22·33 m^3) wodoru (H) wynosi $\frac{13800}{2}$, na jeden zaś m^3 będzie 22·33 razy mniejsze.

Tabela V.

Wartość opałowa niektórych gazów w kalorjach na m^3.

Gazy spalające się według zbliżenia	Wartość opałowa na 1 m^3
$2CO + O_2 = 2CO_2$	3051 do 3069
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	Hd = 2608
	Hg = 3090
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	Hd = 8501
	Hg = 9617
$C_2H_2 + 5O_2 = 2CO_2 + H_2O$	13348

Dulong i Petit skonstatowali, że iloczyn z ciepła właściwego i ciężaru atomowego tworzy liczbę stałą wynoszącą około 6·5 i nazwali ją ciepłem atomowem n. p. ciepło właściwe stąd zdarza się 0·0319, ciężar atomowy 200, iloczyn zatem 0·0319 · 200 = 6·38 ~ 6·5.

Zasada Dulonga i Petita sprawdza się prawie że zupełnie przy ciałach stałych, mniej przy płynnych, przy gazach n. p. odbiega dość daleko.

Neuman postawił zasadę tak zwaną regułę Neumana, że ciepło drobinowe związku odpowiada zawsze sumie ciepł atomowych. Na skutek powyższych zasad, ciepło spalania się jest zależne od temp. i to proporcjonalnie do iloczynu temp. i ciepła właściwego,

ponieważ produkty spalania według Neumana mają taką samą ilość ciepła, jaką dane ciało miało przed spaleniem. Przy gazach zasada ta nie sprawdza się bo chociaż sama energja cieplna jest niezmienna, to jednak ze względu na zmienność stanu skupienia gazów objawiają się różnice w cieple spalania. Według Kirchhofa ciepło spalania się dla wodoru i tlenu wynosi:

$$Q_s = 58294{\cdot}6 + 3{\cdot}25\,T - 0{\cdot}002\,T^2$$

Energja cieplna przed spaleniem jest równa

$$1{\cdot}5\,(6{\cdot}5 + 0{\cdot}0006\,T)\,T,$$

zaś po spaleniu $1(6{\cdot}5 + 0{\cdot}0029\,T)\,T$, po odciągnięciu tych obu wyrazów pozostaje:

$$3{\cdot}25\,T - 0{\cdot}002\,T^2$$

czyli $Q_0 = 58294{\cdot}6$ jako istotne ciepło spalania się, bo reszta znosi się jako ubytek ciepła, czyli ciepło w ciele obniża się o $3{\cdot}25\,T - 0{\cdot}002\,T^2$, a tyle zaś równocześnie zwiększa się ciepło na zewnątrz oddane które przeto wynosiło Q_s. Dla wyjaśnienia dodać należy, że cyfra 1·5 we wzorze oznacza objętość mieszaniny tlenu i wodoru, ponieważ 1·5 objętości jednostek tlenu i wodoru dają 1 jednostkę pary wodnej; $6{\cdot}5 + 0{\cdot}0006\,T$ oznacza ciepło właściwe mieszaniny tlenu i wodoru. Zreasumować można powyższe obliczenie, że ciepło właściwe gazów powyższych przed spaleniem jest większe aniżeli produktu po spaleniu; różnicę tę przytacza się jako wartość opałową która nie może pomieścić się w produkcie spalnym mającym mniejsze ciepło właściwe (mniejsza pojemność cieplna. Powyższy przykład wykazuje matematycznie, że ciepło spalania się zwiększa się z temp., jakkolwiek wykazuje z drugiej strony, że energja przed i po spaleniu się jest ta sama po myśli zasady, że zawartość energji jest liczbą stałą i, że energji można przydać inną formę, zniszczyć jej jednak nie można. Gdyby H i O po spaleniu się wykazywały ten sam stan skupienia, wtedy nie byłoby przyrostu ciepła czyli ciepła spalania się przy wyższej temp. albowiem ilość ciepła składników przed spaleniem musiałaby być równą ilości ciepła składników po spaleniu, zaś same istotne ciepło spalania się nie występowałoby na zewnątrz. Z powodu zmiany stanu skupienia oprócz istotnego ciepła spalania

się występuje także na zewnątrz nadmiar zawartości ciepła składników, które ~~są~~ się w produkcie spalnym pomieścić nie mogą.

Z powyższego wynika, że przy gazach ciepło spalania zmienia się wraz z temperaturą; można tu przytoczyć następujący przykład: spalamy 2 gr H, 16 gr. O przy 15°C, a produkta spalania czyli 18 gr pary ogrzewamy do 1000°. Jeżeli oznaczymy sobie przez

Q_{15} ciepło spalania się przy 15°C ($Q_{15} = 58{\cdot}2$ Kal.)
Q_{1000} -"- -"- "- " 1000°C,

c ciepło właściwe pary ($c_v = 0{\cdot}312$)
c_1 " " wodoru ($c_v = 2{\cdot}418$)
c_2 " " tlenu ($c_v = 0{\cdot}154$

to przyrost ciepła po spaleniu w ciele od stanu przed spaleniem do stanu po ogrzaniu wynosi:

$$\Delta Q_1 = -Q_{15} + \int_{15}^{1000} 18c\,dt \qquad (a)$$

jeżeli teraz H i O każde osobno podgrzejemy to przyrost ciepła będzie wynosił:

$$\Delta Q_2 = -Q_{1000} + \int_{15}^{1000} (2c_1 + 16c_2)\,dt, \qquad (b)$$

przez odjęcie równania (b) od równania (a) otrzymamy

$$\Delta Q_1 - \Delta Q_2 = Q_{1000} - Q_{15} - \int_{15}^{1000} (2c_1 + 16c_2)\,dt + \int_{15}^{1000} 18c\,dt \qquad (c)$$

ponieważ $\Delta Q_1 - \Delta Q_2 = 0$ gdyż w obu razach stan początkowy i końcowy był ten sam, przeto z równania (c) otrzymamy

$$Q_{1000} = Q_{15} + \int_{15}^{1000} (2c_1 + 16c_2)\,dt \pm \int_{15}^{1000} 18c\,dt$$ do korrekty

$$= 58{\cdot}2 + 11{\cdot}2 - 11 = 58{\cdot}4 \text{ Kal.}$$

Ogólnie schematycznie możemy to przedstawić według Kirchhofa wzorem $Q_{T_1} = Q_T + (c_1 - c_2)(T_1 - T)$ przyczem $c_1 - c_2$ oznacza różnicę ~~ciepł właściwych~~ pojemności cieplnych związków przed i po spaleniu.

Rozdział VIII.

Ciepło spalania się ciał złożonych.

Przy ciałach mechanicznie złożonych, ciepło spalania się danego ciała jest równe sumie ciepł spalania ~~się~~ dostarczonych przez poszczególne składniki.

Przy chemicznie złożonych ciałach trzeba jeszcze uwzględnić ciepło rozpadania ~~się~~. (Węgiel możemy uważać za mechaniczną mieszaninę ciał.) Dla poręczniej

szego obliczenia ciepło spalania się związków z ciepł spalania się składników układano już od najdawniejszych czasów formułki. Najstarszą była formułka Dulonga. Wartość opałowa 1 kg węgla:

$$H = 80C + 344\left(H - \frac{O}{8}\right)$$

przyczem C, H i O oznaczają procenta zawartości tych pierwiastków we węglu. Ciepło spalania się węgla (C czyste) wynosi 8080 Kal. na 1 kg, a więc jeżeli w 1 kg węgla jest 20% czystego C to jego ciepło spalania się wynosi:

$$0{\cdot}20 \cdot 8080 = 20 \cdot 80{\cdot}8$$

gdzie 20 oznacza ilość procentów czystego C, zaś 8080 ilość kalorji - stąd wypada 20.80·8

Dulong przyjął, że cały tlen we węglu jest związany jako woda z wodorem i rozróżnia wodór związany z tlenem według formułki:

$$4H + 32.0 = 36\,H_2O$$

lub

$$1H + 8O = 9\,H_2O$$

jako wodę oraz jako t. zw. wodór rozporządzalny który bierze udział we właściwym spalaniu. Stąd H w ilości $\frac{O}{8}$ z powyższego chemicznego wzoru jest jako H związany i nie bierze udziału w spalaniu.

Dalsze formułki były Schwackhöfera:

$$H = 80{\cdot}8C + 344{\cdot}62\left(H - \frac{O}{8}\right) - 6{\cdot}37(W + 9H)$$

Schwackhöfer podaje wartość dolną opałową przyjmując W oznacza wilgoć węgla wyprodukowaną przed analizą (1 kg wody potrzebuje 637 Kalorji do odparowania) zaś 344,62 jest wprawdzie górną wartością wodoru jednak Schwackhöfer odciąga później odparowywanie wodoru związanego z tlenem przez odciągnięcie 9H i pomnożenia przez 6·37 Kal.

Dalsze formuły są 1.) Baldinga:

$$Hd = 80{\cdot}8\,C + 344{\cdot}62\left(H - \frac{O}{8}\right) - 6{\cdot}52(W + 9H)$$

2.) Kerla

$$Hd = 81C + 348\left(H - \frac{O}{8}\right) - 6(W + 9H)$$

3. Ferrinego

$$Hd = 81C + 348\left(H - \frac{O}{8}\right) - 5{\cdot}4(W + 9H)$$

Następna formułka przyjęta przez związek niemieckich inżynierów i międzynarodowy związek nadzoru kotłów znana jako formułka związkowa, brzmi

$$Hd = 81C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) - 6W + 25\,S_1$$ gdzie

S_1 oznacza siarkę spalną. W tej formułce jest

9·46 : 8 = 1·7
1·46 2

bezpośrednio wstawiony współczynnik 29.0 to jest spalność wodoru na parę a więc odpada odciąganie 9 H. Pr. politechniki wiedeńskiej Strzeke proponuje międzynarodową formułkę Hd = 81·37 C + 291·5 (H - O/8) - 6 W + 25 Ss.

Każdą wartość opałową górną można zamienić na dolną wartość, Hg górna przy spalaniu węgla i zużyciu jego gazów poniżej 100°, dolna Hd powyżej 100°

$$Hg = Hd + 6\,(9H + W)$$

Przykład: Węgiel z pokładu Jacka kopalni Jaworzno po analizie wykazał następujące procentowe wartości składników

61·24 % C	9·46 % O+N
4·1 % H	9·71 " popiołu
0·54 " Ss	14·95 % W (wilgoci)

Hd = 81.61·24 + 25.0·54 + 290 (4·1 - 105) - 6.14·95

czyli Hd = 5756·74 Kal/1kg węgla

zaś Hg = 5756·74 + 6.(9.4·1 + 14·95)

= 6067·84 Kalorji

W normach wartości opałowych panuje chaos. Nazywają ją także wartością spalną, efektem spalnym; Hd nazywają użyteczną wartością opałową. Wartość opałową na jednostkę objętości nazywają także gatunkową sprawnością spalną, ażeby ustalić pewne zasady kongres fachowców gazowni w Wiedniu w 1910 r. postanowił, że wszelkie wartości opałowe nie zaopatrzone wskaźnikiem podają wartość górną. Uważać należy (ponieważ Hg nie jest dla ruchu miarodajne, tylko Hd). Wartość opałowa obliczona według formułki związkowej różni się od wartości opałowej oznaczonej kalorymetrycznie, przyczem dopuszczalna różnica wynosi przy węglu kamiennym ± 3% przy brunatnym ± 5% przy torfie ± 8% przy celulozie ± 7·9%! przy drzewie ± 12%.

Rozdział IX!

Metody oznaczania wartości opałowych,

1.) podług elementarnych analiz, jak to wyżej wykazano, przeliczonych na wartość opałową według formułki związkowej

2.) Metodą przybliżoną ~~Metoda~~ ~~pojedyncza~~ prosta H_2O_{16} ale porównuje w ruchu i to orjentacyjną co do wartości kalorycznej, zwłaszcza przy węglu znanego pochodzenia jest oznaczenie popiołu). W tym celu spala się węgiel z tyglu na popiół polewa się go alkoholem, pozwala się tak długo, aż znikną wszystkie czarne punkciki i pozostanie sam jednolity popiół. Popiół waży się, następnie przyjmuje się, że prócz popiołu składały się na węgiel H, O+N i C; H przyjąć można przy węglu brunatnym i kamiennym 3% - 5%, O+N 6% - 10% przy węglu kamiennym, 10% - 20% przy węglu bardzo, natym; pozostałe przyjmuje się jako C według którego oblicza się przybliżoną wartość kaloryczną z dostateczną dla celów orjentacyjnych dokładnością.

3.) Metoda Berthiera, polega ona na ~~tem~~ fałszywej średniowiecznej zasadzie Heltera, że wszystkie substancje palne przy spalaniu jednakową ilość tlenu. Metoda ta jest zupełnie fałszywa bo n.p. C spalając się na CO_2 wyzwalnia 8080 Kal na 1kg O (tlenu).

H spalając się na H_2O (woda) wyzwala 4272 Kal na 1kg O,

H spalając się na H_2O (para) wyzwala 4192 Kal na 1kg O

Mimo to powyższa metoda daje możność szybkiego oznaczenia wartości kalorycznej w pojedynczy ~~prosty~~ sposób i stoi na podstawie dalszej, później opisanej metody prof. Jüptnera. Berthier w glinianym tyglu (tutka porcelanowa lub też kwiat inne naczynie, ale gliniane Rys. 30) wyjmuje 40-50 gr zmieszanego przez jedwab białołtrunu (Pb_O) wstawia tak przygotowany do ognia i trzyma w nim od 3-4 kwadransów (Pb_O) nie zostało zredukowane). Po ostudzeniu wyjmuje się zawartość i rozbija się ją, a kawałki szpiczastego Pb_O, z którego wydobywa się t. zw. regulus (albo króla) t.j. kawałek zredukowanego przez C z Pb_O ołowiu. Według wzoru:

$$2\,Pb_O + C = 2\,Pb + CO_2$$

redukuje 1kg C około 34 kg Pb, a więc wystarczy ciężar regulusa podzielić przez 34 aby otrzymać ilość C. Cz. 81 37 (z formularza pr. Strzeszyńskiego) daje fi-

kcyjną wartość opałową, albowiem nie uwzględniono na drobne różnice z powodu zawartości innych części składowych jak H_2 i węglowodorów.

4.) Dr. Jüptner stworzył z formułki Berthiera dość udatną i praktycznie możliwą metodę oznaczenia wartości opałowej (publikacja w Montanistische Rundschau z 1/9 1910. Jüptner oznacza najpierw według później opisanej metody ubytek gazów z węgla (węgiel przy tym w tyglu tak długo aż przestanie się dalej ulatniać gaz i pozostanie koks.) Z ubytku gazów w procentach i próby Berthiera składa Jüptner wartość opałową następująco: $Hg = Hb + 10G$, gdzie Hb oznacza wartość opałową oznaczoną metodą Berthiera, a G ubytek gazów w procentach. Jüptner udowodnił na pewnej liczbie oznaczeń, że tylko parę oznaczeń odbiegało od oznaczeń kalorymetrycznych przeciętnie o 1·35 % dokładności, a tylko 4% kalorycznych oznaczeń odbiegało do 10% dokładności w stosunku do obliczeń według jego formułki.

5.) Metody kalorymetryczne.

Zasada kalorymetru polega na równaniu:

$$Q = G.\,s\,t_1 = G.\,s\,t + G_1\,s_1\,t$$

przy czym Q oznacza ciepło spalania się,
G ciężar ciała
s jego ciepło właściwe
$G_1\,s_1$ wartość wodną kalorymetru
t_1 przyrost temp. ciała w czasie spalania się (do temp. spalania)
t przyrost temp. ciała i kalorymetru po spaleniu

Kalorymetrem można mierzyć
1.) temperaturę
2.) ciepło
} spalania się danego ciała

ad 1.: z równania $G_1\,t_1 = G.\,s.\,t + G_1\,s_1\,t$
wynika że $t_1 = t + \frac{G_1 s_1}{G s} . t$

Jeżeli t_1 dodamy do temp. otoczenia otrzymamy temp. spalania się danego ciała.

ad 2.): ciepło spalania się
$Q = G.\,s.\,t + G_1\,s_1\,t = (G_1 + G_1\,s_1)\,t$

Przy ciałach o nieznanym cieple jak na przykład próbka węgla $G.\,s$ jest wielkością znikomą

w porównaniu do $G_1 . s_1$, a zatem bez wielkiego uszczerbku dla dokładności można je opuścić, wskutek czego wzór się upraszcza znacznie do formy $Q = G_1 . s_1 . t$ przyczem $G_1 s_1$ jest to t. zw. wartość wodna kalorymetru, będąca iloczynem ciężaru wody i naczynia oraz wspólnego ciepła właściwego wody i naczynia.

Kalorymetr był stosunkowo bardzo dawno znany (Lavoisier, Laplace 1781, Grawford 1788, Grassi i inni.) Pierwsze jednak dokładniejsze próby przeprowadzili dopiero Dulong następnie Ure 1840. Andrews, zaś zupełnie dokładne pomiary zawdzięczamy Favre i Silbermanowi 1852. Stohmann przeprowadził bardzo dokładne pomiary kalorymetryczne i to charakterystyczne tem, że pierwszy użył tlenu powstającego dopiero w czasie spalania zastosowawszy chloran potasowy $KClO_3$, jako domieszkę oksydującą w kalorymetrze. Później jednak ta domieszka nie utrzymała się, ponieważ część chloranu potasowego rozpuszczając się absorbuje ciepło, powodując straty kalorymetryczne trudne do obliczenia. Kalorymetry opałoznawcze dzielimy na dwie grupy a) Kalorymetry o stałem ciśnieniu, b) Kalorymetry o stałej objętości.

a) Z tej grupy utrzymał się do dzisiejszego dnia jakkolwiek rzadko używany kalorymetr dr. Ferdynanda Fischera (Rys. 31). Zapalenie próbki węgla włożonej do koszyczka b odbywa się przez wrzucenie kawałka węgla (o ciężarze około 15 mgr) lub też elektrycznie otworem d. Do obliczenia pomiarów kalorymetrycznych potrzebną jest znajomość F, które oznacza wartość wodną kalorymetru. Tę ostatnią oznacza się:

1.) przez spalenie w nim kropli oliwy o znanej wartości opałowej,

2.) Metodą mieszaninową (dolanie pewnej ilości wody o znanej temperaturze).

3.) Przez elektryczne ogrzanie kalorymetru od wewnątrz i wyliczenie ciepła ze zużytej ilości prądu,

4.) Przez odważenie i obliczenie kalorymetru

n. p. ad 4:

Naczynie kalorymetryczne wraz z mieszakiem: ciężar = 916·5 gr, ciepło właściwe = 0·095, iloczyn 87·1

Srebrny wewnętrzny kalorymetr: ciężar: 278·4 gr, ciepł. właśc. 0·056, iloczyn: 15·6,

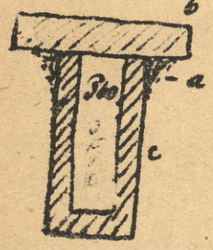
87·1
15·6
2·3

wstawka platynowa, termometr i t.p. — iloczyn 2·3.

Razem to wynosi 105 Kalorji.

Empirycznie znaleziona wartość kalorymetryczna wynosi 112 Kal., a więc różnica 112 - 105 = 7, powstała z powodu rozpraszania się ciepła. Wody użyto do kalorymetru 1600 gr (ciepło właściwe wody równa się jedności) czyli cała wartość wodna kalorymetru wynosi 1600 + 112 = 1712.

Rys. 30.



c - lutka probiercza z porowatej gliny

b - nakrycie z tegoż materjału -

a - materjał zlepiający -

Uciekanie ciepła mimo izolacji z pierza wynosi według Fischera 0·0025°C na 1° różnicy temp. na 1 minutę, czyli przy 1712 kalorjach (wartość wodna) wynosi ono 0·0025 . 1712 ≃ 4 kalorje. Zatem przy doświadczeniu trwającem 4-5 minut strata ta wynosi 16 ~ 20 Kalorji. Stratę tę można opuścić jeżeli woda w kalorymetrze przed spaleniem jest o 1° do 1·2°C zimniejsza od otoczenia, albowiem z cieplejszego otoczenia ciepło zostaje przenoszone do zimniejszej wody z zewnątrz, czyli strata zostaje zrekompenzowaną. Korrekturę tę można łatwo wyliczyć a mianowicie: Temperatura wody podnosi się z końcem ...

1szej minuty	o 1·2°,	zatem	średnia temp. wynosi	$\frac{0+1·2}{2} = 0·6°C$
2giej "	" 2·5	"	" " "	$\frac{1·2+2·5}{2} = 1·8°C$
3ciej "	" 2·9	"	" " "	$\frac{2·5+2·9}{2} = 2·7°C$
4tej "	" 3·0	"	" " "	$\frac{2·9+3}{2} = 2·9°C$

ponieważ zaś na 1°C ucieka 4 Kalorje zatem razem

0·6.4 + 1·8.4 + 2·7.4 + 2·9.4 = 32 Kal. w czasie 4 minut. Praktycznie uwzględnia się tę stratę przez przyjęcie $\frac{2}{3}$ zwyżki temp. spowodowanej spaleniem w kalorymetrze jako stratę, ~~więc~~:

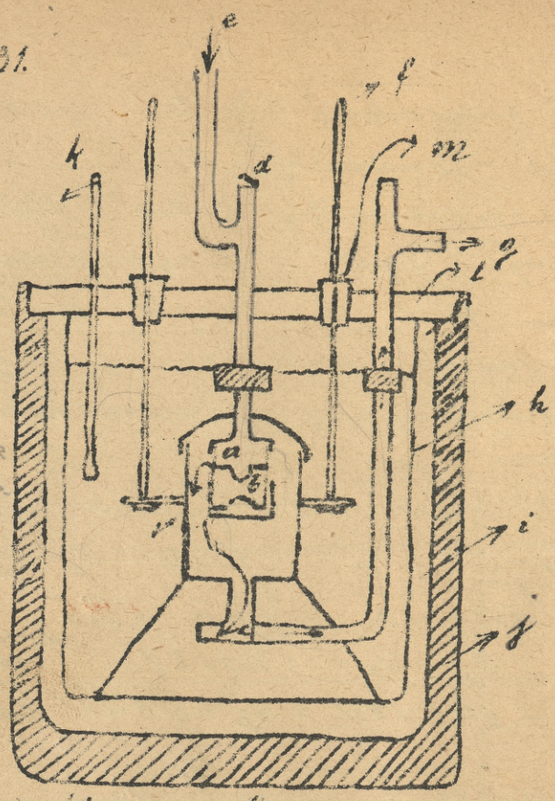
Węgiel spalając się w kalorymetrze spowodował zwyżkę temp. o 3°C zatem strata empirycznie oznaczona wynosi:

$$\frac{2}{3} \cdot 3 = 2°C$$

dalej 2 . 4 (kal.) . 4 (minuty) = 32 Kalorje

Gazy uciekają kominkiem kalorymetru o 1° - 2°C cieplejsze od wody w kalorymetrze, czyli przy przepuszczeniu tlenu w ilości 3 ~ 4 litrów na minutę czyni to 6 Kal. straty. Strata ta jednak wynosi prawie tyle, ile nadwyżka przez wpuszczenie zapalnika do kalorymetru, a więc zostaje wyrównaną.

Rys. 31.



a - platynowy albo niklowy cylinder z koszyczkiem b do włożenia próbki spalania.
e - przypływ tlenu
f - mieszadło
g - gazy spaleninowe
h - posrebrzane lub poniklowane naczynie miedziane
i - izolacja z puchu piór
j - drzewo
k - termometr
l - posrebrzana podwójna pokrywa
m - korek izolacyjny z kości słoniowej.

Przekrój w „a"

Rys. 31.



Tlen dopuszcza się z dwóch flasz i to tak należy uregulować dopływ aby z jednej flaszy przepływał około jeden litr tlenu w ¼ minuty, z drugiej zaś należy tylko wzmocnić przypływ w czasie samego spalania się tak aby był pewien nadmiar, DK.

b) Kalorymetry o stałej objętości, ten rodzaj kalorymetrów jest powszechnie w praktyce używany. W cieple spalania się przy stałej objętości zachodzi różnica w stosunku do ciepła spalania się przy stałem ciśnieniu, a to z powodu zmiany stanu skupienia analogicznie jak przy cieple spalania się przy różnych temperaturach. N.p. CO spalając się na CO_2 w myśl równania $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ wydaje przy stałej objętości 67900 Kal. zaś przy stałem ciśnieniu 68200 Kal. Ciepło spalania się przy stałem ciśnieniu Q_p jest większe od ciepła spalania się przy stałej objętości Q_v o iloczyn utworzony z liczby 0·54 Kal. i kontrakcji objętości drobinowej przy spalaniu się

$2CO + O_2 = 2CO_2$

$$Q_p = Q_v + c \cdot 0{\cdot}54$$

N.p. kontrakcja objętości przy $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ wynosi 0·5 albowiem po ~~prawej~~ lewej stronie jest drobin 1+0·5, po ~~lewej~~ prawej 1 pozostaje zatem 0·5.

$$Q_p = Q_v + \frac{1}{2} \cdot 0{\cdot}54$$

$$Q_p = 67{\cdot}900 + 0{\cdot}27 = 68{\cdot}170 \text{ Kalorji.}$$

Cyfra ta bardzo mało się różni od poprzednio po-

danej 68·200 Kal.

Możemy sobie to jasno przedstawić w ten sposób, że przy wolnem spadaniu w rurze zamkniętej tłokiem, nastąpi zmniejszenie objętości, tak że przemawiając potem tłok do pierwotnego położenia wykonujemy pracę, którą później należy odjąć. Jeżeli oznaczymy sobie przez Q_v ciepło spalania się przy stałej objętości, Q_p ciepło spalania się przy stałem ciśnieniu, $A = \frac{1}{428}$, jako mechaniczny równoważnik ciepła i $L = Ap_v$, jako wykonaną pracę to $Q_v = Q_p - Ap_v$, ponieważ zaś $p_v = nRT$, (gdzie n oznacza ciężar drobinowy, i R stałą) i $\frac{c_p - c_v}{A} = R$ przeto $Q_v = Q_p - A n \frac{(c_p - c_v)}{A} T$ $n(c_p - c_v)$ jest liczbą stałą i wynosi 1·985; przyjąwszy $T = 273°$, otrzymamy $Q_v = Q_p - 1·985 \cdot 273$, czyli

$$Q_v = Q_p - 541·1 \text{ kal} = Q_p - 0·5411 \text{ Kal.}$$

Przykład 1.

C spalając się na CO_2 (kontrakcja 1) wydaje przy stałej objętości $Q_v = 68$ Kal., a przy stałem ciśnieniu $Q_p = 68 + 0·541 = 68·541$ Kalorji.

Przykład 2.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
$$1 + 2 = 1 + 0$$

(kontrakcja wynosi 2 bo ilość drobin po prawej 1+2, po lewej 1, gdyż H_2O jako wody nie liczy się, różnica 3 – 1 = 2)

$Q_v = 212·4$ Kalorji

$Q_p = 213·5$ "

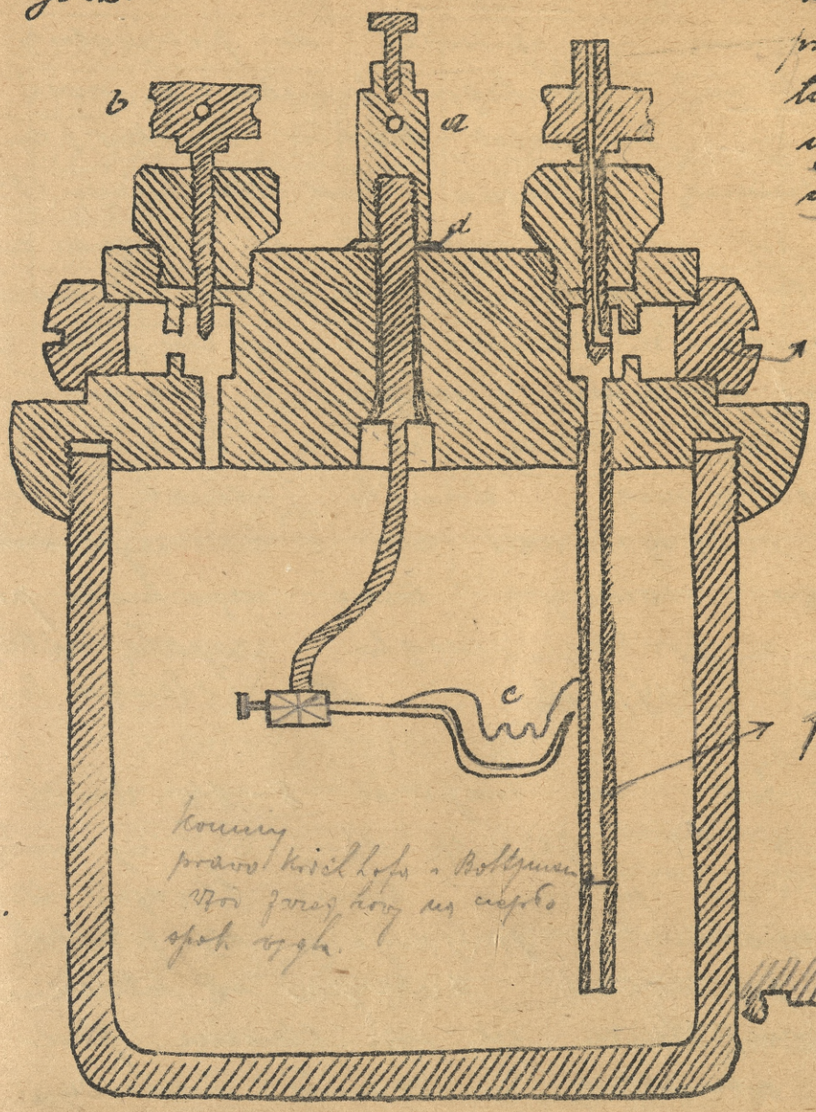
Różnica $Q_p - Q_v = 1·1$ jest prawie równa 2·0·54

Pierwsze do kalorymetrycznego spalania, przy stałej objętości, jest to zwykle naczynie o silnych ścianach do którego wpuszcza się tlen zgęszczony pod ciśnieniem. Pierwsze takie naczynie skonstruował Berthelot (300 cm³) i dał mu nazwę, bomby Berthelota". Naczynie to było, dla ochrony przed działaniem spalania, wyścielone platyną. Mahler nadał bombie tej formę porcelanową do użytku a mianowicie zwęził górne brzegi i skonstatował że emalja równie dobrze jak platyna chroni przed działaniem spalania, przez co jest jego bomba tańsza w wykonaniu. Bomba Mahlera miała 654 cm³ pojemności o ścianach 8 mm grubych i była zrobiona ze stali średnio miękkiej.



* dlaczego zero(0) bo $C + O_2 = CO_2$ Reakcja

Rys 32.

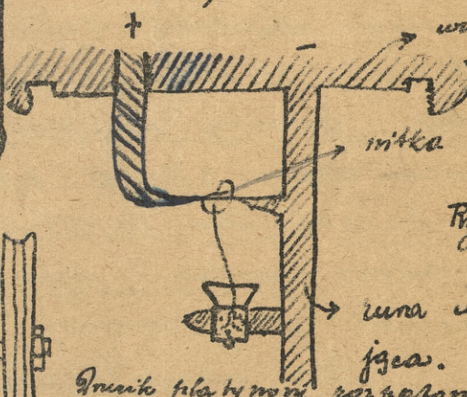


Kontakty elektryczne a i b przewodzą prąd do drutu c, który rozżarza się zapala próbkę badaną.

e - upusty rezerwowe w razie nie funkcjonowania wentyli właściwych upustowych.

d - izolacja

f - rura uspakajająca dla dopływu tlenu (uspakajająca działa przez dopływ tlenu tuż przed dnem)

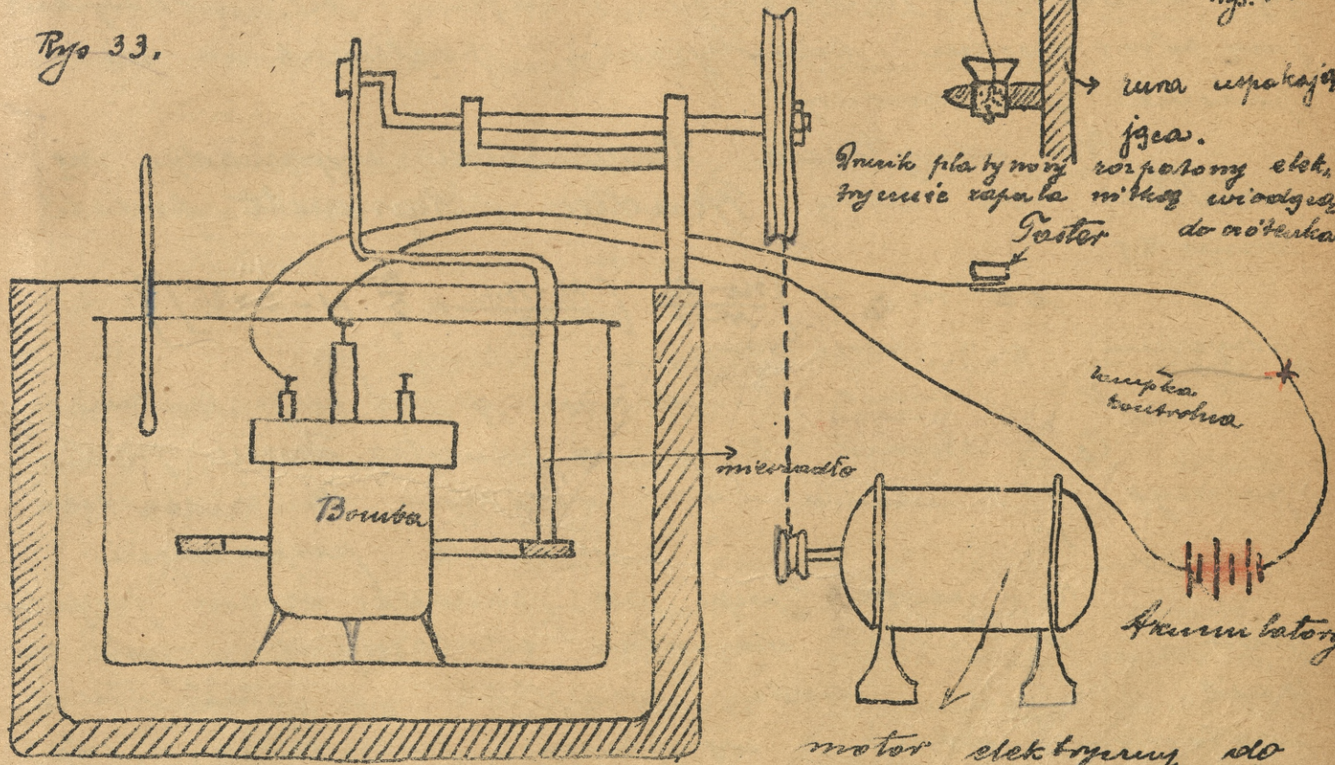


Rys. 34

rura uspakajająca.

Drucik platynowy rozpalony elektrycznie zapala nitkę wiodącą do knotka

Rys 33.



motor elektryczny do poruszania mieszadła

Mahler także uprościł mieszadło, które miało u Berthelota formę ślimakowatą. Kröcker nadał bombie formę zupełnie odmienną i powrócił do pierwotnej objętości Berthelota 300 cm³. Dlatego bomba ta nosi dzisiaj nazwę bomby Berthelot - Mahler - Kröcker) Rys. 32

Bombę taką napełnioną tlenem pod ciśnieniem 25-30 atmosfer wstawia się w kalorymetr w którym zanurza się termometr o podziale na 0,001°C i mieszadło dla wyrównania temperatury wody. Rys. 33

Dawniej robiono bryketty z węgla i wyciskano w nie drucik zapalny, który przez żarzenie z baterii elektrycznej, drucik jednak spala, jąc się w tlenie rozżarzał się i zapalał węgiel bomby. Dlatego stosuję teraz wąskie paski bibuły połączone z próbką węgla zwykłą nitką.

Zamiast bryketów wypycha się do naczynka kuli na próbkę (Rys. 34)

Prąd akumulatorów ma napięcie 8-14 Volt. Do naczynka wypycha się 1gr substancji (jeśli ma wartościowych lub węgiel spalamy tam ilość odpowiadającą wartości opałowej) przyczyna się potrzebę nitkową, zawiązuje się nitką zakłada się kluczem wieko bomby i napełnia się ją tlenem pod ciśnieniem 25-30 atmosfer, następnie wstawia się bombę do kalorymetru i zapala się elektrycznie przy równoczesnym odczytywaniu położenia miejsca początku temperatury.

Po odczytaniu termometru wprowadza się korektury dla których Pfaudler i Regnault podali formułę

$$c = n_\Delta v_\Delta + \left\{ \frac{n_\Delta - v_\Delta}{N - v} \left[\frac{H_1 + H_m}{2} + \sum_1^{m-1} H - \frac{m}{2} v \right] \right\}$$

przyczem c = korekta ciepła

v - średnia temperatura przed zapłonem

v_Δ spadek temp. na jednostkę czasu przed spalaniem

H - średnia " w głównym okresie spalania

N " " w okresie popalinowym

n_Δ - spadek temp. na jednostkę czasu po negu. m - ilość odczytań w głównym okresie spalania. $\sum_1^{m-1} H$ suma wszystkich odczytań temp. w głównym okresie z wyjątkiem pierwszego i ostatniego odczytania.

Przykład cyfrowy:

	Stan przed zapłonem		Stan główny ok. kwasu H	Stan po spaleniu	
	v	v_2		s	n_s
1.	17.763		17.795	20.231	
2.	17.7649	0.006	18.900 = a	20.230	0.001
3.	17.772	0.003	20.140 = b	20.228	0.002
4.	17.776	0.004	20.231	20.225	0.003
5	17.779	0.003		20.223	0.002
6	17.782	0.003		20.221	0.002
7	17.786	0.004		20.219	0.002
8	17.789	0.003		20.215	0.004
9	17.792	0.003		20.211	0.004
10	17.795	0.003		20.206	0.005

$H_m = 20.231$ Przyrost temperatury bez uwzględnienia

$H_1 = 17.795$ poprawki korekcyjnej wynosi

$v = 17.7083$ (17.7803) $H_m - H_1 = 2.436°$

$v_s = 0.0032$

$s = 20.2209$ $\quad z = 30.0032 + \frac{3-0.0025-0.0032}{(20.2209-17.7803}\left[\frac{17.795+20.231}{2} + 39.040 - 3.17.7803\right]$

$n_s = -0.0025$

$\sum_1^{m-1} H = ab = 39.040$ czyli c po wyliczeniu równa się

$+ 0.0012$

Przyrost temperatury z uwzględnieniem korekturę wynosi:

$2.436 + 0.0012 = 2.448\ °C$ (95)

Oznaczenie wartości wodnej kalorymetru t.zn. wody bomby, mieszadła, naczynia i termometru.

Metody:

1.) Spalenie substancji o znanej wartości opałowej

2.) Odważenie kalorymetru

3.) Metoda mieszaninowa

4. Metoda elektryczne

Ad 1.) Do tej metody nadają się ciała o stałej wartości opałowej n.p. naftalina (9700 kal), kwas salicylowy (5320 kal), Kamfora (9232 kal) kwas hipurowy, (5668.2 Kal) kwas benzoesowy

Przykład: W bombie zużyto 0.7255 kwasu hipurowego, ciepło więc uwolnione ze spalenia wynosi $0.7255 . 5668.2 = 4112.27$ Kalorji. Zapałeczka nitkowa da, na ciepła 0.006 (ciężar nitki) przemnożony przez 3852 (wartość opałowa) wynosi 23.11 Kalorji

$$4112.27$$
$$23.11$$
$$Q = 4135.38.$$

Obserwowana podwyżka temp. wynosi $t = 1{\cdot}6452°C$.
Ze wzoru $Q = G_1 \cdot c_1 \cdot t$, wynika że $G_1 \cdot c_1 = \frac{Q}{t}$ czyli, czyli przykładzie $\frac{4135{\cdot}38}{1{\cdot}6452} = 2513$ Kal. na $1°C$.
Zużyta ilość wody w kalorymetrze $H = 2200$ gr, posiada 2200 kalorji na $1°C$, zatem wartość wodna samego instrumentu kalorymetrycznego wynosi $2513 - 2200$ Kal. na $1°C$.

Ad 2.) Druga metoda była opisana przy kalorymetrze Fischera.

Ad 3.) Analogiczna do pierwszej, tylko ciepło wprowadza się nie przez spalenie [illegible] o znanej wartości opałowej, lecz przez oddanie wody o znanej temperaturze.

Ad 4.) Metoda bardzo pewna polegająca na ogrzaniu elektrycznem bomby zewnątrz lub wewnątrz. Im dłużej ogrzewa się elektrycznie tem dokładniejszy jest pomiar przy czem jednostka zużyta Watt-sekunda odpowiada $0{\cdot}24$ Kalorji.

Niestety aparatury trudno sprawiać osobno do tego celu, a zatem metody tej mało się używa.

Przykład kalorymetrycznego badania węgla.

Węgiel wraz z wpuszczonym w próbkę drutem waży — — — — — $0{\cdot}8434$ gr, sam drucik waży $0{\cdot}0194$ „
zatem węgiel waży $0{\cdot}8240$ gr

Ilość wody w kalorymetrze 3200 gr
wartość wodna kalorymetru 314 „
Razem 2514 gr.

Podwyżka temperatury wynosi $2{\cdot}449°C$, ciepło przejęte przez kalorymetr $Q = G_1 \cdot c_1 \cdot t = 2514 \cdot 2{\cdot}449 = 6156{\cdot}786$ Kal.

Na rozgrzanie drucika należy odliczyć:
$0{\cdot}0194 \cdot 1600 = 31{\cdot}046$ Kalorji, przyczem $0{\cdot}0194$ oznacza ciężar drucika, zaś 1600 ciepło spalania się żelaza. Zatem na ciepło spalania się węgla pozostaje $6156{\cdot}786 - 31{\cdot}040 = 6125{\cdot}746$ Kalorji, zatem na 1 gr węgla wypada $\frac{6125{\cdot}746}{0{\cdot}824} = 7437{\cdot}15$ Kal.

Przy wyznaczaniu ciepła spalania można się jeszcze zadowolnić powyższą cyfrą z małemi korekturami a to: 1.) odliczyć według Kroekera około 8 Kal jako ciepło powstawania kwasu azotowego (HNO_3) z azotu, węgla, ogólnie i ciepła tworzenia się kwasu siarkowego z siarki, węgla — czyli w poprzednim

przykładzie będzie 6127·746 - 8 = 6117·746.

2.) Można rurkiem bomby przepuścić gazy spalinowe przez chlorek wapnia $CaCl_2$ i według przyrostu ciężaru tegoż wyznaczyć ilość wody powstałej przy spaleniu, która pomnożona przez 600 kalorji (utajone ciepło parowania) umożliwi nam wyliczenie dolnej wartości opałowej. Przykład: przyrost ciężaru chlorku wapnia wynosi 0·175 gr × 600 = 105 kalorji

6117·746 - 105 = 6012·746 kalorji jako dolna wartość opałowa. Uwaga: Dolna wartość opałowa jest dlatego mniejsza, ponieważ odnosi się do temperatury zużycia gazów pospalnych powyżej 100°C, w której powstała ze spalenia woda, zamienia się na parę kosztem ciepła spalania.

3.) Można dokładnie obliczyć i odjąć ciepło tworzenia się HNO_3 i H_2SO_4. Podług Berthelota, przy tworzeniu się jednej gramodrobiny HNO_3 wytwarza się 14273·76 kalorji na 62·88 gr. kwasu azotowego (t.j. jedną gramodrobinę) czyli na 1gr HNO_3 wypada 227 kal. Siarka spala się na SO_2, które rozpuszcza się we wodzie na H_2SO_4, a więc wchodzi w rachubę: a) ciepło tworzenia się H_2SO_4, b) ciepło rozpuszczania się we wodzie.

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$

Ad a) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 544$ kal. (z byka spadli! brawo!)

Na 1gr wypadnie $\frac{544 \cdot 100}{97 \cdot 84} = 566$ kal.

Ad b) H_2SO_4 rozpuszczając się w wodzie wydziela podług Stohmana następującą ilość ciepła

$$\frac{17860 \times H_2O}{97 \cdot 84 \frac{H_2O}{H_2SO_4} + 32 \cdot 37} \text{ Kal.}$$

gdyby ilość wody była równą 10gr to na 1gr H_2SO_4 wypadałoby podług powyższego 176·69 kal. Ponieważ 1gr H_2SO_4 wytworzony z SO_2 wydaje 566 kal i 1gr H_2SO_4 rozpuszczony w 10gr wody -"- 176·69 "

Razem 732·69 kal,

i ponieważ na 1gr siarki wypada 3·058 gr H_2SO_4, zatem na 1gr S wypada 3·058 × 732·69 = 2240·5 kal, czyli dla każdego procentu siarki z analizy należy odciągnąć 22·4 kalorji.

X 11 2 10gr

Xa

Obliczenie analizy węgla z oznaczenia kalorymetrycznego.

Jeśli znaną jest ilość HNO_3 i H_2SO_4, powstałych przy spaleniu w bombie, to można całą analizę węgla wypośrodkować, do czego nadaje się specjalnie dobrze metoda Langbein'a (Zeitschrift für angewandte Chemie 1900 r. Heft 49 i 50).

