Jan Szargut

Katedra Teorii Maszyn Cieplnych

Ogólne zasady bilansowania energetycznego procesów chemicznych oraz nowa metoda bilansowania *

W rozdziale I sformułowano ogólne zasady bilansowania energetycznego procesów chemicznych. Autor wykazuje, że dla każdego pierwiastka zasadniczego rozpatrywanych procesów należy ustalić pewną ściśle określoną substancję odniesienia. Entalpia substancyj odniesienia, dotycząca ustalonego umową stanu, stanowi poziom odniesienia przy obliczaniu entalpii lub energii wewnętrznej substratów oraz produktów badanego procesu. Entalpie substancyj odniesienia w stanie odniesienia odpadają w obliczeniach. Przez różne ustalenie zespołu substancyj odniesienia i ewentualnie stanu odniesienia tych substancyj dochodzi się do różnych metod bilansowania energetycznego.

W rozdziale III sformułowano nową metodę bilansowania, opartą na tzw. cieple dewaluacji. Metoda ta stanowi uogólnienie metody opartej na cieple spalenia. Ciepło dewaluacji jest odpowiednikiem ciepła spalenia w przypadku rozpatrywania materiałów, które poza C, H, O, N zawierają inne pierwiastki zasadnicze. Głównym zadaniem nowej metody jest ułatwienie interpretacji bilansu energetycznego procesów chemiczno-cieplnych. Entalpia substratu lub produktu procesu obliczona nową metodą może być uważana (podobnie jak w przypadku stosowania metody opartej na cieple spalenia lub wartości opałowej) za maksymalną ilość ciepła, jakiej może dostarczyć dany materiał. W związku z tym nowa metoda ułatwia obliczenie sprawności termicznej i strat ciepła badanych procesów. W rozdziale IV autor przytacza przykład zastosowania nowej metody.

Wykaz najważniejszych oznaczeń

A kcal/kGm	— cieplny równoważnik pracy mechanicznej,
c kcal/(kg·1°)	— ciepło właściwe,
c_p kcal/(kg·1°)	— ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem,
c_v kcal/(kg·1°)	— ciepło właściwe w stałej objętości,
D_{pn} kcal/kg	— ciepło dewaluacji,

*) Praca niniejsza stanowi skrót pierwszej części pracy kandydackiej *Równania bilansowe wynikające z* I *i* II *zasady termodynamiki*, wykonanej w ramach aspirantury przy Katedrze Teorii Maszyn Cieplnych Politechniki Śląskiej pod kierownictwem prof. dra inż. Stanisława Ochęduszki.

Dalsze części wspomnianej pracy traktują o równaniu bilansowym wynikającym z II zasady termodynamiki.

E kcal — energia,
G kg — masa,
g m/sec² — przyśpieszenie siły ciężkości,
H m — wysokość,
H_{pn} kcal/kg — ciepło tworzenia,
I kcal — entalpia,
i kcal/kg — właściwa entalpia,
$\bar{i}$ kcal/kg — właściwa entalpia cząstkowa,
Δi kcal/kg — nadwyżka (przyrost) entalpii właściwej,
M — masa drobinowa,
(Mc) kcal/(kmol·1°) — molowe ciepło właściwe,
(MD_{pn}) kcal/kmol — molowe ciepło dewaluacji,
(MH_{pn}) kcal/kmol — molowe ciepło tworzenia,
(Mi) kcal/kmol — molowa entalpia właściwa,
$(MQ_{\mathrm{od},n})$ kcal/kmol — molowe ciepło reakcji odniesienia,
n kmol — masa,
P kG/m² — ciśnienie,
p at — ciśnienie,
Q kcal — ciepło,
$Q_{\mathrm{od},n}$ kcal/kg — ciepło reakcji odniesienia,
q_d kcal/kg — różniczkowe ciepło rozpuszczenia,
R kGm/(kg·1°) — stała gazowa,
s kcal/(kg·1°) — właściwa entropia,
t °C — temperatura,
T °K — temperatura bezwzględna,
U kcal — energia wewnętrzna,
u kcal/kg — właściwa energia wewnętrzna,
V m³ — objętość,
v m³/kg — objętość właściwa,
w m/sec — prędkość,
W_d kcal/kg — wartość opałowa,
W_g kcal/kg — ciepło spalenia,
γ kg/m³ — gęstość,
Δ — przyrost, nadwyżka,
ε — względna strata ciepła,
η_t — sprawność termiczna,
μ kg. m/(kG·sec²) — równoważnik masy.

Indeksy

i — kolejny numer składnika czynnika termodynamicznego,
j, k — kolejny numer substancji odniesienia,

n — stan normalny (standartowy),
p — stałe ciśnienie.

Wielkości odniesione do jednostki czasu oznaczono gwiazdką na wysokości wykładnika potęgowego, np. Q^* kcal/h.

Wstęp

Wyniki badań energetycznych urządzeń przemysłowych ujmuje się często w formę bilansu [1]). W praktyce stosuje się powszechnie dwa rodzaje bilansów: bilans masowy, wynikający z prawa zachowania masy i bilans energetyczny wynikający z prawa zachowania energii (z I zasady termodynamiki). Były też czynione próby sporządzania bilansu wynikającego z II zasady termodynamiki. Badanie energetycznych urządzeń przemysłowych pod kątem widzenia II zasady termodynamiki dotychczas nie przyjęło się jednak szerzej w praktyce.

Bilansowanie posiada szereg zalet, które zachęcają do jak najszerszego stosowania go:

1) zestawienie wyników badań w postaci bilansu ułatwia ich kontrolę;

2) bilans można przedstawić na wykresie Sankeya, poszczególne zaś pozycje bilansu dają się wyrazić w procentach, co czyni wyniki badań bardziej przejrzystymi i ułatwia ich analizę;

3) stosowanie metody bilansowania usuwa konieczność zajmowania się stadiami pośrednimi procesu zawartymi pomiędzy stanem przyjętym w bilansie za początkowy, a stanem przyjętym za końcowy. (Stan przyjęty przy sporządzaniu bilansu za początkowy nie musi się pokrywać z rzeczywistym początkiem procesu; to samo dotyczy stanu końcowego). Na przykład w przypadku sporządzania bilansu energetycznego procesu chemicznego nie trzeba zajmować się reakcjami chemicznymi, które przebiegają w obrębie bilansowanego układu. Wystarczy znać masę i parametry ciał zawartych w układzie na początku i na końcu rozważanego procesu oraz masę i parametry ciał doprowadzonych do układu i odprowadzonych z niego podczas trwania procesu. Tej ostatniej cechy nie posiadają zresztą metody bilansowania powszechnie dotychczas stosowane w praktyce [2]).

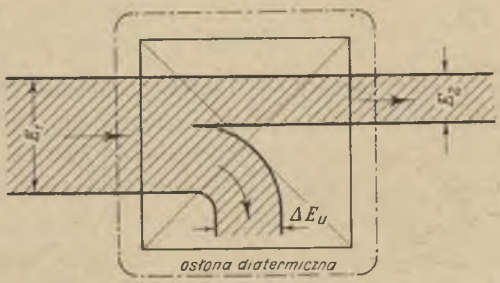
Podstawy teoretyczne bilansowania energetycznego podał w swym dziele prof. Ochęduszko [1], [2]. Poniżej omawiamy je pokrótce, gdyż praca niniejsza została na nich oparta.

Przed przystąpieniem do bilansowania należy wyodrębnić układ, który podlega badaniu. W tym celu układ ten otacza się w myśli osłoną dia-

[1]) Praca niniejsza napisana jest pod kątem widzenia badania istniejących urządzeń przemysłowych, nie zaś projektowania urządzeń nowych.

[2]) Zagadnienie to omówiono bardziej szczegółowo na str. 88.

termiczną, której kształt nie może ulegać zmianie (osłona diatermiczna może być zresztą nieruchoma lub poruszać się) [1]). W okresie czasu objętym bilansem do układu dopływają różne rodzaje energii, dające w sumie E_1 kcal, odpływają różne rodzaje energii, dające w sumie E_2 kcal



1. Wykres Sankeya bilansu energetycznego

energia zaś układu wzrasta o ΔE_u kcal. Z zasady zachowania energii wynika następujące podstawowe równanie bilansu energetycznego (rys. 1)

$$E_1 = \Delta E_u + E_2 \text{ kcal.} \tag{1}$$

Przyrost energii układu oblicza się jako różnicę energii końcowej E_{u2} i początkowej E_{u1}

$$\Delta E_u = E_{u2} - E_{u1} \text{ kcal.} \tag{2}$$

Przy obliczaniu energii układu wystarczy zazwyczaj uwzględnić energię potencjalną w polu ciężkości, energię kinetyczną ruchu postępowego i obrotowego całości układu oraz energię wewnętrzną będącą sumą energii drobin. Inne składniki energii układu w procesach cieplnych nie odgrywają zwykle większej roli.

Energię można do układu doprowadzić lub zeń odprowadzić w postaci: a) prądu elektrycznego, b) pracy mechanicznej, c) ciepła, d) strumienia masy czynnika.

Sposoby obliczania trzech pierwszych składników energii E_1 doprowadzonej do układu lub energii E_2 odprowadzonej, są ogólnie znane. Na uwagę zasługuje składnik czwarty.

Energię wnoszoną do układu (lub odprowadzaną z niego) przez strumień masy czynnika przecinający osłonę diatermiczną oblicza się wzorem

$$E_r^* = G^* \cdot \left(i + A \frac{w^2}{2\mu} + A \frac{H}{\mu} \cdot g \right) \text{kcal/sec}, \tag{3}$$

[1]) Ruchomą osłonę diatermiczną stosuje się niekiedy przy bilansowaniu urządzeń poruszających się.

gdzie

G^* kg/sec — natężenie przepływu masy czynnika,
i kcal/kg — właściwa entalpia czynnika,
w m/sec — średnia prędkość strumienia czynnika,
H m — wysokość środka masy strumienia czynnika odmierzona w tym samym układzie współrzędnych co prędkość.

Warto podkreślić, że czynnik zawarty w obrębie osłony diatermicznej (nawet jeśli płynie przewodem rurowym) należy traktować jak część układu. Do wzoru na energię tego czynnika należy wprowadzić energię wewnętrzną nie zaś entalpię.

Podstawowe równanie bilansu energetycznego (1) upraszcza się w ważnym praktycznie przypadku, gdy badany układ znajduje się w stanie równowagi termicznej i ruchowej. W równaniu (1) można wtedy podstawić:

$$\Delta E_u = 0. \tag{4}$$

Jeżeli ponadto bilans odniesie się do jednostki czasu, otrzyma się równanie następujące

$$E_1^* = E_2^* \text{ kcal/sec}. \tag{5}$$

Równanie to znajduje zastosowanie przy badaniu często spotykanych w przemyśle urządzeń przepływowych działających w sposób ciągły. Urządzenia te bowiem bada się najczęściej w ruchu ustalonym [1]).

We wzorach na energię czynnika termodynamicznego występują, jak wspomniano wyżej dwie funkcje stanu: energia wewnętrzna i entalpia. Funkcje te oblicza się zawsze od pewnego stanu odniesienia. Stan ten wystarczy ustalić dla jednej ze wspomnianych wielkości, np. dla entalpii, gdyż wartość wielkości drugiej wynika jednoznacznie z równania Gibbsa

$$u = i - A \cdot P \cdot v \text{ kcal/kg}. \tag{6}$$

W przypadku *bilansowania energetycznego procesów fizycznych*, stan odniesienia można ustalić dowolnie dla każdej substancji wchodzącej w skład czynnika termodynamicznego. W związku z tym otrzymuje się wzory następujące:

$$i = i_n + \Delta i\Big|_n^{t,p} \text{ kcal/kg}, \tag{7}$$

$$u = i - A \cdot P \cdot v = i_n + \Delta i\Big|_n^{t,p} - A \cdot P \cdot v \text{ kcal/kg}, \tag{6a}$$

[1]) Metodę bilansowania energetycznego, stosunkowo najbardziej podobną do opisanej tu, podają O. Hougen i K. Watson [4, str. 204]. Autorowie ci jednak inaczej traktują zagadnienie obliczania energii strumienia czynnika i nie wprowadzają pojęcia osłony diatermicznej, która bardzo ułatwia sporządzenie bilansu.

gdzie

i_n kcal/kg — entalpia w stanie odniesienia,

$\Delta i|_n^{t,p}$ „ — nadwyżka entalpii ponad wartością dotyczącą stanu odniesienia.

