

NÁVRH PIECKY PRE TERMICKÉ ANALÝZY NA VELMI VYSOKÉ TEPLoty

PETER HORBAJ

Strojnícka fakulta, Technická univerzita, Letná 9, 041 87
Košice, Slovenská republika

Došlo dňa 18.II.2000

Kľúčové slová: termická analýza, spaľovanie metánu v kyslíku, piecka

Úvod

V súčasnosti sa pre termickú analýzu používajú laboratórne piecky, ktoré sú súčasťou prístrojov pre termickú analýzu, ako sú napr. Mom, Rigaku, Netch.

Piecky prístrojov termickej analýzy pracujú väčšinou s elektrickým ohrevom a sú konštruované tak, aby v čo najmenšej miere ovplyvňovali termoelektrické napätie meracích termočlánkov. Horeuvedené zariadenia sú však cenovo ťažko dostupné a ich prevádzka si vyžaduje zaškolený personál.

Cieľom práce bolo navrhnúť a skonštruovať čo možno najjednoduchšiu laboratórnu piecku pre termickú analýzu, so zreteľom na využitie domácich materiálových a surovinových zdrojov a s tým, že ma zabezpečovať rýchly ohrev vzoriek na vysoké teploty a zároveň rýchlu možnosť chladnutia skúmaných vzoriek¹.

Takto navrhnutá a skonštruovaná piecka bola v ďalšom verifikovaná na štúdiu priebehu teplôt liquidu a solidu pseudoneuspokojených ocelí².

Pri výbere spôsobu ohrevu bol použitý ako palivo zemný plyn spaľovaný v čistom kyslíku, aby sa dosiahla vysoká teplota spalín. Pri návrhu tvaru a rozmerov piecky sa vychádzalo z rozmerov pracovného priestoru pece a podmienok nutných pre proces termickej analýzy. Pri konštrukcii piecky bolo nutné dbať na jednoduchosť realizácie montáže a demonštrácie jednotlivých dielcov piecky resp. na jednoduchosť vkladaní a vyberania meranej vzorky.

Základné výpočty spaľovania metánu s kyslíkom

Výpočet reakčnej teploty spaľovania metánu s kyslíkom

Definujeme reakčnú teplotu ako teplotu exotermickej reakcie, ktorá prebieha adiabaticky a izotermicky v štandardných podmienkach (prietokový systém, ustálený stav, východzie látky vo stechiometrickom pomere danej reakcie, rozsah reakcie jednotkový). Uvoľnené teplo $\Delta H_{R,T}^0$ zvýši teplotu produktov z teploty T na teplotu reakčnú T_r :

$$-\Delta H_{R,T}^0 = \int_T^{T_r} \sum_i n_i C_{p_i} \cdot dT \quad (1)$$

$\Delta H_{R,T}^0$ – štandardná reakčná entalpia uvažovanej exotermickej reakcie pri teplote T napr. 298,15 K, n_i – látkové množstvo i -tého produktu, číselne zhodné so stechiometrickým koeficientom produktu, C_{p_i} – mólové teplo i -tého produktu.

Reakčnou teplotou sa nazýva teoretická teplota plameňa pri horení (oxidácii kyslíkom) bez ohľadu na skupenstvo reagujúcich (spaľovaných) látok. V literatúre sa tiež používa pojem – adiabatická teplota. Teoretická teplota plameňa je teplota vypočítaná a má najvyššiu hodnotu, pretože sa neuvádzajú disociačné endotermické reakcie⁶.

Výpočet výhrevnosti metánu

Pri výpočte vychádzame zo základnej stechiometrickej rovnice oxidácie metánu:



Štandardnú reakčnú entalpiu $\Delta H_{R,298}^0$ pre uvedenú reakciu určíme na základe Hessovho zákona, pričom hodnoty zlučovacích tepiel sú prevzaté z cit^{4,5,9}.

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298}^0 &= -Q_n = \\ &= \Delta H_{\text{zl,CO}_2}^0 + 2 \Delta H_{\text{zl,H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{zl,CH}_4}^0 - 2 \Delta H_{\text{zl,O}_2}^0 = \\ &= -393\,505,2 + 2(-242\,462,8) - (-74\,809,92) - \\ &- 2(0) = -803\,621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Teda pri oxidácii metánu sa v reakčnej zóne plameňa uvoľní 803 621 J z jedného mólu CH_4 .