Przed spaleniem daje się do bomby 10 gr wody, zaś po spaleniu i rozkręceniu bomby rozrzedza się jeszcze bardziej wymywając bombę wodą, którą należy trochę podgrzać, aby ewentualnie CO_2 z niej wypędzić. Następnie filtruje się wodę 1/10 normalnym rozczynem barytu ($Ba(OH)_2$) ~~z przydawką fenolftaleiny tak długo~~ fen. ftal. daje się do roztworu z bomby, aż ta ostatnia stanie się ~~zupełnie bezbarwną~~ różową co oznacza, że oba kwasy (HNO_3 i H_2SO_4) we wodzie są zneutralizowane podług równań:

$$H_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2H_2O$$
$$2HNO_3 + Ba(OH)_2 = Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Do tego rozczynu dodaje się w nadmiarze dwuwęglanu sodowego (Langbein'owski rozczyn zawierający na 1 kg H_2O, 3706 gr Na_2CO_3) poto, aby 1 cm³ mieszaniny Na_2CO_3 był równoważny 0·044 gr HNO_3. Rozczyn ten reaguje tylko na azotan barowy $Ba(NO_3)_2$, który jako osad $BaCO_3$ opada i odfiltrowany pozostaje na sączku. Przesącz filtruje się 1/10 normalnym kwasem solnym przy dodaniu oranżu metylowego jako indikatora. Pozostały Na_2CO_3 reaguje na HCl zamieniając go na $NaCl$ w myśl równania:

$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

B1

Rozliczenie reakcji:

1 cm³ 1/10 normalnego rozczynu $Ba(OH)_2$ zawiera 0·00855 gr $Ba(OH)_2$,

1 cm³ rozczynu Na_2CO_3 zawiera 0·0037 gr Na_2CO_3, zaś $Ba(OH)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaOH$ czyli $\underset{(Ba(OH)_2)}{171·32} + \underset{(Na_2CO_3)}{105·85} = \underset{(BaCO_3)}{197·25} + \underset{(2NaOH)}{79·92}$

czyli 171·32 gr barytu łączy się ze 105·85 gr Na_2CO_3

$$\frac{x\ cm^3}{171·32} = \frac{1\ cm^3}{0·00855} \quad \text{zaś} \quad \frac{x_1\ cm^3}{105·85} = \frac{1\ cm^3}{0·0037}.$$

Z tego wylicza się równoważnik $Ba(OH)_2$ i Na_2CO_3, albowiem $x = \frac{171·32}{0·00855} = 2·003\ cm^3$, $x_1 = \frac{105·85}{0·0037} = 2·859\ cm^3$

zatem
2·003 cm³ roztworu $Ba(OH)_2$ jest równoważne 2·859 cm³ roztworu Na_2CO_3. Przy powyższych wartościach y i x, kropka dziesiętna nie odgrywa roli, bo rozchodzi się o stosunek x do x_1.

Z powyższego stosunku wynika, że 10 cm³ 1/10% normalnego roztworu $Ba(OH)_2$ jest równoważne 14·27 cm³ roztworu Na_2CO_3. Podobnie można wyliczyć równoważnik HCl i Na_2CO_3, a mianowicie:

1 cm³ 1/10% normalnego roztworu HCl zawiera 0·0365 gr HCl, 1 cm³ roztworu Na_2CO_3 zawiera 0·0037 gr Na_2CO_3, z równania $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2O + CO_2$

$$71·92 + 105·85 = 116·92 + 17·96 + 43·89$$

wynika po analogicznem przeliczeniu że 10 cm³ 1/10% normalnego roztworu HCl jest równoważne 1 cm³ roztworu Langbeina. Powyższe obliczenia miały na celu wykazanie, że ilościowo i wartościowo:

10 cm³ 1/10% roztworu $Ba(OH)_2$ jest równoważne 14·27 cm³ roztworu Na_2CO_3

10 cm³ -"- -"- HCl równoważne 14·31 cm³ Na_2CO_3, czyli średnio można przyjąć że oba (roztwory) roztwory są równoważne około 14·3 cm³ roztworu Na_2CO_3

Jak z poprzedniego wiadomo 0·044 gr HNO_3 odpowiada 1 Kal.; ponieważ ciepło tworzenia się HNO_3 wynosi 227 Kal. i $\frac{1}{227} = 0·044$, czyli że i roztwór w stosunku do HNO_3, a mianowicie 1 cm³ tegoż odpowiada 1. Kalorji.

Przykład:

Zużyta ilość 1/10% norm. roztworu $Ba(OH)_2$ wynosi 6·4 cm³ do zlitrowania wody w bombie. Do zneutralizowania t.zn. aż fenolftaleina zabarwi się na różowo. Litrowanie wody polega na dodawaniu po kropli roztworu barytu z wymienionej biuretki tak długo aż roztwór, do którego dodano bezbarwnej fenolftaleiny zabarwi się na różowo t.zn. okaże, że woda w bombie, zawierająca HNO_3 i H_2SO_4 jest zneutralizowana; po zabarwieniu na różowo przerywa się dodawanie barytu (jako roztworu) i odczytuje się ilość zużytego $Ba(OH)_2$. Po zlitrowaniu dodano w nadmiarze rozcz. Langbeinowskiego

a mianowicie 20cm³. Cały ten roztwór odfiltrowano i przesącz litrowano 1/10 normalnym roztworem HCl przy dodaniu żółtego oranżu metylowego, tak długo dodaje się po kropelce HCl z wymierzonej ilości, aż oranż metylowy w przesączu nie zamieni się na różowy t.zn. z alkalicznego na kwaśny z powodu nadmiaru 1 kropelki HCl; w tym momencie przerywa się litrowanie i odczytuje się zużytą ilość HCl, w tym wypadku zpotrzebowano 12·1cm³ HCl.

12·1cm³ HCl rozłożyło według równoważnika 10:14·3 według obliczenia 17·2 cm³ Na_2CO_3, że zaś dodano 20cm³ Na_2CO_3, więc pozostaje 20 - 17·2 = 2·8, które odpowiadają 2cm³ $Ba(OH)_2$ (w myśl równoważnika 10:14·3)

Pozostaje zatem 6·4 cm³ - 2cm³ = 4·4 cm³ zużyte na rozłożenie H_2SO_4 na $BaSO_4$.

1cm³ $Ba(OH)_2$ odpowiada 0·0016 gr siarki (H_2SO_4 zamienione na $BaSO_4$ mógłto powstać tylko z siarki zawartej we węglu.)

Ponieważ na powstanie $BaSO_4$ zużyto się 4·4cm³ $Ba(OH)_2$, przeto ilość siarki równa się 4·4.0·0016 = 0·007 gr. Ciężar badanej próbki wynosił 0·824 gr, zatem po przeliczeniu na procenty otrzymamy 0·84%.

Ciepło spalania jak poprzednio wyliczono z kalorymetru wynosi 7435·15 —

Od tego należy odjąć:

1.) ciepło parowania wody hygroskopijnej, celem oznaczenia Hd osobno oznaczonej - (powyżej 100°) - więc 0·4336.600 kkalorji = 260·73 Kal.

2.) ciepło tworzenia się H_2SO_4 (0·84. 22·40) = 18·82 Kal.

3.) " " " HNO_3 = 2·8 Kal.

ponieważ zpotrzebowano 2·8 cm³ Na_2CO_3, a 1cm³ Na_2CO_3 odpowiada 1 Kalorji, jak poprzednio wykazano. Poczem po dodaniu tych wartości dostajemy 282·38 co należy odjąć od 7435·15, pozostaje 7155 jako dolna wartość opałowa.

Obliczenie elementarnej analizy węgla. oznaczenie H.

Gazy spalaninowe z bomby przepuszcza

się przez rurkę napełnioną chlorkiem wapniowym ($CaCl_2$), dla pochłonienia powstałej ze spalenia wodoru wody. Przyrost ciężaru wynosił 0·3581 gr; ponieważ węgiel ważył 0·824 gr więc na wodę powstałą przy spaleniu wypada:

$$\frac{0{\cdot}3581}{0{\cdot}824} \cdot 100 = 43{\cdot}46\%\ ;$$

poprzednio przez dwugodzinne suszenie przy 105°C skonstatowano, że węgiel zawierał 3·82% wody hygroskopijnej; zatem ilość wody powstałej z wodoru przy spaleniu wynosi 43·46 - 3·82 = 39·64%. Ponieważ według równania $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

$4gr + 32gr = 36gr$, więc

z czterech gramów wodoru powstaje 36 gr wody zatem ilość wodoru wynosi 4·4%. Siarki znaleziono (jak poprzednio) 0·84%.

Popiołu zważono z czółenka bomby 0·06654 gr, czyli procentowo $\frac{0{\cdot}06654}{0{\cdot}824} \cdot 100 = 7{\cdot}94\%$

Ilość C (można (węgla) wyliczyć i oznaczyć albo w piecu Ziebija albo w braku tegoż z ferro związkowej $Ad = 81C + 290(H - \frac{O}{8}) - 6W + 25S_0$

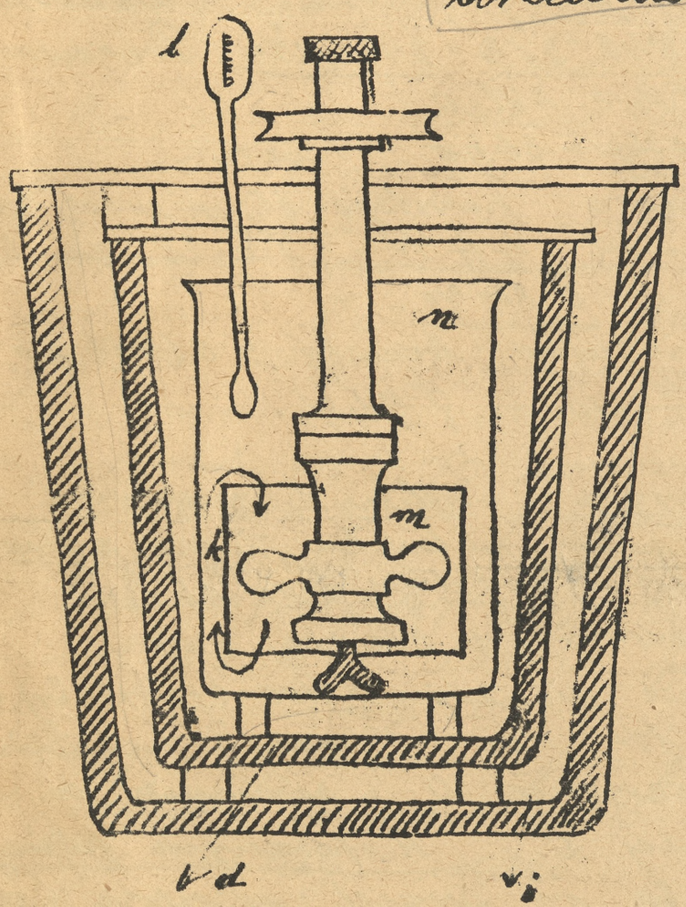
czyli $7155 = 81C + 290(4{\cdot}4 - \frac{O}{8}) - 6 \cdot 3{\cdot}82 + 25 \cdot 0{\cdot}84$.

Za O (tlen) wstawia się różnicę $(100 - C + H + W - S_0)$ (w) + popiół z potrąceniem 1% dla N (azotu) wskutek czego także ta niewiadoma O z równania a zredukuje się do szukanej C. W opisanym później piecu spalania, spala się węgiel w rurze i absorbuje się przytem powstałe CO_2 zapomocą ługu potasowego (KOH) 30% którego przyrost ciężaru po absorbcji pokazuje ilość CO_2. W tym wypadku znaleziono 2·3248 gr CO_2, co pomnożone przez 0·273 daje ilość C zawartą w CO_2, ponieważ $C : CO_2 = 12 : 44 = 3 : 11 = 0{\cdot}273$. Krzanowski

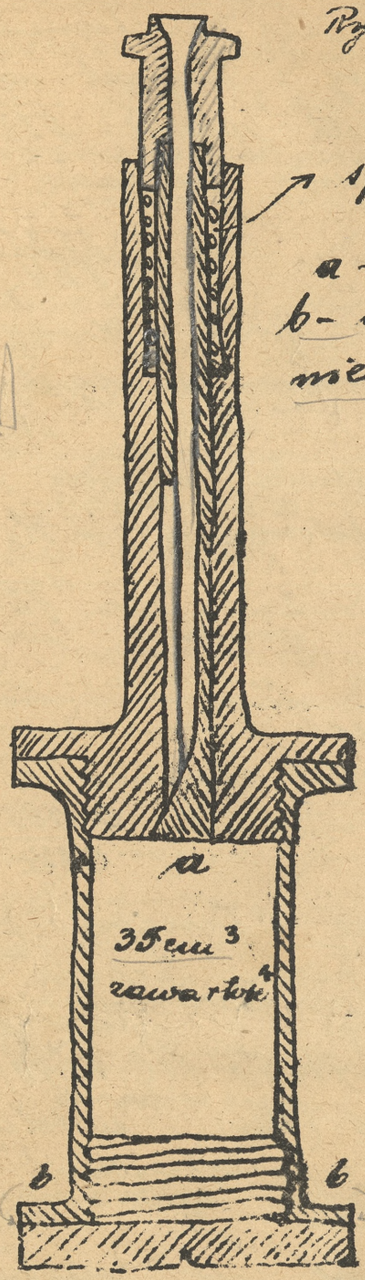
Kalorymetrem następnym o stałej objętości, jakkolwiek o mniejszem ciśnieniu jest często obecnie używany kalorymetr Parra (pr. Un. Illinois Champaigne); jest on bardzo pojedynczy i pracuje bez nadmiernego ciśnienia. Składa się z kalorymetru właściwego (rys 35a) i t. zw. patrony wykonanej z mosiądzu (rys 35b). W szyjce patrony znajduje

AUTOR SKRYPTU MA BARDZO NIEPOJEDYNCZY ROZUM

Rys 35. a.
i - izolacja powietrzna
n - niklowane naczynie miedziane
m - mieszadło
k - koszulka dla lepszej cyrkulacji
d - sztuczne hartowana masa drzewna



Rys. 35 b.



a - wentyl
b - uszczelnienie ze skóry

się wentyl „a", który pod naciskiem górnej części szyjki otwiera się tak, że można wrzucić do wewnątrz rozżarzony drucik celem zapalenia próbki. Zwracać należy nader baczną uwagę na bardzo skrupulatne uszczelnienie skórą (b) ponieważ Na_2O_2 w połączeniu z próbką węgla przy przedostaniu się wody do środka patrony tworzy masę silnie eksplodującą. Do bomby wstawia się około 10 gr nad tlenku sodu (Na_2O_2) przesianego przez jedwabną siatkę o oczkach 0·1 mm średnicy. Wraz z próbką węgla (1 gr. węgla brunatnego, lub mieszanina składająca się z 0·5 gr. węgla kamiennego i z 0·5 gr. kwasu winnego) wstawia się patro-

się w kalorymetr otwiera się wentyl „a", wrzuca się rozżarzony drucik żelazny o średnicy 2·5 mm (ciężar 0·4 gr) obraca się patronę dla lepszego rozprzestrzenienia się ciepła i odczytuje się co minutę temperaturę. Drucik rozgrzany przy około 700° przywodzi ciepło wynoszące 0·4 . 0·12 (ciepło wł. żelaza) 700 = 33·6 Kal, co odpowiada wzniesieniu temp. (przy wartości wodnej kalorymetru $G_1 . s_1 = 2123·5$) o $\frac{33·6}{2123·5} = 0·0158$ C.

Po zapaleniu słychać szum. Następnie otwiera się kalorymetr, zmywa się łatwo osad wodą i neutralizuje się wodę w kalorymetrze kwasem solnym, dla łatwiejszego poznania, czy są jeszcze cząstki nie spalone. Ponieważ CO_2 i H_2O powstałe przy spaleniu reagują z Na_2O_2, przyczem wywiązuje się ciepło, przeto od ciepła wykazanego przez kalorymetr należy odjąć ciepło tych reakcji; empirycznie skonstatowano, że zawsze 73% wykazanego przez kalorymetr ciepła pochodzi ze spalenia, a 27% z powyższej reakcji.

Przykład: Jeżeli Δt oznaczymy ~~[illegible]~~ cały przyrost temp., to właściwy przyrost jej będzie wynosił $\Delta t - 0·0158$°C (uwzględniony przyrost temp. spowodowany spaleniem drucika.) Jeżeli wartość wodna kalorymetru wynosi 2123·5 kalorji, a do badania użyto 2000 gr wody o wartości 2000 kalorji, czyli całe $G_1 . s_1 = 2123·5$ Kal, to wartość opałowa próby jest równa $0·73 . 2123·5 (\Delta t - 0·0158)$. Dalej 0·5 gr kwasu winnego ~~+0·4 gr żelaza~~ już poprzednio uwzględnionego podnoszą temp. o 0·85°C. Przy Na_2O_2 trzeba bardzo uważać, ponieważ tenże z powodu wilgoci rozkłada się i wyniki wypadają za wysokie. Mimo to można jeszcze takiego Na_2O_2 zwilgoconego użyć, jeśli się jego zdolność reagowania zapomocą kwasu winnego wypróbuje w kalorymetrze i następnie próbki odpowiednio skorryguje.

Na_2O_2 najlepiej przechowywać w 50-100 gr skrzynkach zalutowanych.

Mimo to, że metoda ta jest właściwie empiryczną z powodu szacowania ciepła reakcyjnego Na_2O_2, to jednak kalorymetr Parra, ze względu na bardzo pojedynczą ~~temperaturę~~ konstrukcję (mimo go sobie bardzo łatwo samemu zrobić) oraz

5

znowu łatwo

ze względu na nadzwyczaj ~~pojedynczy~~ prosty i szybki sposób oznaczania wartości opałowej rozpowszechnia się szybko i nadaje się szczególnie do celów technicznych zwłaszcza na kopalniach, gdzie niema większych laboratorjów. Dokładność jego w porównaniu z bombą Mahlera wykazali Lange Parr co zestawiono w tablicy V.

	Węgiel kam.	Antracyt	W. kamien	Koks	Brykiety z węgla bruk.
Mahler	7685	7981	6594	6640	5037
Parr	7695	7990	6634	6687	5076
Zawartość wody w węglu	2·6	1·5	4·9	0·6	15·7
Przydawka	0·6 *	0·6	0·5	0·5	0·0
Różnica	+10 kal	+9	+40	+47	+39

* kwasu winnego

b.) Następny sposób techniczny oznaczenia wartości opałowej polega na wyliczeniu tejże, ze zużycia węgla pod kotłem, o ile kocioł posiada wodomierze i współczynnik jego wydajności jest dokładnie znany. Dla dokładniejszych celów nie używa się zwykłych kotłów, lecz tak zwanych kotłów kalorymetrycznych t.j. o drobniejszym wymiarze i subtelniej oniklowanych, zazwyczaj nie w kotłowniach lecz w laboratorjach. Metoda ta jest obecnie prawie że nie używaną.

Dobrą metodą oznaczenia wartości opałowej jest już poprzednio wspomniana metoda wyliczenia H z wartości opałowej z elementarnej analizy.

Rozdział X.

Branie próby węgla do badań.

Ważną jest rzeczą aby próba była przeciętna, a więc przy poborze próby węgla z wagonu należy brać co parę kroków łopatą węgla i to nie tylko z wierzchu, lecz dojść aż do dna; na kopalni najlepiej brać z wózków (n.p. z każdego piątego wózka jedną łopatę) i wsypywać do osobno na boku przygotowanego wózka.

Tak pobraną próbę należy rozłożyć na deskach o powierzchni około 3×3 (m²) lub też na podłodze w magazynie tej wielkości, rozbić większe kawałki do wielkości co najwyżej orzecha, a

następnie dobrze przewrócić i podzielić łopatą na cztery części (rys. 36), trzy czwarte z tego odrzucić, a jedną czwartą dalej mieszać i dzielić w ten sam sposób, aż dojdzie się do 10 kg, tj. do próbki zdatnej do wysyłki do laboratorjum. Tam rozdrabnia się ją do wielkości kaszy i dzieli się podobnie na 4. części dochodząc do ilości 500 gr.

Rys. 36



Tę próbkę rozdrabnia się na proch i bierze się z niej ilości potrzebne do badania.

Rozdział XI.

Oznaczenie wody hygroskopijnej: (Wilgoci)

X! W MÓZGU TWÓRCY TYCH BLAG

Rozróżniamy wilgoć: a) węgla z grubsza osuszonego. (2 kg węgla rozłożyć na blasze i suszyć bez podgrzania, ubytek ciężaru przeliczyć na procentową ilość wilgoci.)

b) Wilgoć węgla wolno suszonego. – Próbkę 20 gr wkłada się między 2 szkiełka od zegarka i suszy się w suszawce szafkowej (zwyczajna puszka blaszana) 1-2 godzin, przy równomiernej temp. 104-105°C. Następnie stawia się próbkę do ekshikatora, aż do wychłodzenia i po ponownem zważeniu wylicza się wilgoć:

$$W\% = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100$$

przyczem G oznacza ciężar próbki przed suszeniem a G_1 po suszeniu.

Oznaczenie popiołu już podano poprzednio. Zwrócić należy jeszcze raz uwagę, aby popiół był dobrze przepalony, t.j. koloru jasnego, bez czarnych punktów.

Rozdział XII. X!

Oznaczenie siarki.

Rozróżniamy: 1.) ogólną ilość siarki we węglu.
2.) Siarkę pozostającą w popiele (siarka niespalna)
3.) Siarkę lotną czyli spalną.

Ad 1.) Całą ilość siarki oznacza się podług metody Esetka. Węgiel żarzy się z tlenkiem magnezu (MgO) i sodą (Na_2CO_3) wolnej od wody hy-

groskopijnej, które (to zniąski) przejmują z węgla S w postaci kwasu siarkawego (H_2SO_3) i tworzą siarczki, siarczyny i siarczany. Te połączenia utlenia się kwasem bromowym ($HBrO_3$) i strąca się z nich siarkę chlorkiem barowym ($BaCl_2$) jako siarczan barowy ($BaSO_4$)

Przeprowadzenie próby.

1 gr. węgla zmieszany z 15 gr mieszaniny MgO i Na_2CO_3 (w stosunku 2:1) żarzy się przez 1 godz. w tyglu chronionym od gazów palnika płytą azbestową (Rys 37). Po ochłodzeniu dolewa się wody bromowej i przepłukuje się do kubełka tak długo aż zawartość zabarwi się na żółto. Po wygotowaniu i odfiltrowaniu wymywa się osad gorącą wodą; przesącz zakwasza się HCl, następnie gotuje, aby wypędzić brom i wreszcie po dodaniu chlorka barowego ($BaCl_2$) i odfiltrowaniu wymywa się osad ciepłą wodą.



Rys 37.

Pomnożywszy ciężar jego przez 13·73 (ponieważ 1 gr. $BaSO_4$ zawiera 0·1373 gr. siarki) otrzymamy ilość siarki w procentach.

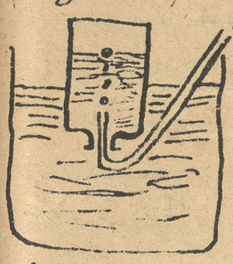
! Langbein twierdzi, że jego metoda oznaczania siarki w bombie jest dokładniejsza niż Eschki, ponieważ przy metodzie Eschki nie można mieć pewności, że czy cała siarka została spalona.

Ad 2.) Oznaczenie siarki niespalnej może się odbyć przez oznaczenie siarki metodą Eschka nie we węglu lecz w samym popiele!

Ad 3. a.) Siarkę spalną można także osobno wyznaczyć wędłuy metod: 1) Spalić węgiel w piecu Liebiga w prądzie tlenu lub powietrza tylko zamiast tlenku miedzi (CuO) trzeba wstawić kawałeczki platyny (katalizator $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$); następnie gazy spalenizowe przepuszcza się przez wodę utlenioną (H_2O_2) i z tejże strąca się siarkę zapomocą chlorku barowego ($BaCl_2$), jako siarczan barowy ($BaSO_4$). 2) metoda Hempla. Skonstruował on specjalnie naczynie na tej metody a mianowicie flaszkę (objętość 10 l) w której daje się do koszyczka próbkę węgla i spala się elektrycznie. Przed spaleniem napełnia się się flaszkę tlenem w następujący sposób. Flaszkę napełnia się wodą i przewróciwszy dnem do góry

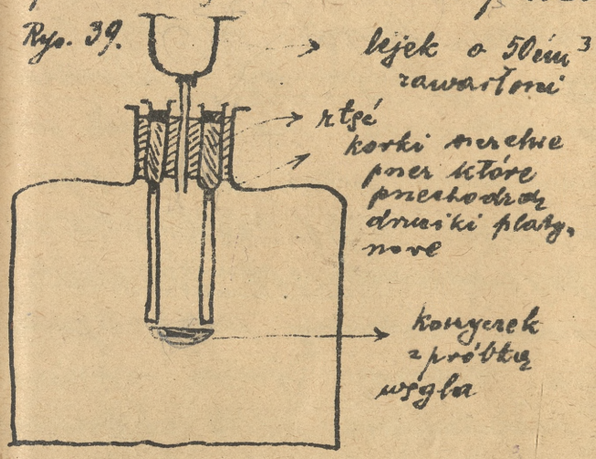
wpuszcza się tak długo tlen aż się cała napełni, potem odwraca się znowu szyjką do góry, tlen jest cięższy od powietrza, więc nie ucieka z flaszki.

(Rys. 38.)



Następnie zakorkowywuje się flaszkę jak naszkicowano na rys. 39. korkiem który trzeba drucikiem do szyjki dobrze przymocować aby przy spaleniu nie został wyciśnięty. Rtęć w obu naczyńkach łączy się z elektrycznym zapalnikiem i wywołuje się krótkie spięcie, przezco próbka w koszyczku spala się. Po spaleniu wlewa się lejkiem 100 cm³ wody destylowanej i 5 cm³ zkoncentrowanego H_2SO_4 oraz kroplę czystego bromu; następnie flaszkę zostawia się przez godzinę w spokoju aż zniknie biała mgła po zlaniu wody do kubełka, filtruje się ją z popiołu i podgrzawszy ją strąca się siarkę zapomocą chlorku barowego pomnożywszy ciężar osadu przez 13·73 otrzymam ilość siarki ~~w procentach~~. (NAPEWNO! Zapewne trzeba potrącić ciężar $BaSO_4$ otrzymanego przez strącenie chlorku $BaCl_2$ doprowadzonego H_2SO_4)

Rys. 39.



Cząstkowy ten Dawniej

Rozdział XIII

Oznaczenie azotu.

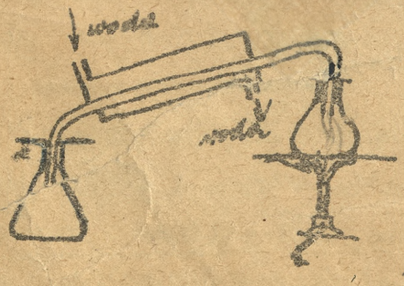
Zwyczajnie znajduje się azotu we węglu 1~2%. Metoda Kjeldahla (1883). —

Miesza się 1 gr próby węgla w 1. ~~litrowej~~ litrowej kolbce ze szczyptą (na końcu noża) CuO i 10~15 gr bezwodnego K_2SO_4 i rozpuszcza się przez gotowanie w 20 cm³ zkoncetrowanego H_2SO_4 aż do okazania się jasno zielonej barwy roztworu; potem należy kolbkę ochłodzić, zawartość rozrzedzić wodą oraz dodać kilka kawałków opiłowanego cynku jako środka uspakajającego przy wrzeniu cieczy. Amoniak (NH_3) wytworzony z azotu i związany z kwasem siarkowym uwalnia się z tego połączenia przez zneutralizowanie ługiem sodowym (NaOH) poczem wydestylowywuje się go do kolbki napełnionej 20 cm³ 1/10 % normalnego roztworu H_2SO_4. Nadmiar H_2SO_4 niezwiązany NH_3 odlitro-

arancie w kolorze WYPOŻYCZALNIA SKRYPTÓW WSP

używa się zaprawy 1/10 % normalnego ługu sodowego ($NaOH$) zaś z rurki połączonego z amoniakiem kwasu siarkowego używa się 1 cm³ azotu przez pomnożenie reszty H_2SO_4 przez 0·14 (przy 1 gr węgla) przyczem otrzymuje się N w procentach. Metoda Kjeldahla ulepszona przez Gunninga i Willfahrta. — Do węgla nie daje się tlenku miedzi jest poprzednio też używa się rtęci jako przewodnika tlenu. Rozkłada się z 2 ciężarami wagowemi koncentrowanego H_2SO_4 i 2 ciężarami wagowemi K_2SO_4. Tego ostatniego dodaje się toto aby przez wzrost temp. wrzenia przyśpieszyć rozkład. Rozkład gotuje się, chłodzi i jako środka utleniającego dodaje się 1 część wagową P_2O_5. 30 cm³ tego rozkładu wraz z 0·8 – 1 gr próbki węgla przy dodaniu 1 gr. rtęci zamyka się szklaną kulą w kolbce o pojemności 600 – 700 cm³ i podgrzewa się ostrożnie w łaźni żelaznej od 2 – 3 godzin aż barwa cieczy (o ile można ciecz gdyż z początku wydziela parę) nie zmieni się. Podgrzewać należy ostrożnie, bo ekspozycja jest łatwa i może być niebezpieczną z względu na zawartość środków utleniających.

Następnie porcjami należy zawartość kolbki 200 – 250 cm³ wody i dodać 120 – 140 cm³ czystego KOH o 31 % bo ciecz ta reakcyjnie zalkalicznie zareaguje, potem przy równoczesnym chłodzeniu strumieniem wody wolno dolać 35 cm³ 10 % tego roztworu potasowego, (42 gr siarczku potasowego na 1 litr wody) aż cała część rtęci zostanie strącona. Potem dodać cynku przeciw wrzeniu cieczy i odpędzić jak poprzednio (Rys. 40) do zbiornika z 20 cm³ 1/10 % normalnego roztworu H_2SO_4. Potem odtitrować 1/10 % normalnym roztworem $NaOH$ przy dodaniu oranżu metylowego. Metoda Kjeldahla daje trochę za mało azotu, ponieważ nie wykazuje azotynu węgla, jest jednak w technice bardzo często używana, gdyż jest bardzo pożądaną.



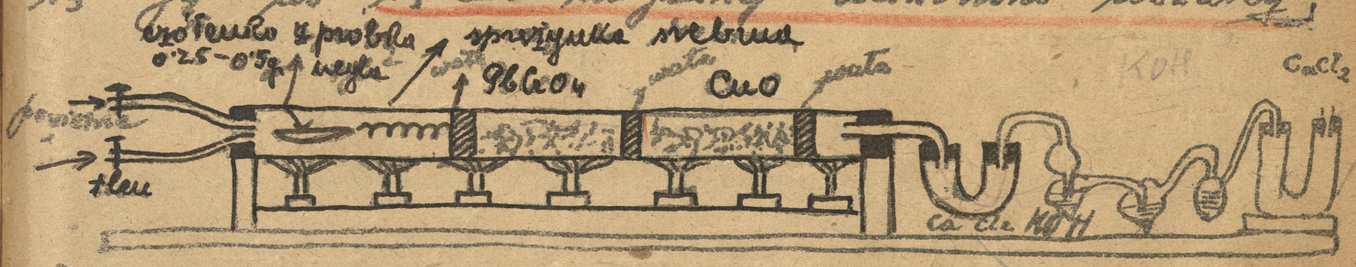
Dawniejsza metoda Dumasa daje zawartość azotu o 31 % – 46 % większą i polega na spalaniu węgla z tlenkiem miedzi (CuO) przy dodaniu $NaHCO_3$

przyczem azot pochwycony ponad zamknięciem ługu potasowego (jako uszczelniacza) bywa jako gaz zmierzony. Po metodzie Dumasa najczęściej używa się metody Varrentroppa i Willa. Próbka spalona z wapnem natronowym (mieszanina NaOH i CaO) w piecu Liebiga powoduje reakcję N na NH_3, który pochwycony w zbiorniku z kwasem solnym daje salmiak, z którego ciężaru po odparowaniu wylicza się ilość azotu.

Rozdział XIV.

Oznaczenie węgla i wodoru w piecu spalania.

Piec spalania skonstruował pierwszy Liebig, wstawiając szklanną rurę w rozżarzony węgiel; piec ten doznał wielokrotnego ulepszenia przez wstawienie pod niego palników gazowych. Sam piec jest to około 80 cm długa rura szklanna (kwarcowa) o średnicy 12 ~ 15 mm, która na długości 30 ~ 40 cm napełniona jest ziarnistym tlenkiem miedzi zaś w 10 ~ 12 cm zawiera chromian ołowiu ($PbCrO_4$). Warstwy z obu stron oddzielone są wełną szklanną i azbestem, zaś warstwa $PbCrO_4$, który oksyduje i chwyta siarkę (SO_3) sąsiaduje z jednej strony z 10 cm długą sprężyną, ze (srebrnej) ~~srebrnej~~ blaszki, służącej do pochwycenia ewentualnych drobnych ilości chloru (rys 41). Pod rurę wstawia się kilkanaście palników i przed wstawieniem próbki rozgrzewa się ją aż się CuO do jasnej czerwoności rozżarzy.



Teraz wstawia się próbkę w czółenku i zapala powoli palniki; trzeba zwracać baczną uwagę aby tlen nie zawierał wodoru, (zwłaszcza tlen wytworzony elektrolitycznie zawiera dużo wodoru) a więc celem jego pochwycenia przepuszcza się tlen przez rozczyn węglanu amonowego i przez Cu, aby go zaabsorbować wskutek czego można w pozostałości zbadać ilość wodoru. Najlepiej tlen przed użyciem

przemysłu, przepuszczając go kolejno przez naczynia zawierające $CaCl_2$, H_2SO_4, KOH, $NaOH$ (Po zjadliwym KOH.) ziale ze wstępnego ciężaru aparatu potasowego ilości tlenu pomnożonego przez $0{\cdot}273/t.w.$ $\frac{C}{CO_2} = \frac{12}{44} = \frac{3}{11}$) wyznacza się ilość węgla.

Ilość wody pochłoniętej przez $CaCl_2$ wyznacza się ilość wodoru według wzoru:

$$H = \frac{\text{ilość wody}}{9} = \left(\frac{100 \cdot P}{k} - w\right)\frac{1}{9}$$

przyczem P oznacza przyrost ciężaru $CaCl_2$, a k ciężar próbki węgla. W oznacza przeliczoną zawartość wilgoci.

Uwaga: Liczba 9 wynika z proporcji $H_2 : H_2O = 4{\cdot}016 : 18{\cdot}016 = 1 : 9$

Oznaczenie tlenu.

Tlen oznacza się w próbce przeważnie z różnicy 100% i sumy wszystkich innych składników.

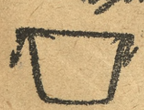
Rozdział IV.

Próba koksowania węgla.

Przeprowadza się ją celem skonstatowania wydajności koksu (uzysku koksu). Wszystkie próby wydajności koksu polegają mniej więcej na tej samej zasadzie, jednak dają różne rezultaty ze względu na sposób przeprowadzenia próby. Dotąd jednolitego sposobu (unormowania) oznaczenia wydajności koksu nie przeprowadzono, a zatem uzyskać należy różnice; w ostatnich czasach uzyskano cztery sposoby. Samo oznaczenie jest w zasadzie bardzo ~~pojedyncze~~ proste, albowiem waży się węgiel przed i po przerobieniu przyczem różnica ciężarów daje uzysk koksu, które się w tablicach.

1.) Próba Muck.

1 gr. sproszkowanej próbki węgla umieszcza się w tyglu porcelanowym (rys. 42) wyrokowi 3cm, przykrywa tym

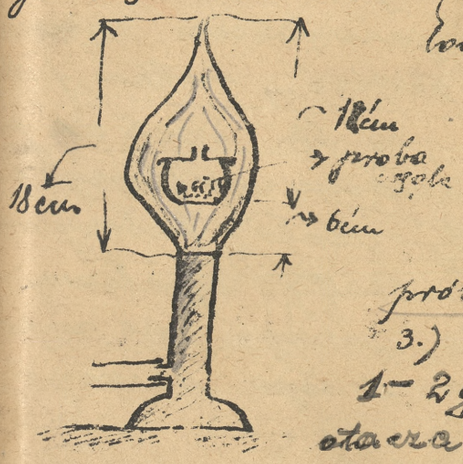


Rys. 42.

wieczkiem, którego powierzchnia znajduje się gazy stawia się nad płomieniem 18cm wysokim palnika Bunsena tak, aby spód tygla nie był wyżej jak 3cm od wierzchu palnika. Trójkąt tyglowy musi być wykonany z cienkiego drutu, aby nie odwodnił ciepła. Po chwili podgrzewania zapalają się płomieniem gazy

z próby węgla; próbkę tę się przewraca tak długo, aż gazy same przestaną świecić, co trwa zaledwie kilka minut.

2.) Metoda t. zw. napęczniania (zwana także bohmuką lub Bertholet-Bohmu) różni się od poprzedniej tylko tem, że we wierzchu tygla znajduje się dziurka (Rys. 43) a spód tygla jest oddalony od wierzchu palnika nie 3 lecz 6cm; wysokość używanego tygla wynosi 22-35 m/m (ściśle podług norm górniczego laboratorjum w Bohmu ma się używać do tej próby tygla t. zw. normalnego)



3.) Metoda belgijska.

1-2gr węgla w porcelanowym tyglu otacza się węglem drzewnym i wstawia się w drugi większy tygiel. Tak przyrządzoną próbę wstawia się do pieca muflowego i praży się przez pół godziny w temperaturze wewnętrznej mufli. 1500°C.

4.) Metoda amerykańska,

podobna do metody Mucka, tylko długość płomienia wynosi nie 18 lecz 20cm, przyczem przepisane jest także grzane próby przez 7 minut, (u Mucka tak długo aż znikną gazy) w oddaleniu dna tygla od palnika 6~8cm.

Dalsze metody najczęściej we Francji używane są 5.) Próba Mahlera.

Praży się 5gr. węgla w tyglu o pojemności 30cm³ tak długo, aż wierzchem wydobywające się gazy spalne znikną, poczem jeszcze przez 3 minuty ogrzewa się tygiel wraz z zawartością. Metoda ta nosi także nazwę metody francuskiej.

6.) Metoda Gentala:

Podgrzewa się 2gr węgla jak przy poprzedniej próbie z tą różnicą, że po zniknięciu światełka gazów należy tygiel podgrzewać nie przez trzy lecz przez jedną minutę.

7.) Najnowszą metodą jest t. zw. próba pr. Fissknera. Polega ona na ogrzewaniu z wyłączeniem powietrza w prądzie wodoru 4~5gr sproszkowanego węgla w tyglu Rosego (zwyczajny

tygiel z rurką wpuszczoną do dna I o wymiarach: pojemności 40 - 50 cm³; średnica dna 20 mm; śre, dnica otworu 50 mm; wysokość 50 mm. Naprzód przepuszcza się rurką w dnie tygla przez 10 mi, nut H bez próby w tyglu; następnie przez 2. minuty podgrzewa się tygiel matrycy płomie, niem już po włożeniu próbki, przem płomień zwęża się przy stopniowym podgrzewaniu dwo, ma palnikami obok. Po wygazowaniu mono, tlenu zapalić i w pozycji H ogrzać, potem prób, kę zważyć. Jest rzeczą jasną, że ta metoda jest najdokładniejsza, ponieważ z powodu zupełnego bra, ku tlenu, spalenie się, któreby dało fałszywe, rezultaty jest wykluczone. Rezultaty oznaczeń, ilości węgla koksu z 1gr. węgla otrzymane zapo, mocą powyższych prób z jednego i tego samego węgla podaje tabela 6

Tabela 6.

próba wodorowa	Linka	Kaltera	Böhma	Küttala	Ziurzyk.
75·63	73·13	73·16	71·81	71·93	69·91

W praktyce zapytywać się przed badania materjałów technicznych w Grot-Lechterfabrik koło Ber, lina, kilku firm o wynik koksu w wielkim wymiarze tj. w piecach koksowych i otrzymać odpowiedź, że jej próba Muck daje rezultaty o 3-4% wyższe aniżeli w piecach. Tylko ona, ma firma budowy pieców koksowych Dr. C. Otto w Dahlhausen sprzeciwia się temu i wykazuje nawet że w praktyce przy dużej wyższa procent, urzytku koksu, aniżeli wykazuje nawet próba Muck. Zestawiono to w tabeli 7.

Tabela 7.

w piecach koksowych	Metoda wodorowa	Metoda Muck
71·83	70·35	65·19
81·32	83·61	77·34

Heinrichsen i Tausch, którzy zajmowali się ustaleniem metody najbardziej odpowiedniej do ba, dań koksu uważają metodę wodorową za najlepszą a specjalnie ostrzegają przed metodą Bunsena, protegowaną przez fr. Lantena i Rugeda i uży, waną powszechnie w Niemczech.

Porównaj wspomniane oznaczenia trzech innych

firm nie jest miarodajne, bo niższe rezultaty pochodzą z upalania się koksu, co nie jest w piecach koksowych zwłaszcza nieszczelnych wykluczone.

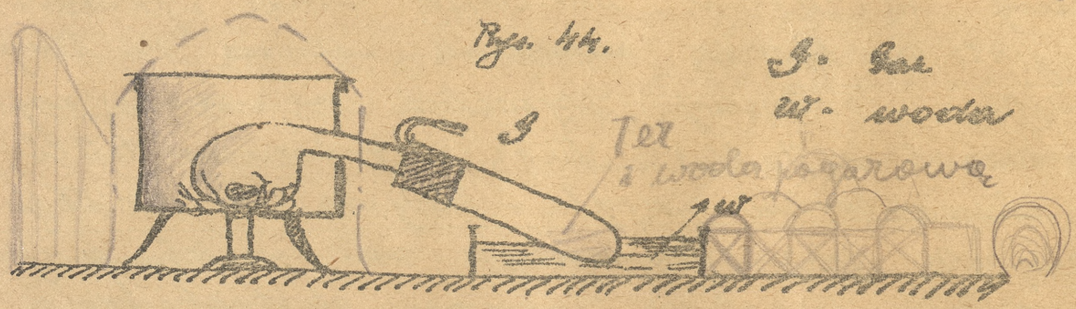
Rozdział XVI.

X!

A. Oznaczenie smoły (teru)

Oznaczenie to przeprowadza się zapomocą miniaturowej suchej destylacji (Rys. 44).

Rys. 44.



Próbówkę zamyka się kolbką na dnie której znajduje się próbka węgla. Kolbkę wstawia się do pieca palnikowego tak, że probówka z niego wystaje i zanurza się w naczynie napełnione wodą. Odparowany ter skrapla się; probówkę owija się zwykle w papier filtrowy, aby woda lepiej ją chłodziła. Płomień należy lekko wzniecać; czas trwania eksperymentu wynosi około 6 godzin.

W probówce zbiera się ter wraz z wodą pogazową. Czasem zamiast kolbki używa się żelaznych lub miedzianych kociołków. Ilość teru oznacza się przez zważenie wody wraz z terem i dolanie do probówki wody gorącej, a następnie silne chłodzenie, wskutek czego ter się ścina w bryłkę. Sam ter się waży i z różnicy dostaje się oddzielnie ter, a także ilość wodnych destylatów. Gdyby jak to często bywa przy węglu kamiennym nie udało się otrzymać stałego teru, lecz tylko płynny, wtedy przy stałem podgrzewaniu próbki dodaje się pewną odważoną ilość parafiny, która ścina ter.

B.) Oznaczenie bitumów

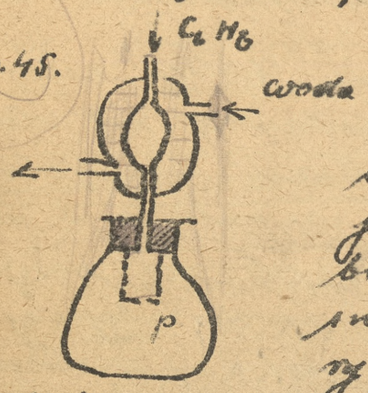
Bitumy są to w technice, bliżej nieokreślone części smolne chemiczne, zawierające węglowe i wodorowe substancje (węglowodory), które nie chemicznie i nie przez rozgrzewanie, lecz tylko, przez

mechaniczne rozczynianie ekstrachowane być mogą.

Jest rzeczą jasną, że bitumy odpowiadają co do swej ilości we węglu prawie że ilości teru, jakkolwiek zupełnie się z nim nie równają, bo temperatura przy podgrzaniu zmienia skład teru (węgiel czysty C wydziela się z teru proporcjonalnie do wzrostu temp.. na czem polega rozkładanie się teru w wysokich temp.

Bitumy są zatem wielkością stałą, podczas gdy ter jest wielkością zmienną zależną od temp. wyprażenia. Bitumy wywabia się z węgla zapomocą benzolu (C_6H_6) lub chloroformu ($CHCl_3$) a także czterochlorku węgla. Używa się do tego celu naczynia przedstawionego na rys. 45., p - jest t. zw. patrona ekstrakcyjna składająca się z rolki filtrowanego papieru włożonej do siatki drucianej w której znajduje się próbka 10gr. węgla. Kolbkę rozgrzewa się słabo i wpuszcza się wywabiacz n.p. C_6H_6, który rozpuszcza bitumy. Po ekstrakcji odparowywuje się benzol na palce w parni. Zawartość bitumów w wynosi

Rys. 45.



Antracyt - 0	Lignit ~ 5%
Węgiel kam. - Stady	Torf ~ 5%
Lupek ~ 3%	Węgiel prażny ~ 27'3%

Rozdział XVII.