Równanie bilansu energetycznego (1) można przedstawić w postaci:

$$E_1 + E_{u1} = E_2 + E_{u2} \text{ kcal}. \tag{8}$$

W równaniu tym po lewej stronie występują ze znakiem dodatnim energie wewnętrzne lub entalpie substratów procesu, po prawej zaś — energie wewnętrzne lub entalpie produktów procesu (również zaopatrzone w znak dodatni) [1]).

Jeżeli uwzględni się wzory (6a) i (7) dojdzie się do wniosku, że po lewej stronie równania (8) występują entalpie i_n substratów procesu, po prawej zaś te same entalpie produktów procesu. Ponieważ masa każdej substancji jest jednakowa w substratach i produktach procesu, przeto entalpie i_n w obliczeniach odpadają; można więc przypisać im wartość dowolną, np. $i_n = 0$.

Metodę zastosowania równania (1) w przypadku *bilansowania energetycznego procesów chemicznych* opracował St. Ochęduszko [13] i [2]. Tym razem stanów odniesienia przy obliczaniu entalpii może być tylko tyle, ile pierwiastków uczestniczy w procesie. Jako stan odniesienia można przyjąć np. stan normalny (podstawowy) *pierwiastków chemicznych*. Wówczas, jak wykazał St. Ochęduszko, entalpię substancji uczestniczącej w procesie chemicznym należy obliczać wzorem

$$i = H_{pn} + \Delta i|_n^{t,p} + I_{\text{elem},n} \text{ kcal/kg}, \tag{9}$$

H_{pn} kcal/kg — ciepło tworzenia rozważanej substancji,

$\Delta i|_n^{t,p}$ kcal/kg — nadwyżka entalpii tej substancji ponad entalpią normalną,

$I_{\text{elem},n}$ kcal — entalpia normalna elementów, wchodzących w skład rozważanej substancji.

We wzorze na energię wewnętrzną występuje również normalna entalpia elementów

$$u = i - A \cdot P \cdot v = H_{pn} + \Delta i|_n^{t,p} - A \cdot P \cdot v + I_{\text{elem},n} \text{ kcal/kg}. \tag{10}$$

[1]) Przez substraty procesu rozumie się tu i w dalszym ciągu pracy substancje zawarte w obrębie układu na początku procesu i doprowadzone do układu podczas trwania procesu; produkty procesu natomiast są to substancje zawarte w układzie przy końcu procesu i odprowadzone poza osłonę diatermiczną podczas trwania procesu.

Po wstawieniu wartości obliczonych za pomocą wzorów (9) i (10) do równania bilansu energetycznego (8) okaże się, że normalne entalpie elementów w równaniach bilansowych odpadają.

W pracy niniejszej podano bardziej ogólne rozwiązanie zagadnienia obliczania entalpii substancji uczestniczącej w procesie chemicznym. Wykazano, że stanem odniesienia przy obliczaniu tej entalpii jest zawsze ustalony umową stan pewnych ściśle określonych *substancyj odniesienia*. Dla dowolnej substancji chemicznej da się zestawić równanie *reakcji odniesienia*, w którym po stronie substratów występują rozważana substancja oraz substancje odniesienia, po stronie zaś produktów wyłącznie substancje odniesienia.

We wzorze na entalpię substratu lub produktu procesu chemicznego występują: ciepło podstawowej reakcji odniesienia oraz normalne bezwzględne entalpie substancyj odniesienia, dotyczące ich stanu odniesienia. Te ostatnie entalpie odpadają w obliczeniach przy zestawianiu bilansu energetycznego.

Przez różne ustalenie zespołu substancyj odniesienia i ewentualnie stanu odniesienia tych substancyj można dojść do różnych metod bilansowania energetycznego procesów chemicznych. W rozdziale II wykazano, że z ogólnych zasad sformułowanych w rozdziale I wynikają m. in. znane metody bilansowania: metoda oparta na cieple tworzenia i metoda oparta na cieple spalenia lub wartości opałowej [1]).

W dalszym ciągu pracy, w oparciu o ogólne zasady sformułowane w rozdziale I, ustalono nową metodę bilansowania energetycznego procesów chemiczno-cieplnych, opartą na tzw. *cieple dewaluacji*. Metoda ta stanowi uogólnienie metody opartej na cieple spalenia. Substancjami odniesienia są w nowej metodzie substancje powszechnie występujące w otaczającej przyrodzie, dzięki czemu ciepło dewaluacji stanowi odpowiednik ciepła spalenia w przypadku rozpatrywania materiałów, które poza C, H, O, N zawierają inne pierwiastki zasadnicze [2]).

Omówieniu zalet nowej metody poświęcono rozdział III.

Dzięki opracowaniu przez St. Ochęduszkę teoretycznych podstaw bilansowania energetycznego procesów chemicznych wyłonił się szereg nowych zagadnień o dużym znaczeniu praktycznym. Najważniejsze z nich są następujące: problem uzgadniania bilansów masowych, konieczność ustalenia w każdym procesie zespołu pierwiastków zasadniczych, problem wzajemnego uzupełniania się ciepła reakcji odniesienia i nadwyżki

[1]) Do stosowanych w praktyce metod bilansowania dochodzono dotychczas różnymi drogami, nie zdając sobie sprawy z tego, że metody te podlegają wspólnym zasadom i różnią się tylko układem substancyj odniesienia.

[2]) Znaczenie terminu „pierwiastek zasadniczy" wyjaśniono na str. 92.

entalpii. Zagadnienia te, omówione dość szczegółowo w publikacjach [13], [14], [15], przedstawiono pokrótce w rozdziale I, gdyż są potrzebne dla dalszych rozważań i stanowią w pewnym stopniu podbudowę niniejszej pracy.

Metody bilansowania energetycznego procesów chemicznych spotykane w literaturze różnią się podstawami teoretycznymi i techniką wykonywania obliczeń od metody omówionej na str. 86 oraz od nowej metody podanej w niniejszej pracy.

Zwykle za podstawę teoretyczną bilansu energetycznego przyjmuje się prawo Hessa. Nie spotyka się wzmianek o zasadach dobierania stanów odniesienia. Autorowie nie wprowadzają do wzoru na entalpię czynnika termodynamicznego, entalpii dotyczącej stanu odniesienia i nie mówią o konieczności takiego ustalenia stanów odniesienia i takiego opracowania bilansu masowego, by nieznane entalpie bezwzględne dotyczące stanu odniesienia, odpadły w obliczeniach. To niewielkie na pozór niedociągnięcie natury teoretycznej jest przyczyną dość poważnych błędów przy sporządzaniu bilansu masowego. Zagadnienie to omówiono obszerniej w rozdziale I.

Jeżeli chodzi o technikę wykonywania obliczeń, to najczęściej wprowadza się do bilansu energetycznego w formie odrębnej pozycji .normalne efekty cieplne reakcji chemicznych, przebiegających w obrębie badanego urządzenia (wyjątek stanowi sporządzanie energetycznych bilansów procesów spalania, kiedy jako odrębne pozycje pojawiają się w bilansie energetycznym wartości opałowe lub ciepło spalenia substratów i produktów procesu. Wielkości te jednak również nie są traktowane jak składniki entalpii rozważanych materiałów palnych).

Dla poparcia przytoczonej charakterystyki spotykanych w literaturze metod bilansowania energetycznego procesów chemicznych można wymienić bardzo wiele przykładów (por. np. [7, str. 743], [4], [10], [12], [20], [22]).

Warto podkreślić, że odrębne potraktowanie nadwyżek entalpii oraz efektów cieplnych reakcji chemicznych utrudnia zestawienie bilansu energetycznego. Po pierwsze bowiem już przy ustalaniu równań reakcji chemicznych, przebiegających w badanym urządzeniu, natrafiają autorowie często na trudności, szczególnie w przypadku badania procesów, w których uczestniczy duża ilość pierwiastków chemicznych. Trudności te są dwojakiego rodzaju:

a) osiągnięcie tego samego stanu końcowego produktów procesu jest często możliwe na rozmaitej drodze,

b) dla ustalenia równań reakcji chemicznych oraz mas uczestniczących w poszczególnych reakcjach, konieczne są często żmudne i nieszablonowe przeliczenia stechiometryczne.

Po drugie zaś przy przeprowadzaniu obliczeń energetycznych trudno jest skontrolować, czy nadwyżki entalpii zostały wyznaczone poprawnie (zagadnienie to omówiono obszerniej w rozdziale I).

Jak wspomniano poprzednio (patrz odnośnik na str. 83) praca niniejsza napisana jest pod kątem widzenia badania istniejących energetycznych urządzeń przemysłowych. Podstawę dla sporządzenia bilansu energetycznego tych urządzeń stanowią przede wszystkim wyniki pomiaru masy, składu chemicznego i parametrów termicznych substratów i produktów badanego procesu. Nie przyjmuje się żadnych dodatkowych założeń w odniesieniu do równowagi chemicznej w substratach i produktach procesu; materiały te mogą znajdować się w stanie równowagi fałszywej, zahamowanej [1]) (co często zdarza się w praktyce).

W związku z tym ilość danych pomiarowych powinna być dostateczna, by wielkości brakujące dały się wyliczyć wyłącznie na podstawie prawa zachowania masy. Jedynie wyjątkowo może wyniknąć konieczność oparcia się na II zasadzie termodynamiki dla pełnego ustalenia składu substratów lub produktów procesu. (Gdyby np. w badanym procesie miało się do czynienia ze spalinami o bardzo wysokiej temperaturze, stopień dysocjacji CO_2 i H_2O musiałby być obliczony w oparciu o II zasadę termodynamiki).

I. Ogólne zasady bilansowania energetycznego procesów chemicznych

1. Bilans masowy jako podstawa bilansu energetycznego [2])

Do sporządzenia bilansu energetycznego badanego urządzenia przemysłowego (a także bilansu wynikającego z II zasady termodynamiki) potrzebna jest przede wszystkim znajomość masy i składu substratów oraz produktów procesu [3]).

Dane pozwalające wyznaczyć masę i skład substratów oraz produktów procesu zdobywa się drogą pomiaru (ważenie materiałów stałych, pomiar natężenia przepływu płynów, analiza chemiczna, pomiar wilgoci itp.). Nie wszystkie wielkości charakteryzujące masę i skład substratów oraz produktów procesu wyznacza się drogą bezpośredniego pomiaru (np. w procesach spalania zwykle nie mierzy się masy spalin suchych i zawartości wilgoci w spalinach; często nie mierzy się też masy powietrza dopływającego do paleniska). Brakujące dane uzyskuje się z równań bilansu masowego, opartych na prawie zachowania masy.

[1]) Termin używany np. przez M. Ch. Karapietianca [3], str. 481.

[2]) Zagadnienia omówione w tym paragrafie oświetlone są bardziej szczegółowo w pracach [13], [14], [15]. W tym miejscu ograniczamy się do szczegółów potrzebnych do dalszych rozważań.

[3]) Por. przypis [1]) str. 86.

W przypadku badania procesów fizycznych sporządza się bilanse masowe poszczególnych składników czynnika termodynamicznego, gdyż masa tych składników jest taka sama w substratach i produktach procesu.

W przypadku badania procesów chemicznych sporządza się bilanse masowe poszczególnych pierwiastków chemicznych uczestniczących w procesie, gdyż inne składniki wchodzą w skład substratów, inne zaś w skład produktów procesu, natomiast masa poszczególnych pierwiastków jest taka sama w substratach i produktach.

Jeżeli jakieś składniki występują w substratach i produktach procesu fizycznego w stałej i tej samej proporcji, to należy je potraktować w bilansie masowym łącznie. Jeżeli np. w jakimś procesie uczestniczy powietrze, przy czym skład powietrza suchego nie ulega zmianie, to nie należy sporządzać oddzielnych bilansów poszczególnych składników tego powietrza, gdyż otrzyma się równania, które nie są od siebie niezależne.