Návrh laboratórnej piecky pre termickú analýzu

Pri návrhu bolo potrebné zabezpečiť čo najhomogénnejšie pole, a preto bolo navrhnuté symetrické rozloženie horáčikov okolo pracovného priestoru pece. Na obr. 1 je znázornený systém centrálného rozvodu a usporiadania horáčikov.

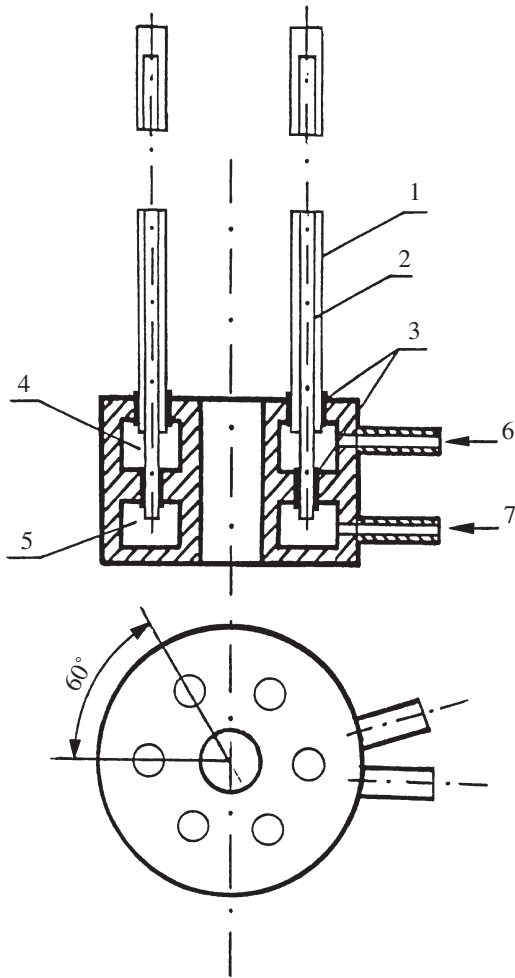
Pre kontrolu režimu prietoku boli použité prietokomery:

- pre metán – rotameter R-01
- pre kyslík – rotameter R-1

Prietok sa riadil pomocou ventilov priamo na zdroji. Prietokné množstvá zemného plynu sa pohybovali od 246 do 4 500 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ a prietokné množstvo kyslíka od 825 do 9 840 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Pre meranie teplôt povrchov výmuroviek sa používali termočlánky chromel – alumel a pre meranie teploty odpadných spalín termočlánky Pt–Pt/Rh-10. Výsledky zapisoval líniový zapisovač EZ-9C. Schéma merania je zobrazená na obr. 3.

Rýchlosť prúdenia zemného plynu sa pohybovala v rozmedzí od 0,68 do 12,5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a rýchlosť prúdenia kyslíka od 0,32 do 3,8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Výkony horáčikov sa menili od 134,76 $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$, resp. 485,14 $\text{kJ}\cdot\text{hod}^{-1}$ do 2467 $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$, resp. 8880,3 $\text{kJ}\cdot\text{hod}^{-1}$.

Pri realizovaní piecky na termickú analýzu boli kladené vysoké požiadavky na žiaruvzdorný materiál. Bola požadovaná žiaruvzdornosť okolo 2000 °C, odolnosť voči náhlym zmenám teploty (rychlého nábehu teploty cca 150 °C·min⁻¹, resp.



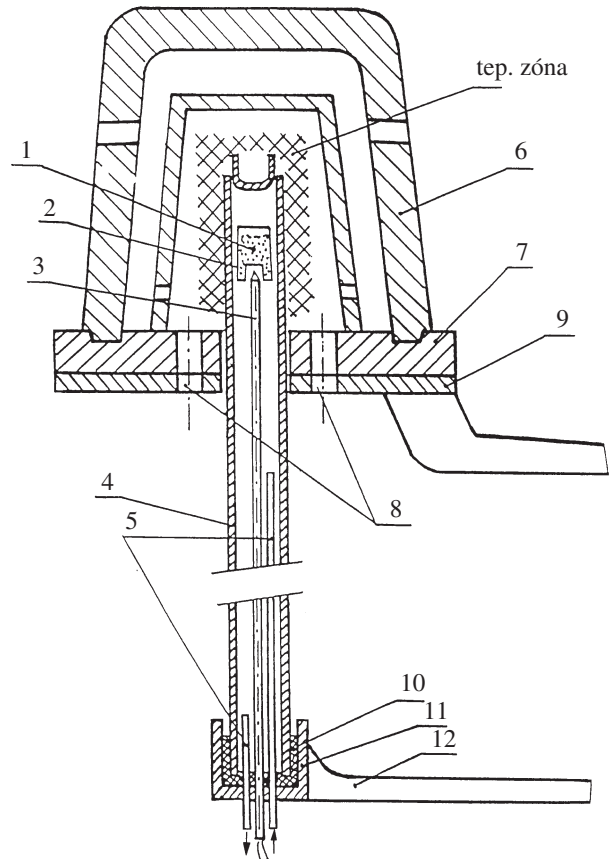
Obr. 1. **Horákový systém pece:** 1 – keram. rúrka (Al_2O_3) pre prívod O_2 , 2 – keram. bikapilára (Al_2O_3) pre prívod CH_4 , 3 – gumené tesnenie, 4 – kyslíková komora, 5 – plynová komora, 6 – prívod kyslíka, 7 – prívod plynu