Pomiary temperatury.

Garncarz Wedgewood (1872) użył pierwszy rozszerzalności ciał do mierzenia temperatury. Właściwie użył on skurczenia się objętości gliny przy wyższych temp. Wstawiał przed i po wypaleniu walec gliniany w klin zaopatrzony podziałką (rys 46) i w ten sposób badał temp. wypalania; im mniej wchodził walec w klin tem wyższą była temp.

Rys. 46.



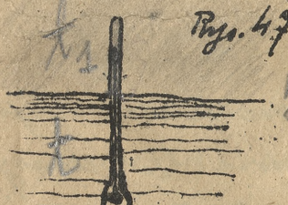
Rozróżniamy dwa rodzaje pomiarów temp. 1.) Termometrja t.j. pomiary temp. niskich. 2.) Pyrometrja t.j. pomiary temp. wysokich. Chociaż między obama rodzaja,

mi powiarów niema ścisłe określonej różnicy. Co do termometru rtęciowego, zwanego też i inaczej wykładów zauważyć tutaj wypada t.zw. działalności depresji, która polega na tem, że niektóre rodzaje szkła wstrzymują rtęć przed opadaniem tej, czyli że rtęć mimo opadu temperatury bardzo leniwie się obniża. Schott w Jenie skonstruował szkło t.zw. normalne, które wykazuje minimalną depresję. Szkło to ma według Schotta skład następujący:

SiO_2 ~ 67%, B_2O_3 ~ 2%, Al_2O_3 ~ 2·5%.
CaO ~ 7%, ZnO ~ 7%, Na_2O ~ 14·5%. Przy termometrach często zdarza się, że skala jest fabrycznie wyznaczona i potem trudno przy nas ją sporządzonym termometrze poprawić. Przeto należy termometr porównać z normalnym, tzw. precyzyjnym i sporządzić tabelę korekcyjną, np.:

15	16	17	18	19	20	21	22	23
+0·2	+0·1	+0·1	0	+0·1	0	+0·1	-0·1	+0·1
za mało		za mało		za mało	za dużo	za mało		

Dalej występuje błąd z powodu wystawania nitki termometru ponad ciało, w którym zanurzona jest kulka (rys. 47.)



Rys. 47.

Poprawka ta wynosi według formułki skonstruowanej przez Thorpego: $T = t + \Delta t = t + 0{\cdot}000148\, n\,(t - t_1)$, gdzie t oznacza obserwowany stan termometru, t_1 średnią temperaturę wystającej nitki, n długość wystającej nitki wyrażoną w stopniach, 0·000148 jest to współczynnik zależący od współczynnika rozszerzalności rtęci w szkle ($0{\cdot}000154 - \frac{1}{6300}$).

Dlatego też niektórzy biorą wprost $\Delta t = t\,\frac{n(t-t_1)}{6300}$.

Termometr pokazuje 300°C. Skala zanurzona jest w ciekły tylko do 100°C. Temp. otoczenia wynosi 60°C

$n = 300 - 100$, $\Delta t = 300 + \frac{200(300-60)}{6300} = 300 + 7{\cdot}6 = 307{\cdot}6$.

Podczas gdy według Thorpego wypada 306·9°C. Skala zwykłego termometru sięga do 300 ~ 350°C (358°C, parowanie rtęci.) Gdy zaś nad rtęcią zamiast próżni jest azot lub wodór to sięga się rtęcią aż do 500°C. Termometr powietrzny polega na rozszerzalności powietrza i zamiast gazów. Ze względu na temp. Ponieważ jest ona znaczną, przeto ten termometr jest jednym z najdokładniejszych,

wyższych centrumetrów. Na biegu bowiem 273°C przyrost temp. gaz, podwyższa swoją objętość, ... że jest przy 273°C, podwaja się objętość powietrza ... grzanego od 0°C. Dlatego ten termometr był ... wa się do cechowania innych termometrów ... (normalny termometr, Bureau International w Sèvres ... we Francji.) Prócz tego odznacza się taki termo... wielką prostotą, tak dalece, że każdy może go ... sam wykonać. Polega na zasadzie prawa Boyla ... i Gay-Lussaca -

$$p\,a\,r = G.\,R.\,T.$$

przyrem p - oznacza ciśnienie w kg/m²
v —"— objętość w m³
G —"— ciężar gazu w kg/m³
R —"— stałą gazu (dla powietrza 29,27)
T —"— bezwzględną temperaturę

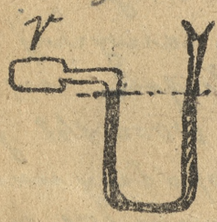
Termometry te dzielą się na 1) Termometry o stałej objętości, (ciśnienie zatem zmienne) 2. Termometry o stałem ciśnieniu.

Ad 1.) $p_1 v_1 = G.R.T_1$ (przed mierzeniem temp.)
$p_2 v_2 = G.R.T_2$ (po " ")

i $v_2 = v_1$, przez podzielenie powyższych równań ... przez siebie otrzymujemy

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

Termometr przy stałej objętości przedstawia rys.
Rys. 48



Przy ogrzewaniu się powietrza w naczyniu V z powodu wzrostu temp. podnosi się ... leży tejek tak, aby kłęb ciekący gaz rtęci sięgała do znaczka, ... Tego rodzaju termometru używa się przeważnie dla pomiaru temp. do 100°C, gdyż przy wyższych temp. ciśnienie byłoby za duże, wskutek tego naczynie byłoby niezmiernie wysokie. Temperaturę wylicza się z równania

$$\frac{t_2 + 273}{t_1 + 273} = \frac{p_2}{p_1}$$ do korekty

stąd zatem $t_2 = \frac{p_2(t_1+273) - 273 p_1}{p_1}$

Termometr powietrzny w tej swojej formie nie jest do użycia, albowiem ... ...

szkodliwie na dokładność termometru, a można ją łatwo obejść zapomocą sposobu podanego przez Becquerela, który polega na tem, że zupełnie niezależnie od ilości straconego gazu, z powodu przenikliwości gazu, dodaje się w ostatniej chwili przed odczytaniem pewną dodatkową ilość gazu. Powiedzmy, że mamy powietrze rozgrzane w termometrze zatem

a) $p \times v = G \times R \times T$.

Jednak wskutek przenikania gazu otrzymamy inne ciśnienie a mianowicie b) $p' \times v = G' \times R \times T$

Dodajmy prędko jeszcze pewną ilość gazu (zazwyczaj 1/10 v) o jakiejś temp. t

c.) $p_1 \times v_1 = G_1 \times R \times t$

Wskutek tego ustali się jakieś wyrównanie ciśnienia p_1', które odczytane bezpośrednio pozwoli nam wyliczyć temp. z równania:

d) $p_1' v = G' R T + G_1 R T = T(G' R + G_1 R)$

z równania (b) i (c) wynika że $G' R = \frac{p' v}{T}$ i $G_1 R = \frac{p v_1}{t}$

wstawiwszy tę wartość w równanie (d) otrzymamy

$$p_1' v = \left(\frac{p' v}{T} + \frac{p v_1}{t}\right) T$$

czyli $\frac{p_1' v}{T} = \frac{p' v}{T} + \frac{p_1 v_1}{t}$ z czego $\frac{(p_1' - p') v}{T} = \frac{p_1 v_1}{t}$

skąd $T = \frac{(p_1' - p') t \cdot v}{p_1 v_1} \cdot t$

Przykład.) W termometrze mamy zamkniętą pod ciśnieniem 1 atmosfery objętość powietrza $v = 0{\cdot}5\ m^3$. Ciężar tego powietrza wynosi $G = \frac{1{\cdot}204}{2} = 0{\cdot}602$ kg. (Ciężar $1 m^3$ wynosi 1·204 kg.) Jeżeli termometr wstawimy do miejsca o temp $T = 546 + 273 = 819°C$ to otrzymamy ciśnienie $p \cdot 0{\cdot}5 = 0{\cdot}602 \cdot 29{\cdot}27 \cdot 819$; $(29{\cdot}27 = R)$ skąd

$p = 27600\ kg/m^2 = 2{\cdot}8$ atm

Przyjmijmy jednak że z powodu dyffuzji przez ukło ucieka 10-tą część objętości powietrza, skutkiem czego dostajemy inne ciśnienie: $p \cdot 0{\cdot}5 = 0{\cdot}54 \cdot 29{\cdot}27 \cdot 819$

stąd $p' = 2{\cdot}3$ atm, które na termometrze odczytujemy. Gdybyśmy według tego ciśnienia, nieuwzględniając uchodzenia powietrza, obliczyli temp., otrzymalibyśmy fałszywą, a mianowicie $23000 \cdot 0{\cdot}5 = 0{\cdot}602 \cdot 29{\cdot}27 \cdot T$ skąd $T = 660°$, zamiast jak w rzeczywistości 819°. Jeżeli jednak wpuścimy do termometru około 1/10 $v = v_1$ powietrza o temp $t = 273 + 20 = 293$ i ciśnieniu 1 atm. tak że $10.000 \cdot 0{\cdot}5 = 0{\cdot}0602 \cdot 29{\cdot}27 \cdot 293$, to dostaniemy jakieś ciśnienie p_1, które $p_1 \cdot 0{\cdot}5 = (0{\cdot}48 + 0{\cdot}0602) \cdot 29{\cdot}27 \cdot 819$, skąd $p_1 = 2{\cdot}58$ atm.,

$pv = GRT$

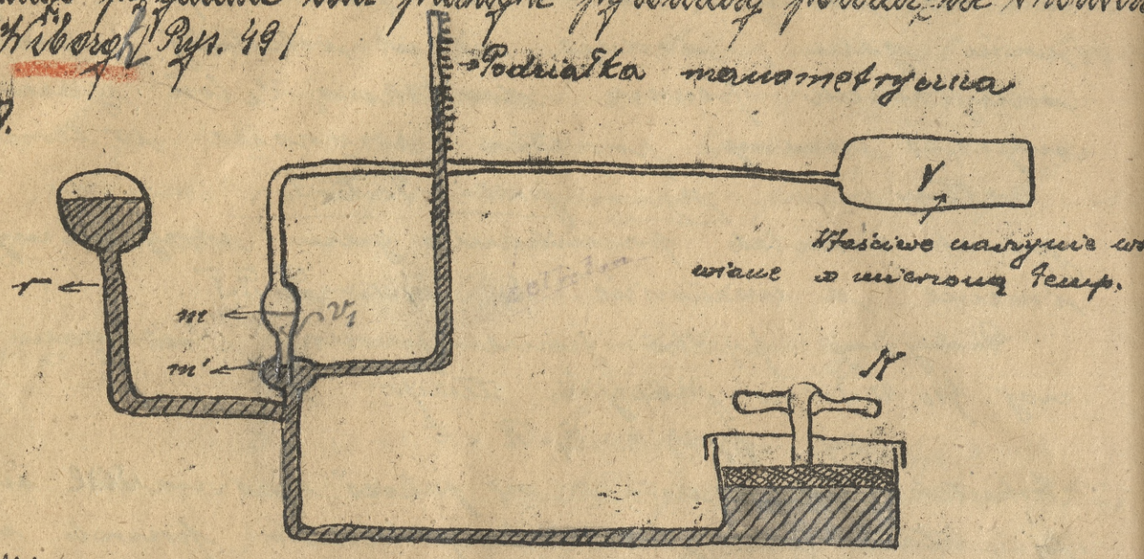
co wynosi 25800 kg/m².

Ciśnienie to odczytujemy na termometrze. Według zatem poprzednio wyprowadzonego wzoru

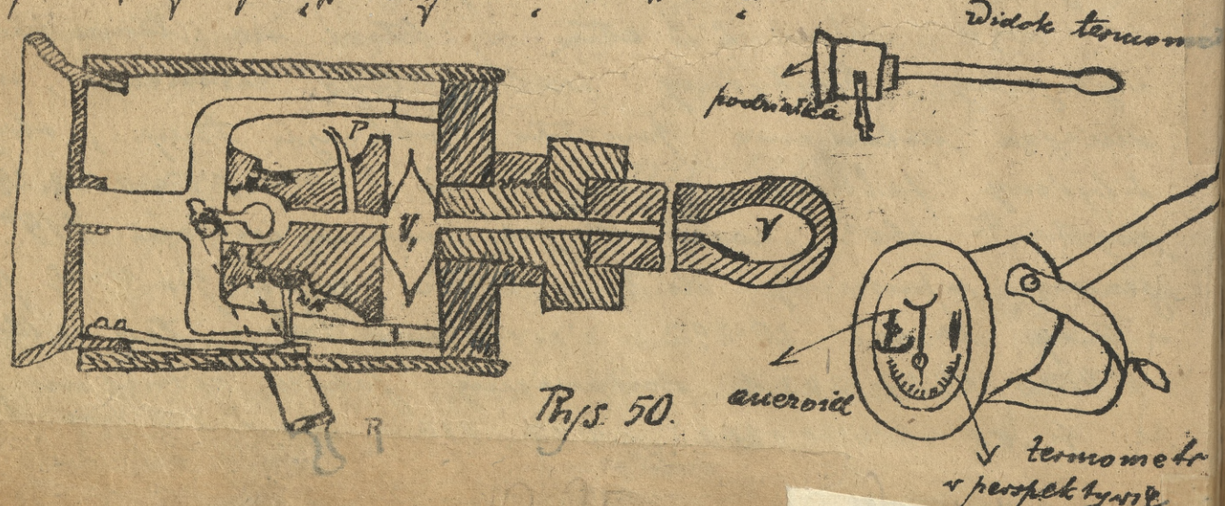
$$T = \frac{(p_1 - p')v}{p v_1} \cdot t = \frac{2{\cdot}58 - 2{\cdot}3}{1.\ 0{\cdot}05} \cdot 293 = \underline{819^\circ C}$$

Bardzo przydatne dla praktyki pyrometry powietrzne skonstruował Wiborg /Rys. 49/

Rys. 49.



Między znaczkami m i m' znajduje się dodatkowa objętość powietrza $v_1 = \frac{1}{10} v$. Śrubka k służy do dodawania rtęci z wzrostem temperatury; jeżeli bowiem mierzymy temperaturę przy stałej objętości musimy zwiększać ciśnienie czyli naddawać rtęci. Kula ponad rurką r jest to urządzenie pomocnicze do oznaczenia stanu barometrycznego dla znaczków m i m'. Gdyby objętości v i v_1 miały równe temperatury, to starczyłoby dla różnic barometrycznych przesunąć tylko podziałkę manometryczną. Skoro jednak v i v_1 mają różne temperatury, natenczas barometr wprawdzie się podniesie ale i w kuli ponad rurką r również ściśnie się powietrze przez co następuje wyrównanie różnic temperatury zupełnie podług tej samej zasady według której rekompensowaliśmy straty przenikliwości zapomocą wtłaczania dodatkowej objętości powietrza. Wiborg skonstruował także dla celów technicznych bardzo dokładny instrument /Rys. 50/ o tyle poręczniejszy od poprzedniego, że ma manometr sprężynowy wskutek czego jest łatwo przenośny. Rączką R połączonym z nim wentylem kulkowym, wciska się dodatkowa objętość powietrza v_1. Pudełko i rurkowa sprężyna p prostująca się w miarę przybytku w nią wciskanego powietrza jest połączona z główną wskazówką.



Rys. 50.

podziałki. / Na rysunku tego dla przejrzystości nie uwidoczniono / Pyrometr wstawia się owalem v do ognia, przymyka się otworek wentylem kulkowym i mierzy się ciśnienie powstałe wskutek wyższej temperatury, następnie wciska się wentylkiem kulkowym dodatkową objętość powietrza v_1 i znowu mierzy się ciśnienie z którego oblicza się według poprzednio podanego wzoru temperaturę. Podziałka pyrometru jest ~~nastawiona na~~ nastawiony przy punkt zerowy skali Celzjusza i 760 m/m słupa rtęci ciśnienia barometrycznego; Przy innej więc temperaturze początkowej otoczenia i innem barometrycznem ciśnieniu konieczną jest korrektura podziałki. Na podstawie równania $p.v = G.R.T$ ciśnienie i temperaturę można skorygować w jeden i ten sam sposób, a mianowicie przez zmianę objętości v_1 albowiem w równaniu powyższym G i R są stałe a p odczytujemy na podziałce T zaś szukamy. W tym celu wprowadził Wiborg na podziałce aneroid i termometr zaś wewnątrz przyrządu pierścień klimatu n, który jest połączony zapomocą ramion z podziałką, która jest obracalna. Skoro ją pokręcimy obraca się także pierścień skośno ścięty przez co swem ścięciem ściska mniej lub więcej zależnie od przekręcenia podziałki puszkę. 78 m/m słupa Hg zmiany ciśnienia odpowiada około 30° C zmiany temperatury. Zatem należy odczytać na termometrze temperaturę i obrócić podziałkę tak, aby wskazówka pyrometra wskazywała tą samą temperaturę początkową a nie 0° C. Następnie odczytuje się ciśnienie barometryczne na aneroidzie i na każde $\frac{78}{30} = 2.6$ m/m słupa rtęci brakujące do 760 m/m obraca się podziałkę dalej o 1° tak że np. przy temperaturze ponad 15° C i ciśnienia 758 v wskazówka przed rozpoczęciem pomiaru nie będzie na 0° C ustawiona lecz na $15 + \frac{2}{2.6} = 15 + 0.77 = 15.77$° C (15.77° C)

Pyrometry metalowe i grafitowe. X!

Przy pierwszych wykorzystuje się rozszerzalność stałych metali do pomiaru temperatury, drugie dość często używane pokazują (względną) rozszerzalność grafitu w stosunku do żelaza. Sztaba grafitu zapuszczona w rurę żelazną wykazuje na skali o ile więcej przy danej temperaturze rozszerza się grafit niż żelazo. Pyrometrów grafitowych używa się do pomiaru temperatur tylko od 500° do 800° albowiem rozgrzane ponad 1000° zwykle nie wracają do swego pierwotnego położenia. Rynek zbytu zasypany jest tego rodzaju pyrometrami, które bardzo prędko zawodzą i nie funkcjonują jednak chętnie bywają kupowane prawdopodobnie mniej z powodu pojedynczej konstrukcji, a raczej na podstawie krzykliwej reklamy. znowu tram

Pyrometry polegające na pomiarze ciśnienia par cieczy.

Zewnątrz są podobne do pyrometrów grafitowych. Wspomnieć

leży o talpotazimetrze Klinghammera, którego używa się do 800° C. Dla pomiarów od 357° C do 780° C. jest on napełniony rtęcią; manometr wykazujący ciśnienia pary rtęci ma podziałkę wprost w stopniach Celzjusza. Zasada podobna do termometra Wiborgha.

Pyrometry dyssocjacyjne

Używane rzadko polegają na zależności od temperatury równowagi odwracalnego równania chemicznego $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. Ilość wywiązanego z kalcytu CO_2 zależna od temperatury zwiększa ciśnienie mierzone manometrem cechowanym w stopniach.

Pyrometry polegające na topliwości ciał.

Do tej grupy należy t. zw. orjentacyjne mierzenie temperatury zapomocą znanej topliwości ciał n. p.

Glin	665°	Sól kamienna	800°
Cynk	930°	Krzemień sodowy	883°
Srebro	960°	Pallad	1500°
Złoto	1045°		

Meyer podaje następujące indikatory temperatury według stopnia topliwości:

$NaCl$	815°	Na_2CO_3	849°
KCl	800°	K_2CO_3	879°
$CaCl_2$	806°	Na_2SO_4	869°
$BaCl_2$	922°	K_2SO_4	1078°

Do tej grupy należą także stopy temp. Princepa t. j. mieszaniny złota i srebra wykazują temperaturę od 954° do 1075° C, srebra i platyny od 1075°-1775° C. Przyczem niedokładność pomiaru temperatury przy użyciu do stopów czystych metali wynosi najwyżej 20° C. Procentowy stosunek stopów ustanawia się empirycznie n. p.

Au	100,	80,	60,	40,	20,	0
Pt	0,	20,	40,	60,	80,	100,
Temp.	1075,	1190,	1320,	1460,	1610,	1775.

Stożki Segera dyrektora fabryki porcelany w Berlinie skonstruowane w roku 1886 polegają na zmiennej topliwości mieszany kwarcu kaolinu białego marmuru i skalenia zależnie od stosunku składników. Stożki te mają 15 m/m wysokości i 15 m/m szerokości i są zwilżone gumą arabską dla utrzymania formy. Na skalę stożków trzeba bardzo uważać ponieważ nie jest ona jednolitą n. p. przy nowszej skali № 40 stożka wykazuje temperaturę 1930° i opada co 20° na jeden numer tak że numer 89-1910,

numer 38 - 1890 zaś przy starszej skali różnica na każdy numer wynosiła 30° na przykład.

Nr. 40, 39, 38.
Temp. 1920, 1880, 1850.

Niemożliwe bo temp topn. czystego SiO_2 wynosi 1625°C (wykres Wright-Rankina)

Nr 38 jest czystem SiO_2. Dla niższych temperatur skonstruował stożki Bramer na tej samej zasadzie co i Seger. Stożki wstawia się przy pomiarze temperatury w szeregu złożonym z numerów przypuszczalnej temperatury i ten stożek jest miarodajny którego wierzchołek przechyliwszy się dotknie podstawy /Rys. 51/

Rys. 51.

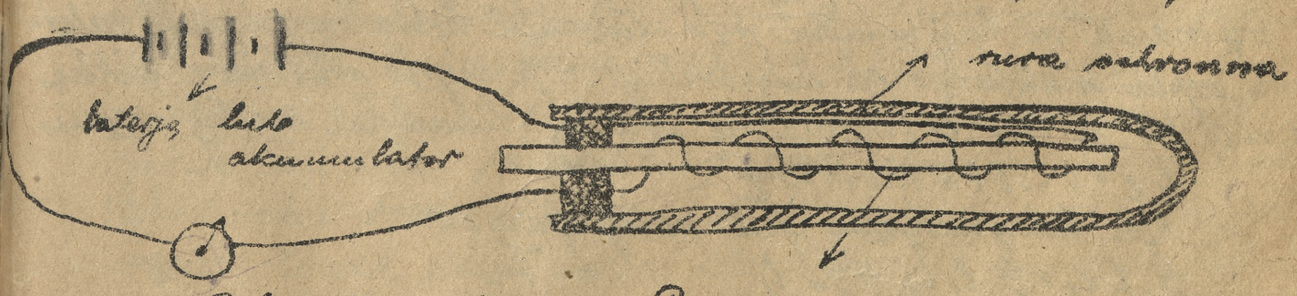


Pyrometry akustyczne.

Z tych jest bardzo poręczny termofon Wiborgha. Jest to walec gliniany 2·5 cm. wysokości a 2 cm. średnicy wewnątrz którego znajduje się kapsla. Po wrzuceniu takiego walca do ognia im wyższa temperatura tem prędzej przegniewa się ściana walca i kapsla eksploduje. Wiborg podaje tabelę z której według czasu między wrzuceniem termofonu a eksplozją odczytuje się temperaturę n. p. jedna minuta i 17 sekund odpowiada 600°. 58·9 sekundy - 800° i t. d.

Jest to bardzo poręczny tani orjentacyjny instrument zwłaszcza dla celów technicznych, jednak wolno w ogień rzucony pokazuje około o 100° mniej niż n. p. pyrometr elektryczny. Powodem tego jest to że termofon pada zawsze na sam spód ognia który jak wiadomo jest najzimniejszy i dlatego też prof. Strache zaleca wrzucanie termofonu nie wprost do ognia lecz w rurę wstawioną w ogień i rozgrzaną do jego temperatury.

Pyrometry oporowe elektryczne /Rys. 52./ polegają na zmianie zdolności przewodzenia prądu w zależności od temperatury.



Woltmeter cechowany w 0°C

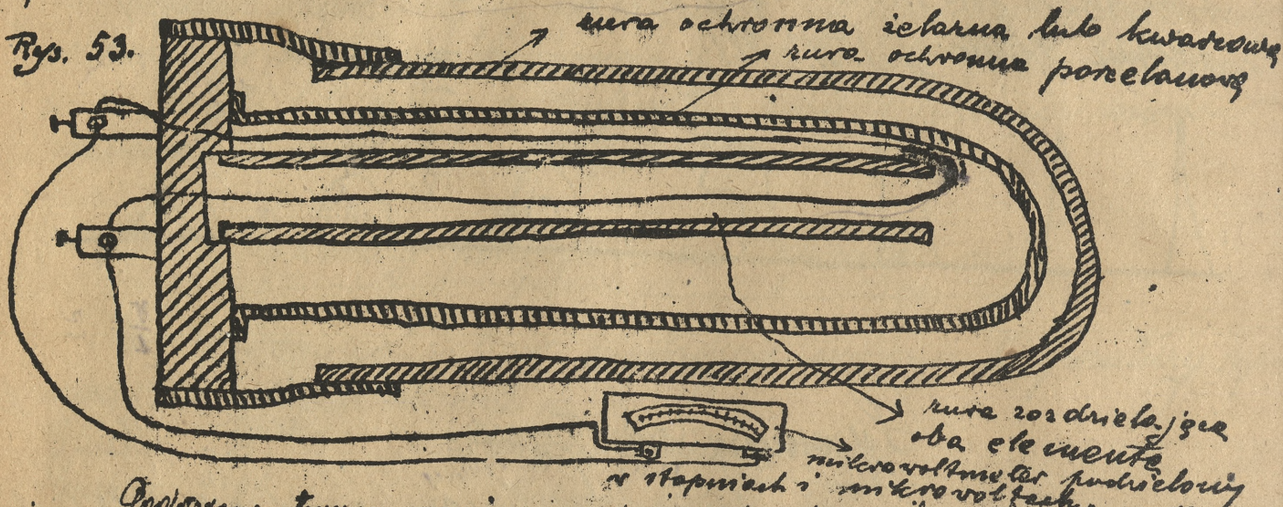
Przewód o zmiennej zdolności przewodzenia.

Rys. 52.

Voltmeter cechowany w 0° l.

Zwykle celem uniezależnienia pomiaru temperatury od grubości przewodnika międzyłącznikowego są te pyrometry zestawione w skombinowanym połączeniu; są t.zw. termometry skompenzowane /Metoda Callendara i Griffithsa/ Termoelektryczny termometr le Chatelier'a /Rys. 53/ polega na tem że dwa zlutowane metale.

Rys. 53.

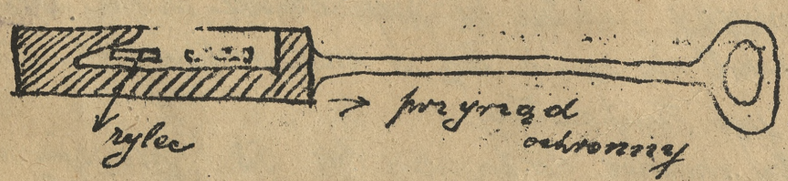


Podgrzane tworzą ogniwo wydające prąd o sile zależnej od temperatury zazwyczaj według funkcji liniowej $x = a \times bt$ n.p. dla platyny i niklu x w ~~mikrowoltach~~ milivoltach $x = 7.8 + 0.01325\,t$, dla miedzi i niklu $x = 4.4 + 0.016\,t$.

Kalorymetryczne pomiary temperatury.

Zwykły platynowy lub niklowy walec o średnicy 15 do 25 m/m a długości 10 do 30 m/m rozgrzewa się przez pół godziny a następnie wrzuca się do zwykłego kalorymetru. Przy wrzucaniu wskazanym jest używać przyrządów ochronnych /Rys. 54/.

Rys. 54.



Celem uniknięcia straty ciepła w czasie wyciągania z ognia i wrzucania do kalorymetru przy obliczaniu trzeba uwzględnić zależność ciepła właściwego od temperatury n.p. ciepło właściwe niklu między 400° a 1050° l zmienia się według Pianchona podług wzoru

$$l_t = 0.099 + 0.00006175\,t.$$

Wzór kalorymetryczny jest następujący:

$$g \cdot t\, c_t = g \cdot t_1\, c_{t_1} + g_w\, t_1$$

skąd: $t = \frac{g\, t\, c_{t_1} + g_w\, t_1}{g \cdot c_t}$ przyczem M

G oznacza ciężar walca
c_t (zależne od temp) jego ciepło właściwe
G_w wartość wodną kalorymetru
t różnice temp. walca i otoczenia
t_1 przyrost temp. w kalorymetrze.

Pyrometry optyczne.

Jak już wspomnieliśmy każde ciało im wyższą ma temperaturę tem większą ma energję cieplną t. zw. tem silniejsze są drgania eteru. Gdy drgania dojdą do pewnej granicy energja ta występuje jako światło przyczem należy odróżnić energję cieplną temperatury od dodatkowych zjawisk światła przy spalaniu się. Według tego wszystkie przedmioty przy pewnej temperaturze musiałyby wykazywać jedną i tą samą intezywność światła. To miałoby miejsce gdyby ciała nie miały różnych własności i to w różnym stopniu a mianowicie: 1/ Niektóre ciała nie przyjmują promieni /odbijają, reflektują/ i wydają się nam wtedy białemi. 2/ Absorbują /pochłaniają/ promienie wpadające i wydające się nam czarnemi. 3/ Przepuszczają /są przenikliwe dla promieni/ i wydają nam się przeźroczystemi. 4/ Kombinacje własności ciał poprzednio podanych przedstawiają się nam jako wypadkowe poprzednich zjawisk a więc kolorowe pół przeźroczyste i. t. p. Jeżeli sobie oznaczymy przez E_l zdolność wysyłania promieni o fali długości l przez a_l zdolność pochłaniania promieni tej długości fali to według Kirchhoffa: $\frac{E_l}{a_l} = S_l$

Jest to stała fala dla jednej i tej samej temperatury. Jeżeli zatem według tego jakieś ciało absorbuje jeden rodzaj promieni 10 razy więcej aniżeli inne ciała to w tych samych warunkach wysyła 10 razy tyle tych promieni co to drugie ciało. Oznaczmy sobie przez R_l zdolność odbijania promieni o długości fali l to

$$a_l + R_l = 1$$

Z poprzedniego wzoru $E_l = a_l \cdot S_l$ czyli po uwzględnieniu drugiego wzoru otrzymamy $E_l = (1 - R_l) \cdot S_l$.
Dla ciała bezwzględnie czarnego $a_l = 1$ wobec czego $R_l = 0$. Z powyższych równań wynika że wtedy $E_l = S_l$ czyli że ilość wysyłanych promieni jest u ciała bezwzględnie czarnego dla każdej fali i temperatury wielkością stałą. Bezwzględnie /idealnie/ czarnego ciała na świecie nie ma; jednak dużo ciał zbliża się do tego ideału. Takim ciałem bardzo zbliżonym do idealnie czarnego ciała jest n. p. węgiel, tlenek żelaza /rdza/ dla których a_l prawie że jest równe 1.

x) stała S_l zależy tylko od temperatury, a nie zależy wcale od rodzaju ciała.

co to jest?

Jeśli położymy na węglowa platynowa blaszke płaszke węglowa to będzie ona świecić jasnym wcześniejszym promieniem podczas gdy blaszka będzie się słabo żarzyć co polega właśnie na różnicy zdolności pochłaniania i odbijania światła. Dlatego też postęp pyrometrji optycznej polega właśnie od tego czasu kiedy Lummer użył bardzo pojętnych sposób zamiany białego ciała na ciało prawie że idealnie czarne. Jeśli oprawy to samo mniej więcej wprowadzamy płaszke węglowa do bryły platynowej /Ryc. 55/

Ryc. 65.



to będzie ona również intenzywnie jak płaszka węglowa świecić podczas gdy to promienie tak długo będą się odbijać o ściany przy pobycie je absorbując aż na zewnątrz trafią. Jeżeli zatem mierzę z zewnątrz podczas gdy płaszka słabiej lecz również intenzywnie jak płaszka węglowa świeci czyli że tej płaszki temperatur w bryle znać nie będzie. Tym sam eksperyment można powtórzyć z naczyniem z jakiegoś innego metalu /Ryc. 56/

Ryc. 56.



Powinna kazdy piec ma jej wewnątrz wynalezion pokrzywiony a do tego dołącza się to właściwie piec że przez ten wyobrażona objętość jest sam przez się prawie całkiem idealnie czarnem przeto z pyrometrji możemy się zajmować promieniowania światła w zależności od temperatury z odwróceniem do ciał idealnie czarnych. Różnice intenzywności światła różnych ciał nie odgrywają zresztą tak znacznych ich roli jakby na oko sądzić można ponieważ intenzywność światła stale szybko wzrasta z temp. n.p. jeśli intenzywność czerwonego światła przy 1000° C. /λ = 0.65 m/ wstawimy dla przykładu porównawczego że równa się 1 to przy 1500° C jest ta intenzywność 130 razy większa. Prawo Lummera i Pringsheima: jeżeli przy T1 oznaczymy sobie intenzywność czyli natężenie światła a przy T2 temperaturę wtedy:

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{T_1}{T_2} X$$

jeżeli znamy zatem x które jest liczbą stałą możemy obliczyć każdą temperaturę z intenzywności.

Prawo Wiena: Jeżeli przez λ_m oznaczamy takie natężenie długości fali światła monochromatycznego w danym widmie to

$$\lambda_m \cdot \vartheta = C \quad / \text{stała} /$$

przyczem dla ciała idealnie czarnego $C = 2940$. Jeśli np. $\lambda_m = 0{,}5\,\mu$ światła żółtego / to $0{,}5 \cdot \vartheta = 2940$ skąd $\vartheta = 5880°$.
Liczba ta służy jako wzór dla energii maksymalnie:
$e_m = 9 \cdot K$ przyczem dla ciała bezwzględnie czarnego $K = 5345 \cdot 10^{-8}$

Prawo Stefana-Boltzmana:

Stefan wyłuszył to prawo, zaś Boltzman skonstruował formułkę i wykombinował że suma energii wszystkich promieni danego ciała:

$$\Sigma e = \sigma (\vartheta^4 - \vartheta_0^4)$$

/gdzie σ jest stałą / t. zw. że gdy na ciało o temperaturze ϑ_0 to otoczenie przewodzimy promienie z ciała o temperaturze ϑ to wtedy energia przechodząca przez promieniowanie z jednego ciała na otoczenie $= \Sigma e$. Jeżeli energię wyrazimy jako ciepło promieniujące w kalorjach/sek. przy powierzchni opromieniowanej 1 cm² i różnicy temp. 1° C. To otrzymamy σ jako jednostkowe: $\sigma = 1 \cdot 10^{-12}$ / Ferry oznaczył $\sigma = 1{,}52 \cdot 10^{-12}$ / stąd prawo Stefana-Boltzmana przybiera następujące równanie:

$$W = \frac{K \cdot g \cdot z \,/\, \vartheta^4 - \vartheta_0^4 \,/}{4{,}19} \cdot 10^{-4}$$

Przyczem: W oznacza ciepło oddane przy promieniowaniu na 1 m² i godzinę
z = czas w godzinach
g = powierzchnia ciała przyjmującego ciepło w m²
K = współczynnik zależny od materjału w m² a to:
Miedź - 0·16 dla żarzonej blachy - 5·36
Żelazna blacha po 0·45 dla szkła - 2·91
Zelazowana trzykrotnie blacha 277 kamienie budowlane - 3·6
Z zasady Planca zestawił Wien wzór: dla ciała czarnego

$$\lambda \qquad \mathcal{J}_\lambda = \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1} \qquad \mathcal{J}_\lambda = \frac{C_2 \cdot \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1}$$

$\mathcal{J}_\lambda$ energja wypromieniowana przez ciało bezwzględnie czarne przyczem C_1 i C_2 oznaczają współczynniki zależne od logarytmów naturalnych. Również o przenoszeniu ciepła można też sprawdzić do wartości formy ciepło oddane przez promieniowanie

$$Q = \frac{K_2 \cdot \vartheta \cdot d^2}{l^2} = K_1 \frac{Q}{l^2} \text{ i t. d.}$$

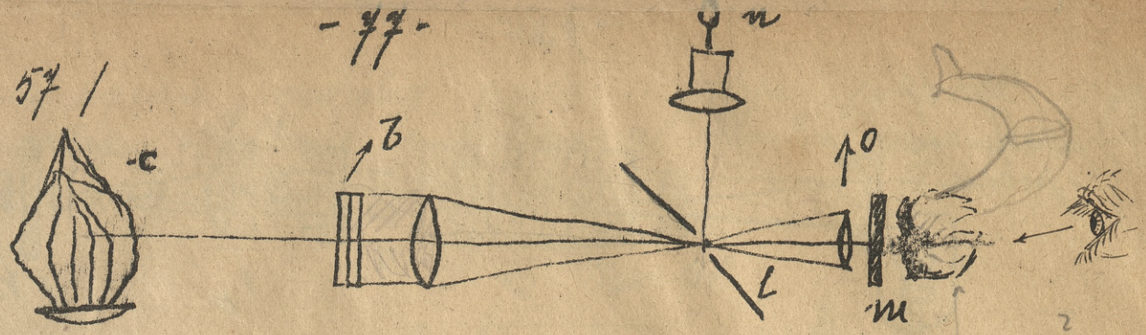
gdzie d jest średnicą powierzchni promieniującej a l odległością dwóch promieniujących pozycjach około 0·1 ~ 0·2 atmosfer, w razie zadawalniającej powierzchni zmienia się mniej pozycje obliczanie w to w zam. n natomiast powierzchni otrzymuje równanie $k_2 \times n\, O_2 = k_0 \times (n+\frac{1}{2})$ O_2 i obliczeniu zamiast wzoru $\log k = \frac{x^{3/2}}{(1-x^2-x)^{1/2}}$ wzór $\log k = \frac{x^{3/2} \times x \times (2n)^{1/2}}{(1-x)(2+x+2n)^{1/2}}$

Dla obliczenia absorpcji pary wody się podobnego sposobu lecz absorpcja pary jeszcze mniej odgrywa role w granicach temperatur praktycznych. Naturalnie zna ..... charakterystyczne równanie Stefana-Boltzmana może być w tym równaniu zachowane i że znamo liczy się w stałej k_2 czyli że k_2 jest funkcją w temperaturze obs. skoro bezwzględnie czarnego podstawimy prawo Stefana-Boltzmana jak jest wyznaczalnie w nat bezwzględnie czarnych a także w mniejszym lub większym przybliżeniu w ciał innych. Zabarwienie ciał pozostaje w zależności od temperatury podaje Tabela VIII i za zależność empiryczną obserwacyjną

Zabarwienia	długość fali	Współ. przep. 15 mm
Początek czerwonej barwy brunatno-czerwone	525	566
Ciemno-czerwone (wiśniowe)	700	635
Jasniej-wiśniowe	850	736
Jasno-czerwone	950	843
Pomarańczowe	–	899
Jasno-pomarańczowe	–	941
Żółte	1100	996
Jasno-żółte	1200	1079
Początek biała	1300	1205
Promieniująco-biała	1400	–
Białość w jasni (mrące oko)	1500	–

Wzór Wiena - Techniczne państwowego zakładu w Berlinie wzorcu prawa Wiena intensywności światła było $J = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$ ponieważ miarą bezwzględnej miary intensywności mogą przy niżej intensywności porównawczej $J_0 = \frac{c_1}{\lambda^5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T_0}}$ otrzymamy $\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}$ d.f. równanie które już tylko jedną stałą zawiera. Na podstawie tych zasadach opiera się optyczny pyrometr Le Chatelier'a / Lorenz - Le Chatelier'a.

/ Rys. 57 /



- pyrometr Le Chatelier

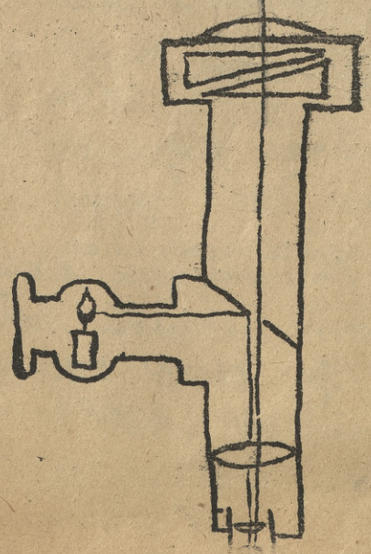
CO TO? GŁÓWKA KAPUSTY CZY PĄCZEK RÓŻY?

Przez zwierciadło l wpada zgóry promień normalnej lampki n i to o stałej oznaczonej intenzywności światła i oraz otworem w środku zwierciadła bezpośrednio promień rozżarzonego przedmiotu c. Oba promienie schodzą się w okularze (o) i to zazwyczaj światło badanego przedmiotu jest intenzywniejsze niż światło lampki normalnej. Do oka dochodzą tylko promienie monochromatyczne z powodu przedłożonego przed okularem kolorowego szkła m. Blenda b tarcza z otworkami różnych wielkości /Rys. 58a/ lub też blendą ~~rysową~~ wyrysowaną /Rys. 58b/



Rys. 58.

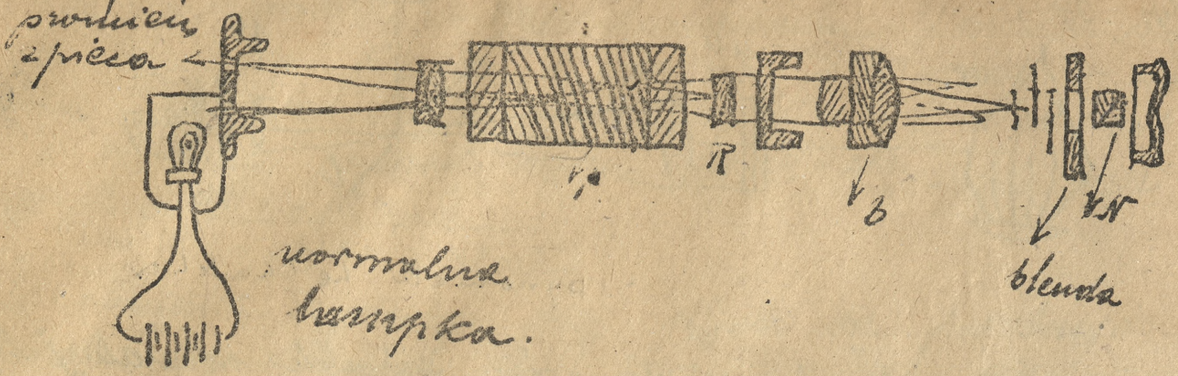
zmniejsza się otwór przepuszczający promienie badanego ciała c tak długo aż intenzywność b promieni badanego ciała ~~ciała~~ zredukowanych przez blendę dorówna intenzywności światła lampki normalnej. Skala temperaturowa jest empirycznie ustalona podług temperatury porównawczej i odczytuje się ją według numeru załączonej blendy. Tego rodzaju pyrometrami powinno się mierzyć temp. żaru bezpłomiennego gdyż przy silnem płomieniu wydobywające się gazy odgrywają rolę monochromatycznych szkieł t. j. absorbują niektóre promienie przez co otrzymuje się temp. za niską, także dym zmniejsza intenzywność światła. Odmianą pyrometru le Chatelier'a jest pyrometr /Rys. 59./



Rys. 59.

Ferry'ego który się tem od poprzedniego różni że zamiast blendy posiada szklanne kliny które w miarę zesuwania coraz to więcej absorbują promieniu. Obecnie najbardziej używanym jest pyrometr Wannera polegający na tej samej zasadzie jednak i ta różnica

Rys. 69



że zamiast blendy używa się pryzmatów Wicols'a (Rys. 60) przez które dwa odwrotnie (prostopadłe) spolaryzowane światła t. zn. lampy i pieca przechodzą ale tylko jedno z nich (pieca) zależnie od kąta obrotu pryzmatu ciemnieje i w ten sposób da się sprowadzić do intenzywności światła drugiego (lampki normalnej) Wielkość kąta przekręcenia pryzmatu Wicols'a podaje temperaturę odczytaną z tabel dołączonych do instrumentu. Tak promienie normalnej elektrycznej lampki jak i promienie z pieca wpadają na prostolinijny pryzmat p który nie załamując ich rozszczepia na 2 spektra. Rokonowy przyznat R rozszczepia te na dalsze 4 spektra z których spektra każdego promienia są prostopadłe do siebie spolaryzowane

(T) Lampka

(I) Piec

Te spektra rozszczepia bliźniaczy przyznat b. na 8 spektr, aby mieć dwa jedno z lampy drugie z pieca prostopadłe do sobie spolaryzowane. Pryzmaty Wicols'a N (analizator i polaryzator) umieszczone są tuż przed okularem; przekręcenie analizatora powoduje przyciemnienie światła pieca. Z tarczy złączonej z analizatorem odczytać można kąt skręcenia i obliczyć temperaturę z tabel ustawionych podług wzoru

$$\frac{J_1}{J_2} = tg^2 \delta$$

Granice błędu: 0·1 części skali odpowiada:

Przy 1000° C — - 1°

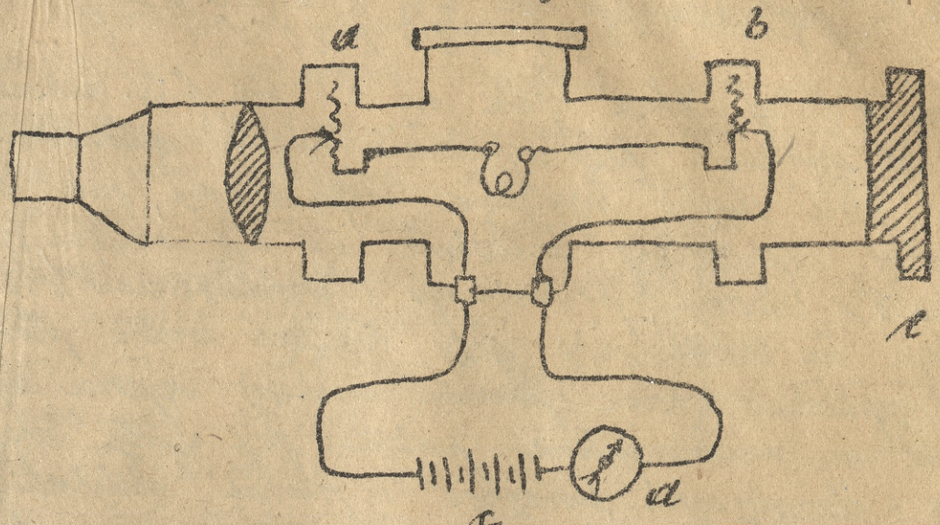
" 1500° C — - 2°

" 1800° C — - 7°

Poniżej 900° C normalne pyrometry Wannera nie dają się użyć z powodu znacznego osłabienia światła wskutek czego skonstruował Wanner na tej samej zasadzie osobne przyrządy dla temperatur niższych od 900° C.