Analogicznie, jeżeli któraś z substancji występujących w procesie chemicznym nie uczestniczy w reakcjach chemicznych (tj. jej masa nie ulega zmianie), to należy sporządzić odrębny bilans masowy tej substancji, nie rozbijając go na bilanse pierwiastków, które w jej skład wchodzą [4].

Wyznaczenie nie zmierzonych bezpośrednio wielkości charakteryzujących masę i skład substratów i produktów procesu jest możliwe, jeśli ilość niezależnych równań bilansu masowego jest większa od ilości niewiadomych. Rozwiązanie zagadnienia jest najmniej kłopotliwe wówczas, gdy ilość niewiadomych jest równa ilości posiadanych równań. W przypadku takim nie ma się jednak możności skontrolowania dokładności wykonanych pomiarów, które zawsze są obarczone błędem.

Bardzo często zdarza się, że ilość niewiadomych jest mniejsza od ilości równań dostarczonych przez bilanse masowe. W takim przypadku wielkości te można z równań wyrugować. Otrzymuje się pewną mniejszą ilość równań, w których występują tylko wielkości zmierzone. Równania te wyrażają więc zależności, jakie powinny być spełnione przez wielkości zmierzone.

Wskutek nieuniknionych błędów pomiaru okazuje się zawsze, że wielkości zmierzone nie spełniają tych zależności, jakie powinny pomiędzy nimi istnieć. Niekoniecznie jest to dowodem źle przeprowadzonego pomiaru. Rozbieżności, jakie stwierdza się po podstawieniu zmierzonych wielkości do wspomnianych wyżej równań, dadzą się bowiem zwykle usunąć przez odpowiednią korektę wielkości zmierzonych, nie przekraczającą granic błędu pomiaru. Korekta taka została nazwana *uzgadnianiem bilansu masowego* [14], [15].

Jeżeli *obliczenie wielkości nie zmierzonych* przeprowadza się na podstawie nie uzgodnionych pomiędzy sobą wyników pomiaru, należy spodziewać się następujących konsekwencji:

1) Wyniki obliczenia wielkości nie zmierzonych zależą od drogi obliczeń, mimo użycia za każdym razem poprawnych wzorów. Jeżeli np. oblicza się masę spalin na podstawie nie uzgodnionych pomiędzy sobą wyników analizy paliwa i spalin, otrzyma się różne rezultaty, zależnie od tego, których wzorów użyje się w obliczeniach.

2) Po podstawieniu obliczonych wielkości do równań bilansu masowego okaże się, że przynajmniej niektóre z tych równań nie spełnią się.

Jeżeli *bilans energetyczny* sporządza się na podstawie nie uzgodnionych z sobą wyników pomiaru, wartość wielkości obliczonej z zamknięcia tego bilansu zależy nie tylko od drogi obliczeń stechiometrycznych, lecz także od zastosowanej metody bilansowania energetycznego.

(Wymienione tu konsekwencje nieuzgodnienia bilansu masowego zilustrowano konkretnymi przykładami w pracy [14]).

W pracy [15] zaproponowano stosunkowo prostą metodę uzgadniania bilansu masowego. Przy opracowywaniu tej metody przyjęto, że dla poprawnego uzgodnienia bilansu masowego jest rzeczą dostateczną, by korekta poszczególnych wielkości zmierzonych nie przekroczyła granic błędu maksymalnego, wyznaczonego z prawdopodobieństwem 95,5% przyjętym dla pomiarów przemysłowych.

W literaturze nie spotyka się wzmianek o konieczności uzgadniania bilansu masowego przez skorygowanie przynajmniej niektórych wielkości zmierzonych. W związku z odrębnym potraktowaniem nadwyżek entalpii i efektów cieplnych reakcyj chemicznych, autorowie nie zdają sobie sprawy z konieczności takiego c acowania bilansu masowego, by odpadły w obliczeniach nieznane bezwzględne entalpie substancyj odniesienia. Za podstawę bilansu energetycznego procesów chemicznych przyjmuje się często w praktyce jedynie sumaryczny bilans masowy bez rozbijania go na bilanse poszczególnych pierwiastków i bez kontrolowania, czy bilanse te zamykają się.

I. Chanin i W. Juszin [9] przy omawianiu metod bilansowania procesów koksowniczych piszą: „Bilans masowy sporządzony podług pierwiastków nie znalazł dotychczas praktycznego zastosowania, jednakże jest on bardzo interesujący pod względem teoretycznym, szczególnie przy badaniu zagadnienia tworzenia nowych substancji podczas pirolizy węgla".

Nawet w przypadku badania tak prostego procesu, jak proces spalania w kotle parowym, bilans energetyczny sporządza się często na podstawie nieuzgodnionego bilansu masowego.

Niekiedy (niezupełnie zresztą świadomie) unika się kłopotów związanych z niezamykaniem się bilansu masowego przez mierzenie tylko takiej ilości wielkości charakteryzujących masę i skład substratów oraz produktów procesu, by ilość pozostałych, nieznanych wielkości, była równa ilości równań bilansu masowego.

Przeprowadzone powyżej rozważania prowadzą ponadto do dalszych wskazówek dotyczących sporządzania bilansu masowego. W substratach i produktach każdego procesu chemicznego można stwierdzić obecność bardzo wielu pierwiastków. Sporządzenie bilansów masowych wszystkich tych pierwiastków i uzgodnienie tych bilansów byłoby rzeczą bardzo żmudną albo wręcz niemożliwą. Dlatego przy badaniu każdego procesu chemicznego zachodzi konieczność ustalenia zespołu *pierwiastków zasadniczych* i przyjęcia, że tylko te pierwiastki uczestniczą w reakcjach chemicznych [13].

Do zasadniczych należy zaliczyć pierwiastki, które w danym procesie występują w przeważającej masie w porównaniu z pierwiastkami innymi. Pierwiastki te mogą zresztą nie brać udziału w reakcjach chemicznych. Na przykład w procesach spalania występuje w dużej masie azot jako składnik powietrza. Pierwiastek ten należy więc zaliczyć (obok węgla, wodoru i tlenu) do zasadniczych, mimo że nie uczestniczy on w reakcjach chemicznych. Im bardziej skomplikowany jest badany proces i im większej dokładności wymaga się od bilansu energetycznego, tym więcej pierwiastków trzeba zaliczyć do zasadniczych.

Bilans masowy urządzenia, w którym zachodzi proces chemiczny, składa się więc z *masowych bilansów pierwiastków zasadniczych*. W masowych bilansach pierwiastków zasadniczych należy uwzględnić wszystkie związki chemiczne złożone wyłącznie z pierwiastków zasadniczych. Związki nie uwzględnione w bilansach masowych pierwiastków zasadniczych i zawierające oprócz zasadniczych inne pierwiastki zalicza się do *domieszek*.

Jeżeli analiza chemiczna ustaliła jedynie zawartość poszczególnych grup chemicznych w substratach i produktach procesu, nie rozstrzygnęła natomiast, jak grupy te są ze sobą chemicznie połączone, to musi się przyjąć, jakie chemiczne związki grupy te tworzą. Należy wówczas założyć, że grupy chemiczne uwzględnione w masowych bilansach pierwiastków zasadniczych połączone są tylko pomiędzy sobą.

Jeżeli jakąś reakcję, która zachodzi w rozważanym procesie, chce się uwzględnić w bilansie energetycznym, konieczne jest zaliczenie wszystkich pierwiastków biorących w niej udział do pierwiastków zasadniczych procesu. W przeciwnym przypadku niemożliwe byłoby obliczenie entalpii związków biorących udział w tej reakcji w sposób zgodny z zasadami podanymi w niniejszej pracy. W dalszej konsekwencji konieczne jest przyjęcie, że skład chemiczny domieszek jest taki sam w substratach i produktach procesu. Wobec tego entalpię domieszek można obliczać następującym wzorem nie zawierającym ciepła reakcji odniesienia

$$i_{\mathrm{dom}} = i_{n,\mathrm{dom}} + \Delta i_{\mathrm{dom}}{}_{n}^{t,p} \ \mathrm{kcal/kg} \qquad (11)$$

gdzie $i_{n,\mathrm{dom}}$ — bezwzględna entalpia domieszek w stanie odniesienia.

Z założenia, że skład chemiczny domieszek jest taki sam w substratach i produktach procesu wynika, że po obu stronach równania bilansu energetycznego wystąpią te same nieznane bezwzględne entalpie domieszek dotyczące stanu odniesienia. Entalpie te odpadną z rachunku, oczywiście pod warunkiem, że sumaryczny bilans masowy domieszek jest uzgodniony. Jeżeli więc masa substancji zaliczonych do domieszek jest w danym procesie dość duża w porównaniu do mas pierwiastków zasadniczych, konieczne jest sporządzenie i uzgodnienie sumarycznego bilansu masowego domieszek. Bardzo często masa domieszek jest tak mała, że uzgadnianie sumarycznego bilansu masowego domieszek jest niepotrzebne.

W przypadku badania procesów, których substraty stanowią paliwa stałe zawierające popiół, do domieszek zalicza się nie pewne składniki paliwa, lecz produkty rozkładu składników mineralnych paliwa, składniki popiołu. Przyjmuje się więc, że popiół otrzymany po przeprowadzeniu analizy paliwa ma taki sam skład jak popiół otrzymany przy analizie stałych produktów spalenia. O założeniu tym zwykle wyraźnie nie mówi się, jednak bez niego przeprowadzenie obliczeń stechiometrycznych byłoby utrudnione [1]).

Oczywiście nie wszystkie składniki popiołu muszą być zaliczone do domieszek. Może się zdarzyć (np. w przypadku sporządzania bilansu energetycznego pieca karbidowego), że popiół zawiera składniki złożone wyłącznie z pierwiastków zasadniczych. Wówczas składniki te (np. CaO) należy uwzględnić w masowych bilansach pierwiastków zasadniczych. W przypadku badania urządzeń, w których zachodzą zjawiska zupełnego lub niezupełnego spalania paliw, do domieszek zalicza się wszystkie składniki popiołu.

Jeżeli w procesie chemicznym występuje stosunkowo duża ilość substancji, której masa nie ulega zmianie, to, jak już wspomniano na str. 90, dla substancji tej sporządza się oddzielny bilans masowy. Pierwiastków występujących w niej nie należy wówczas uwzględniać w bilansach masowych pierwiastków zasadniczych. W związku z tym, w obliczeniach energetycznych substancję tę należy traktować tak, jak przy bilansowaniu procesów fizycznych, tj. do wzoru na entalpię nie trzeba wprowadzać ciepła reakcji odniesienia.

2. Substancje odniesienia

Jak wspomniano we wstępie, przy obliczaniu entalpii czynnika termodynamicznego uczestniczącego w procesie chemicznym można przyjąć tylko tyle stanów odniesienia, ile pierwiastków uczestniczy w reakcjach

[1]) Założenie to jest niezupełnie zgodne z rzeczywistością. Dlatego np. nie można zbytnio polegać na równaniu bilansu masowego popiołu. Stosunek niecałkowitego spalenia obliczony z tego równania może być obarczony dużym błędem [16].

chemicznych. Zależnie od sposobu ustalenia stanów odniesienia dochodzi się do różnych metod bilansowania energetycznego.

Wszystkie metody bilansowania energetycznego oparte są o pewne wspólne zasady. W każdej z nich poziom odniesienia przy obliczaniu entalpii stanowią bezwzględne entalpie pewnych ściśle określonych *substancyj odniesienia*, w pewnym umownie przyjętym *stanie odniesienia*. Poszczególne metody bilansowania energetycznego różnią się przede wszystkim układem substancyj odniesienia, a ponadto ewentualnie sposobem ustalenia stanu odniesienia tych substancyj. Jako stan odniesienia substancyj odniesienia przyjmuje się najczęściej ich stan normalny i tylko ten przypadek wzięto dalej pod uwagę [1]).

Stan odniesienia można oczywiście ustalić także inaczej. Na przykład J. Ciborowski [18] jako substancje odniesienia przyjmuje produkty dysocjacji gazów na atomy, a jako stan odniesienia tych substancyj — ich stan w temperaturze 0°K (przy założeniu, że zachowają się one jak gazy doskonałe).