rovnako rýchleho ochladenia), čo najnižšia tepelná vodivosť a merná tepelná kapacita.

Pri navrhovaní tvaru bolo potrebné rešpektovať jednoduchosť montáže keramických dielcov tak, aby bola možná rýchla výmena skúšobnej vzorky resp. výmena poškodenej časti pecky. Zvolené bolo odlievanie dielcov pecky do foriem. Ako materiál bol použitý žiarobetón Ti 17, vyrábaný na báze guľičkového korundu a vysokohlinitého cementu. Schéma laboratórnej pecky je zobrazená na obr. 2.

Tepelná práca laboratórnej pecky

Experimenty boli zamerané na určenie teploty v pracovnom priestore pecky v závislosti od príkonu². Súbežne sa vyhodnocovala doba nábehu teploty v pracovnom priestore pecky, spotreba zemného plynu a kyslíka pri konštantnom príkone z 20 °C až po stacionárny stav, teplota spalín počas nábehu pecky, teplota vonkajšieho povrchu pracovnej a izolačnej výmurovky. Pod pojmom konštantný príkon je potrebné rozumieť presné dávkovanie zemného plynu a kyslíka od počiatku ohrevu v čase $\tau = 0$ až po nábeh max. teploty v pra-



Obr. 2. **Schéma laboratórnej pece:** 1 – vzorka, 2 – keramický téglik, 3 – bikapilára s termočlánkom, 4 – retorta, 5 – kovová kapilára, 6 – tepelná izolácia, 7 – tepelná izolácia, 8 – horák, 9 – podložka, 10 – gumené tesnenie, 11 – objímka, 12 – držiak

čovom priestore pecky, úmernej prívádzanému množstvu tepla⁸. Ako vyplýva z obr. 4, na ktorom sú graficky interpretované namerané výsledky z experimentov, je možné predpokladať lineárnu závislosť doby nábehu teploty na príkone. Pre tento účel bola navrhnutá funkcia^{1,3}

$$t(\tau) = t_p^K (1 - e^{-b\tau}) \quad (4)$$

kde: t_p^K je limitujúca teplota (konečná teplota – stacionárny stav), b – konštanta, vypočítaná pomocou regresnej analýzy.

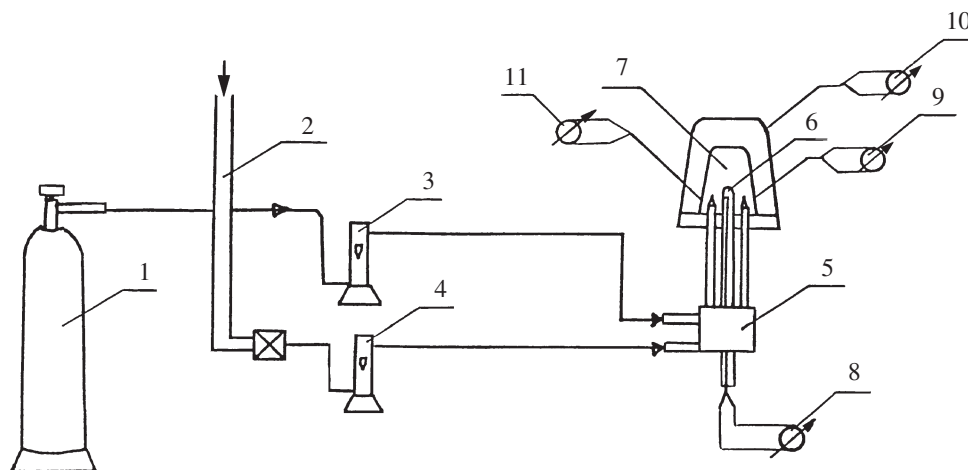
Aby bolo možné vypočítať konštantu b , upraví sa táto rovnica na tvar:

$$Y = \ln \left(1 - \frac{t(\tau)}{t_p^K} \right) = -b \cdot \tau \quad (5)$$

Konštanta b je úmerná príkonu P a keďže $b = k_0 \cdot P$ je možné predchádzajúcu rovnicu napísať v tvare:

$$Y = \ln \left(1 - \frac{t(\tau)}{t_p^K} \right) = -k_0 P \cdot \tau \quad (6)$$