Na zupełnie odwrotnej zasadzie polega pyrometr optyczny systemu Holborna i Kulbauma skonstruowany przez firmę Siemens - Halske (Rys 61)

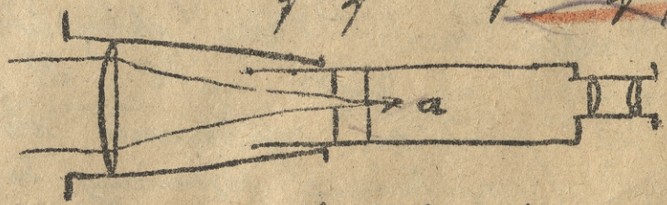
Rys. 61.



Tu intensywność światła mierzonego jest wielkością stałą podczas gdy światło elektrycznej lampki porównawczej pyrometrowej zmienia się zapomocą zmniejszania lub zwiększania natężenia prądu elektrycznego opornica. Natężenie prądu odczytuje się bezpośrednio na mikroampermetrze i wylicza się temperaturę.

Termoelektryczny teleskop Terry'ego (Rys. 62)

Rys. 62.



Promienie padają na termoelement a wzbudzając w nim przez podgrzanie prąd mierzony mikrogalwanometrem zawierającym podziałkę w stopniach Celzjusza podobnym jest pyrometr Siemens - Halskego różniący się od poprzedniego tylko tem że promienie wpadają nie wprost na termoelement lecz na czarną blaszkę do której ten jest przylutowanym wskutek czego instrument ten jest o wiele dokładniejszy ponieważ ciało czarne więcej stosuje się do prawideł zależności temperatury od natężenia światła aniżeli sam termoelement.

Rozdział XVIII

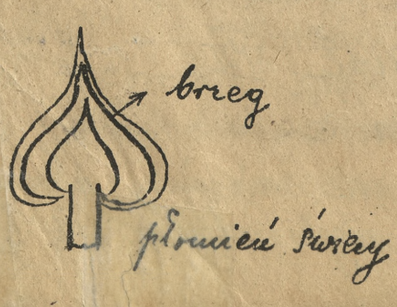
Płomień.

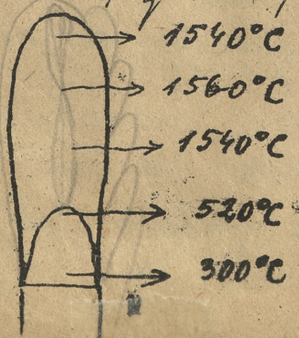
W technice opałowej główną rolę odgrywa płomień pozostający ze spalenia się węgla i węglowodorów. Czysty węgiel spala

się prawie bez płomienia jak to widzimy n. p. przy koksie t. j. prawie czystym węglu gdzie powstaje wprawdzie ledwo dostrzegalny niebieskawy płomyk pochodzący jednak z CO, który powstaje z powodu utrudnionego dostępu powietrza oraz kontaktu wytwarzającego się CO_2 z koksem w myśl równania:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Dopiero w dalszej sferze spala się CO na CO_2. Odmienne jednak zjawisko występuje przy spaleniu węgla naturalnego drzewa torfu, gdzie zawsze występują węglowodory, jak to widać z analizy wykazującej w drzewie do 6% wodoru zaś w węglu 4% do 6% wodoru, pochodzącego z węglowodorów. Te ostatnie spalają się zawsze jako gazy tworzące wielki płomień. W tym zaś wypadku wodór z powodu większej chyżości dyffuzyjnej spala się momentalnie, podczas gdy czysty węgiel wydzielony z chemicznych związków w formie delikatnej sadzy powoduje właściwe świecenie płomienia; rozżarzone bowiem jego cząstki przelatują przez strefę palącego się wodoru i dopiero na powierzchni płomienia spalają się na CO_2. Pewnego rodzaju dowodem na to jest wzrost intenzywności światła w miarę zwiększania się ilości węgla w związkach węglowodoru n. p. wodór (H) spala się nieświecąco metan (CH_4) słabo świecąco (mało C) etylem $(C_2H_4$ świeci jasno acetylem (C_2H_2) bardzo jasno. Wstawiając w płomień zimny nóż możemy rozżarzone cząstki węgla łatwo pochwycić w postaci sadzy. Naturalnie zawsze każdy skomplikowany związek węglowodorowy rozpada się zazwyczaj na C i H przeważnie przed spaleniem się przechodzą odpowiednio do swej skomplikowanej budowy, dość skomplikowane przemiany tu naturalnie pod pojęciem łatwej i trudnej spalny nie występuje sama wysokości temp. zapalności danego pierwiastka lecz także zdolność dyfuzyjna łączenia się z tlenem. Bone wykazał że węglowodory z małą ilością tlenu rozżarzone tworzą z tym tlenem t. zw. połączenia hydroksylowe, które w ogniu rozkładają się na wodę etylen i metan. Te jednak w końcu rozpadają się na węgiel i wodór i jako takie spalają się. W płomieniu możemy zauważyć dokładnie dwa stożki (Rys. 63)





Płomień Garów

Niezwykle ciekawe zjawisko płomienia gazowego węglowodorów z wewnętrznym z którym się zetkną spalone części węgla, spala się wodór, zaś na samym brzegu płomienia następuje spalenie węgla. Płomień węglowodorów można łatwo zaciemnić z dymiącym z jego środka tylko powietrza że tak węgiel jak i wodór mogą się odbarwić płomień zdolności dymiący dymiący. Ten sam eksperyment można zrobić przy palnikach Bunsena płomień zdolności bezbarwny zaciemniony zresztą) Oba otwory płomienia można łatwo zaciemnić przy płomieniu gazowym (Rys. 64) nawadzając cylinder na palnik gazowy.

Rys. 64.



Ogólnie zauważyć należy że jak to już Bone wyraził, zresztą węglowodorów łatwo spalne rozpadają się przy wyższej temperaturze na zresztą trudniej spalone; jest to więc naturalne zachowanie powoli natury, która natura z tem sposobem zresztą łatwo zachowanie pewnej chemicznej pewny zdolności spalenie. Najłatwiej spalnym jest acetylen (400° - 600° C) zaś najtrudniej acetylen (650° - 750° C). Etan podczas pewny rozpada się według Bonego z myśl równania:

$$C_2H_6 = C_2H_4 + C + H_2$$

Powstały zresztą etan spalony podobnie dzieli: $C_2H_4 = C^2H_4 + C$ / C^2H_4 trudno spalony i łatwiej wodny przez C. dopalen (C_2H_2) podczas dopalenia się 35% C_2H_2 na C^2H_4, a 65% pozostaje się przy 600 - 700° C na C_6H_6 benzol, wyżej podczas rozpada na C_2 i spala się.

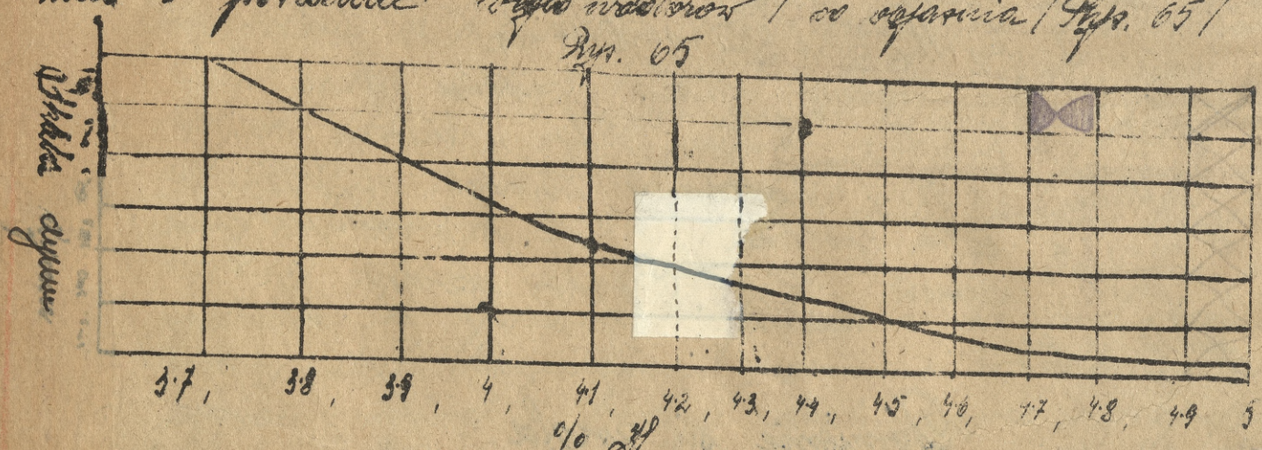
Dymienie się węgla.

Węgiel przy niedostatecznym dopływie powietrza lub szybkiem ochłodzeniu poniżej temperatury zapalności dymi silnie. Profesor Fischer skonstatował że alifatyczne związki węglowodorów (zwane także parafinowymi lub metanowymi albo nasyconymi) i stanowią główny procent węglowodorów nadających spalonych. Wywodzące się z wzoru $C_n H_{2n+2}$ tworzą przy spalaniu się związki łatwo spalne jak n. p. C_2H_4 dające przyłączenia swej macierzystej formy C_2H_4 podczas gdy związki aromatyczne pochodzące od benzolu (C_6H_6) przy

$C_n H_{2n+2}$

zastępowanie od 1 do 6 atomów wodoru we wzorze C_6H_6 formułą $Cn\ H_{2n+1}$ np. $C_6H_5\ Cn\ H_{2n+1}$ powstają wielkie dymy n.p. kaptol $C_8H_{10} = C_6H_6 \times C_2H_4 \times O$ przy ogrzewaniu od 600° do 800° C zamienia się na benzol C_6H_6 zaś bezne ogniwa zamieniają się na etylen C_2H_4 i metan CH_4, Z benzola dołącza się wodór powstaje wzór $2C_6H_6 - C_{12}H_{10}$ czyli wyraz tego tworzy się łatwo difenil $C_{12}H_{10}$ Związki te zatem przechodzą skondensowane Koleje tak długo aż zostanie sam węgiel o tyle trudniej spalnego że z powodu małej dyfuzji dyfuzji dyfuzyjności trudniej z powietrzem łączącego się węgla który tworzy dym i sadze. Tu należy zatem nie pomylić pod wyrazem trudniej palny wprost temperatury zapalności, gdyż nie ta sama jest dla dyfuzja tlen dyfuzyjna dozwalająca na szybkie połączenie się z tlenem jest z powietrza szybkie miarodajna. Zatem trudne spalanie węgla w tym wypadku należy rozumieć jako spóźnione wydzielenie go ze związku i przez to trudniejsze połączenia go z tlenem przy tak łatwo mała dyfuzja dyfuzyjność węgla który nie mając czem się połączyć tworzy dym i sadze. Na ogół można powiedzieć że węgiel jest tym więcej dającego płomienny i tym łatwiej dymi im więcej zawiera węglowodorów. Paweł Fuchs wykazał zależność wydzielania się dymu z węgla od zawartości wodoru, a więc i pośrednio węgla wodorów / co zgadza się / Fig. 65 /

Rys. 65



Niektórzy twierdzą mylnie że nadmiar powietrza wpływa dymienie się jednakże niezgodne z rzeczywistością, bowiem jak to się później wykaże nadmiar powietrza obniża temperaturę spalania się, powodując wskutek tego dymienie. Nadmienić należy że ilość dymu jest względna, albowiem nie oparta na żadnych ściśle określonych jednostkach może różnie podpaść pod poszczególnych obserwatorów i to z racji przez ludzi wrażliwych i skalowanie dymu opisane oko skończ i tu

zachodzą różne zmiany n. p. tor sam dym spalony dzień / na pogodnym tle / wydaje się dalecko mniejszy niż rzeczą pochmurny lub też mroźnem.

Rozdział XIX

Temperatura spalania się

Tablica z wzorami temperatury spalania się. Przy znanych ciepłach pierwiastków ciepło spalania się w kalorjach gazu oznacza wzór $H = Q \cdot c \cdot t$.

gdzie c oznacza ciepło właściwe produktu spalonego pozostałego po spaleniu ciała Q jego ciężar (tegoż produktu) a t temperaturę spalania się. Wzór powyższy zwłaszcza uzasadnienie w tem, że ciepło spalania się (które) o ile nie uchodzące i bardzo intensywnie odprowadzane musi (zawsze przy spalaniu się) pomnożyć się w produktach spalnych. Wynikiem z niego teoretyczna temperatura spalania: $t = \frac{H}{Q \cdot c}$

Przy więcej pierwiastkowych ciałach ciepło spalania się jest równe automatycznie sumie ciepł spalania się poszczególnych składników.

$$H = c_1 \cdot Q_1 \cdot t + c_2 \cdot Q_2 \cdot t + \dots + c_n \cdot Q_n \cdot t$$

skąd $t = \frac{H}{Q_1 c_1 + Q_2 c_2 + \dots + Q_n c_n}$

lub $t = \frac{H_1 + H_2 + \dots + H_n}{Q_1 c_1 + Q_2 c_2 + \dots + Q_n c_n}$

przyczem H_1 H_2, H_n oznaczają ciepło spalania się poszczególnych składników. Przyczem bierze się dla gazów przeważnie ciepło właściwe przy stałem ciśnieniu / c_p / a nie przy stałej objętości / c_v / gdyż spalenie odbywa się zwykle przy stałem ciśnieniu. Komplikacje wprowadza w poszczególnym równaniu zmienność ciepła właściwego z zależności od temperatury która dopiero trzeba wyliczyć. W technice rozróżniamy tak przy c_1 jak i przy c_2 wiele obliczone dla danej temperatury wzorów lub też 2 tak zwane średnie między temperaturą t_1 i t_2 które jest w przybliżeniu dopuszczalne z powodu jego nieznacznej zmiany. Ze względu na podział wzór ciepła właściwego gazów dla powietrza

$c_p = 6.5 + a T$ ciepła właściwego dla powietrza

$c_v = 4.5 + a T$

przyjęcie dla dwuatomowych gazów (H_2, N_2, O_2, CO):

$$a = 0.0006$$

dla CO_2: $a = 0.0036$

dla H_2O: $a = 0.0029$

dla C_2H_4: $a = 0.0068$

Dla gazów jednoatomowych (He, Ar) i dwuatomowych można wtedy przybliżoną zasadę że do ogrzania równych objętości różnych gazów przy równej temperaturze i ciśnieniu potrzeba jest ta sama ilość ciepła. Do ogrzania jednej gramocząsteczki gazu o ciężarze cząsteczkowym m od temperatury t_1 do t_2 potrzeba jest ilość ciepła: $m \cdot c_p (t_2 - t_1)$ ciężar bowiem gramocząsteczki gazu wynosi m / c_p a ciepło właściwe c_p = ciepło właściwe objętości jednostkowej objętości.

Zatem według poprzedniej zasady:

$$m' c'_p (t_2 - t_1) = m'' c''_p (t_2 - t_1) = 22.4 \, c_p (t_2 - t_1)$$

czyli $m' c'_p = m'' c''_p = 22.4 \, c_p$

przyjęcie 22.4 jest to objętość gramocząsteczkowa a c_p średnie ciepło właściwe objętościowe gazów. Stąd wynika że iloczyn $m \cdot c_p$ i $m \cdot c_v$ dla różnych gazów jest jednaki i ten sam a mianowicie $m \cdot c_p = 6.86$ a $m \cdot c_v = 4.88$ dla 0° C. Tego obliczone ciepło właściwe nie wiele się różni od ciepła właściwego doświadczalnie otrzymanego co wyraża tabela IX.

	O_2	H_2	N_2	CO	Powietrze
m	32	2.016	28.08	28	28.95
c_p obliczone	0.214	3.4	0.244	0.245	0.237
c_p z pomiaru	0.218	3.4	0.249	0.242	0.241

Dla wielu atomowych gazów spotykanych można przyjąć ciepła właściwe jako zależne od temperatury t: $m \cdot c_p = 7.3 + \frac{1.6}{1000} \cdot t = 6.86 + \frac{1.6}{1000} T$, $m \cdot c_v = 5.3 + \frac{1.6}{1000} \cdot t = 4.875 + \frac{1.6}{1000} T$

Dla gazów dwuatomowych $m \cdot c_p = 6.86 + \frac{1.06}{1000} T$, $m \cdot c_v = 4.875 + \frac{1.06}{1000} T$

A więc różnica jest tylko we współczynnikach, $1.6 > 1.06$. Pojęcia te jest także i praktycznie często potrzebne znajomość bezwzględnej wielkości c_p i c_v

$$c_p - c_v = \frac{2}{427} = \frac{1}{427} \cdot \frac{848}{m}$$

stąd $m \cdot c_p - m \cdot c_v = \frac{848}{427} = 1.985$

Różnica ciepła właściwego ciężarów drobinowych ciepeł właściwych przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości jest dla wszystkich gazów wielkością stałą.

Przykład: znaleźć dla lO_2 / $m = 12 + 32 = 44$ / średnie c_v od 1000 do 1,700° l gdy średnie c_p dla tych temperatur wynosi $c_p = 0.278$ $m c_v = m c_p - 1.985$

$m c_v = 44 . 0.278 - 1.985 = 10.247$

zatem c_v dla 1 klg lO_2 $c_v = \frac{10.247}{44} = 0.233$

c_v dla 1 m³ lO_2 $c_v = \frac{10.247}{22.4} = 0.457$

Objętość drobinowa jak już poznaliśmy jest to taka objętość że ciężar w niej zawartego jakiegokolwiek gazu jest równy jego ciężarowi drobinowemu posłużyć ona może do przeliczania podanej objętości gazu na ciężar danej mieszaniny gazów które z powodu dyfuzji zawsze możemy uważać na jakiś nowy gaz.

Dla mieszaniny gazów poszczególnych składników

$m . c_p = v : m : c_p$ + ciężar drobin. $v : m : c_p$ + ciepło ilość.

Przykład: ilość składników obliczyć c_p dla mieszaniny gazu:

I 82% objętość. gazu wysokopiecowego

II 18% objętość. powietrza

dla I: $m . c_p = 9.2$, dla II: $m . c_p = 8.1$

zatem wspólne $m . c_p = 0.82 . 9.2 + 0.18 . 8.1 = 9$

Ponieważ dla tej mieszaniny średnie m. wypada = 31 wskutek tego $c_p = \frac{9}{31} = 0.29$

Średnie m. ciężar drobinowy wspólny mieszaniny gazów oblicza się z m. obu gazów pomnożonych przez procentową ilość składników i do siebie dodanych n. p. dla powietrza które zawiera 21% O_2 79% N_2

$m = 32 . 0.21 + 28.08 . 0.79 = 28.70$.

Dokładnych formułek na zależność c_p od temperatury jest wiele n. p. Pierra Bierrum i t. d. zależność tą od rozmaitych gazów podaje tabela X.

Według obliczeń Pierra Bierrum.

	c_p ścisłe	c_p średnie
N_2	0.249 + 0.0000332 T	0.249 + 0.0000166
O_2	0.218 + 0.0000281 T	0.218 + 0.0000 1406
lO	0.249 + 0.0000332 T	0.249 + 0.0000166
powietrze	0.241 + 0.0000311 T	0.241 + 0.0000155
H_2	3.445 + 0.0000464 T	3.445 + 0.000232

Według podręcznika Fuchsa „Warmutechnik" dla używanych często w technice opałowej gazów a mianowicie: dla lO_2: $c_p = 0.202 + 0.000086 T$

dla CO_2 : $c_p = 0.1544 + 0.000086\,T$

dla H_2O_p : $c_p = 0.348 + 0.0001195\,T$

Dla wyznaczenia różnicy między ciepłem c_p a średnicem przytoczę nie że ścisłe c_p CO_2 przy 1000 C wynosi $c_p = 0.25$ średnie między 0° a 1000° C $c_p = 0.260$ a więc na tak znaczną różnicę temperatur różnica między ciepłem a średn. c_p jest nieznaczna to zależności c_p od wyższej a zależ. gdzie nieznanej temperatury powodują że rozrachanie na obliczenie temperatury spalania nie jest rozrachaniem obra- go stopnia bo przybiera postać $t = \frac{H}{\text{ciepło właściwe}}$

Przykład węgiel o składzie: $C = 80\%$, $H = 4.7\%$, $W = 1\%$, $O = 1.5\%$ $H_2O = 1.3\%$ popiół 6.5% na wartość spal. 7650 kal powstały gaz spalenniowy ma skład $CO_2 = 25.1\%$ $SO_2 = 0.26\%$ $H_2O = 3.72\%$ $N_2 = 70.9\%$ czyli po przeliczeniu na jeden kilogram węgla $CO_2 = 2.94$ kg, $SO_2 = 0.03$ kg, H_2O 0.436 kg, $N_2 = 8.31$ kg, czyli razem 11.716 kg gazu. Na spalenie 1 kg węgla potrzeba 10.77 kg powietrza. Wiadomo poprzednie wartości z równania $t = \frac{H}{c_1 c_1 \times c_2 c_2 \times \dots \times c_n c_n}$ i podawszy w mianowniku wyrazy wolne od t i mnożone przez t otrzymamy: $t = \frac{7650}{2.9 + 0.00063\,t}$

skąd $t = 1875°C$.

Jest to teoretyczna temperatura spalania się. Praktyczna temperatura spalania się jak wyznaczali Hebelhole i Donau w roku 1914 jest przeciętnie ok. 300 — 350° C mniejsza aniżeli teoretyczna; w tym więc wypadku wynosiłaby około 1525° C. Naturalnie tylko pod tym warunkiem że ciepło w procesie spalania się nie jest gwałtownie odbierane. Ze względu zalety spalania w dobrze podgrzanej przestrzeni spalania się co później jeszcze się wykaże.

Różnica między temperatura teoretyczna a rzeczywista spalania się pochodzi z dysocjacji CO_2 który od pewnej temperatury w miarę jej wzrostu rozkłada się coraz bardziej na CO i O_2, proporcjonalnie do wysokości temperatury im wyższa temperatura tem więcej CO_2 według równania

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \tfrac{1}{2} O_2 \quad (1)$$

Dysocjacja jest to również bardzo ważne zjawisko przy wysokich temperaturach. Gdyby bowiem dysocjacja nie była to ważny w piecu nawet pokojowym osiągnęłaby temp. zarzewie spalania nieskończone, natarłszyby bowiem do pieca zazębiać czyli nie odbierać ciepła to wskutek tej

nowo wytworzone ciepło ze spalenia się nie wypromieniałoby bez przyczynialoby by się do podwyższenia temperatury spalania aż do niebezpieczeństwa. Wiadomość jeżeli przy istnieniu dysocjacji weźmiemy kawałek n.p. węgla albo przestrzeń spalania się to węgiel ten spali się wydzieli ciepło które jednak zabierają jego gazy spalenizowe które dysocjują zabierają ciepło // proces rozkładowy / Współczynnik dysocjacji jest to stosunek powstałego CO do ewentualnej ilości CO_2 gdyby nie było dysocjacji

$$x = \frac{CO}{CO + CO_2}$$

Jeżeli mamy obliczony ten współczynnik natenczas wiemy zaprowadzenia równania ciepła reakcyjnych powstania CO i CO_2 wyłączyć całą dysocjację. Prawo Gamille Eleire Deville pozwala przekształcenia że przy p = 1 atm. i T = 3273° współczynnik dysocjacji albo CO_2 = 0.4 jeżeli to wstawimy w wzorze równanie le Chatelier'a.

Le Chatelier stwierdził po raz pierwszy zasadę, że o ile kilka lub więcej reakcji chemicznych równocześnie wpływa ciała się wzajemnie natężenia te reakcje zwiększa jeśli mniej zmienia a ciała przeciwnie muszą się zmniejszać zmieniać ciała wpływanie pewnej równowagi podobnie jak siły działające na jedno ciało nie muszą pozostać ciała w jednym kierunku równoważenie bez bodźca zmian ten przeciw wypadkowo. Taka równowaga jest zależna od czynników ubocznych jak temperatura ciśnienie rozkładanie pola elektrycznego koncentracja drobin i t. p. Tam gdzie rozchodzi się o procentowe koncentracje ciała gazów najczęściej posługuje się na podstawie bardziej zasady chemicznego przez le Chatelier'a równanie chemicznej równowagi reakcji odwrotnej a to.

$$\frac{k \cdot \frac{2\pi}{T^2} dT}{} + \left| n_2'' - n_1'' \right| \ln p_r + \nu n_2 \cdot \ln c_2 - \nu n_1 \cdot \ln c_1 = \text{const}$$

gdzie Q_p znaczy ciepło reakcyjne przy temp. T Pierwsze pod którym się znajdują drobiny n_1'', n_2'' ilość a reakcyjnem powinowactwem równanie po prawej i po lewej stronie znajdujących się drobin, n_1 i n_2 ilość drobin wzięcie c_1 i c_2 ilość koncentracja objętościowych różnych w reakcyjnem równaniu przychodzących do danej przyczyn wskaźniki 1 i 2 oznaczają początkowy i końcowy stan reakcji. Przyjmiemy T = 3273 to otrzymamy a mianowicie n.p. przy 200 C $\frac{1}{T}$ = 0.08 / tzn 8% CO_2 dysocjuje i rozkłada

się na CO przyczem częściowe ciśnienie CO_2 / składowe ciśnienie CO_2 w płomieniu 0·1 atmosf. wynosi. Zazwyczaj przy temperaturach jakie w małych piecach znachodzą 1500 ~ 2000° C dyssocjacja wynosi 0·2 ~ 10% że CO_2 znajduje się pod ciśnieniem.

$500 / \frac{68{\cdot}2 \cdot dT}{T \; 12} + 1{\cdot}1513 \log. P + 2{\cdot}3026 \log \frac{T}{1{\cdot}1{\cdot}(2{\cdot}1)T} = \text{konstans}$. Ponieważ $P = 1$ atm. przeto $\log P = 0$ a zatem:

$\text{konst.} = \frac{500 \cdot 68{\cdot}2}{3273 \cdot 1} + 2{\cdot}3026 \cdot \log \frac{0{\cdot}4 \, t}{10{\cdot}61 \cdot 124 \, t} = \text{konst.} = -11{\cdot}7192$ że Chatelier wyliczył zapomocą tego równania ze współczynnika podanego przez Deville współczynnik dyssocjacyjny dla CO_2 dla różnych ciśnień i temp. co zestawiono w tabeli XI.

Temperatura	Ciśnienie w atmosf.					
	0·0001	0·01	0·1	1	10	100
1000	0·007	0·003	0·0013	0·0006	0·0003	0·00015
1500	0·07	0·035	0·017	0·008	0·004	0·002
2000	0·34	0·125	0·08	0·04	0·03	0·025
3000	0·94	0·8	0·6	0·4	0·21	0·1
4000	0·97	0·9	0·8	0·63	0·45	0·25

Przy 50% nadwyżki powietrza w poprzednim przykładzie teoretyczna temp. wynosiłaby tylko 1431° C zamiast 1875° C. zaś praktyczna około 1100° C ze względu że przy nadwyżce powietrza ciepło spalania się rozprzestrzenia się nie tylko na gazy spalenizowe ale także na nadmierną ilość powietrza. Przy podgrzaniu powietrza do temp. t.j. spalania przyjmuje wartość:

$$t = \frac{H + L \times C_L \times t}{\Sigma \theta \times c} \qquad (a)$$

gdzie L oznacza ilość powietrza w kg C_L jego ciepło właściwe jeżeli podgrzejemy przed spaleniem także ciało spalne do temp. t_2 to wówczas temp. spalania:

$$t = \frac{H + L \times C_L \times t_1 + G \times C_G \times t_2}{\Sigma \theta \times c}$$

przyczem G oznacza ciężar ciała spalnego w kg C_G jego ciepło właściwe. Wzór (a) możemy napisać także w formie:

$$t = \frac{H}{\Sigma \theta c} + \frac{L \times C_L}{\Sigma \theta c} t_1$$

Ponieważ zaś / jak to widać z poprzedniego liczbowego wykładu / $L \times C_L$ prawie że jest równe $\Sigma \theta c$ przeto temp. spalania w przybliżeniu

$$t = \frac{H}{\Sigma \theta c} + t_1$$

Skoro zatem n.p. temp. spalania bez podgrzania powietrza wynosi 1300°, to po ogrzaniu powietrza do 200° temp. spalania

wedle wyniesie prawie że 1500°C czyli mniejszy:
$\frac{2 n_2 \log C_2 - 2 n_1 \log C_1 + \log K - \text{tyle wynosiło}}{\text{Procent. Tlen} \times \text{Procent } O_2} = \log$
Procentu C_{O_2}

przyjęciu współczynnika $\frac{1}{2}$ ma tylko symboliczne znaczenie albo jeśli weźmiemy całą koncentrację równe 1 tj $C_{co_2} + C_{co} + C_{co_2} + C_a$ że zaś $C_{co_2} = C_0 + \frac{1}{2} O_2$ wynika według objętości że $C_{co_2} = \frac{1}{2} C_a$ mnożymy przez X stosunek mniejszy zdysocjowanego C_{co_2} C_0 którego pozostał gdyby zupełne dysocjacja nie była wówczas koncentracja objętości

$$X = \frac{C'_{co}}{C_{co} + C_{co_2}}$$

5

zobu powyższych powstaje wynika

$$C_{co_2} + \frac{1}{2} C_{co} = 1$$

czyli $C_{co_2} = 1 - \frac{1}{2} C_{co}$

$$X = \frac{C_{co}}{1 - \frac{1}{2} C_{co} + C_{co}} \qquad \frac{2 C'_{co}}{1 - \frac{1}{2} C_{co}}$$

czyli $X - \frac{1}{2} C_{co} = C_{co}$ zatem

$C_{co} = \frac{X}{1 + \frac{X}{2}} = \frac{2X}{2+X}$ i $C_{co} = \frac{X}{2+X}$

czyli $C_{co_2} = 1 - \frac{2X}{2+X} = \frac{2+X-X}{2+X}$

wreszcie $\log K = \frac{C_{co} C_{co_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{co}} \frac{X^{\frac{1}{2}}}{(1-X)(2+X)^{\frac{1}{2}}}$

Rozdział XX.

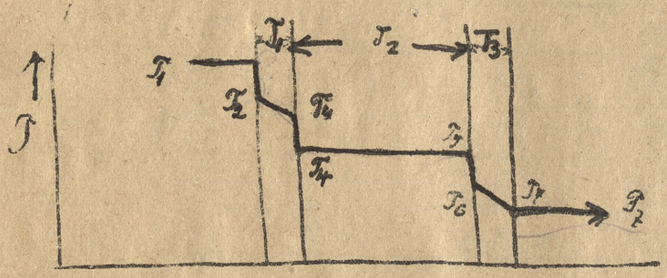
Regeneratory i rekuperatory.

Wszystkie te urządzenia do wymiany ciepła wykorzystują gazów kominowych do podgrzewania powietrza. Przed wprowadzeniem temp. spalania osiąga się następujące korzyści:

1) pod wpływem temp. spalania
2) gwarantuje zupełnie bezbłędnego spalania się
3) wreszcie wymiana ciepła zwłaszcza przy procesach pełzie cieplo w piecu nie może być należycie wykorzystane. Przykład to lepiej wyjaśni. Powietrze pod rusztami pieca płomieniowego ma temp. 0°C temp. spalania wynosi 1300°C, gazy zaś spalinowe wychodzące temperaturę temp. 700°C, jeżeli z tamtąd wydobywamy **rekuperator** podgrzewamy powietrze o 200°C **ciepłem** o **odebranym wychodzącym gazom to** warunki zmienia się, gdyż powietrze pod rusztami będzie miało temp. 200°, wszystek ciepło temp. spalania będzie wynosiła 1500°C, a gazy spalinowe będą wychodzić z temp. 300

Rozróżniamy następujące systemy podgrzewania powietrza:
1/ System rekuperatywny / odzysk pośredni /
2/ System regeneracyjny / odzysk bezpośredni /.
W systemie rekuperatywnym rozróżniamy następujące poddziały:
a/ Zasada prądu pojedynczego
b/ Zasada prądów zbieżnych czyli równoległych
c/ Zasada przeciwprądu. przeciwprądu
W systemie regeneracyjnym mają zastosowanie poddziały a b i c, przy systemie rekuperacyjnym musi ciepło przechodzić przez ścianę co powoduje pewien spadek temp. / Rys. 66 /

Rys. 66.



Jeżeli przez trzy połączone ścianki grubości δ_1, δ_2, i δ_3 ma przejść ciepło o temp. T_1 to ściany te powodują straty temp. a mianowicie: 1/ Przy przestępowaniu ciepła z jednego ośrodka do drugiego przewodzącego ciepło 2/ przy przechodzeniu ciepła wewnątrz przez ośrodek. Stosownie do tego rozróżniamy I. współczynnik przewodzenia ciepła / wewnątrz ciała / II. współczynnik przestępywania ciepła z ciała jednego na drugie.
I. Współczynnik przewodzenia ciepła jest używany w technice w trzech odmianach a mianowicie:
K jest to współczynnik przewodzenia dla 1 kalorji przez ciało pojemności 1 m³ dla 1° C na 1 stk. K jest to współczynnik przewodzenia dla 1 milikalorji / 0.001 kal / przez ciało grubości 1 m/m a 1 cm² powierzchni dla 1° C na 1 stk wreszcie k_t / techniczny / dla 1 kal. przez ciało 1 m³ pojemności dla 1° C na 1 godzinę.
Wzór na przewodzenie jest następujący

$$+ \quad Q = k z F \frac{t_2 - t_1}{S}$$

$$Q = k z F \frac{t_2 - t_1}{S}$$

1) gdzie Q oznacza ciepło przewodzone
+- k współczynnik przewodzenia
+- z czas przewodzenia ciepła
+- F powierzchnia ciała przewodzącego
+- S grubość +- +-

Gdzie $t_2 - t_1$ spadek temp. wskutek przewodzenia.
Stosunek wzajemny współczynników przewodzenia jest następujący

~~$k = 100\ k$~~ ~~$k_z = 1$~~ - to nie tak !!

$k_z = 3600\ k = 3.6\ k_1$

Współczynniki dla różnych materiałów podaje tabela XII.

	K	k_z	k_1
Lepta			0.70
Miedź	0.77	98.23	330
Żelazo	0.18	12.40 – 20.7	40 – 70
Powietrze	0.000056		
Wodór	0.0004		
Izolacja			0.05 – 0.15

Współczynnik przewodzenia zależy także od temp. n.p. zmienia się z temperatur
dla żelaza: $k_z = 20.7\ (1 - 0.00144\ t)$
dla powietrza: $k_z = 0.0048\ (1 + 0.0023\ t)$
dla wodoru: $k_z = 0.0314\ (1 + 0.0023\ t)$
Współczynnik przenikania ciepła jest bardziej przydatny ponieważ grubość ciała nie odgrywa tu takiej roli.
Współczynnik przenikania ciepła na $1\ m^2$ powierzchni różnej i dla $1^\circ C$ na sek dla różnych ciał podaje tab. XIII.

z wody na metal		z metalu w lód	Powietrze	
woda ciepła	woda zimna	na metal	w zimie	w lecie
10.000	3000	300 + 1800 r r	4	2 + 10 r r

dla przenikania ciepła jest następujący wzór:

$$Q = \lambda_z \Phi (t_2 - t_1)$$

Skomplikowany wzór na równoczesne przewodzenie i przenikanie ciepła jest następujący:

$$Q = \xi \Phi z (t_2 - t_1)$$

przyczem ξ jest obliczany współczynnik na przewodzenie i przenikanie dlatego się go według kombinacji dwu poprzednich wzorów.

$$\xi = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{\delta}{k}}$$

gdzie λ_1 oznacza współczynnik przenikania zewnętrznej strony ściany
" λ_2 współczynnik przenikania wewnętrznej strony ściany
" δ grubość ściany
" k współczynnik przewodzenia przez ściany.

Oprócz zwykłego przewodzenia występuje jeszcze coś n.p.

w powietrzu i przejrzystych materyałach promieniowania ciepła, według prawa Stefana - Bolzmana ciepło wypromieniowane wynosi:

$$Q = \frac{k_2 F z (T^4 - T_1^4)}{10.000}$$

$$\frac{k_2 . F . z . (T^4 - T_1^4)}{10.000}$$

przyczem T oznacza temp. ciała promieniującego
" T_1 temp. ciała opromieniowanego

Roselli znalazł empiryczną formułkę na przewodzenie ciepła przez promieniowanie:

$$Q = c\, F z \left[\left(\frac{T}{1000}\right)^2 - 1.9\right] (T - T_1)$$

przyczem c oznacza współczynnik wynoszący dla zardzewiałych metali, drzewa, muru, $c = 0.5$; dla polerowanych metali jest c o wiele mniejsze. Z ostatniego wzoru tudzież ze wzorów na przewodzenie i przestępywanie da się skombinować wspólny współczynnik na przewodzenie, przestępywanie i promieniowanie.

$$k_3 = \xi + c \left\{ \left(\frac{T}{100}\right)^2 - 1.9 \right\}$$

Lepiej jest jednak obliczać osobno promieniowanie osobno zaś postępowanie i przewodzenie.

Obliczenie powierzchni ogrzewalnych regeneratorów.

h. Weddinga

Powierzchnię ogrzewalną obliczyć można dogodnie ze wzoru Weddinga:

$$Q = \frac{F \times a \times k \times (T_1 - T_0)}{\ln \frac{T - T_0}{T - T_1}}$$

gdzie Q oznacza ilość ciepła oddaną w godzinie
" F powierzchnię ogrzewalną
" k współczynnik przewodzenia
" a empiryczny współczynnik dla poprawki ze względu na opieszczone ciepło przestępowania
" T średnia temp. kamieni
" T_0 początkowa temp. powietrza
" $T_1 = \frac{T_0 + T_k}{2}$ przyczem T_k oznacza końcową temp. powietrza

Przykład: Obliczyć powierzchnię ogrzewalną dla przyjęcia przez powietrze ciepła $Q = 4,633 . 100$ Kal. na godzinę, przyczem

$k = 5$ $\quad$ $k = 5$
$T = 655°C$ $\quad$ $T = 655°C$ śr. temp. kamieni
$T_0 = 25°C$ $\quad$ $T_0 = 25°C$ począt. temp. pow.
$T_k = 780°$ $\quad$ $T_k = 780$ końc. temp. pow.
$T_1 = \frac{25 + 780}{2} \cong 400°C$
$a = 1/3$

z poprzedniego wzoru:

$$F = \frac{Q \ln \frac{\varphi - \varphi_0}{\varphi - \varphi_1}}{a \times k = |\varphi_1 - \varphi_0|} = \frac{4633100 \ln \frac{655-25}{655-400}}{1/2 \times 5 \times |400-25|} = 4500 \ m^2$$

Pojedyńczy sposób obliczenia powierzchni ogrzewalnych opiera się na wzorze:

$$G \times l \times |t_2 - t_1| = Q_p + Q_{pr}.$$

Przyczem G oznacza ciężar kamienia
" l ich ciepło właściwe ($l = 0{\cdot}27$)
" $t_2 - t_1$ dopuszczalny spadek temp. w kamieniach $30° - 60°$ (średnia $50°$ l)
" Q_p ciepło przyjęte przez powietrze
Q_{pr} ciepło wypromieniowane przez kamienie zwyczajne $Q_{pr} = 0{\cdot}25\, Q_p$. Stawiwszy poprzednie wartości w ostatni wzór otrzymamy:

$$G \times 0{\cdot}27 \times 50 = 1{\cdot}25 \times 4633100$$

stąd:

$$G = 482\,000 \ kg$$

Jeżeli przyjmiemy że kamienie tylko na grubości $0{\cdot}10 - 0{\cdot}15$ m biorą czynny udział w przyjmowaniu i oddawaniu ciepła i że 1 tom kamieni tej grubości na powierzchni 10 m^2 natenczas otrzymamy szukaną powierzchnię mnożąc ciężar kamieni wyrażony w tonach przez 10. Zatem $F = 482 \times 10 = \underline{4820 \ m^2}$ czyli nieco więcej jak według poprzedniego wzoru wyłącz.

Rozdział XXI.

Zapotrzebowanie powietrza przy spalaniu się.

Przy spalaniu się węgla w myśl równania: $l + O_2 = l\,O_2$ objętość samego węgla ~~jego~~ w porównywaniu do objętości gazów przed i po spaleniu, jako bardzo małą, możemy opuścić. Np. 1 kg. węgla objętości około 1 cm^3 nie odgrywa żadnej roli w stosunku do ~~1 kg.~~ 1 kg !!! tlenu zajmującego objętość około 1 m^3. Przy obliczaniu więc kontrakcji możemy objętość ciała stałego opuścić.

Na podstawie prawa Arogadry w jednej i tej samej objętości pod jednakiem ciśnieniem może się zmieścić jednakowa ilość drobiu, bez względu na to jaki to jest gaz. Zatem we wzorze: $l + O_2 = l\,O_2$ ilość tlenu i bezwodnika węglowego są sobie objętościowo równe węgiel jako ciało stałe odpada, czyli po spaleniu

na CO_2 nie następuje ani kontrakcja ani zwiększenie się objętości:

Spalenie C na CO

$$2C + O_2 = 2CO$$

~~1 obj~~ 2 obj zatem ilość gazu po spaleniu wzrosła podwójnie

Spalenie CO na CO_2

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

2 obj + 1 obj 2 obj

Z trzech więc objętości gazu powstało dwie czyli gazy zmniejszyły swą objętość o 33.3% pierwotnej wielkości

Spalenie wodoru:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \text{ / para /}$$

2 obj + 1 obj 2 obj

Podobnie jak poprzednio zmniejszyły gazy swą objętość o 33%

Kontrakcję oprzeć można także na zapotrzebowaniu tlenu w stosunku do gazów spaleninowych, lub też do gazu spalanego. W tym ostatnim wypadku zapotrzebowanie tlenu co do objętości wynosi:

H	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_4	C_6H_6
0.5	0.5	2	3	2.5	7.5

Przy spalaniu się C na CO_2 zapotrzebowanie powietrza (21% O_2, 79% N_2) oblicza się ze wzoru:

$$C + (0.21 O_2 + 0.79 N_2) = 0.21 CO_2 + 0.79 N_2$$

Z równania tego wynika że teoretyczna ilość gazów po spaleniu na CO_2 równa się objętościowo ilości zapotrzebowanego powietrza przytem teoretyczna zawartość CO_2 w gazach spaleninowych wynosi najwyżej 21% obj.

Spalanie C na CO

$$2C + (0.21 O_2 + 0.79 N_2) = \boxed{0.42 CO + 0.79 N_2}$$

Ze stu zatem objętości danego powietrza pozostaje 121% obj gazu. Procentowy jego skład przedstawia się następująco:

34.7% obj – CO

65.3% obj – N_2

Spalanie CO na CO_2

0.42 ponieważ O_2 bierzemy 0.21 a na O_2 przypada 2CO czyli 2×0.21, $0.42 CO + (0.21 O_2 + 0.79 N_2) = 0.42 CO_2 + 0.79 N_2$

Następuje tu kontrakcja objętości, gdyż z 142 obj powstaje 121. Skład gazu po spaleniu jest następujący:

34.7% obj – CO_2

65.3% obj – N_2

$0.42 CO + (0.21 O_2 + 0.79 N_2) =$

$0.42 CO_2 + 0.79 N_2$

Spalenie wodoru.

$0.42\,H_2 + (0.21\,O_2 + 0.79\,N_2) = 0.42\,H_2O + 0.79\,N_2$

czyli przed skropleniem pary, że 142 obj powstaje 121 obj. Zwyczajnie jednak powstałej pary wodnej nie oblicza się, gdyż zajmuje ona po skropleniu, jako woda b. małą obj. Praktycznie zatem że 142 obj powstaje 79 obj t. zn. sam azot. Powyższe objętościowe obliczenia można także wyjaśnić ciężarem drobinowym. Powietrze ma skład następujący

W	O		
79.04%	20.96%	objętościowo	/ ściśle / 1200
79%	21%	-"-	/ okrągło /
76.81%	23.19%	ciężaru	

Ilość potrzebnego dla spalania 1 kg C, tlenu wyliczymy z równania

$$C + O_2 = CO_2$$

$$12 + 32 = 44 \quad \text{dzieląc go przez 12}$$

Zatem $1 + \frac{32}{12} = \frac{44}{12}$

czyli $1 + 266 = 3.66$. (a)

Do spalenia więc 1 kg C potrzeba 2.66 kg tlenu, obliczmy teraz ile powietrza potrzeba na spalenie 1 kg. C.