W paragrafie niniejszym i następnych sformułowano ogólne zasady dobierania substancyj odniesienia oraz obliczania entalpii czynnika uczestniczącego w procesie chemicznym.

Przed przystąpieniem do sformułowania metody bilansowania energetycznego procesów chemicznych należy zorientować się, dla jakich procesów metoda ta jest przeznaczona, z jakimi pierwiastkami zasadniczymi będzie się miało w tych procesach do czynienia. Należy więc wybrać pewien taki zespół pierwiastków, by wszystkie pierwiastki zasadnicze procesów, dla których przeznaczona jest dana metoda, wchodziły w jego skład.

Ze względu na dalsze rozważania konieczne jest wprowadzenie jakiegoś terminu dla pierwiastków wchodzących w skład tego zespołu. W dalszym ciągu pierwiastki te będą nazywane *pierwiastkami metodycznymi* danej metody. Jeżeli metoda bilansowania energetycznego procesów chemicznych jest uniwersalna (np. metoda oparta na cieple tworzenia), pierwiastkami metodycznymi tej metody są wszystkie pierwiastki.

---

[1]) Przez stan normalny rozumie się w niniejszej pracy stan nazywany zwykle w termodynamice chemicznej podstawowym lub standardowym [5, str. 42] i [3, str. 142]. Stan ten dla czystych substancyj stałych i ciekłych jest określony przez temperaturę normalną (zwykle 18°C lub 25°C) i normalne ciśnienie (1 Atma). Za stan normalny gazu przyjmuje się hipotetyczny stan, w jakim znajdowałby się gaz, gdyby pod ciśnieniem 1 Atma zachowywał się jak półdoskonały (gaz rzeczywisty zachowuje się jak półdoskonały pod bardzo niskim ciśnieniem [1]).

W zasadzie pod terminem „substancja w stanie podstawowym" rozumie się stan podstawowy takiej fazy, która jest trwała przy normalnych parametrach termicznych. Niekiedy jednak operuje się wartościami fikcyjnymi, dotyczącymi fazy nietrwałej przy normalnej wartości parametrów termicznych. Np. w tablicach termochemicznych podaje się dane dla pary wodnej w stanie podstawowym, mimo że w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 1 Atma woda jest cieczą.

Metoda bilansowania energetycznego może być jednak przeznaczona dla pewnych ściśle określonych procesów i wówczas zespół pierwiastków metodycznych jest znacznie mniejszy. Na przykład metoda oparta na cieple spalenia przeznaczona jest do bilansowania procesów spalania paliw. Pierwiastkami metodycznymi tej metody są tylko: C, H, S, O, N. Zespół pierwiastków metodycznych nie jest w zasadzie czymś sztywnym i w razie potrzeby może być powiększony.

Po ustaleniu zespołu *pierwiastków metodycznych* należy dla każdego pierwiastka metodycznego wybrać substancję odniesienia.

Prawidłowo dobrane substancje odniesienia muszą spełniać warunki następujące:

1) dla każdego pierwiastka metodycznego musi być dobrana jedna i tylko jedna substancja odniesienia zawierająca w swym składzie rozważany pierwiastek,

2) substancja odniesienia dla każdego pierwiastka metodycznego musi być inna,

3) dla każdego pierwiastka metodycznego trzeba zestawić w sposób jednoznaczny takie równanie stechiometryczne, by po stronie substratów figurował w nim rozważany pierwiastek w postaci wolnej oraz pewne dodatkowe substancje odniesienia, po stronie zaś produktów — wyłącznie substancje odniesienia. Równanie takie będzie nazywane w dalszym ciągu *składowym równaniem reakcji odniesienia* [1]).

Dla każdej substancji odniesienia należy ponadto ustalić drogą umowy fazę, której stan normalny przyjmuje się za stan odniesienia (por. str. 102).

Można udowodnić, że prawidłowym układem substancyj odniesienia jest każdy układ substancji zawierających w swym składzie wyłącznie pierwiastki metodyczne, dobrany tak, by każdemu pierwiastkowi metodycznemu była podporządkowana substancja zawierająca ten pierwiastek, przy czym dla każdego pierwiastka substancja odniesienia byłaby inna. Dowód ten jest dla dalszych rozważań niepotrzebny i przytaczanie go stanowiłoby tylko zbędny balast.

W przykładzie 1 zademonstrowano kilka układów substancyj odniesienia dla grupy 3 pierwiastków metodycznych.

Przykład 1

Zakłada się, że pierwiastkami metodycznymi są: tlen, węgiel i wapń. Należy dobrać dla tych pierwiastków układ substancyj odniesienia.

---

[1]) Składowe równania reakcji odniesienia potrzebne są tylko do obliczeń stechiometrycznych (do ułatwienia zestawienia reakcji odniesienia dla dowolnego związku). Autor nie ma tu więc na myśli żadnej konkretnej reakcji, połączonej z efektem cieplnym. Aby to podkreślić, używa terminu „składowe *równanie* reakcji odniesienia". Gdyby brało się pod uwagę efekty cieplne składowych reakcji odniesienia, sumowanie tych reakcji w sposób stosowany w tym paragrafie byłoby niedopuszczalne.

Odpowiedź:

a) Najprostszy układ substancyj odniesienia to wprost rozważane pierwiastki w postaci wolnej.

b) Można przyjąć dla niektórych pierwiastków jako substancję odniesienia dany pierwiastek w postaci wolnej, dla innych — jakiś związek, np.

pierwiastek metodyczny	O	C	Ca
substancja odniesienia	O_2	CO_2	$CaCO_3$

Składowe równania reakcji odniesienia są dla tego układu następujące

$$O \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2$$
$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$
$$Ca + \tfrac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3.$$

c) Substancje odniesienia mogą być dobrane tak, że żadna z nich nie jest pierwiastkiem w postaci wolnej, np.

pierwiastek metodyczny	Ca	C	O
substancja odniesienia	CaO	CaC_2	CO_2

Składowe równania reakcji odniesienia

$$Ca + \tfrac{2}{5} CO_2 \rightarrow \tfrac{1}{5} CaC_2 + \tfrac{4}{5} CaO$$
$$C + \tfrac{2}{5} CaO \rightarrow \tfrac{2}{5} CaC_2 + \tfrac{1}{5} CO_2$$
$$O + \tfrac{1}{5} CaC_2 \rightarrow \tfrac{1}{5} CaO + \tfrac{2}{5} CO_2.$$

Znając składowe równania reakcji odniesienia, można dla każdego związku pierwiastków metodycznych zestawić *równanie reakcji odniesienia*, w którym po lewej stronie figuruje rozważany związek oraz ewentualnie pewne *dodatkowe substancje odniesienia*, po prawej stronie zaś wyłącznie substancje odniesienia (nazywane w dalszym ciągu *wynikowymi*). Równanie takie da się zestawić przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia dotyczących poszczególnych pierwiastków, które wchodzą w skład rozważanego związku.

Może się zdarzyć, że w równaniu reakcji odniesienia otrzymanym przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia, wystąpią po obu stronach te same substancje odniesienia (oczywiście z reguły w niejednakowej ilości). Wówczas celem uproszczenia można w tym równaniu przeprowadzić redukcję, tak by żadna z substancyj odniesienia nie występowała po obu stronach równania.

Metodę zestawiania równania reakcji odniesienia drogą sumowania składowych równań reakcji odniesienia ilustruje przykład 2.

Przykład 2

Zakłada się, że pierwiastkami metodycznymi metody bilansowania są: wapń, węgiel i tlen. Przyjęto dla nich następujący układ substancyj odniesienia:

pierwiastek metodyczny	O	C	Ca
substancja odniesienia	O_2	CO_2	$CaCO_3$

Składowe równania reakcji odniesienia dla tego układu podano w przykładzie 1.

Należy zestawić równanie reakcji odniesienia dla związku CaC_2 metodą sumowania składowych równań reakcyj odniesienia.

Odpowiedź:

1) Rozbicie związku na pierwiastki

$$CaC_2 \rightarrow Ca + 2C.$$

2) Sumowanie składowych równań reakcyj odniesienia

$$\begin{gathered} Ca + \tfrac{1}{2} \cdot O_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \\ 2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 \\ \hline CaC_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 2CO_2. \end{gathered}$$

Po redukcji otrzymuje się następujące równanie reakcji odniesienia

$$CaC_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2.$$

W reakcji tej dodatkową substancją odniesienia jest O_2 zaś wynikowymi substancjami odniesienia są $CaCO_3$ i CO_2.

Dobieranie substancyj odniesienia można ułatwić przez przestrzeganie następującej reguły:

Substancje odniesienia należy dobierać kolejno, tak by każdą następną można było utworzyć przez połączenie rozważanego pierwiastka metodycznego z poprzednio obranymi prostszymi substancjami odniesienia. Jako najprostsze substancje odniesienia należy przyjąć niektóre pierwiastki metodyczne w postaci wolnej.

Dzięki takiej metodzie postępowania, już w miarę dobierania substancyj odniesienia ustala się składowe równania reakcji odniesienia. Równań reakcji odniesienia nie trzeba poszukiwać żmudną drogą prze-

kształceń stechiometrycznych. Reguła ta ułatwia też powiększenie zespołu pierwiastków metodycznych, jeżeli zachodzi tego potrzeba.

Podana powyżej reguła nie pozwala dojść do wszystkich możliwych układów substancyj odniesienia, wyeliminowuje jednak tylko układy nie posiadające praktycznego znaczenia.

Przykład 3

Pierwiastkami metodycznymi rozważanej metody są: wapń, węgiel i tlen (przykład 2). Dla pierwiastków tych należy dobrać substancje odniesienia zgodnie z podaną ostatnio regułą.

Odpowiedź:

Jako najprostszą substancję odniesienia należy przyjąć jeden z pierwiastków metodycznych w postaci wolnej, a więc np. dla tlenu przyjmuje się O_2. Pierwsze składowe równanie reakcji odniesienia jest więc następujące:

$$O \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2.$$

Jeżeli jako kolejny pierwiastek metodyczny rozpatruje się węgiel, substancją odniesienia może być dla niego albo jedna z odmian alotropowych wolnego węgla, albo jeden ze związków węgla z tlenem np. CO_2. W dalszym ciągu dla wapnia można przyjąć $CaCO_3$, gdyż związek ten może powstać przez połączenie pierwiastka wapnia z obranymi poprzednio substancjami odniesienia:

$$Ca + \tfrac{1}{2} O_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3.$$

Wobec tego przyjęto następujący układ substancyj odniesienia:

pierwiastek metodyczny	O	C	Ca
substancja odniesienia	O_2	CO_2	$CaCO_3$

Ten sam układ oraz jego składowe reakcje odniesienia podano w przykładzie 1.

Reguła kolejnego dobierania substancyj odniesienia pozwala oczywiście zestawić szereg innych układów tych substancyj, oprócz układu podanego wyżej.

Jak wspomniano na str. 94 bilans energetyczny procesu chemicznego można przeprowadzić za pomocą pewnej metody bilansowania tylko pod warunkiem, że pierwiastki zasadnicze badanego procesu są zarazem pierwiastkami metodycznymi danej metody.

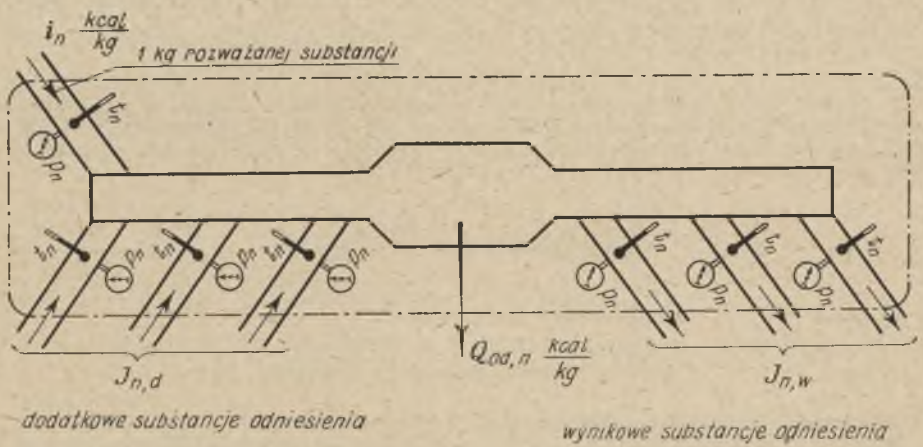
Może okazać się, że substancje odniesienia pierwiastków zasadniczych badanego procesu zawierają w swym składzie obok tych pierwiastków zasadniczych także inne pierwiastki. Nie stanowi to żadnej przeszkody

dla sporządzenia bilansu energetycznego rozważanego procesu daną metodą. Błędny byłby także pogląd, że skład chemiczny substancyj odniesienia danej metody narzuca układ pierwiastków zasadniczych procesów badanych tą metodą.