Pomocou tejto rovnice a konštanty k_0 je možné vypočítať dobu nábehu teploty pri ľubovoľnom zvolenom príkone



Obr. 3. Schéma zapojenia termočlánkov umiestnených na laboratórnej pece; 1 – zdroj kyslíka, 2 – zdroj zemného plynu, 3 – meranie prietoku kyslíka, 4 – meranie prietoku zemného plynu, 5 – centrálny rozvod médií, 6 – pracovný priestor pece, 7 – spaľovacia komora, 8 – zapisovač teploty v pracovnom priestore pece termočlánkov Pt–Pt/Rh-10, 9 – zapisovač teploty vonkajšieho povrchu pracovnej výmurovky – termočlánkov Ch-A, 10 – zapisovač teploty vonkajšieho povrchu trvalej výmurovky – termočlánkov Ch-A, 11 – zapisovač teploty odchádzajúcich spalín zo spaľovacej komory termočlánkov Pt–Pt/Rh-10

ne. Toto tvrdenie však platí len pre testovanú laboratórnu pecku¹.

Diskusia výsledkov

Výsledky stechiometrického spaľovania sa opierali o základnú rovnicu (2).

Pre popis dejov prebiehajúcich pri spaľovaní metánu v kyslíku bol použitý termodynamický prístup. Základné termodynamické hodnoty pre O_2 , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , $H_2O(g)$, C uvedené v cit.^{4,5} majú platnosť do 3000 K. Pre niektoré disociačné reakcie však bolo potrebné uvažovať pri výpočtoch rovnovážnych konštánt teploty až 5000 K.

Základné termodynamické hodnoty pre uvažované reakcie pri spaľovaní metánu v kyslíku sa opierajú o tabelárne hodnoty.

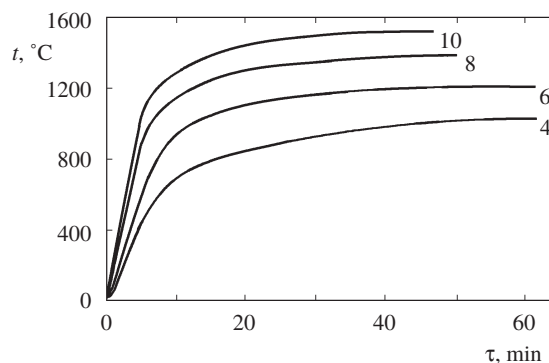
Stupeň premeny metánu pri jeho stechiometrickom spaľovaní v kyslíku je prakticky stopercentný, pri teplote 5000 K $\alpha_{CH_4} = 0,9987$, a preto pri ďalších výpočtoch bola uvažovaná iba priama reakcia a spätná bola pri výpočtoch zanedbaná.

Štandardná reakčná entalpia reakcie spaľovania metánu s kyslíkom má hodnotu $\Delta H_{R,298,15}^0 = -803\,621\text{ J}$.

Pre túto výhrevnosť bola vypočítaná teoretická teplota plameňa stechiometrického spaľovania metánu s kyslíkom bez disociácie $T_{ad} = 4751\text{ K}$. Je to teplota, ktorú by dosiahli produkty predchádzajúcej reakcie, pri privádzaní reaktantov adiabatického spaľovania do procesu o teplote 298,15 K.

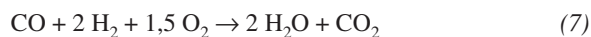
Výpočet teoretickej teploty stechiometrického spaľovania s disociáciou, môže byť uskutočňovaný dvoma spôsobmi.

1. Tak, že teoreticky necháme spáliť metán na zložky CO_2 a 2 H_2O (exotermická reakcia), ktoré dosiahnú teplotu $T_{ad} = 4751\text{ K}$. Z tejto teploty je vedená adiabatá produktov disociácie CO_2 a 2 H_2O na CO , H_2 a O_2 (cit.¹). Priesečnica adiabaty s rovnovážnou krivkou disociácie, udáva teoretickú teplotu spaľovania metánu v kyslíku disociáciou $T_{adis} = 3300\text{ K}$.