23.19 kg tlenu na 100 kg powietrza;

przeto na 2.66 kg tlenu wypada: $x = \frac{2.66 \times 100}{23.19} \cong 11.49$ kg powietrza

Do spalenia więc 1 kg węgla kamiennego zawierającego C% czystego C, na CO_2 ilość potrzebnego powietrza wynosi:

$$\text{kg} \quad C = \frac{C \times 11.496}{100}\ \text{kg} = \frac{C \times 8.904}{100}\ m^3 \text{ powietrza}$$

Ilość powstałego CO_2 + N_2 wynosi z równania (a):

$$i = \frac{C \times (11.496 + 1)}{100}\ \text{kg} = \frac{C \times 8.904}{100}\ m^3 \quad 14$$

Przy spalaniu C na CO:

$$C = \frac{C \times 5.766}{100}\ \text{kg} = \frac{C \times 4.465}{100}\ m^3$$

$$CO: \quad i = \frac{C \times 15.766 + 11}{100}\ \text{kg} = \frac{C \times 5.400}{100}\ m^3$$

Spalania C tlenem pary wodnej:

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

$$12 + 36.04 = 44 + 4.04$$

Dzieląc przez 12 otrzymamy:

$$1 + 3.0025 = 3.66 + 01.336$$

Do spalenia więc 1 kg węgla kamiennego o C% czystego C potrzeba pary wodnej:

$$C = \frac{C \times 3.0025}{100}\ \text{kg} = \frac{C \times 3.0025}{100}\ m^3$$

przyczem γ oznacza ciężar 1 m³ pary wodnej, w ten sam sposób oblicza się zapotrzebowanie powietrza dla gazów złożonych, przyczem znak chemiczny oznacza procentową zawartość ciężaru danego składnika w gazie.

Ilość zapotrzebowanego powietrza.

$$J = \frac{2{\cdot}458\,CO + 17{\cdot}215\,CH_4 + 14{\cdot}739\,C_2H_4 + 34{\cdot}238\,H_2}{100}\ kg$$

$$J = \frac{1{\cdot}9\,CO + 13{\cdot}333\,CH_4 + 11{\cdot}394\,C_2H_4 + 26{\cdot}517\,H_2}{100}\ m^3$$

Ilość powstałych ze spalenia gazów.

$$i = \frac{3{\cdot}458\,CO + 18{\cdot}215\,CH_4 + 15{\cdot}739\,C_2H_4 + 35{\cdot}238\,H_2 + CO_2 + O_2 + H_2O + N}{100}\ kg$$

$$i = \frac{1{\cdot}801\,CO + 16{\cdot}125\,CH_4 + 13{\cdot}789\,C_2H_4 + 32{\cdot}074\,H_2 + 0{\cdot}508\,CO_2 + 0{\cdot}099\,O_2}{100}$$

$$\times\ \frac{1{\cdot}242\,H_2O + 0{\cdot}792\,N_2}{100}\ m^3$$

Przykład:

Obliczyć ilość powietrza potrzebną do spalenia 1 kg gazu o składzie

CO_2 – 6·2%, CO – 29·4, CH_4 – 1·7, C_2H_4 – 0·3

H_2 – 1·8, N_2 – 59·7, H_2O – 0·8, O_2 – 0·1

Procent ciężaru:

Wstawimy te cyfry w poprzednie wzory otrzymamy:

$J = 1{\cdot}076$ kg $= 1{\cdot}297$ m³

Ilość gazów spalenia wych:

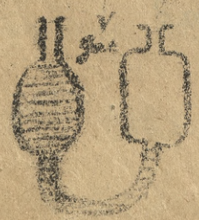
$i = 2{\cdot}076$ kg $= 1{\cdot}86$ m³

Rozdział XXII

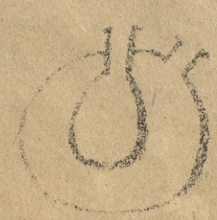
Techniczna analiza gazów.

Dokładność tej analizy aparatu Orsata dochodzi do 0·1 cm³, podczas gdy dokładność analiz precyzyjnych sięga aż do 0·01 cm³ gazu. Z aparatów używanych przy technicznej analizie gazów wyszczególnić należy najstarszy a zarazem do dziś dnia nie przeciągnięty aparat Orsata.

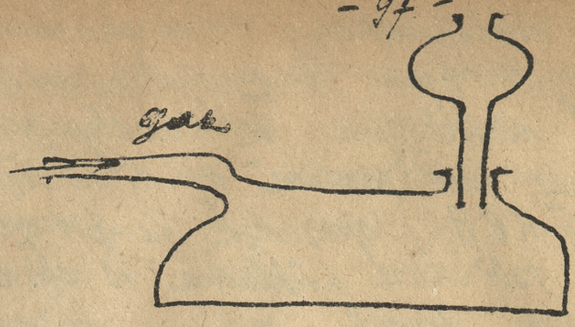
Posiada on dla analizy poszczególnych gazów naczynia absorbcyjne (Rys. 67 a) w których pochłaniacze danych gazów wchodzą z poszczególnymi składnikami gazów w styczność:



Rys. 67 a.

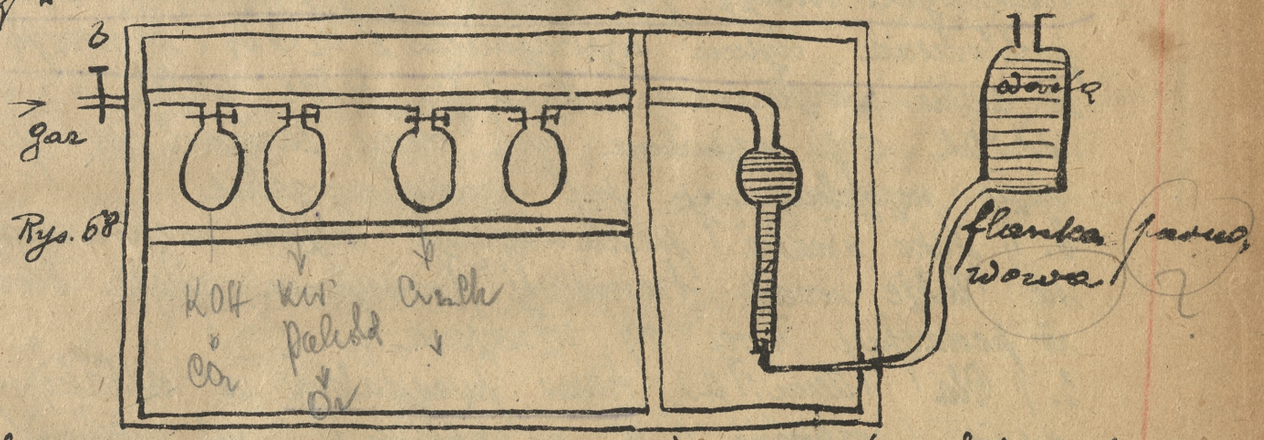


Rys. 67 b.



Rys. 67.c.

Wprawdzie Fieber próbował zmienić formę naczyń pochłaniających (Rys. 67b) a Schultze w Charlottenburgu skonstruował nieco odmienne naczynia absorbcyjne, to jednak naczynia Orsata są do dziś dnia najbardziej rozpowszechnione. Aparat Orsata składa się z kilku takich naczyń (Rys. 68) do których wciska się po kolei badany gaz, aby zaabsorbować jego poszczególne składniki i ze zmniejszenia się objętości, z powodu wyłączenia objętości zaabsorbowanych składników, obliczyć skład gazu.



Rys. 68

Flaszkę tłoczniową podnosi się do góry tak, aby woda wypełniła całą metrurkę a której pojemność wynosi 100 cm³. Następnie otwiera się kurek b i opuszcza się flaszkę tak nisko, aby woda z metrurki wyciekła, ta zaś napełniła się badanym gazem. Potem otwiera się po kolei kurki poszczególnych naczyń absorbcyjnych, wpuszcza się w metrurki gaz do każdego z nich dla stycznosci z danym środkiem absorbcyjnym i po każdej absorbcji przepuszcza się gaz napowrót do metrurki (a), gdzie odczytuje się ilość zaabsorbowanego poszczególnego składnika gazu. Zwyczajnie są cztery naczynia absorbcyjne; najpierw absorbuje się CO_2 ługiem potasowym (KOH), następnie w drugim naczyniu albo ciężkie węglowodory (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_6H_6,) dymiącym kwasem siarkowym albo tlen z kwasem pyrogalowym [$C_6H_3(OH)_3$]. Ostatnie dwa

naczynia zawierają amoniakalny chlorek miedziany, który absorbuje CO i to w pierwszym naczyniu z grubsza, w drugim precyzyjnie. Środki absorbcyjne są następujące:

1. Dla CO_2 gdy gaz nie zawiera NH_3 i H_2S można absorbować zapomocą KOH / sporządza się z 1 części KOH i 2 części destylowanej H_2O / 1 obj KOH pochłania 40 obj CO_2. KOH absorbuje także w nieznacznej ilości:
C_6H_6, Cl, HCl, HCN, SiF_4, SiO_2.
Dla zniecznlenia na benzol, można nim KOH nasycić.

2. Dla ciężkich węglowodorów: a) dymiący kwas siarkowy, który z $C_n H_{2n}$ tworzy kwasy eterosiarkowe, także alkylosiarkowani zwane H_2SO_4 powinien zawierać 24% SO_3 i powinien mieć ciężar gatunkowy równy 1.938. Prócz ciężkich węglowodorów H_2SO_4 absorbuje także nienasycone węglowodory / propylen, butylen, acetylen, benzol, toluol / oraz NH_3, N_2O_3 i NO_2. Przy absorbcji trwającej dłużej niż 5 minut absorbuje także i metan oraz etan. Po absorbcji kwasem siarkowym należy gaz jeszcze raz przepuścić przez KOH dla pochłonięcia dymu wywiązanego z H_2SO_4. Zauważyć należy że ciężkie węglowodory absorbuje także nafta i oliwa wskutek czego używanie tych cieczy zamiast wody, jako cieczy uszczelniającej jest niedopuszczalne.
b. / Jako środka pochłaniającego ciężkie węglowodory używa się także wody bromowej / nasycona wata bromowa w podwójnej swej obj. rozcieńczona /.

3. / Dla tlenu: a) kwas pyrogalowy w alkalicznym roztworze / rozpuścić 5 gr. pyrogalolu w 15 cm³ wody i przed absorbcją z mieszaniną 120 gr. potażu żrącego i 80 cm³ wody zmieszać / mieszaninę tę należy tuż przed użyciem sporządzić, gdyż inaczej preparat łatwo się psuje. (chciwie absorbuje tlen). Kwas pyrogalowy nieświeży powoli tlen absorbuje; również poniżej 15°C funkcjonuje powoli. Pochłania 2 - 2.5 własnej objętości.
b.) Mniej dogodnym środkiem absorbcyjnym na tlen jest fosfor w laseczkach. Pochłania jednak także inne gazy silnie przy równoczesnem zniecznleniu na pochłanianie tlenu n.p. 0.25% obj etylen lub 0.02% obj pary terpentyny względnie ślady H_2SO_3, S, J, Br, Cl, C_2H_2, C_6H_6, nafty, etem, alkoholu niszczą jego zdolność pochłaniania tlenu.
c) Cu z NH_3 jest doskonałym środkiem absorbcyjnym

tlenu, pochłania on jednak równocześnie CO i C_2H_2.

4./ Dla CO: a) kwaśny chlorek miedziawy lub b/ w amoniakalnym roztworze chlorek miedziawy / Cu_2Cl_2 /. Lepszy jest drugi albowiem przy absorbcji nie regeneruje ponieważ powstaje węglan amonowy przy wydzielaniu się metalicznej miedzi. Pierwszy absorbuje także tlen acetylen etylen i etylen drugi ciężkie węglowodory. Cu_2Cl_2 jest bezbarwny, pod wpływem powietrza zamienia się łatwo na $CuCl_2$ / płyn ciemno niebieski / wydzielając Cu, dlatego należy zawsze wstawić do flaszki miedzianą spirolkę, aby był nadmiar miedzi. Sporządzanie: Rozpuszcza się 86 gr. CuO i 17 gr. Cu w 1086 gr. HCl o ciężarze gatunkowym 1.124 przy dodaniu sprężynki miedzianej b/ 1/3 NH_3 zmieszanego z wodą o ciężarze gatunkowym 0.91 miesza się z 2/3 Cu_2Cl_2.

Cu_2Cl_2 absorbuje CO w ilości 16-krotnej swej obj., jednak po nasyceniu ciężkim tlenkiem węgla absorbcja jest b. powolna, wskutek czego należy ją dwa razy przeprowadzać.

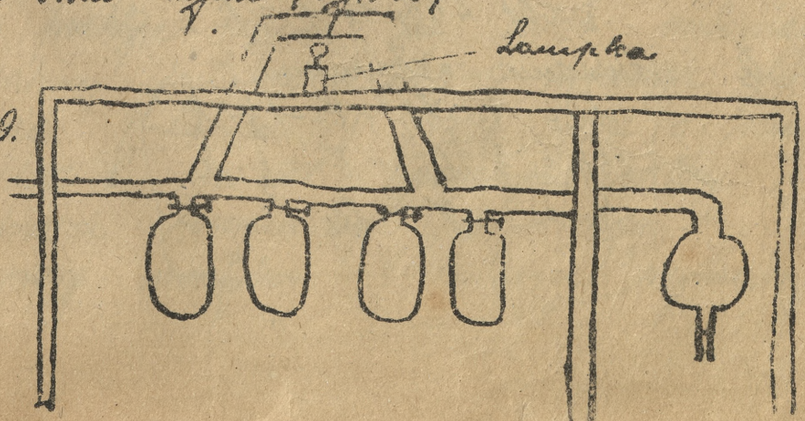
5./ Dla absorbcji wodoru używa się kolojdalnego palladjum, które go pochłania b. chciwie, bo aż 300-400 krotnej swej obj., regenerując się równocześnie z tlenem powietrza.

Przegląd środków absorbcyjnych.

NH_3 – 10% H_2SO_4
C_6H_6 – H_2SO_4 o ciężarze wł. 1.9
SO_2 – kwaśny roztwór $CuSO_4$
CO_2 – KOH
O_2 – alkaliczny kwas pyrogalowy
C_2H_2 – amoniakalny roztwór chlorku srebra
C_2H_4 – brom i roztwór bromku potasu
CO – amoniakalny roztwór Cu_2Cl_2

Przy gazach spalnych można te gazy w aparacie Orsata spalić i z produktów spalnych / ilości CO_2 / poprzednią analizę obliczyć. W tym celu posiada aparat ten przyrządy spalne jak n. p. aparat systemu Orsat-Pigiat / Rys. 69 /

Rys. 69.



Orsata aparat

w rurce spalania o średnicy wewnętrznej 1 m/m zewnętrznej 5 m/m znajduje się azbest palladowy, 1 gr. palladu rozpuszcza się w wodzie królewskiej i odparowuje do suchości powstały chlorek palladowy rozpuszcza się w wodzie i zaprawia nasyconym roztworem formatu Natrum. (Na CHO_2 + H_2O) z dodatkiem takiej ilości sody, aż roztwór kwaśno zareaguje. W tym roztworze zamoczony azbest osusza się następnie rozmiękcza w ciepłej wodzie i wstawia do rurki. Jeśli mamy zbadać gaz spalny, złożony n. p. z: CO, H_2 i CH_4 oraz CO_2, O_2, C_2H_4 i t. d. natenczas najpierw absorbujemy ostatnie składniki dla spalania indyferent. pozostają tylko CO, H_2 i CH_4, które spalamy i przez absorbcję oznaczamy ilość przy spalaniu powstałego CO_2, powstaje przytem kontrakcja podług równań:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

(1) $$CO + \tfrac{1}{2}O_2 = CO_2$$

$$\cancel{1} + \tfrac{1}{2} \quad \cancel{1} \qquad \text{(kontrakcja } 1/2\text{)}$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad \text{(para znika przez skroplenie)}$$

(2) $$\cancel{1} + 2 \quad \cancel{1} + 0 \qquad \text{(kontrakcja 2)}$$

(3) $$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 = H_2O$$

$$1 + \tfrac{1}{2} \quad 0 \qquad \text{(kontrakcja } 3/2\text{)}$$

Oznaczmy sobie przez CO H_2 i CH_4 ilość tych składników w badanym gazie w procentach objętości, mamy więc trzy niewiadome. Suma tych składników: $v = CO + H_2 + CH_4$ jest nam znana gdyż v odczytujemy w aparacie bezpośrednio przed spaleniem. Z równań (1) i (2) wynika że ilość powstałego ze spalenia CO_2 jest równa objętościowo $CO + CH_4$. Mamy więc drugie równanie: $CO + CH_4 = CO_2$. To ostatnie odczytujemy w aparacie po spalaniu i absorbcji CO_2. Trzecie równanie da nam kontrakcja (k) składa się ona mianowicie z kontrakcji CO ($= \frac{1}{2} \cdot CO$), kontrakcji H_2 ($= \frac{3}{2} H_2$) i kontrakcji CH_4 ($= 2 \cdot CH_4$). Niewiadome więc ilości CO, H_2 i CH_4 wyliczymy z trzech równań z których v, CO_2 i k jest nam znana

$$CO + H_2 + CH_4 = v$$

$$CO + CH_4 = 2CO_2$$

$$\tfrac{1}{2}CO + 2CH_4 + \tfrac{3}{2} \cdot H_2 = k$$

Rozwiązując te równania otrzymamy:

$$\boxed{\begin{aligned} CO &= \tfrac{1}{3}CO_2 + v - \tfrac{2}{3} \cdot k \\ CH_4 &= \tfrac{2}{3}CO_2 - v + \tfrac{2}{3} \cdot k \\ H_2 &= v - CO_2 \end{aligned}}$$

Przykład 1:

Suma CO, CH_4 i H_2 w gazie wynosi $v = 28.5\%$ obj
Do spalenia zużyto tlenu 56.75% "
Razem 86.25% obj gazu
Ilość ze spalenia powstałego CO_2: 28.50% obj
Kontrakcja przeto wynosi: $k = 57.75\%$ obj

$CO = \frac{1}{3}\ 28.50 + 29.50 - \frac{2}{3} \cdot 57.75 = 0.5\%$ obj
$CH_4 = \frac{2}{3}\ 28.50 - 29.50 + \frac{2}{3} \cdot 57.75 = 28\%$ obj
$H_2 = 29.5 - 28.5 = 1\%$ obj

Przykład 2.

Do analizy wzięto gazu	$94.8\ cm^3$
Odczyt po absorbcji CO_2	90.2 "
Ilość CO_2 w gazie	$4.6\ cm^3$
Odczyt po absorbcji O_2	89.9 "
Ilość O_2 w gazie	$0.3\ cm^3$
Odczyt po absorbcji C_2H_4	89.7
Ilość C_2H_4	0.2
Po wprowadzeniu części gazu powstało	$34.2\ cm^3$
Do spalenia zużyto powietrza	36.7
w czym tlenu	7.7
azotu	29.0
Objętość po spaleniu	58.3
Zatem kontrakcja $k = \|34.2 + 36.7\| - 58.3$	$= 12.6$
Odczyt po absorbcji CO_2	52.1
Ilość CO_2 $58.3 - 52.1$	$= 6.2$

Odczyt po absorbcji O_2

Jeżeli od ostatniego odczytu odejmiemy ilość azotu zawartego w powietrzu użytego do spalenia (29) otrzymamy ilość niespalonych części gazu.

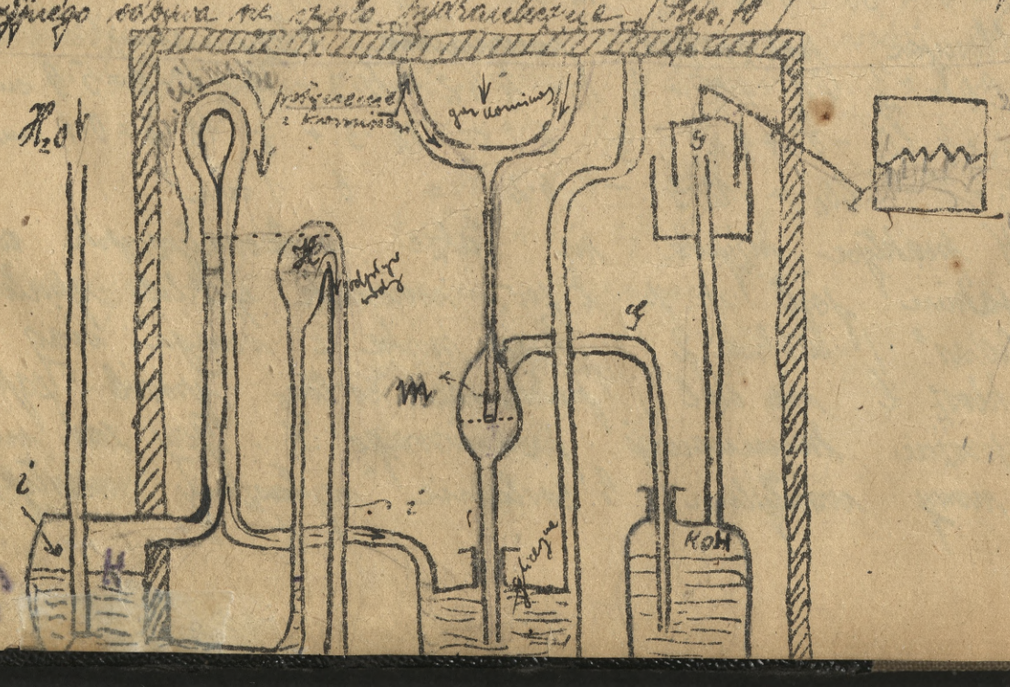
(21.9) Przez odejście tych od ogólnej sumy do spalenia użytych gazów (34.2) otrzymamy ilość gazów spalonych ($v = CO + CH_4 + H_2 = 12.3$)

Stosując poprzednie równania otrzymamy:

$CO = \frac{1}{3} CO_2 + v - \frac{2}{3} k = \frac{1}{3} 6.2 + 12.3 - \frac{2}{3} \cdot 12.6 = 5.9\ cm^3$
$CH_4 = \frac{1}{3} CO_2 - v + \frac{2}{3} k = \frac{1}{3} 6.2 - 12.3 + \frac{2}{3} 12.6 = 0.1\ cm^3$
$H_2 = v - CO_2 = 12.3 - 6.2 = 6.1\ cm^3$

W praktyce mamy nie takie automatycznych analizatorów jakim jest n. p. t. zw. miernik efektu spalania firmy „Orsat" (tablica 2). Przez rurkę c ściąga ciąg kominowy klosz l na dół, pokazując w ten sposób zapotrzebowanie próżni kominowej przeciwwagą F. Gdy zaś ciąg kominowy wentylem E zostanie wyłączony, wskutek działania

przeciwwagi $\mathcal{G}$ która podnosząc kloszy do góry. W ten sposób komin zostaje wytrzepany do wyrzucania wahadłowego obrotu tarczy T której kołki n i n stanowią wentylator C, wtłaczającym dno komina. Jest to wiec pewnego rodzaju maszyna próżniowa, będąca w ruchu dzięki negatywnemu ciśnieniu. Ruch wahadłowy tarczy T służy do poruszania pomp 5 i 6, które wpajając powietrze zbadanym złożu gaz kominowy do właściwego aparatu absorbcyjnego. Przeciwwagę $\mathcal{G}$ stanowi naczynie pozorowane / flaszka tłoczkowa wypełniona glicerynę /. Skoro flaszka $\mathcal{G}$ jest na dole poziom glicerynę w zbiorniku G_1 się obniża do spodu rurki r_2, gazy złożone wyrzucają swobodnie rurami St_3, S_2 $\mathcal{G}$, $\mathcal{G}$, rurka r_2 i wlotnia rurka St_4 napełniając tak wszystkie rurki jak i zbiornik G_1 tła jednak chwila gdy flaszka $\mathcal{G}$ podniesie się do góry i zamknie powrotnie ujście rurki r_2, a także i przewód y, gaz zostaje zamknięty w zbiorniku G. Ponieważ glicerynę dalej się podnosi, przeto gaz wskutek ciśnienia wchodzi jedyną możliwą drogą t.zw. m_2 S_4 do naczynia M, wypełnionego środkiem pochłaniającym / KOH / absorbującym CO_2 z gazów kominowych, przy czem niezaabsorbowane resztki gazów wciskają KOH w kolumnie naczynia m_3 z którego poprzednio wypchnęły rurkę r_3 tak długo, aż KOH dochodząc spodu rurki r_3 i zamknie jej dolny otwór. Wskutek tego dalszy postęp KOH wgórę wypycha teraz powietrze rurką S_5 do G_2 i podnosi kloszy g_3. Skutek zabiegu jest pióran który zawarty na tegoż CO_2 pozostał zaabsorbowanego CO_2. W ten sposób można jakość spalenia się graficznie zbadać. Lepszym instrumentem do tego celu jest t.zw. „Chronowegraf" firmy Schlinghof, w którym wypada zupełnie przyrządy wchodzące oraz rurki, a zamiast złożenie do naczynia absorbcyjnego odbywa się czysto fotograficznie / Rys. 70 /



Rys. 70.

Woda z naczynia napełnia naczynie B, podnosząc się w nim aż do wysokości H i uruchamiając przez zaświecenie obj. „i" naciśnie na głowicę, która podnosząc się wskutek tego napełnia naczynie m. Z chwilą gdy woda dojdzie do kulki H nastąpi opróżnienie jej odpływ na podstawie działania kwadrowego. Wskutek czego opróżnia się nawet naczynie B. Powietrze zawarte w objętości „i" nie naciska obecnie na głowicę, wskutek czego ta opadając wciąga do m gaz kontrolny. Przy powtórnym podniesieniu się wody podnosi się i głowica i wypycha część gazu napowrót do kontrolu część zaś (ilość określona) wskutek zamknięcia otworu rurki łączącej kontrolu przewodu przez KOH pod klosz G, który tym mniej się podnosi, im więcej w gazie było CO_2 zaabsorbowanego przez KOH; klosz G jest połączony z mechanizmem sprzężonym, regulującym wahania klosza, których wielkość jest odwrotnie proporcjonalna do ilości CO_2. Klosz G połączony jest razem z przyborem i odbiorem wody (na rys. tego nie uwidoczniono) dla wyprowadzania gazu po zabsorbowaniu. Ponieważ w myśl równania:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$1\,obj + 1\,obj \quad 1\,obj$$

nie następuje żadna kontrakcja a więc do spalenia powietrze na 21% O_2 i 79% N_2 przeto ilość CO_2 powinna teoretycznie wynosić 21%. z powodu jednak konieczności nadmiernego nadmiaru powietrza i spalania się węglowodorów nie tylko na CO_2 lecz i na H_2O, nie jest ilość ta praktycznie osiągalna. Zwyczajnie można ją osiągnąć: przy spalaniach gazowych najwyżej 18% CO_2, przy węglach kostkowych 15 – 16% CO_2 na węgiel zaś 11% – 13% CO_2. Zamiast KOH można użyć fosforu, który absorbuje tlen, regulując on zatem nadmiar powietrza. Urządzenie nosi w tym wypadku nazwę licznika albo automatu nadmiaru powietrza.

Rozdział XXIII.

Pomiar ciągu powietrza.

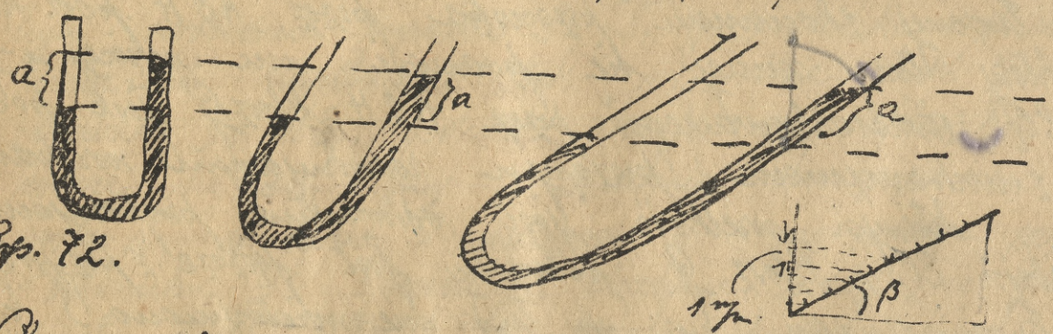
Do pomiaru użyca się zwykłych wodnych manometrów pochyłych zwłaszcza lub zwykłych w m/m słupa wody.

Ponieważ zaś ciąg wynosi kilka a nawet czasem kilka dziesiętnych milimetra, zatem dla powiększenia skali daje się tym manometrom pewne stałe nachylenie (Rys. 71). Jeżeli wstawimy manometr na równi pochyłej (Rys. 72) o nachyleniu β, wówczas 1 m/m słupa wody w manometrze pionowym powiększy się według wzoru:

$$b = \frac{1}{\sin\beta}$$

Według tego:

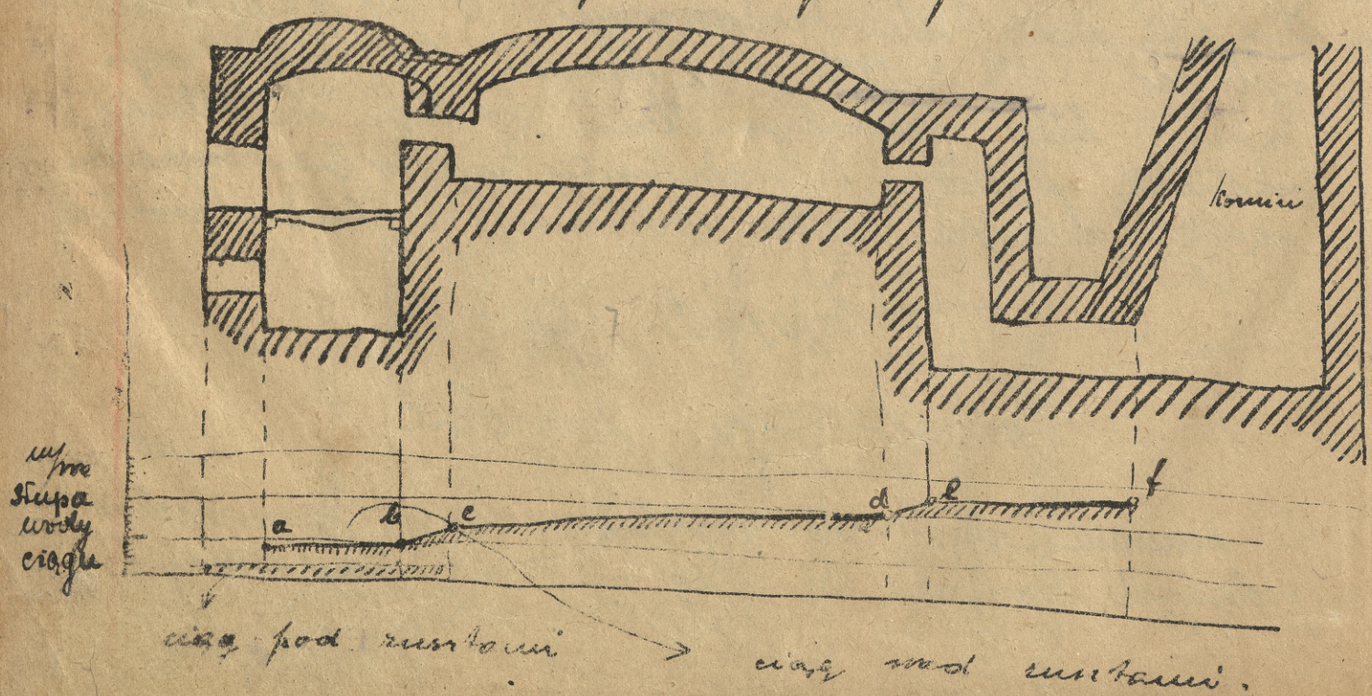
gdy	β =	60	30	10°
to	b =	1.158	2	5.75 m/m



Rys. 72.

Rys. 72

Przy nachyleniu 10° potrzebna jest jednak dokładna libelka. Ponieważ obserwacja w ciągu daje często ważne wskazówki co do racjonalności ruchu urządzeń piecowych, wykazuje powody lepszego lub gorszego funkcjonowania urządzeń kominowych i piecowych zwłaszcza przy piecach pierścieniowych, centralnych, kominowych wspólnych dla kilku urządzeń, przeto ważnem jest dla orjentacji zestawienie wykresów ciągowych z których nieregularność ciągu lub też miejsce głównej przeszkody samo rzuca się w oczy. Wyjaśnia to poniżej umieszczony wykres dla pieca płomiennego (Rys. 73).



Na osi rzednych odkłada się zmierzone wdanych miejscach 3,c,d,e,f,g,h,i,k kanałów ciągu, a odpowiednie punkty łączy się krzywą prostą przyjętą w miejscach największego oporu gwałtowniejszego spadku ciśnienia występują jakoteż bardzo pochyłe zaś miejsca niepokrzywiające strat ciśnienia zaznaczają się krzywą prawie że poziomem.

Rozdział XXIV.

Obliczanie ciągu i ilości gazu.

Ciąg w milimetrach słupa wody

$$c = F.h\,\gamma_p - F.h\,\gamma_g = Fh\,(\gamma_p - \gamma_g)$$

gdzie F oznacza przekrój komina lub kanału w m^2, h wysokość komina lub różnica wysokości kanału w m. γ_p i γ_g ciężar gatunkowy powietrza i gazu w kg. m^3 jeśli ciąg obliczamy na 1 m^2 przekroju komina ($F=1$) wtedy:

$$c = h\,(\gamma_p - \gamma_g)$$

Należy tu jeszcze uwzględnić zależność γ_p i γ_g od temperatury jest ono mianowicie odwrotnie proporcjonalnie do temperatury. Otrzymane dane γ_p n. t. dla $T = 273°$ znajdziemy γ_p dla $T = 273° + 50°$ / temperatura otoczenia komina ze wzoru

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

czyli jeśli γ_p dla $T = 273$ wynosi 1.293 to γ_p dla $T = 273° + 50°$:

$\gamma_p = 1.293 \times \frac{273}{273+50} = 1.092$; $\gamma_p = 1.092$ dla temperatury bezwzględnej 323° abs.

Prędkość wypływu $h = \frac{v^2}{2g}$ czyli

$v = \sqrt{2gh}$ przeto $c = \frac{v^2}{2g}(\gamma_p - \gamma_g)$

$$v = \sqrt{\frac{2gc}{\gamma_p - \gamma_g}}$$

lub

Ciężkości w kominie [illegible] na wysokości komina dla temperatury 0° C wynosi γ_g przeciętnie 1.25 – 1.35. Dokładniejsza wartość γ_g dla 0° C wyliczy się z formuły

$\gamma_g = CO_2 \times 1.977 + O_2 \times 1.4298 + N_2 \times 1.2562$ przyczem CO_2, O_2 i N_2 oznaczają objętość w procentach danych składników w gazie kominowym x). Gazy kominowe jak się to później wykaże najlepiej są wykorzystane jeżeli mają temperaturę 270° C. wtedy ciąg $c = h \times (1.293 \times \frac{273}{273} \times C_0 - 1.35 \times \frac{273}{273+270})$. jeżeli w tym wzorze wstawimy przeciętną temperaturę $t_p = 15°$, a $h = 1$ m wtedy jak to można obliczyć na 1 m wysokości

x) Błąd! Nie w procentach, lecz ilość m^3 po-

komina przypada około ½ m/m słupa wody ciągu 56 m zatem wysoki komin dla około 25 m/m ciągu. Zachodzi teraz pytanie jaki jest potrzebny nam. Dla właściwego celu t.j. dla wyrzucania chyżości z kominie potrzebna jest bardzo wielka ilość ciągu; większa jego część służy na pokonanie różnych oporów. Zatem $\Sigma l = l_1 + l_2$ gdzie l_1 oznacza nam właściwy dla wywołania prędkości zaś l_2 jest to ciąg dla pokonania oporów.

$l_1' = \frac{v^2}{2g} \times \gamma_g$ Dla wyrzucania n. p. chyżości $v = 4 m/sk$ przy $t = 270°$ kominowy jest ciąg $l_1 = 0.53$ m/m wody zaś zadowolimy się wysokością $r = 1$ m/sek to $l_1 = 0.034$ m/m a więc dla chyżości stosunkowo bardzo wielkiej wystarczyłby komin wysokości 1 m. Budujemy się jednak wysoki kominy z powodu wielkiego l_2

$l_2' = \frac{v^2}{2g} \times \gamma_g \times (1 + k_r + l_c + \gamma_k \times \frac{F}{O})$ / przyczem k_r oznacza współczynnik oporu rusztów / zazwyczaj $k = 10$ / l_c współczynnik oporu kanałów zależny od ich formy l_k współczynnik oporu komina F jego wysokość, O obwód średnicy. Dla przeciętnych stosunków kominów $l_k = 0.030 - 0.05$. Professor Gołe podaje przykład zwykłego kotła parowego Kinneyale:

0.066 m/m	ciągu potrzeba do	spowodowania chyżości
	powietrza przy	wejściu pod ruszt
4.605	strata ciągu	spowodowana oporu rusztów
6.224 m/m	ciągu dla	pokonania oporu przestrzeni
	spalnej i	gazów spalonych
0.304	ciąg na	pokonanie oporu w kanałach
0.430	ciąg na	spowodowanie w kanałach
11.629 m/m		

Gazy kominowe powodują ogromne straty ciepła z powodu swej wysokiej temperatury. Wielkość tej:

$Q = \Sigma\, v\,\% \cdot \gamma \cdot t_k \cdot c_v$)

przyczem v oznacza ich ilość w procentach,

γ ciężar właściwy

t_k temp. kominowa

c_v ciepło właściwe gazów.

Siegert oblicza stratę ze spowodowaną w wydzielanie wodnej. Ciepło straty w procentach wartości opałowej ciepła wynosi $\left[T \frac{0.31 c}{0.532\, CO_2} + 0.48 (9H + W) \right] (\vartheta - t)$

gdzie c oznacza zawartość węgla w procentach

H zawartość wodoru we węglu w procentach ciężaru
W -"- wody -"- -"- -"- -"-
CO_2 zawartość tego gazu w gazach kominowych
ϑ temp. gazów przy wlocie do komina
t temp. powietrza pod rusztem.

Dla węgla kamiennego można obliczyć stratę podług skróconej formułki Siegerta:

$$S_k = \frac{0.65\,(\vartheta - t)}{CO_2}$$

(Sk jest procentem jaki nie został wykorzystany)

Formułka ta jest ważna dla aparatów Ados i ekonomografu Klinghöfa.

Przykład:

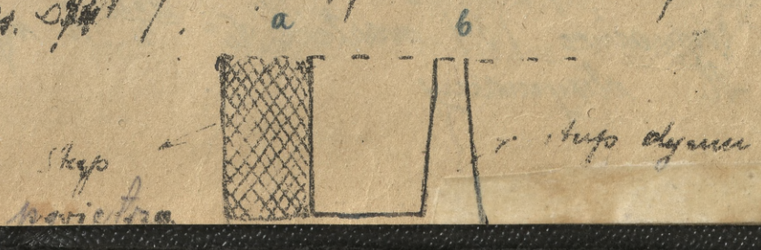
CO_2	21	18	15	13	11
nadmiar powietrza		16.67	40	62.5	91
temp. gazów kominowych		200			
straty v % wart. opał. węgl.	74	8.6	10.2	11.7	13.7
temp. gazów kominowych		400			
straty	15.0	18	21.3	24.3	28.4

Jeżeli zamiast 18% CO_2 przy 200° wykaże się 11% CO_2 natenczas strata jest o 13.7 − 8.6 = 5.1% wartości opałowej spalonego węgla większa. Przy kotłowni zatem spalającej dziennie 6 wagonów węgla strata ta wynosi $6 \times \frac{51}{100} = 0.306 \cong \frac{1}{3}$ wagona 30600 Mkp dziennie. Wata zatem premja wyznaczona dla palacza podług Adosa lub Ekonomografa za uważne obsługiwanie paleniska zaoszczędzić może conajmniej 30.000 Mk dziennie w kotłowni spalającej 6 wagonów dziennie.

Rozdział XXV.

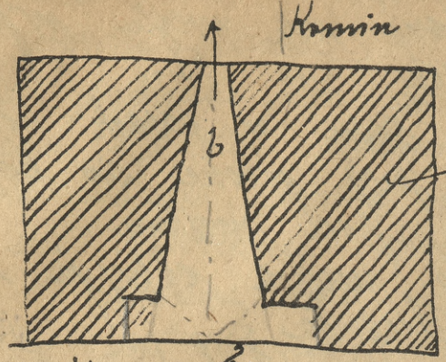
Obliczanie temperatury kominowej.

Ciąg komina polega na zasadzie naczyń połączonych przyczem w jednym naczyniu a jest powietrze wskutek niższej temperatury gęstsze i cięższe od silnie ogrzanych gazów znajdujących się w drugim naczyniu b. t. j. w kominie (Rys. 74).



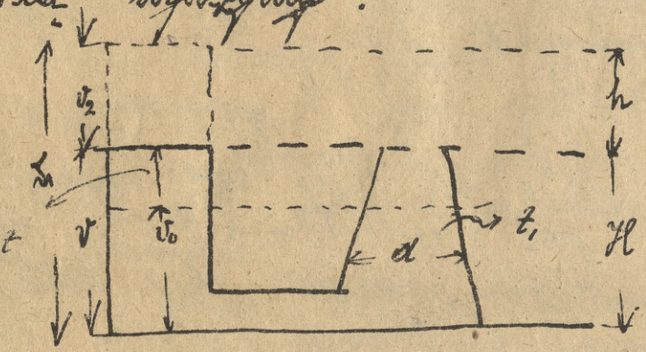
Rys. 74.

/ Rys. 75. /



Rys. 75.

Wskutek tego cięższy słup powietrza powoduje przepływ gazu w kierunku wylotu kominа. Wyobraźmy to sobie przedstawiając także /jak to jest w rzeczywistości/ jako naczynia połączone z których jedno wypełnione jest powietrzem /Rys. 75a/ jeżeli wyobrazimy sobie, że nad spowodowanym mniejszym ciężarem właściwym powietrza aż do wysokości h wyżej położonych warstw powietrza, to ilość przepływających gazów z otoczenia wyliczymy.



Rys. 75/a (26)

Słup powietrza o objętości v o temperaturze t sprowadzimy w naszej wyobraźni do temperatury kominowej /wyższej/ t_1 i objętości wskutek tego wzrośnie do v_1. Wyobraźmy sobie teraz wyobrazić że nad powoduje mniejszy ciężar właściwego zimnego powietrza aż do wysokości jego objętości $v_2 = v_1 - v$. Oznaczając przez v_0 ewentualnie objętość słupa powietrza przy temperaturze 0°C. obliczymy v_2 w następujący sposób.

$$v = v_0 \cdot / 1 + \alpha t / \text{ oraz } v_1 = v_0 / 1 + \alpha t_1 / \quad (1)$$

$$v_2 = v_1 - v = v_0 / 1 + \alpha t_1 / - v_0 / 1 + \alpha t /$$

$$\text{czyli } v_2 = v_0 \alpha / t_1 - t / \quad (2)$$

dzieląc równanie /2/ przez /1/ otrzymamy

$$\frac{v_2}{v} = \frac{\alpha v_0 / t_1 - t /}{v_0 / 1 + \alpha \cdot t /}$$

skąd $v_2 = v \alpha \frac{t_1 - t}{1 + \alpha t}$

Ponieważ $1 + \alpha t \approx 1$ przeto $v_2 = v \alpha \cdot / t_1 - t /$ (3)

Wstawiając w równanie /3/ wartości $v_2 = \frac{d^2 \pi}{4} h$ objętość walca i $v = \frac{d^2 \pi}{4} H$ otrzymamy

$$\frac{d^2\pi}{4} \cdot h = \frac{d^2\pi}{4} H \cdot \alpha \, |t_1 - t|$$

czyli $h = H \alpha \, |t_1 - t|$

Szybkość wytworzona spadkiem z wysokości h

$c = \sqrt{2gh}$ czyli $c = \sqrt{2gH\alpha|t_1 - t|}$ (4)

Ilość przepływającego przez komin gazu w kg/sek

$Q = F \times \gamma_{t_1} \times c$ przyczem γ ciężar gatunku

uwzględniając równanie (4) i wstawiając

$\gamma_{t_1} = \frac{\gamma_0}{1+\alpha t_1}$ otrzymamy

$$Q = \frac{F \gamma_0 \sqrt{2g\alpha H(t_1 - t)}}{1+\alpha t_1}$$

ponieważ γ_0, $\sqrt{2g\alpha}$ są to liczby stałe a F jest stałe dla jednego i tego samego komina przeto podstawiając $F \cdot \gamma_0 \cdot \sqrt{2g\alpha} = k$

dostaniemy

ilość przepływających gazów $Q = \frac{k \cdot \sqrt{H \cdot |t_1 - t|}}{1+\alpha t_1}$

Z równania tego widać że Q jest proporcjonalne do $\sqrt{H}$; Aby zatem ilość przepływających gazów a co za tem idzie ciąg podwoić trzeba komin cztery razy większy wystawić. Jeżeli zaś zważymy że opór w kominie wynosi 0.036 do 0.05 $\frac{H}{d}$ to zn. jest wprost proporcjonalny do wysokości to zobaczymy że wysokość kominowa osiąga stosunkowo bardzo prędko swoją maksymalną granicę której przekroczenie byłoby bezcelowem marnowaniem materjału bez znacznego ciągu. Wysokość ta leży normalnie przy 50-60 m, zależnie od współczynnika oporu to zn. gładkości wewnętrznej wyprawy czyli że wiele wyższe kominy od 50-60 m. nie próżno się buduje. Wprawdzie buduje się także kominy aż do 140 m. wysokości jednak celem ich jest unieszkodliwienie złego wpływu gazów na otoczenie jak n. p. SO_2 we Freibergu. Wyraz $\frac{\sqrt{t_1 - t}}{1+\alpha t_1}$ ma też swoje maximum, a mianowicie gdy $1 + \alpha t_1 = 2\alpha |t_1 - t|$ x) $\frac{2}{273}$ (273-

stąd $t_1 = 2t + \frac{1}{\alpha} = 2t + 273$ (a)

Wartości $\frac{\sqrt{t_1 - t}}{1+\alpha t_1}$ dla różnych t_1 przy $t = 0°$

t_1	100	200	273	300	400	500° C
$\frac{\sqrt{t_1 - t}}{1+\alpha t_1}$	7.4	8.16	8.255	8.25	8.11	7.88

Maximum zatem $\frac{\sqrt{t_1 - t}}{1+\alpha t_1}$ a co za tem idzie także i ciągu w przypadku $t = 0$ temp. otoczenia przypada przy $t_1 = 273°$ jak to widać z wzoru (a) i z powyższej tabelki. Jest temperatura teoretyczna. Praktyczna jest nie wiele większa od 200° C.

x) Jest napisane $1 + \alpha t_1 = 2\alpha (t_1 - t)$

W tym względzie mamy także już praktyczne pomiary inspektora kotłów Krausa w kominie kotłowym 30 m. wysok.

t_1	250	300	350	400	500
l $\frac{m}{sek}$ = szybkość	21.5	23.7	25.7	27.7	31.5
ciąg m/m	16	17.8	19.2	20.5	22.6
ilość gazów w kg/sek	14.6	14.7	14.7	14.6	14.3

Ilość więc spalonego węgla — jak to wykazuje ilość powstałych gazów — nie wzrasta podczas gdy strata kominowa wzrasta gwałtownie. Oprócz ciągu naturalnego używa się także ciągu sztucznego. Może to być 1/ ciąg sztuczny ssany 2/ sztuczny podwiew 3/ kombinacja obu poprzednich. Ciągu ssanego używa się mniej, często natomiast stosuje się kłuczny podwiew, który ma tę zaletę że chłodzi ruszta, pod ciśnieniem bowiem wypływające ze szczelin rusztów powietrze ochładza je wskutek spadku ciśnienia rozpędzania się gazu. Urządzenia ciągu ssanego są bardzo kosztowne, dlatego mniej się tego ostatniego używa. Prócz tego urządzenia te /wentylatory, ekshaustory/ muszą być w styczności z gorącemi gazami, wskutek czego ulegają prędkiemu zniszczeniu. Używa się ich zatem tylko tam, gdzie chodzi o próbne puszczenie pieców prowizorycznych lub też gdzie brak miejsca lub też niepewność gruntu nie zezwala na wzniesienie wyższego komina.