Na przykład w procesie syntezy amoniaku do pierwiastków zasadniczych wystarczy zaliczyć azot i wodór. Proces ten można bilansować metodą opartą na wartości opałowej, gdyż pierwiastki N i H są pierwiastkami metodycznymi tej metody. Substancją odniesienia wodoru jest w tej metodzie H_2O. Związek ten zawiera w swym składzie tlen, który nie jest pierwiastkiem zasadniczym rozważanego procesu. Nie stanowi to jednak żadnej przeszkody dla zastosowania metody opartej na wartości opałowej. Nie ma także potrzeby zaliczać tlenu do pierwiastków zasadniczych procesu. Jeżeli nawet w substratach i produktach procesu da się stwierdzić obecność nieznacznych ilości związków tlenu, związki te można i należy zaliczyć do domieszek.

3. Normalna entalpia bezwzględna substancji, w której skład wchodzą tylko pierwiastki metodyczne

W bilansie energetycznym występuje energia wewnętrzna i entalpia czynnika termodynamicznego uczestniczącego w badanym procesie.



Rys. 2. Podstawowa reakcja odniesienia

W technice najczęściej ma się do czynienia z urządzeniami przepływowymi, przy bilansowaniu których należy posługiwać się entalpią. Dlatego w pracy niniejszej ustala się przede wszystkim metodę obliczania entalpii.

Normalną entalpię bezwzględną dowolnego związku złożonego wyłącznie z pierwiastków metodycznych lub pierwiastka metodycznego

w postaci wolnej można wyznaczyć sporządzając bilans energetyczny przestrzeni reakcyjnej przedstawionej na rys. 2. W przestrzeni tej przebiega izobarycznie *podstawowa reakcja odniesienia.*

Do przestrzeni reakcyjnej dopływają: jednostka masy (np. 1 kmol) rozważanego związku chemicznego lub wolnego pierwiastka oraz odpowiednie ilości dodatkowych substancji odniesienia. Każda z dodatkowych substancji odniesienia płynie oddzielnym przewodem. Stan rozważanego związku i dodatkowych substancji odniesienia jest stanem normalnym. Przestrzeń reakcyjną opuszczają utworzone w niej wynikowe substancje odniesienia (por. str. 96). Każda z tych substancji odpływa oddzielnym przewodem i stan jej jest stanem normalnym. (Zagadnienie sposobu i możliwości zrealizowania takiego procesu nie jest dla przeprowadzanych tu rozważań istotne i dlatego pomijamy je).

Podczas rozważanej reakcji odpływa z przestrzeni reakcyjnej *ciepło podstawowej reakcji odniesienia,* oznaczone w dalszym ciągu symbolem $Q_{od,n}$ kcal/kg ($MQ_{od,n}$) kcal/kmol [1]). Normalną entalpię bezwzględną dodatkowych substancji odniesienia, doprowadzonych do przestrzeni reakcyjnej, oznaczono w dalszym ciągu symbolem $I_{n,d}$, zaś normalną entalpię bezwzględną wynikowych substancyj odniesienia, utworzonych w przestrzeni reakcyjnej, symbolem $I_{n,w}$.

Po sporządzeniu bilansu energetycznego układu przedstawionego na rys. 2 otrzymuje się następujący wzór na właściwą normalną entalpię bezwzględną rozważanego związku chemicznego złożonego wyłącznie z pier-

[1]) Pojęcie ciepła reakcji podstawowej (znormalizowanej), stosowane w termodynamice chemicznej, zostało ustalone drogą umowy. Wielkość ta przedstawia ubytek entalpii podczas reakcji, której substraty oraz produkty występują w stanie podstawowym (normalnym) [9, str. 141], [3, str. 41].

$$Q_{pn} = \sum_i \nu_i' \cdot (Mi_n)_i' - \sum_i \nu_i'' \cdot (Mi_n)_i'' \text{ kcal}$$

Q_{pn} kcal — ciepło reakcji podstawowej,
$(Mi_n)_i$ kcal/kmol — bezwzględna entalpia właściwa substratu lub produktu reakcji,
ν_i kmol — masa substratu lub produktu reakcji.

Jeden apostrof określa substraty reakcji; dwa apostrofy — jej produkty.

Termin „ciepło reakcji podstawowej" jest niezbyt szczęśliwy; urządzenie, w którym przebiegałaby ta reakcja, wymieniałoby bowiem z otoczeniem z reguły obok pewnej ilości ciepła pewną ilość pracy mechanicznej. Ciepło podstawowej reakcji odniesienia (ubytek entalpii podstawowej reakcji odniesienia) przedstawia więc w istocie całkowitą ilość energii (ciepło + praca) odprowadzonej na zewnątrz z urządzenia schematycznie przedstawionego na rys. 2.

Na obronę terminu „ciepło reakcji" można dodać, że dla zrealizowania reakcji podstawowej można by wyobrazić sobie urządzenie, które nie wymienia z otoczeniem pracy mechanicznej, natomiast pozostaje w kontakcie z dwoma źródłami ciepła o odpowiednich temperaturach.

wiastków metodycznych (lub wolnego pierwiastka metodycznego)

$$i_n = Q_{od,n} + I_{n,w} - I_{n,d} \text{ kcal/kg}^{1}) \tag{12}$$

lub

$$(Mi_n) = (MQ_{od,n}) + M \cdot (I_{n,w} - I_{n,d}) \text{ kcal/kmol} \tag{12a}$$

Równanie stechiometryczne reakcji odniesienia można otrzymać — jak już podano w punkcie poprzednim — przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia. Sumowanie takie nie zawsze — jak wiadomo — daje równanie najprostsze. Po stronie substratów może niepotrzebnie pojawić się zbyt wielka ilość dodatkowych substancji odniesienia, gdyż pierwiastki wchodzące w skład rozważanego związku rozpatruje się niezależnie od siebie nie uwzględniając tego, że niektóre z nich mogą utworzyć substancje odniesienia wprost, przez połączenie ze sobą. Jeżeli jednak doprowadzi się do przestrzeni reakcyjnej dodatkowe substancje odniesienia w nadmiarze, to ilość wynikowych substancji odniesienia również wzrośnie, przy czym wystąpią pośród nich właśnie te substancje, które doprowadzono w substratach w nadmiarze. Doprowadzenie dodatkowych substancyj odniesienia w nadmiarze nie wpływa na wynik obliczenia bezwzględnej entalpii normalnej związku pierwiastków metodycznych (lub wolnego pierwiastka metodycznego).

Przykład 4

W przykładzie 1 podano, jak można ustalić równanie reakcji odniesienia dla związku CaC_2. Drogą sumowania składowych równań reakcji odniesienia otrzymano:

$$CaC_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 2CO_2,$$

dla reakcji tej

$$I_{n,d} = 2\tfrac{1}{2}(Mi_n)_{O_2} + (Mi_n)_{CO_2},$$

$$I_{n,w} = 2(Mi_n)_{CO_2} + (Mi_n)_{CaCO_3},$$

stąd

$$I_{n,w} - I_{n,d} = (Mi_n)_{CO_3} + (Mi_n)_{CaCO_3} - 2\tfrac{1}{2}(Mi_n)_{O_2}.$$

W podanym wyżej równaniu reakcji odniesienia występuje w nadmiarze 1 kmol CO_2; reakcję tę można napisać prościej

$$CaC_2 + 2\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2.$$

---

[1]) W pracy niniejszej przyjęto umowę, że ciepło podstawowej reakcji odniesienia jest dodatnie, jeżeli reakcja ta przebiega egzotermicznie.

Gdyby przyjęto umowę przeciwną, znak wielkości $Q_{od,n}$ w równaniu (12) również uległby zmianie. Po podstawieniu konkretnej wartości $Q_{od,n}$ do równania (12) otrzymuje się więc jednakowy wynik bez względu na sposób przyjęcia umowy dotyczącej znaku ciepła reakcji odniesienia.

Różnica $(I_{n,w} - I_{n,d})$ jest dla tej ostatniej reakcji taka sama jak dla reakcji podanej wyżej.

Mimo ustalenia wzoru (12) na normalną entalpię bezwzględną związku pierwiastków metodycznych, nie można podać konkretnej wartości tej entalpii, gdyż we wzorze (12) figurują nieznane bezwzględne entalpie normalne substancyj odniesienia. Jak wykazano dalej, te nieznane wielkości przy sporządzaniu bilansu energetycznego odpadają z rachunku.

W równaniu (12) występuje ponadto ciepło podstawowej reakcji odniesienia. Wielkość tę można wyznaczyć eksperymentalnie, drogą bezpośredniego pomiaru dotyczącego tej reakcji, albo też wyliczyć na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie efektów cieplnych innych reakcyj, w których uczestniczą te same pierwiastki.

Ciepło podstawowej reakcji odniesienia związku pierwiastków metodycznych lub pierwiastka metodycznego zależy nie tylko od jego wzoru chemicznego, lecz także od rodzaju fazy, z jaką ma się do czynienia. Dlatego w tablicach ciepła reakcji odniesienia oprócz wzoru chemicznego poszczególnych substancji należy podać fazę, dla której została wyznaczona dana wartość. Najczęściej podaje się ciepło reakcji odniesienia dla fazy, która jest trwała w normalnych warunkach termicznych.

W związku z zależnością ciepła reakcji odniesienia od rodzaju fazy należy (jak już wspomniano na str. 95) po przyjęciu wzoru chemicznego substancji odniesienia ustalić drogą umowy fazę, której stan normalny przyjmuje się za stan odniesienia. Wówczas dla tej fazy ciepło reakcji odniesienia jest równe zeru, dla innych faz zaś jest różne od zera.

4. Względne wartości entalpii i energii wewnętrznej w przypadku bilansowania energetycznego procesów chemicznych

Jak wykazano we wstępie, równanie bilansu energetycznego można przedstawić w postaci (8)

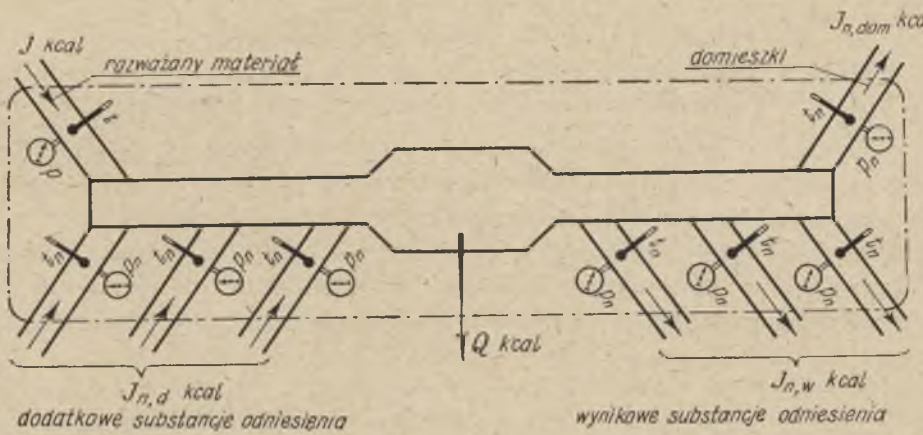
$$E_1 + E_{u1} = E_2 + E_{u2}.$$

W równaniu tym występują po lewej stronie, zaopatrzone w znak dodatni, entalpie bezwzględne i bezwzględne energie wewnętrzne substratów procesu, po prawej stronie zaś (również ze znakiem plus) entalpie bezwzględne lub bezwzględne energie wewnętrzne produktów procesu.