Obr. 4. Nábeh teploty v závislosti od času a príkonu; jednotlivé krivky (od spodnej po hornú) sa líšia stúpajúcim príkonom

2. Podľa druhého spôsobu necháme metán spáliť nedokonale na zložky CO , H_2 , O_2 tak, ako je to vyjadrené reakčným cyklom, teda takú istú teplotu $T_{ad} = 4751\text{ K}$ dostaneme, ak by sa uvažovala reakcia:



ktorej reaktanty by mali tepelný obsah 35 731,5 J, čo znamená potrebu ohriať ich na teplotu 541,6 K. Rovnovážna krivka tejto reakcie s adiabatou dáva takú istú teplotu ako prvý spôsob, t.j. $T_{adis} = 3300\text{ K}$.

Pre pyrometrickú účinnosť podľa výpočtu teoretických teplôt platia vzťahy:

$$\eta = \frac{T_{skut}}{T_{ad}} = \frac{T_{skut}}{4751} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{T_{skut}}{T_{adis}} = \frac{T_{skut}}{3300} \quad (9)$$

Pyrometrická účinnosť spaľovania metánu v kyslíku bez disociácie a s disociáciou bude

$$\eta = \frac{T_{\text{adis}}}{T_{\text{ad}}} = \frac{3300}{4751} = 0,7 \quad (10)$$

V experimentálnej časti bola navrhnutá laboratórna piecka zrealizovaná a boli na nej vykonané mnohé merania. Piecka má slúžiť pre účely termickej analýzy. Ako najvhodnejšia žiaruvzdorná hmota sa pri experimentálnych meraniach ukázala hmota v zložení:

- guľkový korund,
- vysokohlinový cement,
- jemnomletý Al_2O_3 .

Pri objemovom prietoku $3084 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ zemného plynu a $6550 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ kyslíka, bola v stacionárnom stave dosahovaná teplota cca 1800 K. Stacionárny režim bol pre uvádzané príkony dosahovaný cca v 40. minúte¹.

Záver

Neustále zvyšovanie ceny fosílnych palív, vrátane zemného plynu, ktoré súvisí s ich postupným ubúdaním, zvyšuje tlak na efektívnejšie využívanie týchto palív. Potreba dosahovania vysokých teplôt pre rôzne účely (laboratória, výskumné pracoviská, vysoké školy a pod.), rovnako pôsobí na skutočnosť jednoduchého naplnenia tejto potreby. Pritom spaľovanie zemného plynu v čistom kyslíku toto ľahko umožňuje^{7,8}.

Neopomenuteľná je tiež cena prístrojov pre termickú analýzu, ktorej základnou časťou je práve laboratórna piecka. Tieto zariadenia okrem cenovej náročnosti vyžadujú aj odborné zaškolený personál. Podľa návrhu¹, tieto aspekty odpadávajú.

V ďalšom je potrebné spomenúť výhody vyplývajúce zo spaľovania zemného plynu v kyslíku, konkrétne:

- malý objem spalín,
 - nehlučnosť,
 - nepožaduje sa predohrev plynov,
 - vysoká rýchlosť spaľovania,
 - jednoduchá regulácia rýchlosti ohrevu,
- z čoho vyplývajú i malé rozmery navrhovaných piecok.

LITERATÚRA

1. Girman V.: *Diplomová práca*. HF TU, Košice 1988.
2. Kijac J.: *Závěrečná správa VÚ P – 3 – 1 186*, Košice 1987.
3. Ďurišin J.: Prihláška ZN č.36/86.
4. Barin I., Knacke O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, Berlin 1973.
5. Raznievič K.: *Termodynamické tabuľky*. Alfa, Bratislava 1985.
6. Příhoda M., Rédr M.: *Základy tepelné techniky*. SNTL, Praha 1991.
7. Komorová L., Imriš I.: *Termodynamika v hutníctve*. Alfa, Bratislava 1991.
8. Horbaj P., Girman V.: *Hutnícke Listy* 46, 3, 199 (1991).
9. Kačík F., Kačíková D.: *Fyzikálna chémia a fyzikálno-chemické analytické metódy*. Technická univerzita, Zvolen 1998.

P. Horbaj (*Mechanical Engineering Faculty, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Design of a Laboratory Furnace for Thermal Analysis at Very High Temperatures**

The contribution presents a home-made relatively simple and inexpensive high laboratory furnace for thermal analysis. Natural gas is used as a fuel and oxygen as an oxidation agent.