Rozdział XXVI.

Materjały opałowe.

Podział 1. naturalne: drzewo, torf, węgiel; ropa; gaz ziemny, gaz ropny

2. sztuczne: węgiel drzewny, koks, brykiety; smoła, olej smolny, alkohol; acetylen gaz świetlny, g. geometrowy, g. wysokopiecowy.

Drzewo.

Rozróżniamy drzewo 1/ twarde / dąb, buk, jasion, jawor, brzoza. 2/ miękkie a) liściaste: kasztan, lipa, wierzba, osika, topola, jasiokor) b.) szpilkowe

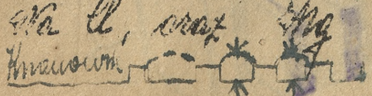
sosna, jodła, modrzew.
Podział ten opiera się na ciężarze gatunkowym drzew, a więc twarde nazwiemy to drzewo, którego ciężar gatunkowy w stanie suchym jest większy od 0.55, w stanie zaś mokrym większy od 0.99, drzewa o ciężarze gatunkowym niższym zaliczamy do miękkich.

N. p.	Dąb	Buk	Sosna	
świeżo ścięty	1.075	0.982	0.8699	} ciężar wł.
suchy	0.7005	0.5907	0.544	

Inny podział opiera się na wyglądzie drzewa:
1.) Drzewo bielowe; biel jest to młode drzewo, jasne pełne soków nie zmieniające się przy starzeniu. Należą tutaj: jawor, brzoza, buk.
2.) Drzewo chrostowe: powstaje z biela; jest to ciemniejsze mniej wodne drzewo. Zalicza się tutaj: lipę, sosnę, jodłę.
3.) Drzewo twardzielowe, które powstaje z chruściny; jest ono drzewem bardzo wytrzymałem. Typowym jego przedstawicielem jest orzech i modrzew. Drzewo złożone bywa 1) w metr ścisły (pełny) lub też 2) w metr przestrzenny t.j. łącznie z zawartością powietrza między poszczególnemi polanami. O metrze przestrzennym mówi się że ma miąższość t.j. pewną część metra pełnego. Miąższość w procentach metra pełnego podaje tabela XIII.

Polana	Okrąglaki	Kraglaki chrustu	Chrust	Odpadki i gałęzie
70-75	65-70	45 - 65	35	15 - 25

Drzewo suszone na powietrzu ma zawsze jeszcze 12 - 13% wilgoci. Drzewo składa się: 1) ze szkieletu, którego skład chemiczny jest prawie że równy składowi celulozy ($C_6H_{10}O_5$) zawierającej 44.44% - C, 6.17% H i 49.39% - O, podczas gdy drzewo ma skład 49.8 do 51.75% - C, 6.19 do 6.31% - H i 41.08 do 42.00% - O i 0.98 do 1.2% N. Dalszym składnikiem drzewa są 2) różne sole, ciała proteinowe, kwasy zielone, krochmal, guma, cukier, różne buraki, eteryczne oliwy, żywice. Popiołu ma drzewo bardzo mało bo zaledwie 0.15 do 0.50% a wyjątkowo do 2%. Zawartość popiołu w różnych częściach tego samego drzewa nie jest jednakowa n. p. w liściach - 7%, w korze - 3 do 4%, w środku - 0.3%. Popiół składa się przeważnie z nierozpuszczalnych soli jak K_2CO_3, K_2SO_4, $CaCO_3$, NaCl, oraz Mg, P i SiO_2. Zawartość wody w drzewie jest



Kwaśnowa

rzodkiewka, sałatka pomidorowa
jajka na twardo
i t. d.

największa w kwietniu /61%/ najmniejsza w zimie /21%/. Sucha destylacja drzewa zaczyna się przy 200° l. t. zn. w tej temp. zaczyna drzewo wydzielać części lotne. Straty wody w drzewie przy suszeniu do 175° wynoszą 21–36%. Wartość opałowa celulozy wynosi 4188·5 kal. drzewa zaś zależnie od wilgoci 2400 – 4000 kal. Często kwalifikuje się drzewo podług t. zw. dobroci opałowej t. j. klasyfikuje stosunku jego wartości opałowej do wartości opałowej buka przyjętej jako = 100.

I klasa: a = 100; należą tu buk, brzoza, akacja, stary żywiczny świerk; wartość opałowa 3500 – 4000 kal.,

II klasa: a = 95 – 90; jawor, brzost, jasion świerk zwykły; wartość opałowa 3000 – 3500 kal.

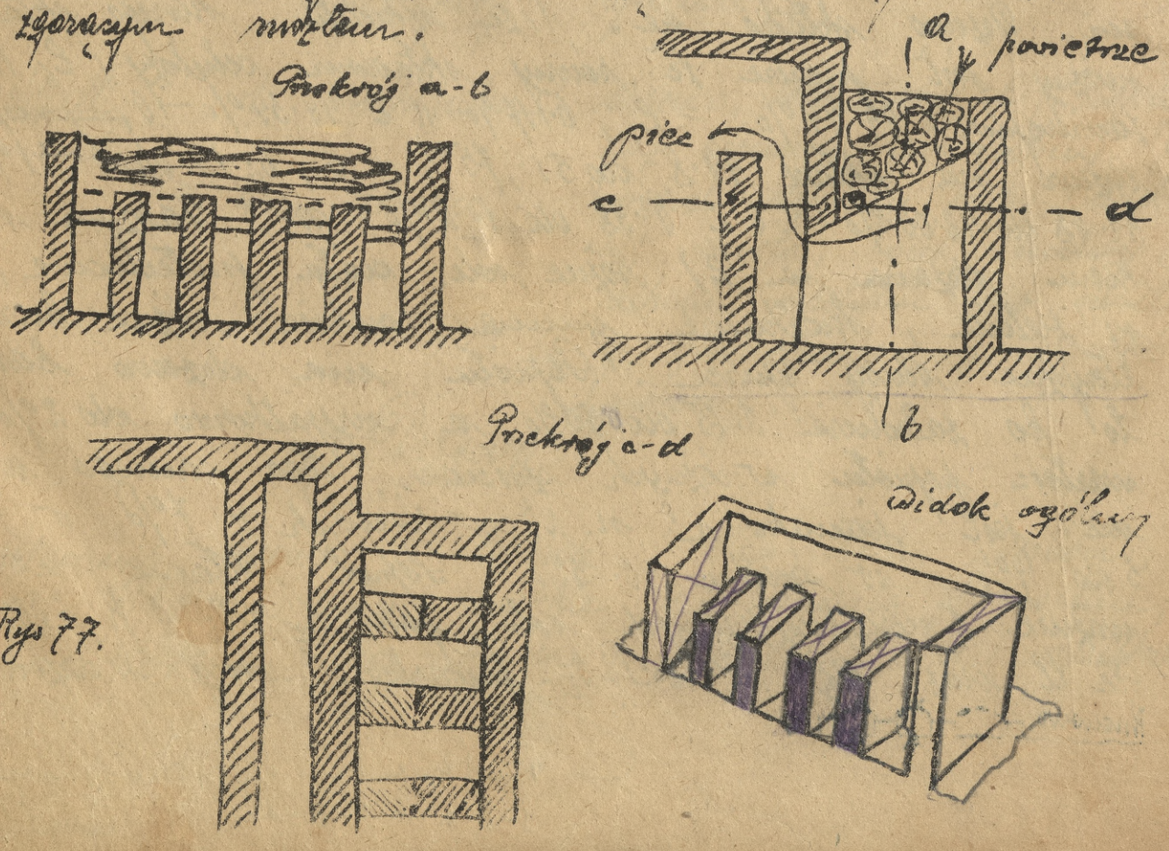
III klasa: a = 85 – 75; sosna, jodła.

IV klasa: a = 75; lipa.

V klasa: a = 65 – 60; topola.

VI klasa: a = 55 – 50; wierzba.

Drzewo wogóle spala się idealnie bezdymnie. Wydziela wprawdzie dla powonienia przenikliwy swąd, dla zdrowia jednak zupełnie nieszkodliwy, na ogół używa się dla drzewa palenisk takich samych jak przy węglu. Są pewne wyjątki, jakie tworzą t. zw. paleniska pultowe /Rys. 77/. Jest to zwykłe palenisko rusztowe z odwrotnym kierunku powietrza, na co sobie można tylko przy drzewie pozwolić, a co ma tę dobrą stronę, że płomień podgrzewa ruszta i że stykając się z rusztami gorącymi spala się bezdymnie wskutek łatwego rozkładu części smolnych przez kontakt z gorącym rusztem.



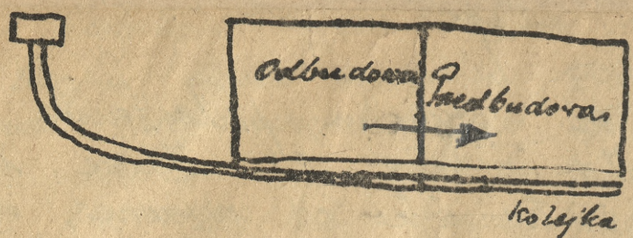
Rys 77.

Torf.

Torfowiska dzielą się pod względem pochodzenia na: 1) wyżynne, mchowe lub wrzosowe. 2) nizinne, łąkowe i to: a) sitowiowe b) trawiaste c) drzewne. Miąższość pokładów wyżynnych jest większa niż nizinnych. Co do samego stanu ~~stopnia zawiera~~, a więc nie rodzaju pochodzenia rozróżniamy 1. torf z dokładną strukturą a) darniowy; jest to torf jasny lub żółty zawierający mchy mało nadgniłe które występują jako wyraźne nitki. b) torf młody ciemny; rozpada się na grupy α) t. włóknisty. β) t. korzeniowy γ) liściasty δ) drzewny. 2. torf stary bez dokładnej struktury dzieli się a) t. amorficzny albo ziemny; tu należy także torf t. zw. pogłębiarkowy i t. zw. zgnilec, w którym zupełnie się nie da rozróżnić struktury. b) t. tłusty smolisty (zgnilec smolny); jest to torf z gładkim złowem. – Torf naturalny zawiera 92 - 96% a może 100% wody, wysuszony na powietrzu zawiera jeszcze 15 - 20% wody. Są wielką zawartość wody oraz trudność suszenia torfu tłumaczą niektórzy tem że celuloza ziół zamienia się przy procesie gnicia w ziemi na hydrocelulozę i to powoduje tak silną łączność torfu z wodą. Wskutek tego torf jest bardzo marnym materjałem opałowym, w zwykłym stanie prawie że nie do użycia. Nawet sprasowany nie wytrzymuje konkurencji z innymi materjałami opałowymi. Przed wydobywaniem torfu należy torfowisko naprzód odwodnić; po jedno- lub dwuletnim odwadnianiu ilość wody w torfie spada z 96% na 84-90% jest to już bardzo znaczna różnica, bo gdy przy 96% trzeba na 100 kg. czystego torfu około 2000 kg. wody razem z nim wydobyć i przetransportować, to przy 80% ilość ta spada do 600 kg. Odwadnianie odbywa się na wzór drenowe agronomicznego odwadniania łąk (odwadnianie kanałowe) bywa przeprowadzane według zasad przygotówki górniczej i t. zw. że jak przy chodnikach przedbudowy górniczej stara się i tu aby chodniki t. zw. w tym wypadku kanały mogły być potem użyte (Rys. 78). jako drogi odbudowy

Prasa

Rys. 73.



Co do sposobu wydobywania rozróżniamy:
1) torf ryty albo kopalny / rocznie albo mo.... /
2) t. bagrowany gdy jest zanadto błotnisty i nie da się ryć.
3) t. maszynowy a) szlamowany / rozerwany maszyną walcową następnie przesiany, osadzony w wodzie na dnie i w formach / z osadu wodnego wybieramy b) prasowany i to α / częściowo prasowany a potem suszony czyli się rozpada. β) zupełnie sprasowany aż do wyciśnięcia całej ilości wody jest to dobra lecz bardzo kosztowna fabrykacja ze względu na wielkie koszta poprzednio znanym o wysokiem ciśnieniu.
Wartości opałowej mokrego torfu wprost z łąki nie bierze się zupełnie pod uwagę, gdyż przy wartości 5% czystego C w torfie wynosi ona zaledwie do 400 kal. Torf suszony na powietrzu do 18% wilgoci zawiera około 38% C, a jego wartość opałowa wynosi wtedy aż do 3400 kal. Specjalnych spalenisk torfowych nie ma lecz podobnie jak drzewo daje się spalić na zwykłych rusztach. Jest to jednak bardzo nieekonomiczny sposób zużycia torfu wskutek czego w większych zakładach przemysłowych są w użyciu generatory torfowe, przy których jednakże należy bardzo uważać, by były typem dostosowane do potrzeb torfu. Najlepsze do torfu są generatory „Monda Chylia".

Węgiel. (co ma piosnk do wiadomości)

Przy węglu dosyć znaczną rolę odgrywa wodór który jednak jako składnik bardzo lekki, przez podanie elementarnej analizy w procentach ciężaru nie podaje dostatecznej charakterystyki węgla. Dlatego przyjął się zwyczaj podawania analizy środków opałowych w ilościach atomów. Zestawienie takie podaje tabela XV.

	Analiza elementarna				Koks otrzymany z 100 kg. węgla (g)		
	C	H	N	O	H	N	S
Drzewo	50	6	0·1	44	139	1·3	66
Torf	49	6·5	1·2	42·4	156	2	63·3
W. brunatny	73·8	5·6	0·8	19·8	896	1	21·2
W. kamienny	82·7	5·2	0·8	11·3	51	0·5	12·7
Antracyt	95·6	3·1	0·5	0·8	37·8	0·5	0·6

Węgiel brunatny.

Najmłodszy węgiel t. j. brunatny dzielony według wyglądu względnie struktury. 1. łupkowaty (z piasku jak drzewo) a) łykowy b) szpilkowy 2) zwykły (piasku brunatny o niejednolitym złomie) 3.) ziemisty mazisty z ziemistych mazy węgla piaszczystego lub gliniastego, z pyłu zwęglonego. 4.) trzaskowaty. 5) papierowy, 6) błyszczący, 7.) kolumnowy, 8) muszlowy. 9) kredowy 7, 10.) błyszczący, 11.) woskowy.

Węgiel kamienny

Przy podziale węgla kamiennego rozróżniamy rodzaje i gatunki, przy tym w gatunku może nie znaleźć kilka rodzaji, a nie odwrotnie. Rodzaje: 1) w. błyszczący 2) w. matowy i t. d. Wśród tych rodzaji zasadniczych mogą się znaleźć drobne podrzędne jak n. p. węgiel kannelkowy (z jasno spalny, kredkowy) w. włókienisty, tych spalny i t. p. Rozpoznanie gatunków na mechanyt i t. d. Najważniejszym i najbardziej rozpowszechnionym oraz miarodajnym jest podział podług własności koksowania. Po raz pierwszy wprowadził go Schondorf, dzieląc węgiel na następujące klasy: 1) w. niekoksujący, rozsypliwy, 2) w. koksujący, spiekający się, ale rozdymający się, 3) w. niekoksujący, w. lżejszy czyli zakwaśny t. j. wydymający się.

Według procesu suchej destylacji w ziemi przechodzi węgiel z kopalni od brunatnego przez kamienny do ~~antracytu~~ t. j. antracytu. W obrocie węgiel kamienny przechodzi na kolejno stadya według poprzedniego węgla kamiennego podziału od 1, 2 i 3. Stare zwietrzały

wreszcie wracają do stadjum 1. Proces ten nie jest ściśle związany z wiekiem węgla lecz tylko z jego stopniem karbonizacji. Już młody węgiel przy młodym wiekiem może wcześniej zwietrzeć i może posiadać cechy węgla starego i starodawnie stawszy. Węgiel przy szczęśliwych warunkach podziałach może być lepiej zakonserwowany. Od wzór Schondorfa sporządził Gruner prof. Ecole des Mines w Paryżu znany podział węgla kamiennego który podaje tabela XVI.

1.) Jest to węgiel rozsypny, błyszczący, słabo świecący, słabo świecący, używany do pieców płomiennych i z biedy do gazowni.

2.) Posiada błysk błyszczący słabo świecący płomień, dobrokoksujący do pieców płomiennych, nie zły do gazowni mniej dobry do koksowni.

	Procentowa zawartość				Przy suchej destylacji daje	
Grupa	C	H	O+N	O+N / H	koksu %	części lotnych %
1. W. różno płomienny suchy niekoksujący	75-80	5.5-4.5	19.5-15	3-4	rozsypny 50-60	50-40
2. W. długo płomienny gazowy płomienny słabo spiekający się świecący koks kruchy	80-85	5.8-5	14-10	2-3	60-68	40-32
3. Płomienny węgiel koksujący spiekający się	84-89	5.5-5	11.5-5	1-2	68-74	32-26
4. W. krótko płomienny błyszczący (koksowy)	88-91	5.5-4.5	6.5-5.5	1-2	74-82	26-18
5. Chudy płomienny nie spiekający się rozsypny	90-93	4.5-4	5.5-3	1	82-90	18-10

3.) Płomień mniej błysk i jest jaśniejszy; dobrokoksujący do gazowni, koksowni, pieców płomiennych oraz kuźni.

4.) Płomień krótki, nie błyszczący bardzo jasny nadaje się do koksowni. 5.) Rozsypny, żółknie bez płomienia spalony, dobrokoksujący do wszystkich pieców oprócz pudlingowych, przy koksowaniu rozpada się na proch. Gdzie zawartość części lotnych wzięte wyższe skwalifikowanie się w następujący sposób:

Klasa 1. 48 % cz. lotnych w. rozsypny
2. 44.4 w. spiekający

3.	40	i	zeskwaszony i
4.	33·3		
5.	15·5		
6.	10		w. rozpuszczalny

Gdy znowu wróćimy, że właściwość węgla rozpuszczalnego powraca na stałe przy węglu z powrotem tego jest zachowanie się tego w komórkach roślinnych. Węgiel składa się błonami z komórek szkieletowych o składzie prawie że celulozy $C_6 H_{10} O_5$. Komórki zaś komórki te wypełniona są treścią. Gdy przy wietrzeniu i starzeniu się nie właściwość wydzielania z siebie, jak wszelkie węglowodory (ochry) C, która to wydzielina wyciekła wypełnia szkielet komórek a ile też jest zupełnie wypełniony wypełnia w gorącu pozostawiając szkielet rozpadający się (klasa 1). Przy dalszym wietrzeniu tempo jego jest taki, że w zasze rozkłada się nie rozpychając komórek (spiekający się węgiel). Następnie jest jest tak zaawansowany przez rozkład, że nie może wypełnić a więc rozpycha komórki, powodując nabrzmienie (zeskwaszony). Wreszcie węgla tak dalece rozkładowi, że prawie cały staje się tylko wzmocnienia ścian komórek i rozpada się wraz z tkanką (rozpuszczony). Jest tak zresztą na podstawie wspomnianej teorii komórkowej wielokrotnie przy pomocy mikroskopu sprawdzona ale także dość szeroko zaniedbana. Ogólnie należy w tym miejscu że smoła (żer) pod wpływem dłuższego pozostawienia na powietrzu rozkłada się (gęstnieje wydzielając C), a także pod wpływem dłuższego pozostawienia na powietrzu oraz że pod wpływem wyższej temp. Dlatego też żer z węgla młodszego jest płynny i obfity (w. brunatny i w. młody kamienny) i starszych węgli przy wszelkich innych destylacjach wydziela się smoła obficie. Wiadomość że starszych węgli przy przesuszaniu otrzymać można mało żeru i to n. p. przy starszych węglach nie w postaci płynnej lecz stałej (też paraży). Dopiero w czasie wojny próby podjęte w Anglii a przeprowadzone skrupulatnie w Niemczech przez prof. Fischera wykazały niespodziewane rezultaty. Podczas gdy dotychczas też wydobywano tak w gazowniach przy temp. rozkładowego węgla do czerwoności, przyczem właściwie otrzymano t. zw. smołę pierwotną przy starym C. Okazało się przez nowsze badania, że jest to już

produkt z powodu wyższej temp. zawsze rozłożony. Jeśli bowiem ten z węgla wydestylujemy przy temp. około 300°C. materiał otrzymujemy i z węgla starego smołę innym składem zupełnie różną, zupełnie od innej składem bo dostajemy wydobywanych tarów przy niższej temp. Ten to nosi nazwę „ten smoła pierwotna lub prasmoła. Rzeczy chodzi ja ma to z węgla świeżego zatem na nowe drogi, jako jednych sposób chodzi nie wchodzi się z poza stanowisk dotychczas nie bardzo się w nowe wolno się dawnej teorii kamiennej uznania ja, oddziałem tłem gorącego (o wyzielonym ciśnieniu C) przy pewnym podgrzewaniu stosunkowo niskiej temp. wydziela części lotnej lepkiej (smoły) i w ten sposób można otrzymać sobie to stanowisko. Na węgiel węgla można nasycić 1 bokie 10 kg. tam pierwotnego. Stosunek $\frac{C}{H}$ daje tak zw. stosunek węglowodorowego H, który charakteryzuje węgle materiały opałowe tabela VII.

	C	H	O	N
Drzewo	50	6	43	1
Torf	59	6	33	2
Węgiel brunatny	69	5·5	25	0·8
„ kamienny	82	5	13	0·8
antracyt	95	2·5	2·5	—

Przykład powyższy koleżeńsko teoretycznie wyjaśnia:

$C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$ = Drzewo

$C_2\ H_4\ O_6$ = $-3\ CO_2 + H_2$

$C_{33}\ H_{42}\ O_{16}$ względnie drzewo

$2(C_{30}\ H_{44}\ O_{22})$ = drzewo

$-2(3CO_2 + 2H_2O)$ = $-2(C_2\ H_4\ O_2)$

$2(C_{33}\ H_{40}\ O_{14})$ torf

$-(3H_2 + 6H_{20} + 2CO_2)$ = $-2(C\ H_{20}\ O_5)$

$2(C_{32}\ H_{30}\ O_9)$ = ziemisty węgiel brunatny

$-[2(C_2 + H_2) + 8CO_2]$ = $-2(C_2\ H_4\ O_3)$

$2(C_{32}\ H_{30}\ O)$ = w. kamienny

$-[4C_2\ H_4]$ = $2C_4\ H_8$

$2(C_{60}\ H_{120})$ = w. kamienny

$-(H_2O + 9H_2) = -H_{20}O$

$l_{20}\ H_{10}\ O$ = ww. kamienny żeskowany

$-(7H_2 + H_2O) = -H_{15}O$ ↑ ↑

l_{40} = grafit

a więc zgodnie z pozycjonami dośw. na kopalniach metody węgiel jak również i torf wydziela w kotłach z podwodu wapniowego z siebie CO_2 potem H_2O natomiast przy starszych węglach wydziela się zamiast O a więcej H jako CH_4 zaś przy najstarszych skorupowych węglach wydzielają się znaczne ilości H. Ponieważ między węglem niekoksującym a do skoksowania się przez zmieszanie go z tłustym węglem w takim stosunku, aby zawartość części lotnych leżała w granicy 15 - 30% wt. p.w. węgiel w procentach części lotnych

$$\frac{44.4\% + 15}{2} = \frac{59.4}{2} = 29.7\%$$

jest doskonałym węglem koksującym. W tym względzie interesującym są wyniki badań p. Goerke - Charlottenburg i otrzymała podobne Jovie (1918)

Tabela XVII.

Pozostałość ogrzewania przy 450°C minut	Pozostałość części lotnych	Wytrzymałość koksu otrzymanego przy 700°C
0	28.10	koks nadający się do użytku
30	23.50	-"-
60	22.20	-"-
90	21.40	-"-
105	20.02	40, 44, 39, 7 kg/cm² (średnia z 41 kg/cm²)
120	18.12	116, 92, 95, (średnia 98 kg/cm²)
150	14.54	25, 23, 28 (ś 25)
165	14.84	koks w proszku

Węgiel angielski z Durham o 28% cz. lotnych nie koksuje się odgazowywano przy wielu destylacji przy 450°C. i to różnie a następnie koksowano. Jak z powyższej tabeli wynika zawartość tych pozostałych części lotnych koksowanie możliwe przy pewnym stosunku tego węgla wynosi koks o wielkiej wytrzymałości, znacznie zaś przy większej tego ilości zdolność koksowania jak wiadomo jest tego stosunek, wynika to z powyższej tabelki tych samych autorów. Porównania po-

2345881w

z Durham i Brassac wydała koks przy stosunku mięszaniny jak następuje:

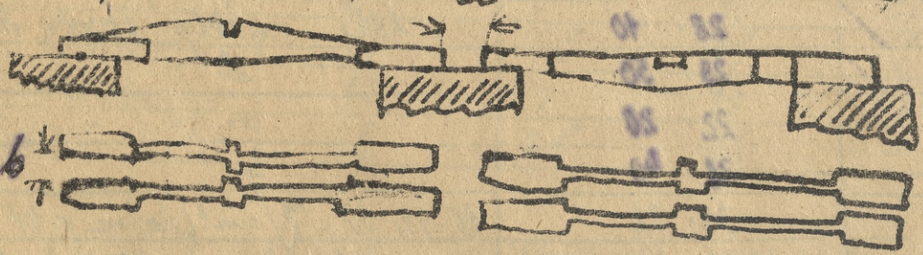
Węgiel z Durham	20%	25%	44%	51%
" z Brassac	80%	75%	56%	49%
koks o wytrzymałości	24	45	80	0 kg/m

Jak widać przy zmianie stosunku mięszaniny tylko o 7% spadła wytrzymałość koksu z 80 kg/cm² na 0 czyli z tego widać jak wrażliwą jest własność koksowania.

Rozdział XXIII.

Paleniska węglowe.

Zmięszanie się węgla z powietrzem a zarazem usuwanie niepalnych części węgla odbywa się przy paleniskach ~~w rusztach~~ na t. zw. rusztach, które składają się przeważnie (z wyjątkiem specjalnych wypadków) z belek rusztowych (praty rusztowe). Ruszta takie należy składać tak, aby ~~nie~~ mogły się w gorącu rozszerzać, gdyż inaczej rozpychają się (zostawić odstępy a i b).



Rozróżniamy całkowitą powierzchnię rusztów / pole rusztów / t. j. przepusty wraz z powierzchnią prętów a następnie rozróżniamy t. zw. wolną pow. rusztu / prawien. Stosunek obu powierzchni charakteryzuje ruszt i jest zależny od gatunku węgla. N.

	szczelina	pręt
Węgiel kostkowy	18 m/m	20 m/m
Orzech i grysik	10 m/m	10 m/m

Wolna powierzchnia do całej powierzchni przy węglu zazwyczaj 1:4 przy drzewie i torfie 1:5. Wysokość warstwy na rusztach przy kamiennym węglu 4–12 cm. przy brunat. 4–20 cm. Na ogół im niższa szychta, tem więcej węgla można spalić. Chyżość powietrza przepływającego przez ruszta zazwyczaj 1 cm/sek, większe chyżości sza-

dziej używane / przy lokomotywach do 10 m/sek). Na 1 m² pow. rusztu i godz. nie powinno się więcej spalić jak 60 - 70 kg. C, silnie zeskwarnego, względnie 80 - 100 C chudego, 100 - 150 C brunatnego. Jako materjał rusztowy używane jest przeważnie żelazo lane / ubogie fosfor. W nowszych czasach używają także żelaza kutego, jednak rzadziej, ponieważ jest droższe a mniej pewne, z powodu łatwej deformacji w ogniu. Ruszta płaskie, co do konstrukcji bardzo ~~pojedyncze~~ proste a poszczególne systemy tych rusztów różnią się przeważnie tylko formą otworów przewiewnych. Z rusztów rozróżniamy

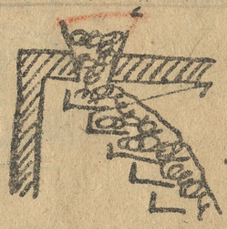


1) a

w głównych zarysach: 1) ruszta płaskie 2a) ruszta schodkowe etażowe 3) mechaniczne. 2a) używa się dla węgla drobnego.



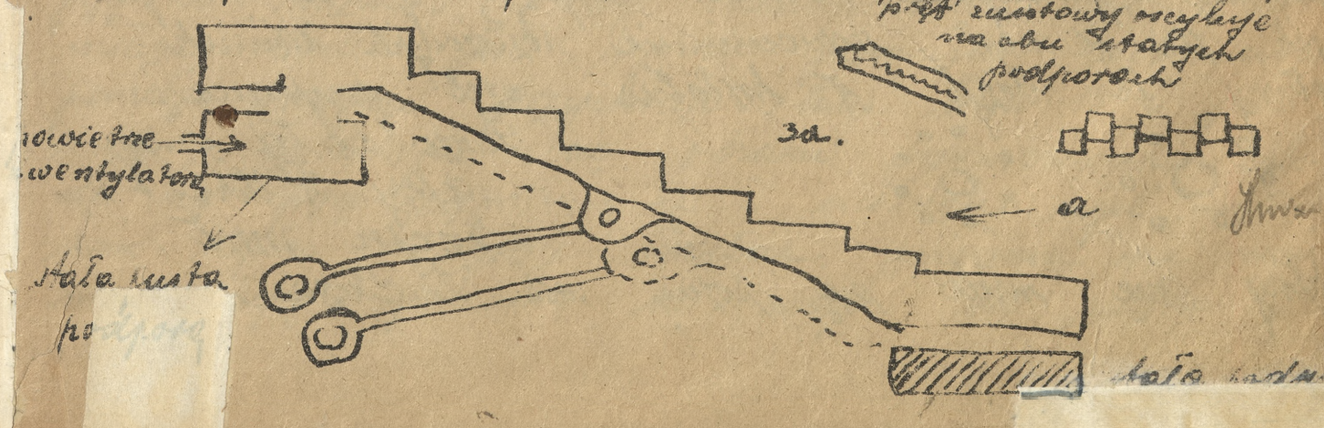
2a



Ruszta 2a) zwykle używane są dla materjałów wodnistych ponieważ mają strefę osuszania w górze na najwyższych schodkach t. j. przed stoczeniem się do właściwego żaru. Ruszta ~~wię~~ te używane są bardzo chętnie dla C brunatnego, torfu, trocin i t. d.

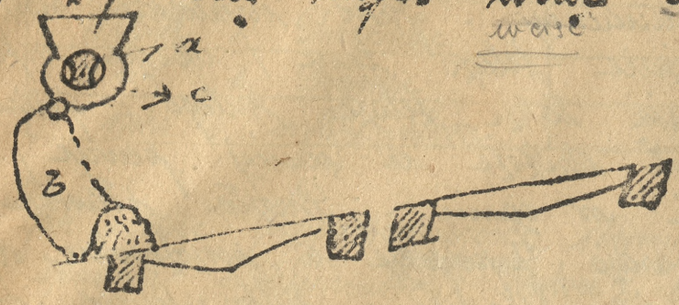
Ad 3) mechaniczne ruchome: a) oscylujące
b) narzutowe
c) łańcuchowe

Przedstawicielem grupy a) jest palenisko firmy Pluto-Słochu gdzie poszczególne pręty poruszane są zaklinowanemi ze 180° stopniowa różnicą wodzikami wskutek czego postęp materjału opałowego jest automatyczny.



Scibatha i Aksla

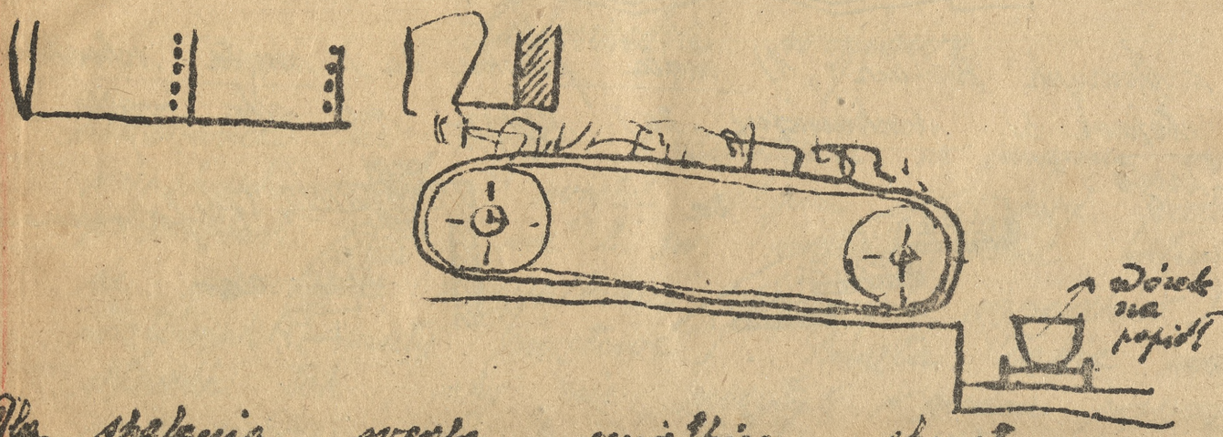
Przedstawicielem narzutowych rusztów są paleniska Scibetha lub też Aksla, które polegają na naśladowaniu ręcznego narzucania węgla. Walna regulacja zapomocą swych wsiąć l. jednostajny przypływ węgla, podczas gdy szufla b rzuca węgiel na ruszt.



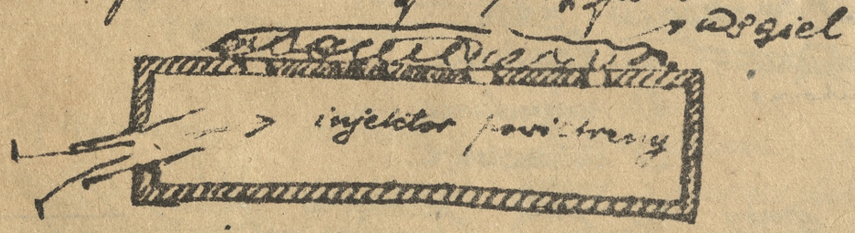
*mechanicznie poruszana.

3c) Są to tachendy bez końca nawinięte na 2 bębny.

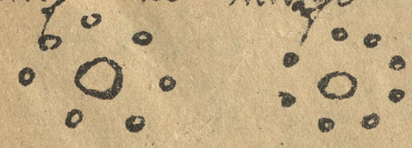
3c.



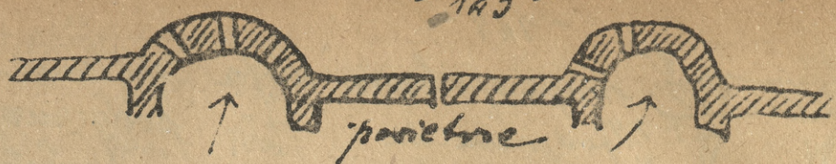
Dla spalania węgla miałkiego skonstruowano wobec ruszta ze sztucznym podmuchem z tego względu, że gęsty miał trudno przepuszcza powietrze, które sztucznie trzeba przeciskać. Pierwszy skonstruował Kudlić palenisko tego rodzaju.



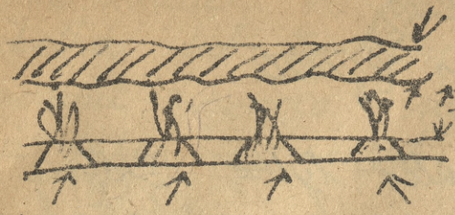
Jest to więc skrzynia z podziurkowaną jak ruszt w górze blachą pod którą wciska się powietrze injektorem powietrznym. Kudlić ulepszył go w ten sposób, że zamiast jednomiernie rozłożonych dziurek otwory te ułożył w kształcie rozet grupami.



Także do tej grupy należy Wilton i Ewaper ruszt, który nie wiele się różni od Kudlicza.



Paleniska na ogół pracują albo tylko czystym ciągiem komina lub też wspomagane są sztucznym podmiewem. W tym ostatnim wypadku wprowadza się powietrze przy pomocy injektorów parowych. Ten sposób jest bardzo nieekonomiczny albowiem rozkład pary przy paleniskach jest z powodu zbyt niskiej temp. nieosiągalny (para nie rozpada się na H i O), czyli że para wdmuchiwana wraz z powietrzem pod ruszta przechodzi tylko do komina odciągając niepotrzebnie ciepło. Aby wodę rozłożyć podług równania $2H_2O = 2H_2 + O_2$ trzeba bardzo wysokiej temperatury a gdyby i to nie można osiągnąć, to zysku nie ma żadnego, ponieważ H_2 spalając się oddałby najmniej tyle ciepła, ile do rozłożenia wody użyte został. Jeżeli zaś para wodna przechodzi przez płomień nierozłożona, absorbuje ciepł, chłodząc znacznie sam płomień. Skutek użyteczny ssania powietrza injektorami jest bardzo niski (η injektor $\sim 0,2$), podczas gdy wdmuchiwanie powietrza wentylatorami bez domieszki pary jest daleko ekonom. ze względu, że η wentylatorom $= 0.6 - 0.8$. Według dawniejszej teorji para mała ma tą zaletę, że wdmuchiwana przez ruszta z powietrzem chłodziła je. Według nowszej teorji popartej praktycznemi doświadczeniami sprawa ma się zupełnie przeciwnie, albowiem para przechodząc przez ruszta ma już conajmniej 120° C a więc grzeje do tej temp. ruszta, które bez pary według poczynionych doświadczeń przez promieniowanie od ogniska, nabierają temp. około 65° (w doświadczeń Kirscha ciepło promieniujące pochłonięte przez ruszta wynosi 1 - 2.2% ciepło wytworzonego z węgla, co czyni około 65° przy podgrzewaniu powietrza przechodzącego przez te ruszta). Przez wdmuchiwanie czystego powietrza skutek jest wprost przeciwny, albowiem powietrze zgęszczone przychodzi z temp. około 15° C pod ruszt, przeciskając się z braku przeciwciśnienia chłodzi się przez rozprężenie się i odbierając ciepł rusztem, samo dopiero w wyższej warstwie podgrzewa się odsuwając strefę spalania się węgla od rusztu

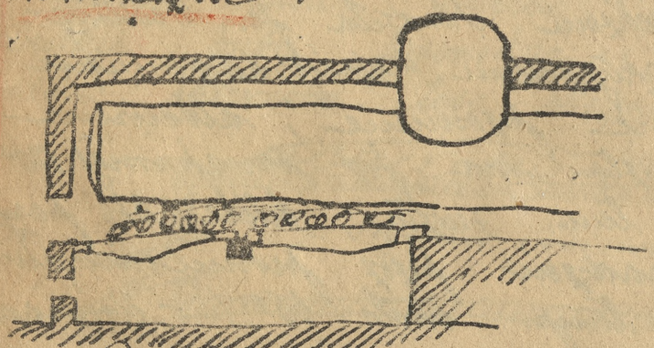


strefa spalania się
-"- podgrzewania się powietrze

W rzeczywistości ruszta z podmiewem czystego powietrza są daleko chłodniejsze, aniżeli przy dodatku pary n. p. w Wieliczce przy rusztach Pluto - Stocker po zaprzestaniu dodawania pary spalanie samo pod kotłem było doskonalsze, temp. pod kotłem podniosła się z 1000° na 1300° a ponadto zawartość nie spalonego l w popiele z padła z 22% no°? Wspomnieć należy także o tak zw. gdzieniegdzie spotykanych ciemnych paleniskach. Są to popielniki basenowe wypełnione wodą w których spadający popiół gasi się i ztąd ich nazwa, ponieważ popielniki te nie zawierają żaru - są ciemne. Para wydobywająca się z tych popielników na ruszta, ma podobne zadanie chłodzenia ich.

Umieszczenie palenisk.

Rozróżniamy paleniska podobne t. zn. umieszczone poniżej ogrzewanego przedmiotu n. p. kotła 2). Paleniska wewnętrzne.

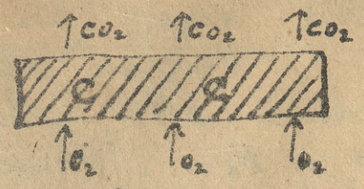


umieszczone n. p. wewnątrz rur płomiennych kotła lub też n. p. przy lokomotywach w skrzyniach ogniowych w nitowanych wewnątrz kotła.

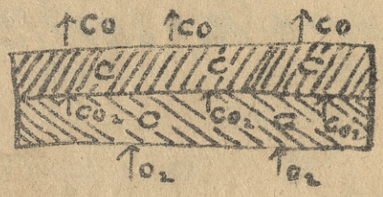
3). Paleniska przodowe wysunięte naprzód przed kotłem specjalnie dobudowanej przestrzeni spalania się tak, że tylko gazy spalinowe przechodzą przez kocioł podgrzewając go. Odmianą poprzednio opisanych palenisk o rusztach pochyłych mechanicznych są tak zw. ruszta półgazowe. Na takie palenisko można zamienić każde inne, jeśli się da warstwę węgla wyżej, wskutek czego w przeciwieństwie do zwykłych palenisk, gdzie przy dostatecznym dopływie O spalenie odbywa

się według wzoru:

$$l + O_2 = lO_2 + 97\,600 \text{ kal.}$$



podczas gdy przy połgazowych, wskutek dopływu powietrza nie wystarczającego na przepalenie całej zwyższonej warstwy węgla według równania:



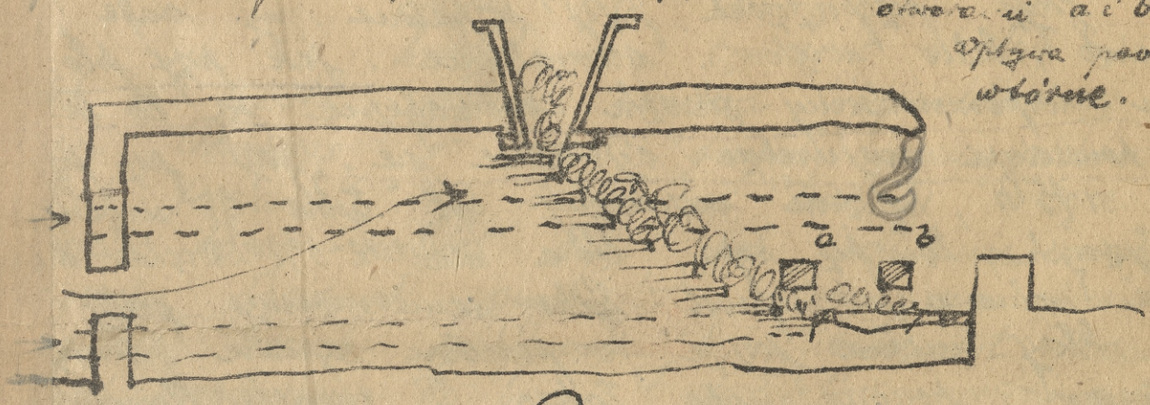
$$l + lO_2 = 2\,lO - 38800 \text{ cal.}$$

$$lO_2$$

$$l + O_2 = lO_2 + 97\,600 \text{ cal.}$$

powstaje gaz spalny lO, który dopiero przez przydawkę powietrza t. zw. wtórnego spala się całkowicie t. j. na lO_2. Przykładem takiego paleniska jest palenisko Sopfa

otworami a i b dopływa powietrze wtórne.