Entalpię substratu lub produktu badanego procesu przemysłowego można obliczyć sporządzając bilans energetyczny modelu przedstawionego na rys. 3. Do modelu tego dopływa rozważany materiał o parametrach takich, jakie posiada on w badanym urządzeniu. Ponadto oddzielnymi przewodami dopływają dodatkowe substancje odniesienia w stanie normalnym. Model opuszczają (płynące oddzielnymi przewodami) wynikowe

substancje odniesienia w stanie normalnym oraz domieszki o parametrach termicznych normalnych.

Podczas opisanego procesu zostaje odprowadzona z modelu przedstawionego na rys. 3 pewna ilość energii E kcal.



Rys. 3. Obliczenie entalpii substratu lub produktu procesu chemicznego

Z bilansu energetycznego urządzenia przedstawionego na rys. 3 wynika równanie następujące

$$I = E + I_{n,w} - I_{n,d} + I_{n,\mathrm{dom}}\ \mathrm{kcal} \tag{13}$$

gdzie:

I kcal — bezwzględna entalpia rozważanego materiału,

$I_{n,w}$ kcal — normalna entalpia bezwzględna wynikowych substancji odniesienia,

$I_{n,d}$ kcal — normalna entalpia bezwzględna dodatkowych substancji odniesienia,

$I_{n,\mathrm{dom}}$ kcal — entalpia bezwzględna domieszek w normalnych warunkach termicznych,

E kcal — efekt energetyczny procesu przedstawionego na rys. 3.

Wszystkie wymienione tu wielkości dotyczą całej masy rozważanego materiału.

Masę dodatkowych i wynikowych substancji odniesienia, występujących w równaniu (13), można obliczyć przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia, zestawionych dla tej masy poszczególnych pierwiastków zasadniczych wchodzących w skład rozważanego materiału, która została uwzględniona w masowych bilansach pierwiastków zasadniczych badanego procesu przemysłowego.

Wzór na bezwzględną energię wewnętrzną rozważanego materiału wynika bezpośrednio z równania (13) i zależności Gibbsa

$$U = I - A \cdot P \cdot V = E - A \cdot P \cdot V + I_{n,w} - I_{n,d} + I_{n,\mathrm{dom}} \text{ kcal} \qquad (13a)$$

gdzie:

V m³ — całkowita objętość rozważanego materiału,

P kG/m² — bezwzględne ciśnienie statyczne, pod jakim występuje ten materiał w badanym urządzeniu przemysłowym.

Jak widać z powyższych wywodów, zarówno wzór na entalpię jak wzór na energię wewnętrzną substratu lub produktu procesu chemicznego zawiera normalne entalpie bezwzględne substancyj odniesienia i bezwzględną entalpię domieszek w normalnych warunkach termicznych. Wobec tego, po zastosowaniu wzorów (13) i (13a), w równaniu bilansu energetycznego (8) pojawi się po lewej stronie (ze znakiem dodatnim) suma

$$\sum_i (I_{n,w} - I_{n,d})'_i + \sum_i I'_{n,\mathrm{dom}_i} \qquad (a)$$

dotycząca substratów procesu (i' — kolejny numer substratu), po prawej stronie natomiast, wystąpi również, zaopatrzona w znak dodatni, suma

$$\sum_k (I_{n,w} - I_{n,d})''_k + \sum_k I''_{n,\mathrm{dom}_k} \qquad (b)$$

odnosząca się do produktów procesu (k — kolejny numer produktu).

Jeżeli bilans masowy, stanowiący podstawę bilansu energetycznego, został uzgodniony (tzn. nie przeczy prawu zachowania masy), to suma mas uwzględnionych w masowych bilansach pierwiastków zasadniczych jest dla każdego pierwiastka zasadniczego taka sama w substratach jak w produktach procesu. Całkowita masa poszczególnych dodatkowych i wynikowych substancji odniesienia, ustalona przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia, jest więc jednakowa dla substratów i produktów procesu. Wobec tego normalne entalpie bezwzględne dodatkowych i wynikowych substancji odniesienia spełniają zależność

$$\sum_i (I_{n,w} - I_{n,d})'_i = \sum_k (I_{n,w} - I_{n,d})''_k. \qquad (14)$$

Gdyby do urządzenia przedstawionego na rys. 3 doprowadzono niektóre substancje odniesienia w nadmiarze albo gdyby w równaniach stechiometrycznych, otrzymanych przez sumowanie składowych równań reakcji odniesienia, dało się przeprowadzić redukcję, nie wpłynęłoby to (jak udowodniono w § 3) na wartość różnic figurujących pod znakami sumy w równaniu (14).

Z prawa zachowania masy i z założenia, że skład chemiczny domieszek jest jednakowy w substratach i produktach procesu, wynika ponadto zależność następująca:

$$\sum_i I'_{n,\mathrm{dom}_i} = \sum_k I''_{n,\mathrm{dom}_k}. \tag{15}$$

Ostatecznie więc po obu stronach równania bilansu energetycznego występują te same sumy normalnych bezwzględnych entalpii substancyj odniesienia i domieszek

$$\sum_i (I_{n,w} - I_{n,d})'_i + \sum_i I'_{n,\mathrm{dom}_i} = \sum_k (I_{n,w} - I_{n,d})''_k + \sum_k I''_{n,\mathrm{dom}_k} \tag{16}$$

Normalne entalpie bezwzględne substancyj odniesienia oraz domieszek odpadają więc z równania bilansu energetycznego. Wobec tego we wzorach na entalpię i energię wewnętrzną substratu lub produktu procesu chemicznego można te normalne entalpie bezwzględne pomijać.

Jeżeli we wzorze na entalpię lub energię wewnętrzną substratu albo produktu procesu chemicznego pominięto normalne entalpie bezwzględne substancji odniesienia i domieszek, to wartość otrzymaną za pomocą takiego wzoru należy oczywiście uważać za względną. W dalszym ciągu przymiotnik ten opuszcza się i używa się tylko terminów: „entalpia" oraz „energia wewnętrzna".

Przykład 5

Substratami reakcji są:

$$n'_{\mathrm{CH_4}} = 1 \text{ kmol} \qquad n'_{\mathrm{O_2}} = 1{,}9 \text{ kmol}$$

W skład produktów tej reakcji wchodzą:

$$n''_{\mathrm{CO_2}} = 0{,}8 \text{ kmol}; \qquad n''_{\mathrm{CO}} = 0{,}2 \text{ kmol}; \qquad n''_{\mathrm{H_2O}} = 2 \text{ kmol}.$$

Układ substancyj odniesienia przyjęty przy bilansowaniu energetycznym rozważanej reakcji jest następujący:

pierwiastek	O	C	H
substancja odniesienia	O_2	CO_2	H_2O

W związku z tym, reakcje odniesienia poszczególnych składników substratów i produktów reakcji przebiegają podług równań

Składnik	Dodatkowa substancja odniesienia	Wynikowe substancje odniesienia
O_2		$\rightarrow O_2$
CO_2		$\rightarrow CO_2$
H_2O		$\rightarrow H_2O$
CH_4	$+2\ O_2$	$\rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$
CO	$+1/2\ O_2$	$\rightarrow CO_2$

(O_2, CO_2, H_2O są substancjami odniesienia, a więc masa dodatkowej substancji odniesienia jest dla nich równa zeru).

Różnice $(I_{n,w} - I_{n,d})$ mają dla poszczególnych składników wartość następującą

substraty

$$CH_4: (I_{n,w} - I_{n,d})'_{CH_4} = (Mi_n)_{CO_2} + 2 \cdot (Mi_n)_{H_2O} - 2 \cdot (Mi_n)_{O_2}$$

$$O_2: \quad (I_{n,w} - I_{n,d})'_{O_2} = 1{,}9 \cdot (Mi_n)_{O_2}$$

$$\sum_i (I_{n,w} - I_{n,d})'_i = (Mi_n)_{CO_2} + 2 \cdot (Mi_n)_{H_2O} - 0{,}1 \cdot (Mi_n)_{O_2}$$

produkty

$$CO_2: (I_{n,w} - I_{n,d})''_{CO_2} = 0{,}8 \cdot (Mi_n)_{CO_2}$$

$$CO: \quad (I_{n,w} - I_{n,d})''_{CO} = 0{,}2 \cdot (Mi_n)_{CO_2} - 0{,}1 \cdot (Mi_n)_{O_2}$$

$$H_2O: (I_{n,w} - I_{n,d})''_{H_2O} = 2 \cdot (Mi_n)_{H_2O}$$

$$\sum_k (I_{n,w} - I_{n,d})''_k = (Mi_n)_{CO_2} + 2 \cdot (Mi_n)_{H_2O} - 0{,}1 \cdot (Mi_n)_{O_2}.$$

Jak widać, zależność (16) jest dla rozważanej reakcji spełniona. (Dla uproszczenia przyjęto, że substraty i produkty reakcji nie zawierają „domieszek").

5. Entalpia związku pierwiastków zasadniczych lub wolnego pierwiastka zasadniczego

Pierwiastki zasadnicze badanego przemysłowego procesu chemicznego są zarazem pierwiastkami metodycznymi metody stosowanej przy bilansowaniu energetycznym. Normalną entalpię bezwzględną związku pierwiastków zasadniczych lub wolnego pierwiastka zasadniczego można więc obliczyć za pomocą wzoru (12) lub (12a). Jak udowodniono jednak w paragrafie poprzednim, przy sporządzaniu bilansu energetycznego badanego procesu można pomijać entalpie bezwzględne substancji odniesienia. Wobec tego można uważać, że właściwa normalna entalpia związku pierwiastków zasadniczych lub wolnego pierwiastka zasadniczego jest równa wprost ciepłu reakcji odniesienia

$$i_n = Q_{od,n} \text{ kcal/kg}, \tag{17}$$

$$(Mi_n) = (MQ_{od,n}) \text{ kcal/kmol}. \tag{17a}$$

Przy obliczaniu entalpii związku pierwiastków zasadniczych (lub wolnego pierwiastka zasadniczego), którego stan nie jest stanem normalnym, należy do właściwej entalpii normalnej dodać właściwą nadwyżkę entalpii $\Delta i\Big|_n^{t,p}$

$$i = Q_{\mathrm{od},n} + \Delta i\Big|_n^{t,p} \text{ kcal/kg}, \tag{18}$$

$$(Mi) = (MQ_{\mathrm{od},n}) + \Delta(Mi)\Big|_n^{t,p} \text{ kcal/kmol}. \tag{18a}$$

Nadwyżka entalpii jest to różnica pomiędzy entalpią $i_{t,p}$ w stanie określonym parametrami t i p, jakie dany związek (pierwiastek) posiada w substratach lub produktach procesu, a entalpią i_n w stanie normalnym (podstawowym).

$$\Delta i\Big|_n^{t,p} = i_{t,p} - i_n \text{ kcal/kg}, \tag{19}$$

$$\Delta(Mi)\Big|_n^{t,p} = (Mi)_{t,p} - (Mi)_n \text{ kcal/kmol}. \tag{19a}$$

Nadwyżka entalpii oraz entalpia normalna (czyli ciepło reakcji odniesienia) powinny wzajemnie uzupełniać się [13]. Wartość nadwyżki entalpii należy więc liczyć od tego stanu, dla którego zostało ustalone ciepło reakcji odniesienia (lub na odwrót).

Wartość nadwyżki entalpii gazów, par przegrzanych lub nasyconych można wyznaczyć za pomocą tablic lub wykresów kalorycznych. W tym celu od wartości i entalpii odczytanej w tablicach lub na wykresie dla parametrów p,t, które posiada dana substancja, należy odjąć (również odczytaną w tablicach lub na wykresie) entalpię i_n dotyczącą tej fazy, której ciepło reakcji odniesienia wprowadzono do bilansu energetycznego.

Niekoniecznie musi się wprowadzać do obliczeń ciepło reakcji odniesienia dotyczące tej fazy, z jaką w rzeczywistości ma się do czynienia. Jeżeli np. do badanego urządzenia dopływa para wodna, można mimo to do bilansu energetycznego wprowadzić ciepło reakcji odniesienia wody ciekłej, byleby nadwyżka entalpii była również wyznaczona od stanu wody ciekłej.