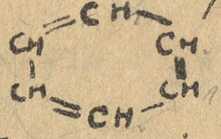


Rozdział XXVIII.

Ropa jako materjał opałowy.

Ropa jest to mieszanina węglowodorów o najrozmaitszym cięż. wł. który jest zależny od punktu wrzenia danego węglowodoru. Ropa składa się z następujących grup węglowodorów. 1) Węglowodory nasycone (główny składnik bo 95 - 97%) albo też znane parafinowe (paraffin małe powinowactwo do innych połączeń) także tak zwane alifatyczne lub olefinowe, wywodzące się ze wzoru lub H_{2n+2} t. j. metan, etan, propan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan i t. d. Z tej grupy w. nasycone mają mało powinowactwa i charakteryzuje je, że kw. siarczany na nich nie reaguje. 2) Dobrym składnikiem ropy (około 1 - 2%) są t. zw. w. niena-

szone albo olejowe, także nafty, wywodzące się ze wzoru ku H_{2n} – etylen i t. d.). Olefiny łatwo łączą się z Br na ku Br_2 H_{2n} – działa również na nie H_2SO_4, tworząc kwasy etionsiarkowe. 3) Połączenia aktywnych na węglowodory t. zw. naftenowe albo hydroaromatyczne w. wzoru ku H_{2n} – 6 + 6 = ku H_{2n}, wreszcie 4) grupa ku H_{2n-6} 6 węglowodory aromatyczne wywodzące się od benzolu i mają specjalną budowę pierścieniową. H_2SO_4 działa na nie w ten sposób, że tworzy H_2O i t. zw. kwasy w. wzoru: $C_6H_6 + H_2SO_4 = 2H_2O + (C_6H_5)SO_2$.



Przy destylacji frakcyj powstają zwykle wskutek rozpadu węglowodory aromatyczne a więc regeneracja się n. p. przy rosyjskie mało mają węglowodorów aromatycznych, podczas gdy przepuszczone przez rozpalone rury dają dużo, także węglow. aromatyczne. Jak przy płomieniu wprowadzonej benzyny aromatyczne na to że, które powodują najwięcej dymienie się. Gdy jest przy węglu 4·75 H, w czym węglowodory był tylko % węglow. aromatycznych, to jest ropa, która ma 2–3% węglow. aromatycznych, spalona nadaje dużo więcej tylko nam czarny pasty dym, który można jasno w poniedziałek zapalić. Obszar węglowodorów posiada ropa także 5) związki tlenowe występujące jako kwasy, którym przypisują wzór ku $H_{2n-2}O_2$, jak też jako fenole i kwasy karbolowe ku $H_{2n-6}OH$. Pierwsze kwasy są obojętne, które trudniej pozostawione z kwasami tłuszczowymi, fenole różnią się od innych tym, że rozpuszczają się tylko w alkoholach tłuszczowych a całkiem nie rozpuszczają się w węglowodorach alkoholowych. Galicyjska ropa ma ciężar wł. 0·8 – 0·86 (Borysław – Ameryka a rzadziej aż do 0·91 Starkiewa; zapalność jest przy 15° C

C	H	O + S	zadar: d = 0·5 – 1·1
82·2	12·1	5·7	siarki ilość 0·0%
85·3	12·6	2·1	0·14

na ogół ropy mają 82–87%, 12 – 15 H
czyli średnie mogą nazwać C = 85, H = 15
Ropa mieszaje 5 – 25 % benzyny
25 – 40 % nafty
0 – 10 % parafiny

mieszaninie węglow. grupy 1 i 2 t.j. C_nH_{2n+2} oraz C_nH_{2n}. Teoretyczne zapotrzebowanie powietrza przy spalaniu = 10·5 m^3 na 1 kg. ropy. Kaloryczność spalania 9500 - 11500 czyli średnio 10500 na 1 kg. ropy. Destylacje ropy polegają na odparowywaniu ropy przy różnych temp. wskutek czego poszczególne węglowodory stopniowo do temp. i zależnego od ciężaru punktu wrzenia zbierają się w t. zw. odbieralnikach. Niektóre węglowodory przy wrzeniu dochodzą nie do temp. C. ale dodając do nich np. alkohole z szeregiem etylowym wrzą najdowolniej do 19° a to

etyl alkohol	C_2H_6O	-	78°
propyl alkohol	C_3H_8O	-	97°
butyl --	$C_4H_{10}O$	-	116
amylt --	$C_5H_{12}O$	-	135
heksyl --	$C_6H_{14}O$	-	154

tak że punkt wrzenia można najdokładniej ustalić. Ponieważ z każdej grupy węglowodorów ropnych znajduje się łatwiej i trudniej wrzące węglow, dlatego każdy destylat ropy jest właściwie mieszaniną powyżej podanych grup 1-4. Ropy na powietrzu ogrzane chemicznie pochłaniają O, natomiast tracą go pod wpływem H_2SO_4. Z destylatów rozróżniamy najważniejsze: 1) najbardziej lotne t.j. benzyna wrze przy temp. około 150° C. Zwykle oddestylowuje się do 120°-130° reszta dostaje się do smoły. Benzyna rozdziela się znowu podobnie jak wyżej podano na benzyny handlowego:

eter ropny	(benzina 0·65 ciężar wł.)
gazolina I	(0·65 - 0·67)
gazolina II	(0·67 - 0·68)
benzyna B	(0·68 - 0·70)
benzyna A	(0·70 - 0·72)
olej lekki	0·72 - 0·76 (zwykle dostają się do smoły)

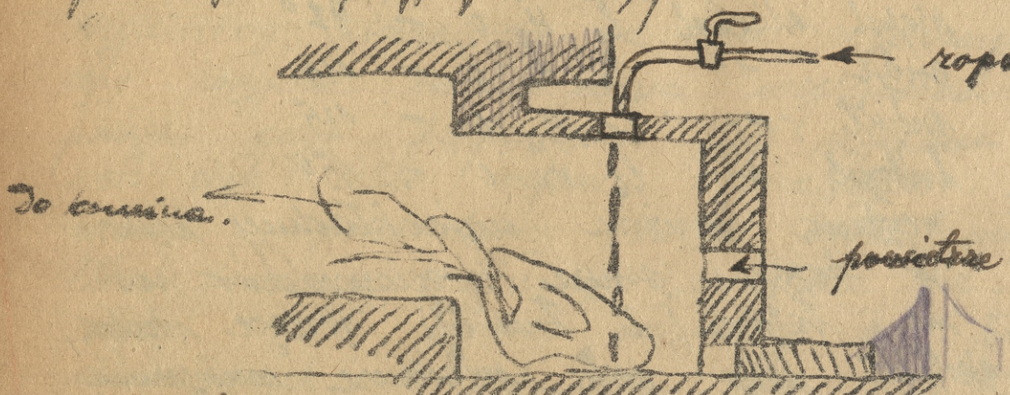
Następnie przychodzi 2) nafta oddestylowana zazwyczaj od 150° - 350° C. zależnie od którego 3) Parafinu destylat jest to masa która oddestylowuje się na powietrzu olej lub też wprost wlewa się do celów opałowych jako tak zw. „kopał" albo „ciekłem". Także w Rosji z tatarskiego „mazut" zna-

ny lub też z rosyjskiego „ostatki". Po pozostałości można także jeszcze destylować na olej zielony (najbardziej płynny) oraz osfal smołę gęsto płynną i siało stałe tzw. gnobrynę t. j. koks ropny.

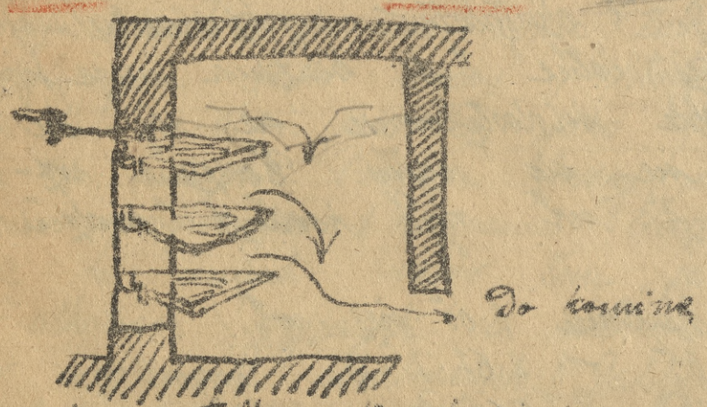
Paleniska ropne.

Rozróżniamy a) paleniska ogniowe ropne
b) paleniska palnikowe rozpylające

Do grupy a) należy palenisko Liegla bardzo prymitywne, nadające się tylko na prowizorium, ponieważ daje płomień kopcący, wskutek czego należy starać się o dobry przypływ powietrza przy bardzo powolnym przypływie ropy.



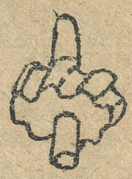
Następnym paleniskiem z grupy a) jest palenisko czarowe albo masutowe Nobla. Powietrze wciąga ze sobą pary ropne do paleniska spalając je i. b. ekonomiczne palenisko, albowiem na 1 kg. masutu odparowuje 14 kg. wody podczas gdy palenisko grupy b) wydaje tylko 12 kg. pary na 1 kg. ropy. Ujemna strona tych palenisk jest gęsty czad i kopcenie.



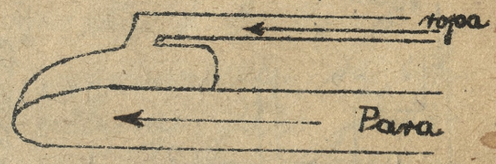
b) Tu rozróżniamy α) palniki do ropy tłocznej (zwane także antyfugalne) β) injektorowe: β_1 to parowe β_2 powietrzne. ad α) Ropa lub oliwa tłoczona jest pompą pod ciśnieniem; rozpyla się (podobnie jak rozpylacze) i to ażeby osiągnąć możliwie szeroki stożek staramy się nadać pyłowi ropnemu ruch wirowy przy pomocy wstawionej śruby w rozpylacz

lub też wirówki / małej turbinki / Oliwę najlepiej podgrzać w zbiorniku do 150°-160°, przez co osiąga się skuteczniejsze rozpylanie. Körting zbudował rozpylacz dla skomprymowanej ropy / od 6-12 atm. / System ~~X~~ jest bardzo ~~ekonomiczny~~ jednak wymaga bardzo kosztownych urządzeń / ~~grupa~~ / a ponadto nie nadaje się do bardzo gęstych mazi. Używane są tego rodzaju paleniska tam gdzie potrzebna jest wysoka temp. / ~2000°C / przy równoczesnem unikaniu płomienia żrącego.



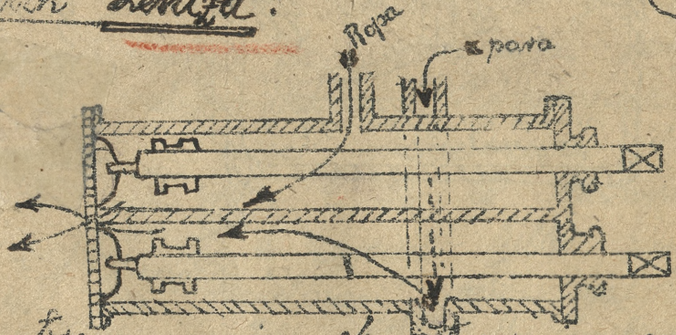


Prototypem palenisk tego rodzaju jest tzw. „forsunka" palenisko ropne używane w płd. Rosji schematycznie przedstawiona wygląda (jak obok /



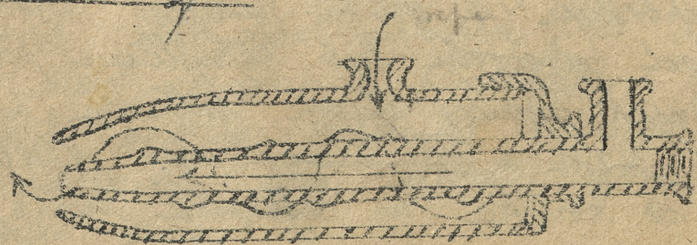
Następnie 2gim palnikiem jest

Palnik **Lentza**:

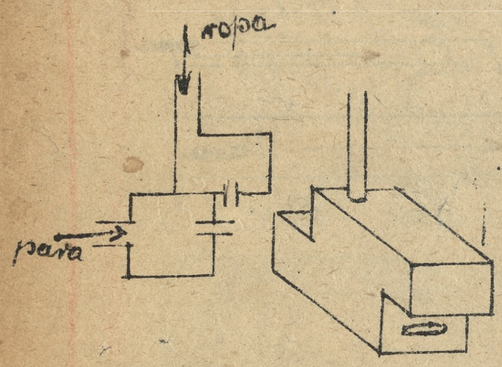


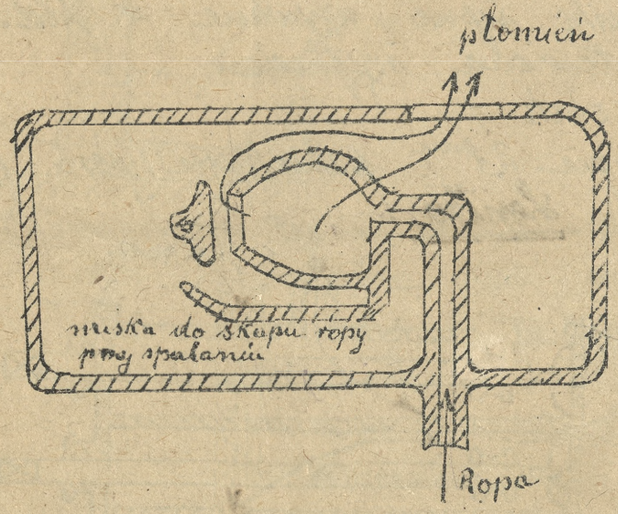
Oba trzony mając ekscentrycznie osadzone Kulisy tak że przy przekręcaniu zamykają lub otwierają otwory wypływowe dla pary i ropy, przez co osiąga się precyzyjne zregulowanie paleniska. Takim przedstawicielem rozpylaczy jest także palnik ~~Körtinga~~, Koertinga przy którym rura parowa na wierzchu ma nasadzone gwinty dla nadania wirowatego kierunku.

Palnik Körtinga:



Zależnie od tego czy jest alternatywa B czy B_2 wdmuchuje się powietrze lub parę przyczem para, jest o tyle dogodniejsza, że nie potrzeba kosztownego kompresora na powietrze a wystarczy mniej kosztowny kocioł. Całe palenisko jeśli jest kocioł parowy do dyspozycji można za parę godzin zmontować. Wysokie ciśnienie pary lub powietrza daje gorętszy płomień ale krótszy. Ważną rzeczą jest, aby płomienia palnika nie używać bezpośrednio do podgrzewania lecz wpuścić płomień najpierw we wązką przestrzeń spalania tak, ażeby umożliwić doszczętne spalanie ropy, przy wysokiej temp. a dopiero gazów /spalinograwanie/ używać następnie do dalszych celów. W Niemczech używają t. zw. palników płaskich z których rozprzestrzenia się płomień na boki.





Nowe paleniska gazowe skonstruował niejaki Trynieć zdaje się jednak że się ono wskutek zbytniego skomplikowania nie przyjmie. Ponieważ karborator jest otoczony płomieniem przeto ropa już w karboratorze zamienia się na gaz i wychodzi na zewnątrz jako taki. Przy rozpalaniu palników ropnych wszelkich gatunków należy uważać ponieważ rozpylacze ropne łatwo eksplodują a zatem należy przestrzeń spalania naprzód drzewem lub pakułami podgrzać. W rurociągach ropnych należy zawsze ustawić rurkę cienką parową, która utrzymuje ropę w stanie rzadkim, przez co unika się zatkania rur z pow-

do stężenia ropy. – Cena ropy wahała się przed wojną od 2 do 10 K. á 100 kg. podczas gdy węgla 100 kg. kosztowało 1·50 K. Kalkulacja ropy w stosunku do węgla przedstawiała się w następujący sposób:
Węgiel o wartości opałowej 5000 kal. przy cenie 100 kg. á 1·25 K. darował z 1 q $\frac{500000}{1.25}$ – 400000 kal.
z ropy z 1 q dostawało się $\frac{1000000}{2}$ 500000 kal.
a więc przy cenie 2 k. á 1 q taniej niż węgiel a przy cenie 1 q á 10 k. $\frac{100000}{1}$ = 100000 była ta sama wartość ciepła 4 x droższa przy opale ropą niż węglem. –

Gazy ziemne.

Ponieważ ropa ma 95 – 97% nasyconych / parafinowych czyli lekkich / węglowodorów wedle wzoru $C_n H_{2n+2}$ a więc wywodzących się od metanu CH_4, zaś z tego szeregu tylko CH_4 C_2H_6 / etan / C_3H_8 i C_4H_{10} są gazami, zaś od hetanu w górę węglowodory są płynne, jest rzeczą jasną, że gaz ziemny jako pochodzący z ropy głównie zawiera powyższe gazy węglowodorów nasyconych i to przeważnie CH_4 tak, że go można nazwać metanowym. O ile w gazie mniej jest jak 90% CH_4 to brakujące procenta tworzy zazwyczaj N_2 a czasem tylko inny jest skład gazu jak np. Peckelbron gdzie gaz zawiera 47% CO_2 46·55 N_2 a tylko 5% CH_4 czyli że gaz był spalony. – Na ogół można powiedzieć, że gaz ziemny typowy ma 85 – 95% CH_4 resztę tworzy etylen, ślady etanu, trochę H_2 resztę N_2.

Palniki gazowe.

U nas w Polsce używa się jeszcze bardzo prymitywnych palników gazowych tak do oświetlania jak i do ogrzewania / motylki / np. często jeszcze spotkać można palnik będący zwyczajną rurą dziurkowaną lub nawet wprost końcem zwykłej rury. –

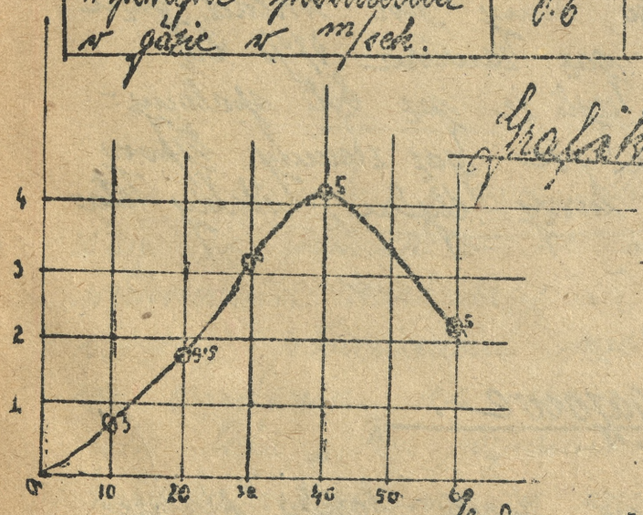




Ponieważ naturalnie ciśnienie gazu jest nie obliczalne co do stałości a zatem pierwszym warunkiem jest, ażeby przed palnikiem, chcąc uzyskać stały i równy płomień, włączano zawsze zbiornik gdzieby się gaz mógł gromadzić i stąd dopiero jednostajnie zasilał palnik. Z boku takiego zbiornika lub przynajmniej z góry muszą być umieszczone wentyle bezpieczeństwa, regulujące ciśnienie. Wskutek zaniedbania tego powstało już nieraz wiele nieszczęść, ponieważ naturalnie ciśnienie gazu zmniejsza się naraz nagle wskutek czego powietrze miesza się z gazem już w rurach i daje mieszaninę eksplodującą, co nieraz było powodem eksplozji przewodów rur. Chcąc uniknąć eksplozycji musi być chyżość wypływu gazu z rury większa aniżeli chyżość postępu płomienia w gazie, chyżość postępu płomienia w gazie zależy od danego gazu oraz stopnia zmieszania z powietrzem naprzykład przy spalaniu H_2 i O_2.

% H_2	10	20	30	40	60
W postępu płomienia w gazie w m/sek.	0.6	2	3.3	4.37	2.3

Grafikon.

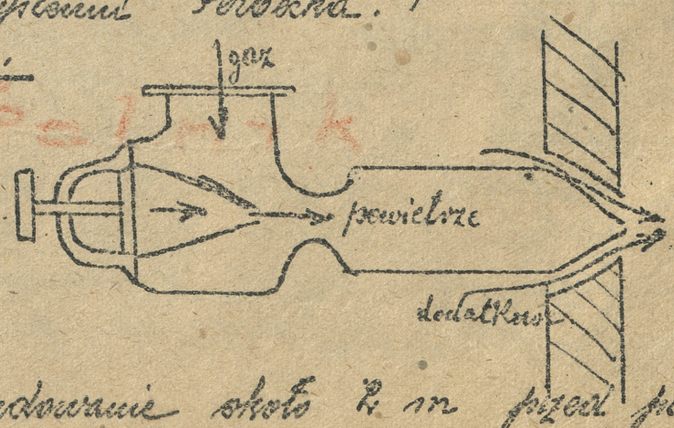


Metan i powietrze

% l H_4	8	10	12	14	16
postępu płomienia w m/sek	0.23	0.42	0.61	0.6	0.1

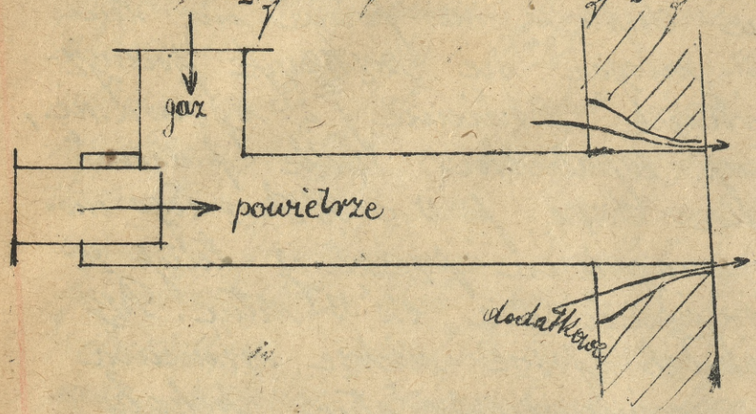
Jakkolwiek wedle powyższych tabel z postępu płomienia jest bardzo małe, to jednak niekiedy chyżość postępu płomienia wzrasta szalenie np. $H_2 + O$ v ~ 28 10 m/sek lub przy $C H_4 + 2O_2$ v ~ 2300 n/m. Jest to zjawisko zwane eksplozją a polega na tem, że gaz zapalony nie mogąc się rozszerzyć podwyższa nagle swoje własne ciśnienie i ogrzewa się, wskutek tego do temp. zapalności. Wedle prawa Gay Lussaca i Boyla Mariotte p. v. = R P z tego można wyliczyć że do osiągnięcia przeciętnej temp. zapalności potrzeba skomprymowania do 33 atm. Przy eksplozjach powstają nawet jeszcze większe ciśnienia bo szkła wytrzymujące ciśnienie 300 atm. pękały łatwo pod wpływem eksplozji. To jest ważne przy zapalaniu palenisk gazowych w piecach gazowych, albowiem podpalenie gazów w przestrzeni nie kiedy może być łatwo przyczyną niebezpiecznej eksplozji. Przy palnikach gazowych ważnem są t. zw. regulatory gazów których zadaniem jest spowodowanie: 1) równomiernego rozłożenia ciśnienia, 2) przeszkodzenia negatywnemu ciśnieniu, 3) ulżenie eksplozji, 4) uregulowanie powstających przypływów gazu. Regulatory można w bardzo łatwy sposób połączyć z przyrządami kontrolnymi np. przy kotłach z manometrami parowemi tak, że przez przekroczenie pewnego maxymalnego ciśnienia pary dopływ gazu zostaje automat. zmniejszony (system Dolińskiego z Przyńca). Przy piecach można stworzyć taką kombinację z termometrem tak, że przy przekraczaniu maxym temp. płomień gazowy może być samoczynnie przytłumionym. W Niemczech używa się dla gazów wysoko piecowych oraz dla gazów ziemnych w okolicy miasta Hamburga palnik systemu Terbecka:

Palnik Terbecka.

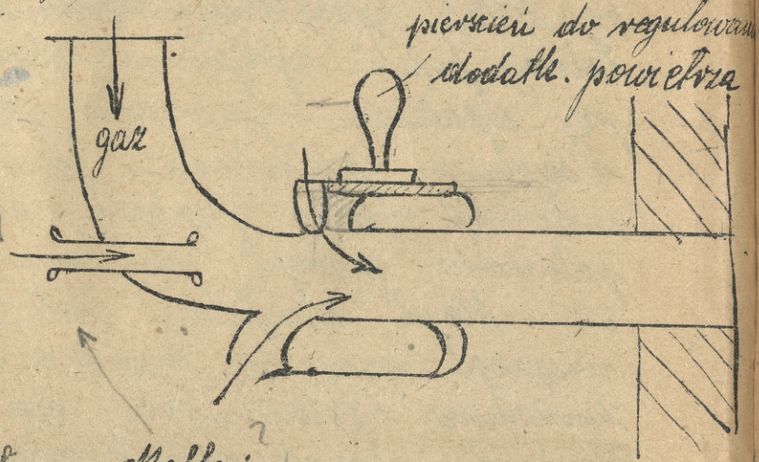


Ważnem jest wbudowanie około 2 m przed palni-

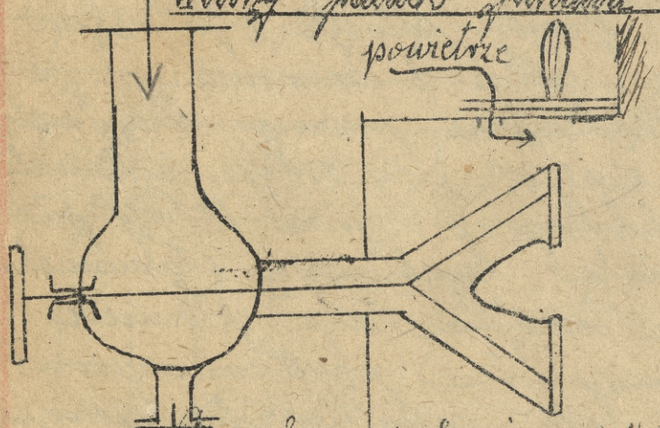
kiem kraty z cegieł szamotowych, która rozpalona do czerwoności zapala gaz ponownie w razie gdyby z jakichkolwiek przyczyn przestał płynąć a następnie po chwilowej przerwie ponownie nadpłynął. Jest wiele rodzaji palników gazowych z których np. Langlemricha:



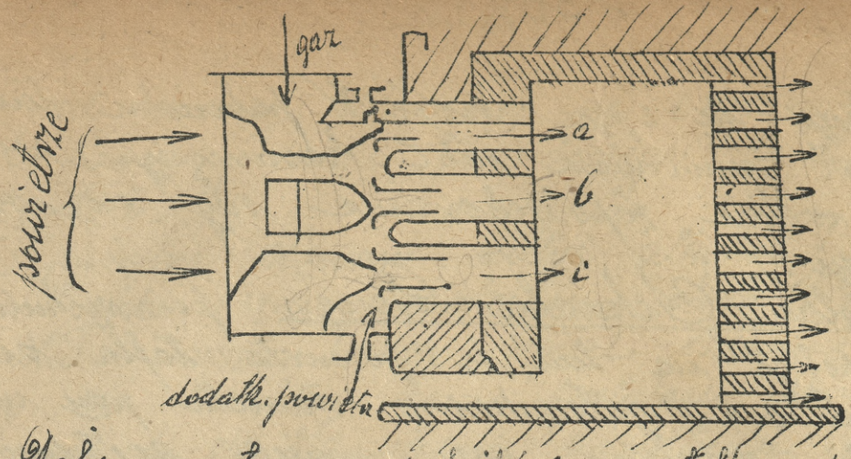
Palnik Gustawa Malba:



Nowszy palnik Gustawa Molla:

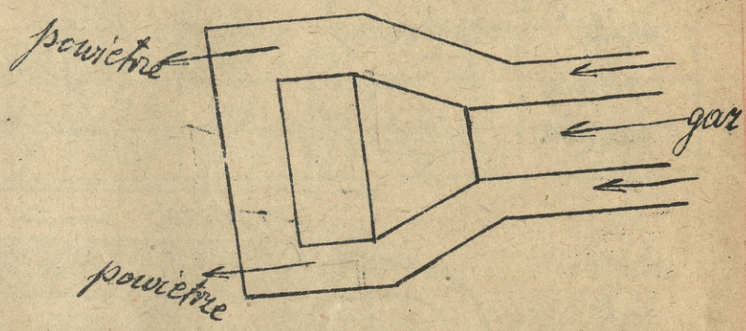


Pozwala spalanie 0.5% nadmiaru powietrza, koło ręczne którym się nadzwyczaj precyzyjnie reguluje dopływ gazu. Kółkiem ręcznym reguluje się nadzwyczaj precyzyjnie dopływ gazów. Nowsze palniki są skonstruowane na zasadzie rozbicia wielkiego palnika na szereg małych palników ujętych w pewien system dla lepszego zmięszania się gazów z powietrzem. Palnik duży jest rozłożony na palnik a, b, c,

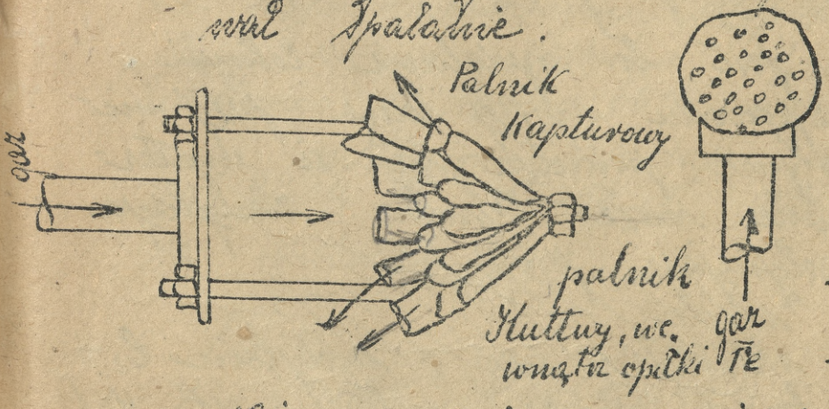


Dalszym typem palników, tylko przy zgęszczonym powietrzu, jest palnik Enckego.

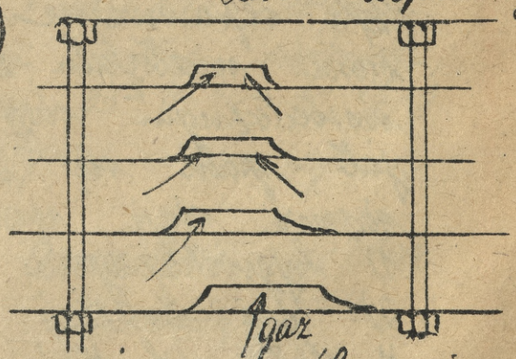
Palnik Enckego.



Przy którym gaz pociąga ze sobą powietrze zgęszczone wypływające zewnątrz otworem pierścieniowym. Przedstawicielem powyższej grupy jest palnik Wepera. Dla drobnych celów ~~[illegible]~~ odlewnie używa się palników drobniejszych, które polegają na zasadzie umieszczenia jakiegoś systemu w przestrzeni spalania się gazu, tak aby system ten rozpalony nadal podtrzymywał spalanie.



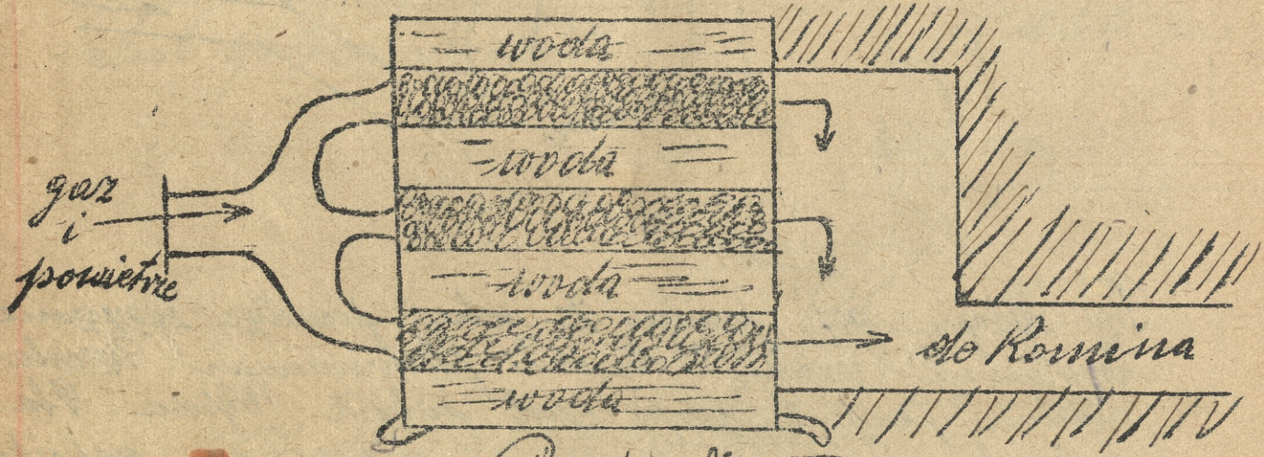
Palnik stopniowy



Najnowsze paleniska znajdujące się w wypróbowaniu są.
1) palnik podwodny Brunnenlera jest umieszczony w samym kotle pod zwierciadłem wody jednak płomień nie gaśnie ponieważ gaz z powietrzem wciska się pod ciśnieniem i wpiska wodę z miejsca spalania się gazu podczas gdy gazy spa-

linowe łączą się z parą wody. W palenisku tem pozorny zysk uniknięcia strat kominowych równoważy wielkie zapotrzebowanie siły do wciskania gazu.

2.) System Schnabel-Bone powierzchniowego spalania polega na tem, że porowata tafla albo rura wypełniona odłamkami szamotu przy mniejszej chyżości wypływu gazu aniżeli postępowanie płomienia, wciąga płomień w pory tak, że nazewnątrz nie widać płomienia rzeczywistego tylko tafla względnie rura żarzy się aż do białości ponieważ w porach tafli względnie szczelinach napełnienia rury następuje spalanie.



Rozdział: XXX.

Sucha destylacja.

Czyli odparowanie jest to wydalenie lotnych części materjału z powodu wyższej temp. przy niedostatecznym dopływie powietrza tak że materjał spalić się nie może. Sucha destylacja drzewa daje następujące produkta:

1) hygroskopijną wodę
2) gaz świetlny składający się z acetylem C_2H_2 etylem (C_2H_4) benzolu (C_6H_6) naftaliny $(C_{10}H_8)$ CO, CO_2, CH_4 = metan i H_2
3) smołę czyli ter drzewny zawierającą benzol (C_6H_6) naftalina $(C_{10}H_8)$ parafinę od $C_{20}H_{42}$ do $C_{22}H_{46}$ ternol (C_6H_6O) kwas krezylowy (C_7H_8O) kwas florynowy $(C_8H_{10}O)$ kreoroty $(C_7H_8O_2)$ $C_8H_{10}O_2$ i $C_9H_{12}O_2$)

4) ocet drzewny składający się z kwasu octowego ($C_2H_4O_2$) kwasu pirogłowego ($C_3H_6O_2$) acetonu (C_3H_6O).
5) spirytus drzewny (metyl alkohol) CH_4O.
6) Węgiel drzewny zawierający około 85% C 3% popiołu i resztę wody. Węgiel drzewny waży 17-24 kg. na hektolitr. Proces destylacji przebiega w ten sposób że do 232 stopni brunatnieje węgiel między 232 a 350° C powstaje czarny węgiel drzewny. Ogromną rolę przy destylacji odgrywa temp. np.

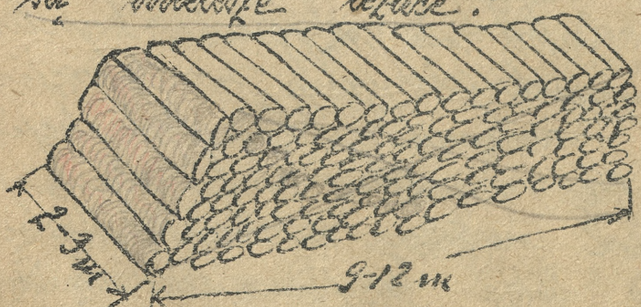
temp.	160	200	240	300	350	432
uzysk gazu %	2	22.9	49.2	66.39	70.34	81.13
uzysk węgla %	98	77.1	50.8	33.61	29.66	18.87

Najprymitywniejszy sposób fabrykacji t. zw. węgla drzewnego są t. zw. mielerze stojące. Mielerz buduje się z kłód drzewa.



Polski mieleż stojący

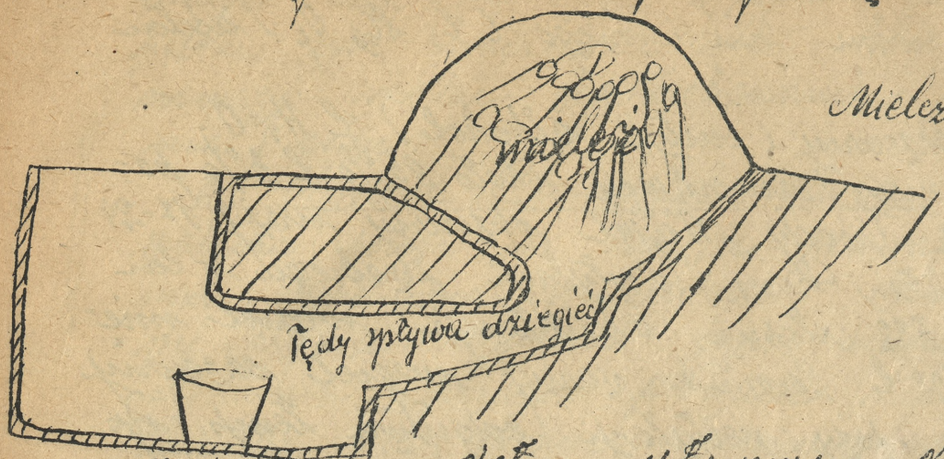
szczap lub polan układając je w stos i nakrywa się je pyłem węglowym i darnią w celu utrudnienia dostępu powietrza. Kłody takie tlą się przy niedostatecznym przypływie powietrza zwęglając drzewo. Wydostaje się z mielesza węgla drzewnego w ilości ~ 60% wagi użytego drzewa, gazy mieleszowe składają się 23-25% CO_2, 6-8 CO, 9-14 H_2, 55-56 N_2. Następnym rodzajem są mielesze leżące.



Dzwedzki mieleż leżący.

Na to zwykle polana lub kłody drzewne ułożone w sągi i nakryte tak samo drobnym węglem drewnianym.

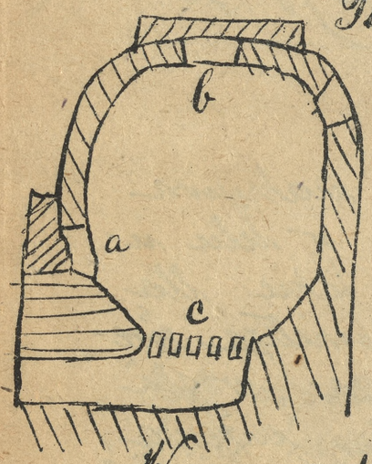
We Francji mielesze zaopatruje się

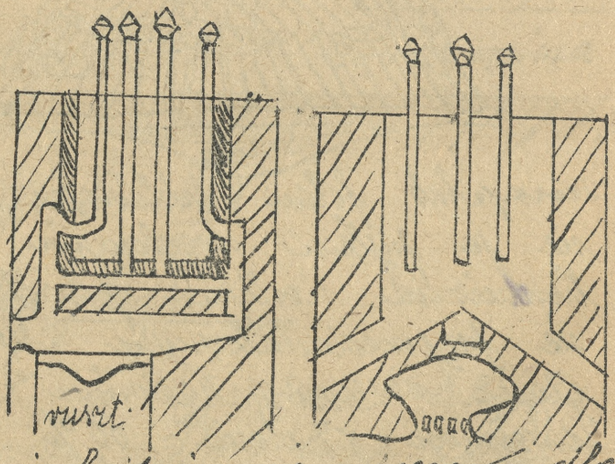


Mieleż francuski leżący.

murowanym dołem spływowym dla teru /smoły/ Przerabiają tam na węgiel chemiczny drzewo żywiczne, z którego otrzymują do 20% smoły podczas gdy normalnie otrzymywać można do 8% smoły. Ekonomiczniejsze są jako techniczne doskonalsze piece mieleszowe. Piec rozpala się drzewem, na ruszcie przyczem drzewo ustawia się otworem a następnie zamyka się otwór a wrzuca się kłody drzewa górą otworem

Piec ulowy kulisty.





W nowszych czasach nie buduje się pieców dla całej suchej destylacji lecz służą takie piece także głównie do fabrykacji jednego produktu zaś z reszty produktów albo się rezygnuje zupełnie lub tworzą one produkt uboczny np. w Szwecji praży się smolaki sosnowe dla ekstrakcji w nich teru wysokiej wartości lub oliwy przyczem np. na alkohol metylowy zupełnie się nie zwraca uwagi. Często także przeprowadza się sucha destylację dla wydobycia octu drzewnego /fabryki octu w Niemczech/ przyczem węgiel drzewny tworzy produkt uboczny.

Piece nowsze są kotły żelazne (dla uniknięcia strat przy ruchu) wolę sole rur płomiennych przy kotłach. W nowszych czasach zaczęto do destylacji używać pieców retortowych są to zwykłe kubły blaszane które wyjmuje się z pieca.

Sucha destylacja torfu.

Zupełnie podobnie jak destylację drzewa należy przeprowadzić destylację torfu, jednak w tym ostatnim wypadku gazy zawierają więcej gnilnych jak NH_3, H_2S, HCN, np. torf zgazowany wydał:

a) 17.625% gazu CN, C_nH_{2n}, CH_4, H_2, CO
b) 25% wodnych destylatów (NH_3, motylamin, pikolina, lutidina, anilina) oraz kwasy CO_2, H_2, HCN, ocet kw. propionowy, masłowy, walerianowy.
c) 5.375% smoły / turfol / oliwy smarowe, parafina.
d) 25% koksu torfowego.

Sucha destylacja węgla kamiennego.

Ma najdawniejsze zastosowanie przy wyrobie gazu świetlnego. Sucha destylacja wydaje:

a) 40-75% koksu
b) 9-10 kg wody pogazowej
c) 5-6% z laboratorjum } smoły
2-3% w praktyce }
d) 15-30 m^3 gazu

do suchej destylacji nadają się najlepiej tzw. węgle koksujące ze względu na użyteczność głównego produktu ubrzeżnego t. j. koksu.

Średni skład gazu świetlnego

50% obj H_2
30% " CH_4

9% CO
5% C_nH_n
3% CO_2
2.5% N_2

wartość opałowa 5000 kal.

Składniki gazu tego dzielimy na składniki a) świecące, b) podniecające świecenie, c) zanieczyszczające.

skrypt ten działa różniki podniecające płciowo!

Składniki świecące.

a) Węglowodory nasycone parafiną czyli alifarycznie.

b) Węglowodory nie " czyli alkileny wywodzące się z wzoru C_nH_n

c) Węglowodory wywodzące się C_nH_{2n-6} benzol C_6H_6 i toluol C_7H_8 etc.

d) Węglowodory z szeregu acetylenowego według wzoru C_nH_{2n-2}

Składniki podniecające światło: H_2, CH_4, CO

Składniki zanieczyszczające CO_2, NH_3, HCN, naftalina $C_{10}H_8$ H_2S, CS_2, N_2, tiofen, C_nH_4S.

Uzysk gazów podobnie jak przy drzewie zwiększa się z temperaturą np:

Temperatura	1100	1100-1140	1140-1180	1180-1220	1220-1250
Uzysk gazów	26.85	28.80	30.7	32.23	33.26

Przytem następuje zmiana składników a to:

Temp.	CO_2	C_nH_n	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
1050	2.7	4.2	0.4	9.5	49.8	29.7	3.7
1180	2.6	3.7	0.9	9.4	50.6	29.6	3.2
1250	2.4	3.7	0.6	10.2	52.8	28.9	1.4

Amonjak z azotu osiąga się do 1/5 tzw 1/5 N może tylko najwyżej być wydobyte jako NH_3 jaka NH_3, całą 1/5 NH_3 można wydobyć tylko w temp. do 900° powyżej NH_3 rozkłada się dalej. Specjalnie przy styku z gorącemi ścianami, dla tego też w gazowni dają poziome retorty mniej niż stojące. Proces uzysku NH_3 przedstawia się jak następuje: CO i CO_2 zwiększa wygazowanie NH_2 ale takie popierają rozkład

N i H. Podobnie oddziaływuje żelazo.

Temp.	Czas zapalenia	N w % całego N			Użyt. koksu	N w koksie
		w koksie	jako N	Reszta jako Gian		
600	30	72·4	5·13	11·87	69·6	1·18
700	40	70·1	7·98	2·32	68·1	1·16
800	54	65·1	9·43	3·67	65·5	1·125
900	75	62·1	15·61	1·49	65·0	1·08

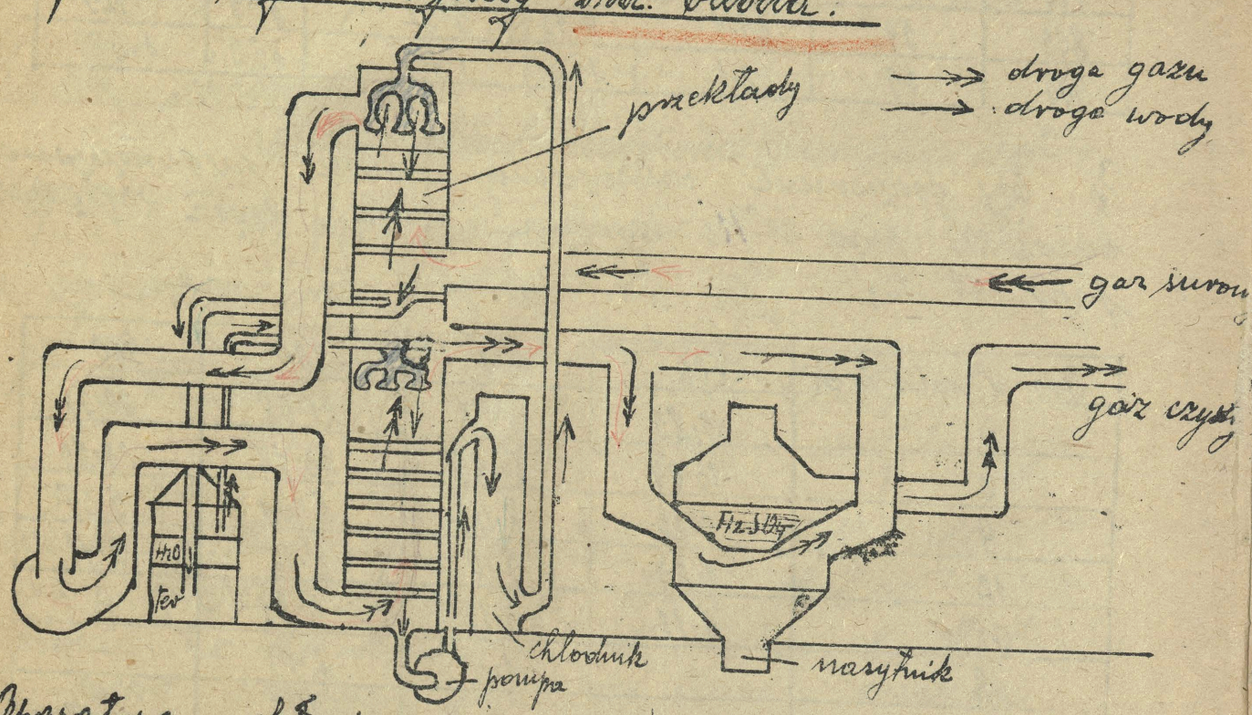
Po trzy godzinnem wyprażeniu koksu przypuszczona para N_2 jako NH_3 wyciąga dużą część N_2 z koksu jako NH_3.

Czas w minutach	600	700	800	900
3	10·83	19·17	21·38	20·57
6	13·04	20·85	23·12	23·84
9	3·17	8·53	9·64	5·35
12	1·84	5·10	6·12	2·11
15	0·17	3·17	3·71	–
18	–	1·5	2·14	–
21	–	–	1·12	–
Razem NH_3	29·05	58·32	67·23	51·07

Wydobywanie produktów ubocznych przy suchej destylacji jak też przy częściowej suchej destylacji w generatorach gazowych. Oprócz produktów głównych (zależnie od tego na jakie produkta głównie się pracuje) odpada także drzewa część produktów ubocznych a to amoniaku i teru. Na ogół dotychczas wydobywanie produktów ubocznych ze względu na kosztowną aparaturę samo przez się w przeważnych wypadkach nie rentowało się a czyniono to nietyle z chęci zysku, ile dla racjonalnego zużycia przerobionego materjału opałowego. Ter ma punkt parowania 50° 300° a więc wydzielenie teru z gazu jest rzeczą łatwą przez ochłodzenie gazu poniżej tej temp. także oczyszcza się gaz z naftaliny (oliwą antracenową pochłaniającą naftalinę lub powietrzem) a także odczyszcza się gaz z H_2S zapomocą Fe_2O_3 przyczem powstaje Fe_2S_3 który

regeneruje się znowu na Fe_2O_3. Z wielu systemów wydobywania najgłówniejszych produktów ubocznych suchej destylacji z gazu najprostszem jest system regeneratywny Ottona.

System regeneratywny Dra. Ottona.

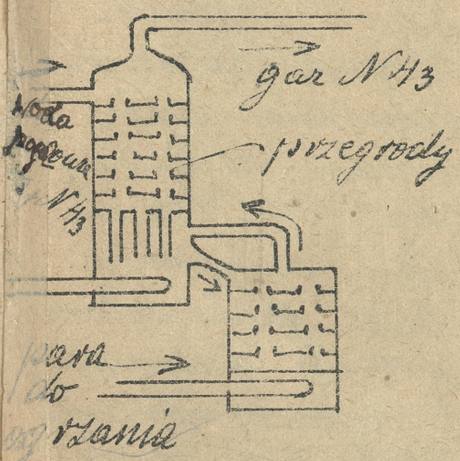


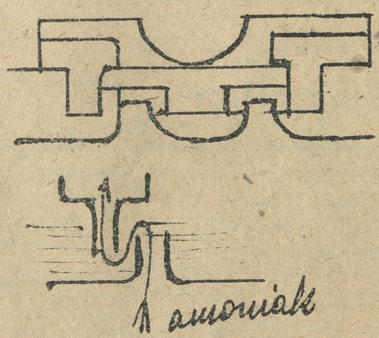
Aparatura składa się z regeneratora a do którego zgóry natryskami wpada rozpylona zimna woda z chłodnika w przeciw prądzie do gazu surowego wpadającego w górnej części regeneratora. Woda chłodząc gaz sama się nasyca amonjakiem i terem z gazu. Ter wraz z tą wodą uchodzi do wydzielacza terowego, gdzie się ter jako cięższy na spodzie od wody oddziela, zaś woda przeprowadzona zostaje do dolnej części regeneratora, gdzie spotyka się powtórnie z gazem i oddaje mu z powrotem amonjak, z powodu tego że już jest gazem podgrzana a więc w stanie ciepłym ma mniejszą zdolność pochłodzenia NH_3. W ten sposób wysuszony z teru gaz przechodzi do nasytnika, który jest napełniony kwasem siarkowym, ten zaś pochłania z gazu amonjak tworząc kryształy siarczanu amonowego $(NH_4)_2SO_4$ i który wydobywa się z nasytnika elewatorem oczyszczając go w centryfugach i oddaje się do fabrykacji sztucznych nawozów. Woda cyrkuluje wciąż w koło podgrzewana gazem i sztucznie potem chłodzona

NH_3
ter

w chłodniku, jednak z czasem nasyca się tak związkami amonjakalnymi, że trzeba ją odświeżyć przy równoczesnem wydzieliu z niej (NH_3). Woda taka, jak wogóle woda pogazowa zawiera 1) NH_3 wolno w wodzie rozpuszczony, 2) NH_3 związany z kwasem w wodzie. Wodę taką rozłącza się od amonjaku w aparatach kolumnowych.-

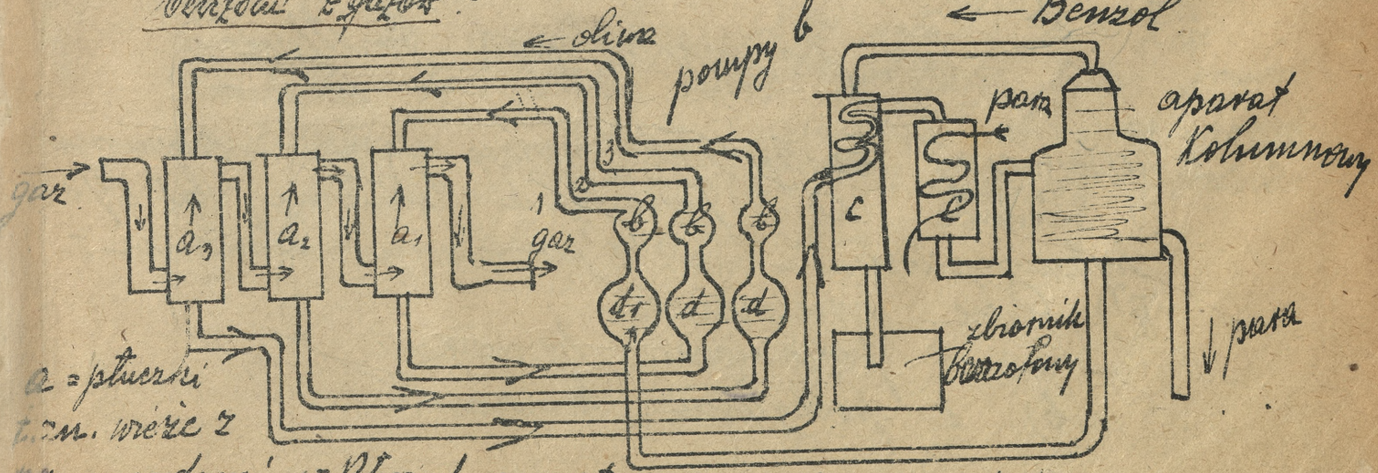
Aparat kolumnowy do wypędu amoniaku.





Połowa przegrody przepadowej kolumnowego aparatu rozchodzi się ażeby zmusić amoniak do przechodzenia przez spadającą wodę.

Wodę pogazową wpuszcza się w górze a ta spadając przez przegrody kolumnowe aparatu na dół ku przestrzeni ogrzanej parą, po części już w drodze ostatecznie zaś na dole wydaje z siebie przez podgrzanie NH_3 odbieramy.
Resztę zaś wody pogazowej w której znajduje się NH_3 związany z kwasami przepływa do dolnego aparatu, którego przegrody napełnione są wapnem, to zaś uwalnia NH_3 z kwasów. Przegrody mają specjalną konstr. dla zmuszania wody do przenikania jak najdłuższą drogą. Po uzyskaniu NH_3 z gazów są w nowszych czasach w użyciu tzw. płuczki dla uzysku benzolu z gazów.



a = płuczki t.zn. wieże z przegrodami, w których gaz styka się z oliwą spadającą

Płuczka benzolowa polegająca własności oliwy tzw. średniej (destylat o punkcie wrzenia 200-300°) pochłania z rozpuszczania w sobie benzolu, który jednak przy podgrzaniu oliwy średniej ulatnia się. Z pierwszego zbiornika d, oliwa absorbuje średnio czysta zostaje przepompowana do płuczek, a_1 a_2 a_3 po koleji gdzie przez styczność z gazem pochłania jego zawartość benzolu aż, ze skrajnej płuczki a_3 nasycona benzolem przeciskana zostaje do podgrzewacza e, gdzie się sama podgrzewa do ~80° benzolem już czystem przepływającym z aparatu kolumnowego do zbiornika z gotowym benzolem. Następnie oliwa ta jest podgrzewana dalej parą w ogrzewaczu c skąd przechodzi do aparatu tzw. kolumnowego gdzie spadając ze słabą parą wodora traci benzol, sama zaś powraca do zbiornika d, benzol zaś uchodzi górą kolumnowego aparatu do zbiornika po drodze podgrzewając w aparacie oliwę średnią nasyconą benzolem przyczem sam ochładza się. Destylator tzw. Fer wydzielony z wody tzw. pogazowej zazwyczaj przez odpuszczanie z wierzchu wody gdzie się jako lżejszy osadza przedystylowuje zupełnie na wzór destylowniropy. Do tego celu używa się tzw. bańki tj. żelaznego kotła opalanego z zewnątrz węglem lub też od wewnątrz parą. Kompletny schematyzm wydobywania produktów ubrzeżnych suchej destylacji np. koksowni przedstawia przyległy światłodruk na którym przedstawiony jest kompletny schemat wydobywania ubrzeżnych produktów suchej destylacji np. koksowni z podaniem gdzie poszczególne produkta znajdują wykorzystanie po dalszej ich przeróbce

Piece do wyrobu gazu świetlnego

Rozróżniamy następujące rodzaje pieców gazowniczych.
I) retortowe, a) z poziomymi retortami, b) z pochyłemi retortami, c) z pionowemi retortami.
II) Piece komorowe.
a) z poziomemi komorami
b) z pochyłemi komorami

XXXI. Generatory i proces gazowania w tychże.

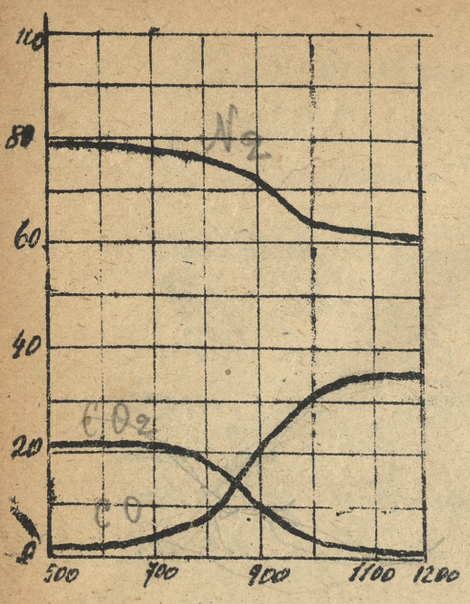
Jak już przy paleniskach półgazowych podano przypomina się, że jeżeli warstwa węgla jest zbyt wysoka następuje redukcja CO_2 na CO. Wskutek niedostatecznej ilości powietrza nie może się C spalić na CO_2 a osiągamy tylko CO /~~czad~~/ albowiem CO_2 w pewnej wysokości warstwy przez kontakt z C przy wysokiej temperaturze redukuje się wedle równania:-

$$CO_2 + C = 2CO - 39200 \text{ Kal.}$$

Jest ~~więc~~ to proces endotermiczny a więc gdybyśmy CO_2 przepuścili przy zwykłej temp. przez C nienastąpiłaby reakcja, ponieważ musi być powstała przez spalenie C na CO_2 pewna ilość ciepła do dyspozycji:- Ciepło to służy na pokrycie niedoboru ciepła w 2-gim procesie, z tego widzimy że ilość wytworzonego CO jest zależna od temp. co wyrażamy równaniem: $2CO \rightleftarrows C + CO_2$ to równanie mówi nam że jest ono odwracalne w zależności od temp.- Rzeczywiście ilość CO_2, która przechodzi przez grubą warstwę nierozłożone na CO zależy od temp. i tak prof. Zuptner i Budanard znaleźli w laboratorium

temperaturę	500	700	800	900	1000	1100
CO_2 w gazie	21.3	20.31	16.4	9.75	2.19	0.47

a więc maksymalna ilość CO_2 wynosi 21.3 czyli że do 500° prawie samo CO_2 się znajduje prawie że nie zredukowane. Prof. Strache i Jahoda znaleźli że jeżeli mamy CO i CO_2 w gazie natenczas procent CO_2 w stosunku do CO wynosi $CO_2 = \frac{8750}{t-467}$.- Formułka ta dała dobre rezultaty tylko ponad 600° C Strache i Jahoda wyznaczali stosunek powyższy praktycznie:- Idendyczny stosunek $\frac{CO_2}{CO}$ przedstawia się jak następuje:-



4.80.20
9.60.7
67.20
48.00
115.20
4.80
120.00 N_2
9.60
129.60

To znaczy że na diagramie naniesiona jest zawartość gazów CO i CO_2 odnośnie do każdej temp. przy równoczesnej zawartości N pochodzącej ze spalonego powietrza np. jeżeli chcemy wiedzieć stosunek przy temp. 627 + 273 = 900° C. natenczas idziemy porządnej wychodzącej z pktu 900 odczytujemy pkt. przecięcia tej rzędnej z krzywemi i znajdujemy, że T = 900 zawartość wynosi 8.9% CO_2 20.08% CO i 71% N ten stosunek 2 gazów jest stosunkiem odwracalnym do siebie zależnym od temp. oznacza się schematycznie $x^2 = \frac{[CO_2]}{[CO]}$

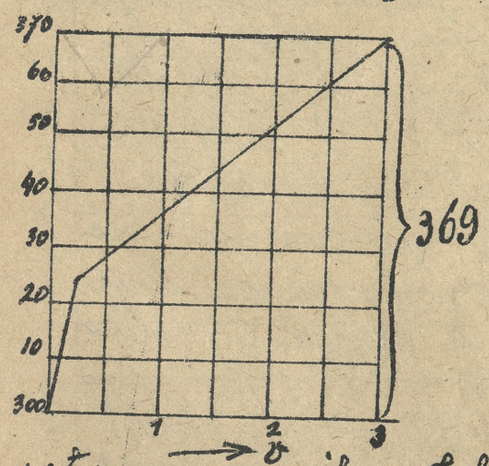
przyczem klamry oznaczają zawsze stosunek objętościowy a więc mamy 2 równoczesne procesy w każdym

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO + 58000 \text{ kal.}$$
$$2CO_2 + 2C \longrightarrow 4CO - 78200 \text{ -"-}$$

Przy wysokich temp. równowaga gazów nastawia się nadzwyczaj szybko, natomiast przy niskich temp. zrównoważenie ściśle idzie powoli, praktycznie zachodzi zawsze wypadek że gaz odciągamy z generatora z pewną chyżością i po odciągnięciu w rurach o zwykłej temp. nie posiada składu odpowiadającego tej temp. rury ani też zupełnie wysokiej temp. generatorze lecz jakiej średniej; to nazywamy że stosunek $\frac{CO_2}{CO}$ zamarza przy pewnej temp. stąd też nie można nigdy według składu gazu chwyconego do analizy przy niskiej temp. ani jego temp. obecnej, ani też temp. w której powstał osadzić. Na przesunięcie składu gazu zależy najczęściej

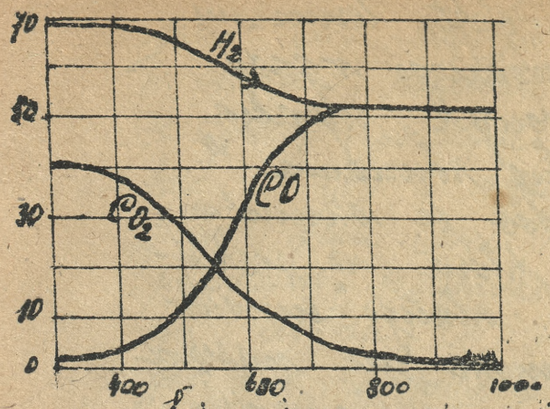
1) od chyżości z jaką gaz odciągamy z jego temp. powstania
2) od rodzaju węgla albowiem powierzchnia węgla odgrywa rodzaj katalizatora zmieniającego idealny stosunek. Według Budonarda można chyżość odciągania gazów uwzględnić i według tego pewne

przesunięcie temp. wywnioskować na podstawie poczynionych doświadczeń. Jeżeli bowiem odciągamy gaz z równymi chyżościami v i badamy o jakie przesunie się stosunek gazów przy różnych chyżościach natenczas otrzymamy według Budonarda jak następuje: przy 3 m/sch. chyżości odciągania gazów gdy gaz ponad strefą powstawania chwycimy, znajdziemy w nim stosunek $\frac{CO}{CO_2}$ nie odpowiadający jego temp. powstania t.j. $T = 1073$ lecz znajdziemy temp. $T = 1073 - 369 = 704°C$. Także odwrotnie możemy z tej tabeli korzystać a więc np. mamy $v = 0.5$ stosunek znalezionych gazów odpowiada 746° ponieważ przy $v = 0.5$ $T =$ (vide) 327 a więc powolna temp. powstawanie gazu wynosi $746 + 327 = 1073°T$ gaz generatorowy o ile tylko powstaje z powietrza i węgla nazywamy gazem gener. lub krótko gazem powietrznym. Odróżnić jednak należy gaz zwany także powietrznym a wyrabiany w ten sposób, że powietrze przeciskane ponad oliwami nasyca się ich parami i staje się gazem świetlnym jest to tak zwane karboryzowane powietrze albo też Aerogas.

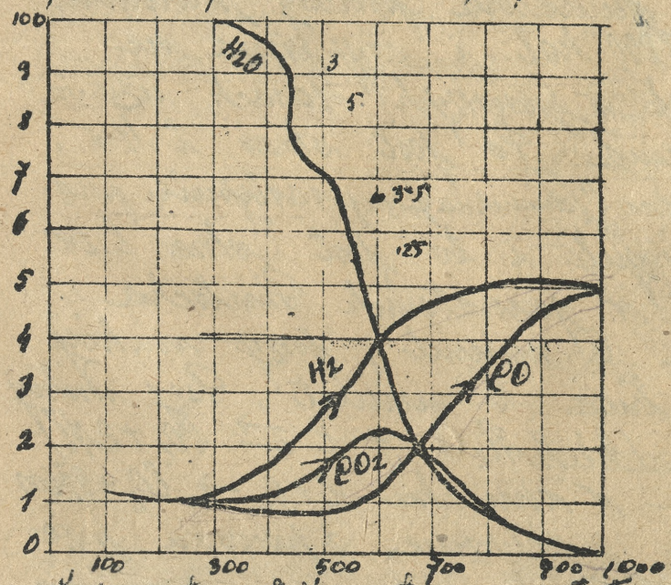


Gaz generatorowany suchy powinien teoretycznie mieć 34.7 % CO a nie mieć żadnego CO_2 (patrz poprzednio wzory na spalanie C na CO i powstałe gazy) a zatem teoretycznie powinien gaz dawać 1060 kal/m³ a że z jednego kg C powstaje 5.38 m³ gazu więc gaz powstały z 1 kg. C dawałby $1060 \times 5.38 = 5700$ kal. ponieważ 1 kg. C spalony daje 8100 przeto η wyrobu gazu $\frac{5700}{8100} \times 100 = 70\%$ Faktycznie jednak wydaje 1 m³ daleko więcej ciepła ponieważ tak wysoka zawartość CO powstać tylko przy wysokiej temp. gazów (vide dyagram 335) a zatem nie należy, jak to wielokrotnie robią, kierować się ślepo teoretycznym spółczynnikiem

tylko rozróżnić 3 wypadki zużycia gazu generatorowego. – 1) Jeśli gaz zaraz z generatora z wysoką temp. własną zostaje spalony (krótkie przewody gazowe) natenczas jego wysokie ciepło własne gazu podnosi efekt spalania i η dochodzi blizko 100. Wypadek 2) i 3) tj. długie przewody gazowe lub zużycie do celów motorowych natenczas temp. własnego gazu nie odgrywa żadnej roli czyli η z 70% (przy motorach chodzi tylko o rozszerzenie objętości po spaleniu w motorze a więc początkowa temp. gazu nie odgrywa roli). Praktyczny skład nie osiąga teoretycznych wartości i wydaje 29.4% CO, 2% CO_2 czyli η w wypadku 2 i 3 η 69.5% praktycznie dodaje się zawsze do powietrza trochę pary a nawet dodatek przemienia się przez co powoduje się znaczne zburzenie temp. w generatorze z powodu ubrzeżnych endoterm niemych procesów a to: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ przy wyższej temp. natomiast, $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ przy niższej temp. Że zaś oba te procesy praktycznie obok siebie przebiegają więc z objęcia tych obu procesów dostaniemy równanie równowagi $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ że przeważnie każdej stadny tj. równania zależnem jest od temp. Przy wyższej temp. proces przebiega więcej w prawą stadnę przy niższej w lewą stronę równania. – Zaś stosunek obu równań jest dla każdej temp. liczbą stałą co wyrażamy przez $K = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$ przyczem wyrazy w [ ] oznaczają % obj. powstałych gazów. Przez dodanie pary do powietrza zwykłego generatora powstaje gaz tzw. pół wodny albo mieszany (hutnictwo) lub też Downa albo Monda t. zw. gaz ten w różnych działach techniki różnie ochrzczony. Przy idealnym gazie wodnym t. zn. samą parą powinno powstać z jednego kg C tylko 2.73 m^3 gazu o 2900 kal czyli η z $\frac{2900 \times 2.73}{8100}$ 100 = 100% ten procent jak wyżej wspomnieliśmy przewyższa gazu powietrznego tylko przy popędzie motoro-



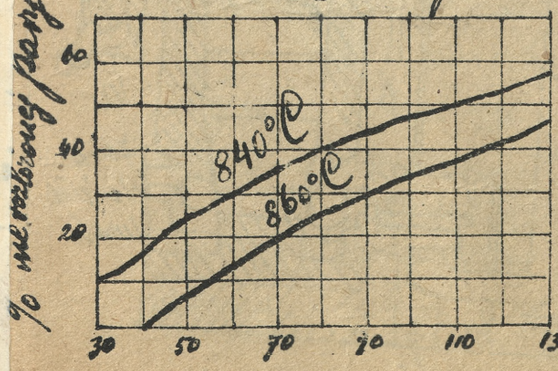
wych lub długich przewodach gazowych. Teoretycznie na równowagę gazu wodnego bez uwzględnienia H_2O wygląda np. Natomiast z uwzględnieniem nie rozłożonej wody tabela ta zmienia nieco wygląd jak następuje:





Jest to tylko t. zw. stała teoretyczna w rzeczywistości praktyczna stała oznaczona K odbiega od teoretycznego jak to już zresztą przy CO_2 poznaliśmy, gdyż gazy znajdują się nie w stanie statycznym, lecz dynamicznym. Prof Hugo Strache i Jahoda badali te rzeczy i doszli do dalszych jeszcze rezultatów. Jeśli $G_g = 5\Delta + (\Delta t^2)^5$. przyczem G = stosunek rozłożonej / nierozłożoną parę $5\Delta + (\Delta . x . t^2)^5$ przyczem $\Delta = \frac{T^2}{v \times 0.138}$ v chyżość w m/sek zaś $t = \frac{t-700}{100}$ przyczem t z temp. procesu np. przy t = temp. 860° C.

v pary = m/sek	30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120
to nierozłożona para w % obj	2, 8, 15, 20, 25, 30, 35, 38, 42, 45

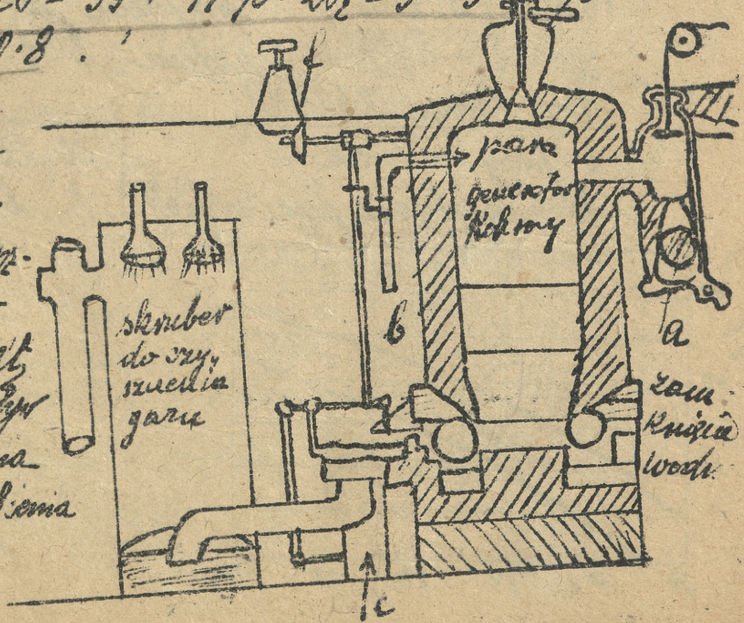


Przy równych rzędnych i odciętych wypadają linje prosto. Jak z tego widać przy wzroście chyżości pary ilość tejże nierozłożonej ogromn

wzrasta, co nadzwyczaj obniża efekt termiczny procesu często np. wyrób gazu wodnego w gazowniach lub do motorów gazowych wyrabia się czysty gaz wodny tj. podług równania $H_2O + C = CO + H_2 - 29700$ w ten sposób, że dmucha się na rozpalony węgiel parę, która się rozkłada na H_2 i CO_2, aby jednak dlatego endotermicznego procesu uzyskać ciepło musi się naprzód węgiel przez rozszerzenie powietrzem doprowadzić do wysokiej temp. a więc naprzemian wdmuchuje się powietrze do generatora podług równania a). $2C + O_2 \rightleftarrows 2CO + 58000$ kal. i wypuszcza się spaliny w powietrze lub w nowszych czasach używa się ich do podgrzewania. To jest okres t. zw. „dmuchania na gorąco" (dmuch na gorąco) następnie puszcza się parę na węgiel i to jest okres t. zw. „robienia gazu" np. w generatorach Pintscha robienie gazu trwa 5 minut, ~~przy niskiej temp.~~ zaś dmuchanie trwa 10 minut. Przy niskiej temp. proces przebiega (b) $2H_2O + C \rightleftarrows CO_2 + 2H_2 - 19900$ zaś w czasie w dmuchu $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 97600$ kal. zazwyczaj w gazie praktycznie z powodu przebiegu częściowego podług równania (a) częściowo według (b) w gazie wodnym oprócz H_2 znajduje się także mieszanina CO_2 i CO według poznanej już przez nas równowagi: Zazwyczaj z początku okresu (robienie gazu) przeważa CO zaś ku końcowi tego okresu CO_2. CO jest przeważająco ponieważ rozkład pary obniża temp. ku końcowi okresu. Praktyczny przykład gazu wodnego $H_2 - 44 - 51\%$ $CO = 39 - 44\%$ $CO_2 = 3 - 5.5\%$ $N_2 - 3.5 - 7$ $CH_4 = 0.2 - 0.8$.

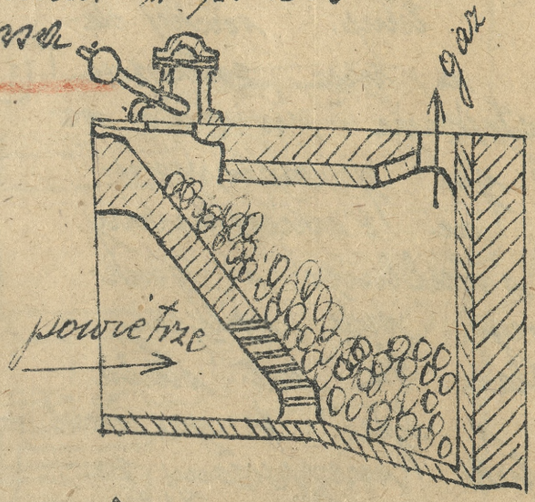
Wartość opałowa 2500 - 2700.

Jako przykład generatora gazu wodnego niech posłuży szkic obok umieszczony jest to typ generatora firmy Schultz, Knaudt et Comp. Essen. (a) odpływ gazów w okresie dmuchania (b) dopływ pary w okresie robienia

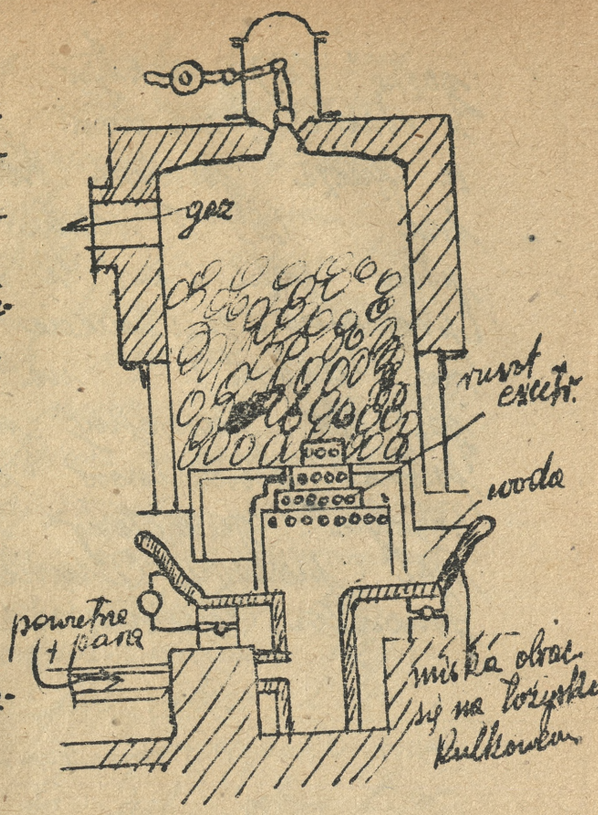


gazu" (c) dopływ powietrza, (d) dopływ gazu w okresie „robienia gazu". Uwadzenie jest takie że może jednym kółkiem ręcznem (f) raz zamykać (b) i odpływ gazu, (d) a otwierać odpływ gazu (a) i dopływ powietrza (c) oraz (podwójne zamknięcie dla powietrza celem uniknięcia explozji) i na odwrót. Tzw. „Trigas" i gaz t.w podwójny są ze względu na odmienną formę generatorów odmiany gazu wodnego. Ze zwykłych generatorów gazu powietrznego skonstruował pierwszy Siemens w r. 1856

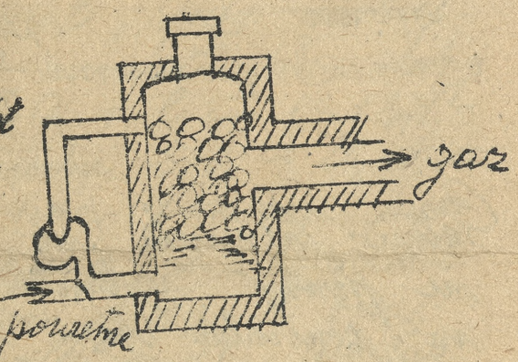
Generator Siemensa



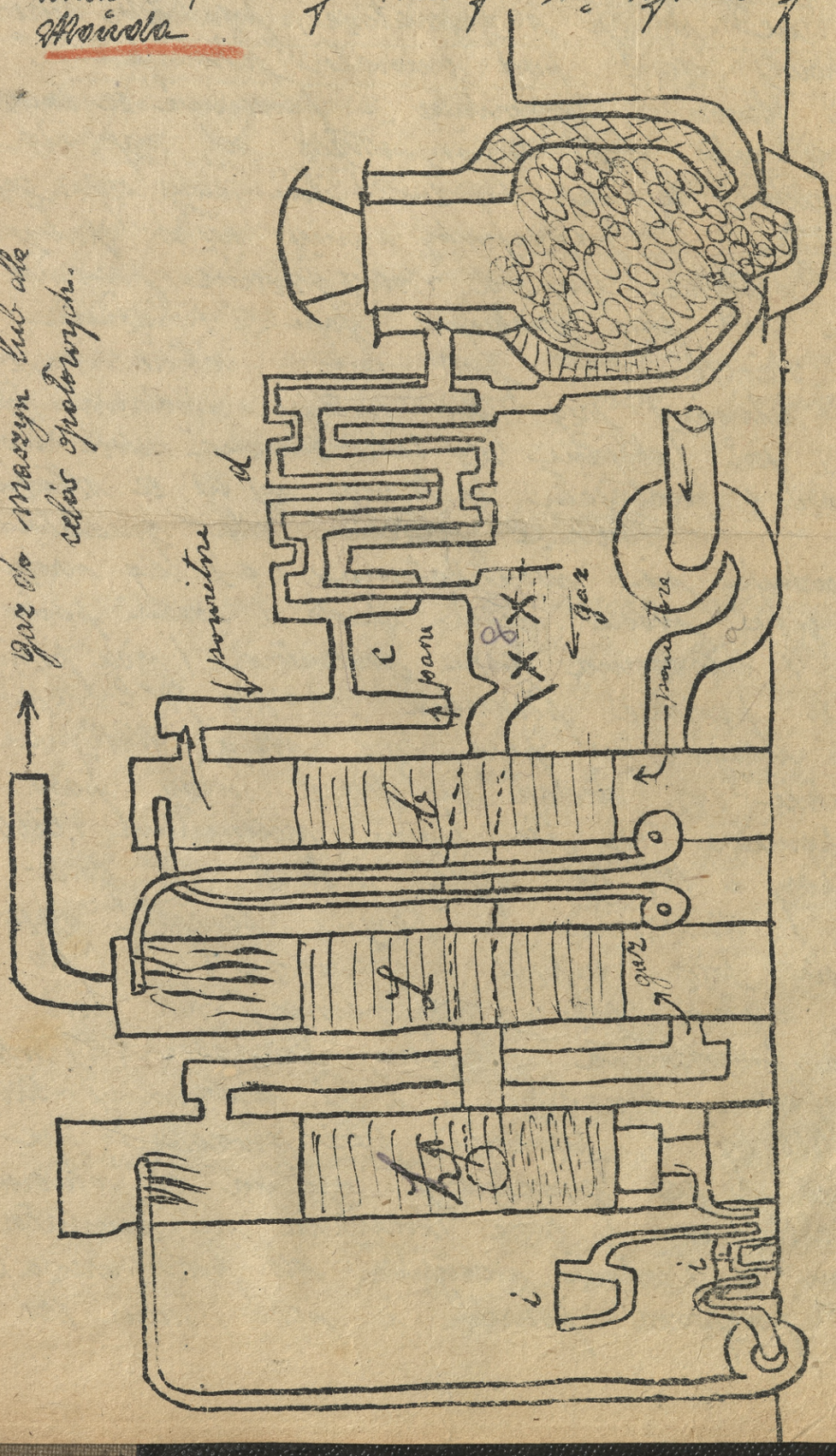
Potem rozwinęła się budowa generatorów w kształcie pieców wybuchowych (podobnie jak poprzedni generator gazu wodnego) t.zw. że powietrze wdmuchuje się z dołu do generatora, który aż do góry jest napełniony węglem a z góry odbiera się gaz. Te generatory doznały wielu ulepszeń przez obrotowe ruszta pomysłu Kerpelego (t. zw. Kerpely generatory) i zautomatyzowanie obsługi, który to system, pierwotny dalej udoskonalony i zastosowany został przy generatorach syst. Taylora Morgana, Hilgera, Bettera etc. Ruszt obrotowy polega na ekscentrycznem ułożeniu ruszta kapturowego w misie popiołowej, która pod szczelnem wodnem zamknięciem od strony generatora obracając się zgniata ekscentrycznie osadzonym rusztem węgiel spalony tak, że ten wpada do wody miski rusztowej, skąd ze względu na to, że miska jest w obrocie wydobywany jest pojedynczym wygarniaczem t. j. zwykłą blachą którą wystarczy wstawić do misy i



ustalić jej potwierdzenie a popiół sam automatycznie wskutek obrotu misy utykając na wygarniaczu zostaje wygarnięty. Przy wszystkich generatorach powietrznych i gazu mieszanego węgiel wpada od razu na gorącą szychtę węgla wskutek czego poddany jest w pierwszym momencie przy temp. suchej destylacji a więc zwłaszcza po nałożeniu świeżego węgla, gaz generatorowy składa się z mieszaniny gazu świetlnego i generatorowego oraz wilgoci z węgla. To jest słabą stroną o tyle, że gaz świetlny taki nieczyszczony zawiera dużo teru, który o ile się go nie ekstrahuje w aparatach do wydobywania produktów ubocznych, zanieczyszcza rury a ponadto gaz taki zawiera całą wilgoć węgla, co zwłaszcza przy materjałach opałowych o wysokiej zawartości wody (torf ma 90% wody) ogromnie obniża wartość kalorycznie gazu a nawet ją, jak przy torfie zupełnie niszczy bo gaz posiadając 90% pary wodnej nie jest spalny. Starano się ominąć tę wadę przy mokrych materjałach opałowych w ten sposób, że stworzono dwie strefy zgazowania (tzw. generator dwustrefowy) z gorszej strefy, gaz przeważnie z wilgoci i trochę gazu świetlnego się składający, zostaje wessany wentylatorem pod ruszt, gdzie w strefie spalanie się na $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Z powodu b. wysokiej temp. woda rozkłada się na H_2 i O (reakcja gazu wodnego) a także i węglowodory smolne



doznają (pod wpływem spalania się) rozkłada się także do motorów gazowych, używa się gazów generatorowych bez teru i amoniaku, że zaś generatory dla motorów mniejszych są również małe i nie opłaciłoby się budować specjalnych urządzeń do czyszczenia gazu więc przepuszcza się gaz przez warstwy koksu, w której tak ter jak woda i NH_3 bywają rozłożone. Do zgazowania materjałów opałowych wodnistych np. torfu nawet z zawartością 90% wody nadaje się system generatora Mouda



Jakkolwiek nie był on skonstruowany poprzednio ku temu celowi lecz głównie zdołałem Monda było osiągnięcie możliwie wielkiego uzysku NH_3. Ze względu na skomplikowaną aparaturę rentuje się urządzenie systemu Monda dopiero przy minimalnej 2 wagons ilości zgazowanego materjału opałowego dziennie. Urządzenia Monda są b. rozpowszechnione w Anglji. Do generatora wdmuchuje się na każdy 1 kg. węgla lub torfu 2 1/2 kg. pary, który to nadmiar pary nie może się rozłożyć w generatorze, przechodzi więc powiekowej części przez generator jako para, chłodzi generator wewnątrz i powoduje że znaczna część N jako NH_3 z pary wygaz. się wydziela. Ze względu, że tak znaczna ilość pary czyni gaz niespalnym a przynajmniej mniej ciężko spalnym, musi nastąpić naprzód odczyszczenie z pary co osiąga się przez oziębienie gazu i związane z tym skroplenie. Jest rzeczą naturalną, że skoro musimy przy tym systemie dodawać tyle wody, jest obojętne czy tak znaczna ilość wody pochodzi z materjału opałowego czy też ze sztucznej. Powietrze potrzebne dla generatora wdmuchuje się wentylatorem (a) do wieży (b) gdzie woda ciepła spada (woda pochodząca z chłodzenia gazu generatora (wiele później) tak, że powietrze podgrzewa się do 70° C a zarazem nasyca się parą tejże wody. Następnie w punkcie (c) dodaje się jeszcze świeżej pary do powietrza tak, że razem mieszanina 45000 kg. pary i 1000 kg. węgla wchodzi do generatora. Mieszanina ta pary i powietrza ogrzewa się jeszcze naprzód w ogrzewaczu (d) (do 350° C ciepłem gazu generatorowego) Tak podgrzana mieszanina płaszczem generatora (e) wchodzi spodem generatora. Z tej mieszaniny ~3000 kg. na 1000 kg. C przechodzi przez generator nie rozłożona, gaz generatorowy ulatnia się otworem (f) około rury, którą napełnia się generator węglem i przechodzi następnie do podgrzewacza (d) tamże podgrzewa powietrze i parę, sam zaś

chłodzi się z 450° C na ~ 280° C W naczyniu (g) miesza się gaz zapomocą propellerów chłodzi się do 95° i nasyca się parą tak że zawiera 3750 kg. pary na gaz powstały z ilości 2000 kg. l. Stąd gaz przechodzi do (h) gdzie z góry spada roztwór siarczku amonu i H_2SO_4 w przeciwpędzie do gazu aby przejąć z niego NH_3. – Siarczan amonowy odpływa dołem do naczynia (i) z 80° C temp. gdzie krystalizuje siarczan amonu W (j) znajduje się świeży H_2SO_4 służący do regenerowania roztworu, który po przekrystalizowaniu $(NH_4)_2SO_4$ (k) z powrotem przepompowany zostaje do wieży (h) Gaz w wieży (h) z NH_3 przepuszcza się do wieży (l) gdzie znowu wnosi się prądzie do spadającej wody, oziębia się z 80° na 65° C i oddaje wskutek oziębienia przez skroplenie około 1500 kg. pary jako H_2O, H_2O, się do wieży (b) gdzie sama chłodzi się do 50° C podgrzewając równocześnie wieże powietrze do zgazowania potrzebne. –

Maź pierwotna.

W gazowniach i w generatorach otrzymujemy maź (ter) przez sucha destylacje przy wysokiej temp. Maź ta ulatnia się z węglu w formie par terowych przy wyższej temp. i potem pary te w rurach lub specjalnych urządzeniach chłodzone skraplają się w maź. Ponieważ sucha destylacja praktycznie odbywa się przy bardzo wysokiej temp. (retorty w gazowni rozgrzane są do czerwoności) więc otrzymuje się tu ter (maź) już trochę przez wysoką temp. rozłożoną t. j. gęstszą aniżeli ona była poprzednio w węglu; Specjalnie z węgla zagłębia krakowskiego przy destylowaniu węgla w naczyniach rozgrzanych do czerwoności otrzymano maź tylko w formie sadzy czyli t. zw. smołę sadzową przy starszym węglu okazało się przez nowsze badanie, że był to już produkt z powodu

wysokiej temp. zawsze rozłożony. Jeśli bowiem ter z węgla wydestylujemy przy temp. ~ 300° natenczas otrzymujemy z węgla którego smołę swoim składem zupełnie równą ropie a całkiem inną składem od dotychczas wydobywanych terów przy wyższej temp. Ten ter nosi nazwę „ter niskiej temp. albo jak Dr. Kwiatkowski nazwał smoła przewrotna lub zasmoła" Rozwój ekstrakcji smoły z węgla skierowano zatem na nowe drogi jakkolwiek sposób ekstrakcji nie wychylał się z poza stadjum doświadczeń. Nietamując teorji komórkowej budowy węgla i owszem wzmacniając ją albowiem nawet z teru gęstszego z komórek przy podobnem podgrzewaniu stosunkowo niskiej temp. wyciekają części łatwiej topliwe (smoły) i w ten sposób można sobie tłumaczyć to zjawisko teru przewrotnego. Na 1 wagon węgla można uzyskać przeciętnie beczkę 100 kg. teru przewrotnego.

BIBLIOTEKA GŁ. A. G. H.