Jak wspomniano we wstępie, stosowane dotychczas metody bilansowania energetycznego procesów chemiczno-cieplnych charakteryzują się tym, że do obliczeń energetycznych wprowadza się zazwyczaj oddzielnie nadwyżkę entalpii, oddzielnie zaś efekty cieplne reakcji chemicznych czyli nie wprowadza się ciepła reakcji odniesienia do wzoru na entalpię czynnika termodynamicznego).

Przy stosowaniu takiej metody obliczeń trudno jest skontrolować, czy wartości nadwyżki entalpii i ciepła reakcji odniesienia uzupełniają się wzajemnie, co może być przyczyną błędu.

6. Entalpia substratu lub produktu procesu chemicznego [1])

Podstawowa zasada obliczania entalpii została podana w § 4. W związku z pominięciem bezwzględnych normalnych entalpii substancyj odniesienia i domieszek, entalpia względna równa jest wprost ilości energii E oddanej przez model przedstawiony na rys. 3. Dla ułatwienia obliczeń można proces przebiegający w tym modelu podzielić na kilka etapów i ewentualnie odwrócić kierunek niektórych etapów. Zależnie od sposobu ustalenia tych etapów i zastosowanych metod obliczania efektów energetycznych, można dojść do całego szeregu sposobów obliczania entalpii. Rozpatrzenie wszystkich wariantów zajęłoby zbyt wiele miejsca i nie byłoby celowe także z tego względu, że przy wykonywaniu praktycznych obliczeń konieczne jest najczęściej przyjmowanie szeregu założeń upraszczających.

W dalszym ciągu, przy wyprowadzaniu wzoru na entalpię, nie posłużono się bezpośrednio modelem opisanym w punkcie 4. Wprowadzono do rozważań pojęcie właściwej entalpii cząstkowej używane w termodynamice chemicznej.

a) *Wyznaczanie entalpii substratu lub produktu procesu, w przypadku gdy znana jest zawartość poszczególnych substancji*

Obliczenie entalpii jest stosunkowo najłatwiejsze, jeżeli znana jest zawartość poszczególnych substancyj chemicznych w rozważanym materiale. Wówczas należy wyodrębnić w osobną grupę i potraktować łącznie substancje zaliczone do domieszek, a następnie zastosować równanie Gibbsa-Duhema [3, str. 236] [2])

$$I = \sum_i G_i \cdot i_i + G_{\text{dom}} \cdot i_{\text{dom}} \text{ kcal}, \tag{20}$$

lub

$$I = \sum_i n_i \cdot (\overline{Mi})_i + G_{\text{dom}} \cdot i_{\text{dom}} \text{ kcal} \tag{20 a}$$

gdzie:

G_i kg, n_i kmol — masa składnika, w którego skład wchodzą wyłącznie pierwiastki zasadnicze,

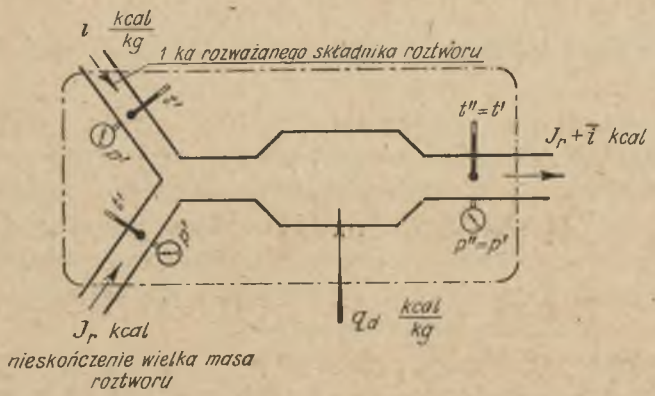
i_i kcal/kg, $(\overline{Mi})_i$ kcal/kmol — cząstkowa entalpia właściwa tego składnika,

[1]) W pracy niniejszej rozpatrzono przede wszystkim zagadnienie wyznaczania normalnej entalpii czystych pierwiastków lub związków chemicznych. Problem wyznaczania entalpii substratu lub produktu procesu w przypadku, gdy ustalone zostały stany odniesienia, od których liczy się tę entalpię, potraktowano szkicowo.

[2]) Ściśle rzecz biorąc, należałoby równanie to zastosować oddzielnie do każdej fazy wchodzącej w skład rozważanego materiału. Aby nie komplikować przeprowadzonych tu rozważań zakłada się, że rozpatrywany materiał zawiera tylko jedną fazę.

i (indeks) — kolejny numer tego składnika,
G_{dom} kg — sumaryczna masa domieszek w rozważanym materiale,
i_{dom} kcal/kg — cząstkowa entalpia właściwa domieszek.

Cząstkową entalpię właściwą składnika mieszaniny można wyznaczyć sporządzając bilans energetyczny układu przedstawionego na rys. 4. Do układu tego dopływa bardzo duża ilość mieszaniny (roztworu) o para-



Rys. 4. Cząstkowa entalpia właściwa

metrach termicznych p' i t' oraz o składzie takim, z jakim ma się do czynienia w badanym urządzeniu, a ponadto jednostka masy rozważanego składnika mieszaniny, również o parametrach p', t'. Skład i parametry termiczne mieszaniny opuszczającej układ, są takie same jak dopływającej do układu, lecz jej entalpia jest większa o cząstkową entalpię właściwą rozważanego składnika. Do układu dopływa ponadto różniczkowe ciepło rozpuszczenia q_d kcal/kg lub (Mq_d) kcal/kmol, którego wartość zależy od rodzaju rozpatrywanego składnika oraz od parametrów termicznych i składu mieszaniny.

Bilans energetyczny rozpatrywanego układu ma postać następującą

$$i + I_r + q_d = I_r + \bar{i},$$

stąd

$$\bar{i} = i + q_d = i_n + \Delta i\Big|_n^{t,p} + q_d \text{ kcal/kg} \tag{21}$$

lub

$$(\overline{Mi}) = (Mi) + (Mq_d) = (Mi_n) + \Delta(Mi)\Big|_n^{t,p} + (Mq_d) \text{ kcal/kmol.} \tag{21a}$$

Jeżeli cząstkowe entalpie właściwe występujące we wzorze (20) lub (20a) zastąpi się wyrażeniami (21) lub (21a), we wzorze na entalpię rozważanego materiału pojawiają się: normalne entalpie związków pierwiastków zasadniczych (lub wolnych pierwiastków zasadniczych), normalna entalpia domieszek, nadwyżki entalpii oraz różniczkowe ciepło rozpuszczania.

Jak udowodniono w paragrafie poprzednim, zamiast normalnej entalpii bezwzględnej związku pierwiastków zasadniczych można podstawić ciepło reakcji odniesienia, normalną zaś entalpię bezwzględną domieszek można pominąć. Ostatecznie otrzymuje się więc wzory następujące:

$$I = \sum_i G_i \cdot (Q_{\mathrm{od},n_i} + \Delta i_i|_n^{t,p} + q_{d_i}) + G_{\mathrm{dom}} \cdot (\Delta i_{\mathrm{dom}}|_n^{t,p} + q_{d,\mathrm{dom}}) \text{ kcal} \qquad (22)$$

lub

$$I = \sum_i n_i \cdot [(MQ_{\mathrm{od},n})_i + \Delta(Mi)_i|_n^{t,p} + (Mq_d)_i] + G_{\mathrm{dom}} \cdot (\Delta i_{\mathrm{dom}}|_n^{t,p} + q_{d,\mathrm{dom}}) \text{ kcal} \qquad (22a)$$

gdzie:

q_{d_i} kcal/kg, $(Mq_d)_i$ kcal/kmol — różniczkowe ciepło rozpuszczania i-tego składnika złożonego wyłącznie z pierwiastków zasadniczych (przy takiej wartości p,t parametrów termicznych, jaką rzeczywiście stwierdzono w badanym urządzeniu),

$q_{d,\mathrm{dom}}$ kcal/kg — różniczkowe ciepło rozpuszczania domieszek (przy wartości parametrów p,t takiej jak wyżej),

$\Delta i_i|_n^{t,p}$ kcal/kg — właściwa nadwyżka entalpii i-tego składnika złożonego wyłącznie z pierwiastków zasadniczych ponad jego entalpią normalną,

$\Delta i_{\mathrm{dom}}|_n^{t,p}$ kcal/kg — właściwa nadwyżka entalpii domieszek ponad entalpią dotyczącą normalnych parametrów termicznych.

Znaczenie innych symboli takie jak we wzorze (20).

W rozważaniach powyższych potraktowano wszystkie składniki mieszaniny równorzędnie, nie wprowadzono pojęć „rozpuszczalnik" i „substancje rozpuszczone". Gdyby jeden ze składników rozważanego materiału uważano za rozpuszczalnik, różniczkowe ciepło rozpuszczania dotyczące tego składnika należałoby nazwać „różniczkowym ciepłem rozcieńczania" [2, str. 182].

Zamiast różniczkowego ciepła rozpuszczania można do wzorów (22), (22a) wprowadzić całkowe ciepło rozpuszczania, co jest szczególnie dogodne w przypadku, gdy rozważany materiał zawiera w swym składzie tylko dwie substancje.

W niektórych przypadkach może być dogodniejszy tok obliczeń, inny od przytoczonego wyżej. Można mianowicie wyznaczyć najpierw nadwyżkę entalpii mieszaniny potraktowanej jako całość. Wówczas we wzorze na

entalpię pojawią się różniczkowe ciepła rozpuszczania $q_{d,n}$, $(Mq_{d,n})$ w temperaturze normalnej i pod ciśnieniem normalnym

$$I = \sum_i G_i \cdot (Q_{\mathrm{od},n_i} + q_{d,n_i}) + G_{\mathrm{dom}} \cdot q_{d,n\mathrm{dom}} + G \cdot \Delta i\big|_n^{t,p} \text{ kcal} \qquad (23)$$

lub

$$I = \sum_i n_i \cdot [(MQ_{\mathrm{od},n})_i + (Mq_{d,n})_i] + G_{\mathrm{dom}} \cdot q_{d,n\mathrm{dom}} + G \cdot \Delta i\big|_n^{t,p} \text{ kcal} \qquad (23a)$$

gdzie:

G kg — całkowita masa rozważanego materiału,

$\Delta i\big|_n^{t,p}$ kcal/kg — właściwa nadwyżka entalpii tego materiału liczona od stanu określonego normalną wartością temperatury i ciśnienia,

q_{d,n_i} kcal/kg, $(Mq_{d,n})_i$ kcal/kmol — różniczkowe ciepło rozpuszczania, (w temperaturze normalnej i pod ciśnieniem normalnym) i-tego składnika złożonego wyłącznie z pierwiastków zasadniczych.

$q_{d,n\mathrm{dom}}$ kcal/kg — różniczkowe ciepło rozpuszczania domieszek (w temperaturze normalnej i pod ciśnieniem normalnym).

Znaczenie innych symboli takie jak we wzorach (20) i (22).

Wzory (23) (23a) należy stosować w przypadku, gdy nadwyżkę entalpii rozważanego materiału wyznacza się drogą pomiaru kalorymetrycznego.

Obliczanie entalpii, jak już wspomniano, można wykonać także innymi metodami. Na uwagę zasługuje jeszcze jeden przypadek. Można mianowicie jakąś grupę substancji, wzajemnie w sobie częściowo lub całkowicie rozpuszczonych potraktować łącznie jak substancję jednorodną. Wówczas ciepło reakcji odniesienia tej grupy zawiera już ciepła rozpuszczania i tych ostatnich wielkości nie trzeba uwzględniać przy obliczaniu nadwyżki entalpii. Na przykład przy obliczaniu entalpii paliw stałych i ciekłych, będących mieszaniną bardzo wielu substancji (węgiel kamienny, benzyna itp.), wszystkie składniki uwzględnia się łącznie przy wyznaczaniu ciepła reakcji odniesienia. W związku z tym otrzymuje się wzór na entalpię taki jak dla substancji jednorodnej [równanie (27)].

Wszystkie wzory na entalpię można przedstawić w postaci formalnie identycznej, podobnej do wzoru (18) służącego do obliczania entalpii substancji jednorodnej

$$I = G \cdot (Q_{\mathrm{od},n} + \Delta_n i) \text{ kcal} \qquad (24)$$

gdzie:

G kg — całkowita masa rozważanego materiału,

$Q_{od,n}$ kcal/kg — ciepło reakcji odniesienia tego materiału przy normalnej wartości parametrów termicznych, przy czym, zależnie od sposobu liczenia entalpii, poszczególne składniki mogą występować oddzielnie albo mogą być w sobie częściowo czy też całkowicie rozpuszczone, tak jak w materiale rzeczywistym,

$\Delta_n i$ kcal/kg — właściwa nadwyżka entalpii rozważanego materiału, liczona od tego stanu składników, dla którego ustalono ciepło reakcji odniesienia.

Postać (24) wzoru na entalpię jest znacznie prostsza od wzorów (22), (23). Dlatego dogodnie jest posługiwać się nią przy przeprowadzaniu rozważań teoretycznych (III, 3). Przy wykonywaniu konkretnych obliczeń konieczne byłoby rozwinięcie tego wzoru, które dałoby wzór (22), (23) lub (27).

Najczęściej z powodu skomplikowanego składu materiałów z jakimi ma się do czynienia oraz z powodu braku odpowiednich danych, konieczne jest przyjęcie, że rozważany materiał jest mieszaniną doskonałą, tj., że ciepła rozpuszczania są równe zeru. Wówczas wzory (22) i (23) przybierają postać

$$I = \sum_i G_i \cdot (Q_{od,n_i} + \Delta i_i |_n^{t,p}) + G_{dom} \cdot \Delta i_{dom} |_n^{t,p} \text{ kcal}, \tag{25}$$

$$I = \sum_i n_i \cdot [(MQ_{od,n})_i + \Delta (Mi)_i |_n^{t,p}] + G_{dom} \cdot \Delta i_{dom} |_n^{t,p} \text{ kcal} \tag{25 a}$$

lub (jeżeli nadwyżkę entalpii wyznaczono dla danego materiału traktowanego jak jedna całość, np. metodą pomiaru kalorymetrycznego)

$$I = \sum_i G_i \cdot Q_{od,n_i} + G \cdot \Delta i |_n^{t,p} \text{ kcal}, \tag{26}$$

$$I = \sum_i n_i \cdot (MQ_{od,n})_i + G \cdot \Delta i |_n^{t,p} \text{ kcal}. \tag{26 a}$$

Pominięcie ciepła rozpuszczania jest dopuszczalne, jeżeli jego wartości są znacznie mniejsze od efektów cieplnych reakcji chemicznych, jakie przebiegają w badanym urządzeniu. Przy obliczaniu entalpii gazowych substratów i produktów procesów chemiczno-cieplnych, przyjęcie, że są one doskonałymi mieszaninami, powoduje najczęściej znikomy błąd.

b) *Wyznaczanie entalpii substratu lub produktu procesu chemicznego przez pomiar kalorymetryczny*

Niektóre substraty i produkty procesów chemicznych mają tak skomplikowany skład, że analiza chemiczna ustala dla nich tylko udziały ma-

sowe poszczególnych pierwiastków. Klasycznym przykładem takiego materiału jest węgiel kamienny. Skład substancji palnej węgla kamiennego określa się tylko przez podanie udziałów gramowych pierwiastków: węgla, wodoru, siarki, tlenu i azotu. Taki materiał traktuje się w obliczeniach energetycznych jak jednorodny związek chemiczny o nieznanej budowie strukturalnej. Jego entalpię właściwą oblicza się więc za pomocą wzoru

$$i = Q_{\mathrm{od},n} + \Delta i\Big|_n^{t,p} \text{ kcal/kg}, \tag{27}$$

$\Delta i\Big|_n^{t,p}$ kcal/kg — właściwa nadwyżka entalpii rozważanego materiału ponad entalpią w stanie określonym normalną wartością ciśnienia temperatury.

W przypadku gdy znany jest tylko skład elementarny rozważanego materiału, ciepło reakcji odniesienia figurujące we wzorze (27) można wyznaczyć tylko przez pomiar kalorymetryczny.

W kalorymetrze należy zrealizować reakcję, której produkty są znane. Dla przeprowadzenia tej reakcji może być konieczne doprowadzenie do kalorymetru pewnych dodatkowych substancji, których skład też powinien być znany. W każdym razie reakcja kalorymetryczna musi być zrealizowana tak, by można było wyznaczyć rodzaj i masę związków chemicznych doprowadzonych dodatkowo do kalorymetru oraz otrzymanych w wyniku reakcji kalorymetrycznej. Nieznany może pozostać tylko skład chemiczny badanego materiału. Dla procesu zachodzącego w kalorymetrze sporządza się bilans energetyczny, w którym jedyną niewiadomą jest ciepło reakcji odniesienia badanego materiału.

Wyznaczenie ciepła reakcji odniesienia drogą pomiaru kalorymetrycznego nastręcza najmniej trudności w przypadku, gdy badany materiał zawiera w swym składzie wyłącznie pierwiastki zasadnicze; często jednak zdarza się, że obok zasadniczych wchodzą w skład badanego materiału także inne pierwiastki. Wówczas w wyniku reakcji kalorymetrycznej otrzymuje się obok substancji złożonych wyłącznie z pierwiastków zasadniczych, substancje zawierające także inne pierwiastki. W bilansie energetycznym reakcji kalorymetrycznej (a w związku z tym także w wyrażeniu na ciepło reakcji odniesienia materiału badanego w kalorymetrze) wystąpi w tym przypadku normalna entalpia bezwzględna domieszek zawartych w produktach reakcji kalorymetrycznej [13]. Aby wielkość ta odpadła z rachunku przy sporządzaniu bilansu energetycznego badanego urządzenia, skład chemiczny domieszek zawartych w produktach reakcji kalorymetrycznej powinien być prawie taki sam jak domieszek zawartych w produktach rzeczywistego procesu.

Na przykład przy wyznaczaniu w bombie kalorymetrycznej ciepła spalenia paliwa stałego otrzymuje się obok produktów zupełnego i całko-

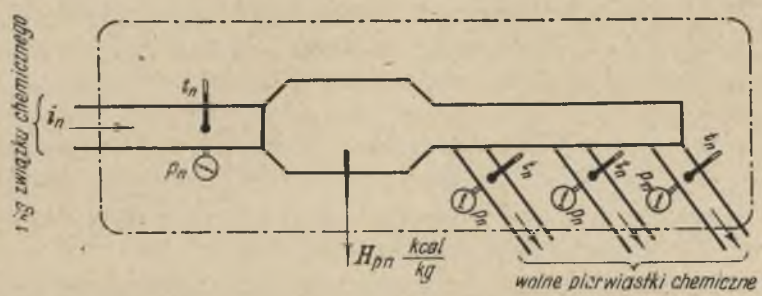
witego spalenia (które są substancjami odniesienia w metodzie opartej na wartości opałowej lub cieple spalenia) popiół, produkt rozkładu składników mineralnych paliwa. Skład tego popiołu powinien być taki sam jak popiołu zawartego w stałych produktach spalenia badanego procesu.

II. Układ substancyj odniesienia w znanych metodach bilansowania energetycznego procesów chemicznych

Do poszczególnych metod bilansowania energetycznego procesów chemicznych dochodzi się w oparciu o podane poprzednio zasady ogólne, przez szczegółowe ustalenie zespołu substancji odniesienia [1]).

1. Bilansowanie w oparciu o ciepło tworzenia

Najprostszym układem substancyj odniesienia jest układ, w którym dla wszystkich pierwiastków metodycznych przyjęto jako substancje od-



Rys. 5. Reakcja odniesienia w metodzie opartej na cieple tworzenia

niesienia te pierwiastki w postaci wolnej. Dla każdego pierwiastka należy oczywiście ustalić fazę, której stan normalny (podstawowy) przyjmuje się za stan odniesienia. Wówczas ciepło reakcji odniesienia jest równe zeru dla przyjętych faz wolnych pierwiastków metodycznych. Reakcja odniesienia przebiega tym razem podług schematu przedstawionego na rys. 5.

Do przestrzeni reakcyjnej dopływa rozważany związek pierwiastków metodycznych w stanie normalnym, opuszczają ją zaś pierwiastki wchodzące w skład tego związku. Każdy z pierwiastków odpływa oddzielnym przewodem, a jego stan jest stanem normalnym (podstawowym). Dopro-

[1]) Jak wspomniano poprzednio (I, 2) zajmujemy się tylko takimi metodami bilansowania energetycznego, w których jako stan odniesienia substancyj odniesienia przyjęto ich stan normalny.

wadzenie dodatkowych substancji odniesienia do przestrzeni reakcyjnej jest niepotrzebne.

Jak widać z rys. 5 ciepło reakcji odniesienia jest w tym przypadku równe ciepłu tworzenia rozważanego związku chemicznego. Ciepło tworzenia bowiem jest to ilość energii doprowadzonej do przestrzeni reakcyjnej podczas podstawowej reakcji tworzenia związku chemicznego z pierwiastków, (por. [2, str. 221]).

$$Q_{od,n} = H_{pn} \text{ kcal/kg}, \tag{28}$$

$$(MQ_{od,n}) = (MH_{pn}) \text{ kcal/kmol}. \tag{28a}$$

Metoda bilansowania energetycznego, w której substancjami odniesienia są wolne pierwiastki metodyczne w stanie normalnym, oparta jest więc na cieple tworzenia. W przypadku sporządzania bilansu energetycznego procesu chemiczno-cieplnego tą metodą, można we wzorze na entalpię lub energię wewnętrzną substratów i produktów procesu podstawić zamiast właściwej, normalnej entalpii związku pierwiastków zasadniczych ciepło tworzenia tego związku

$$i_n = H_{pn} \text{ kcal/kg}, \tag{29}$$

$$(Mi_n) = (MH_{pn}) \text{ kcal/kmol}. \tag{29a}$$

Metoda bilansowania energetycznego oparta na cieple tworzenia posiada szereg istotnych zalet:

1) Układ substancyj odniesienia jest w tym przypadku najprostszy.

2) Metoda ta z samej swej natury jest metodą uniwersalną. Pierwiastkami metodycznymi są w niej wszystkie pierwiastki i można z jej pomocą bilansować każdy proces chemiczny.

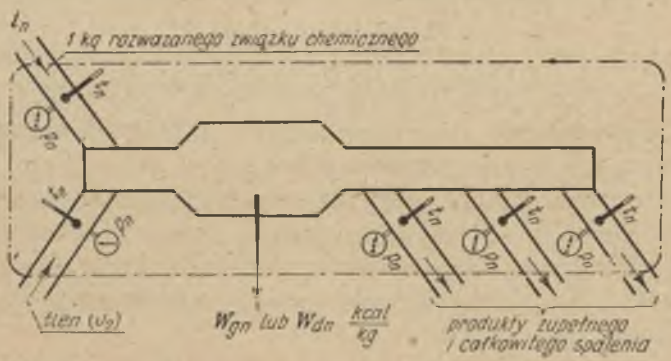
3) W związku z tym możliwe jest sporządzenie tablic ciepła reakcji odniesienia nadających się do użytku w przypadku bilansowania energetycznego wszelkich procesów chemicznych.

Mogło by wydawać się, że przyjmowanie innych układów substancyj odniesienia, a więc stosowanie innych metod bilansowania, nie byłoby celowe. W praktyce jednak obok tej metody stosuje się jeszcze jedną. Pole zastosowań tej drugiej metody jest wprawdzie znacznie węższe, jednak w tych przypadkach, kiedy można ją stosować posiada ona szereg zalet w porównaniu z metodą pierwszą.

2. Bilansowanie w oparciu o ciepło spalenia lub wartość opałową

W przemyśle ma się często do czynienia z procesami zupełnego lub niezupełnego utleniania paliw (kocioł, generator gazowy, piec koksowniczy, silnik spalinowy). W procesach tych pierwiastkami zasadniczymi są pierwiastki wchodzące w skład substancji palnej paliw, oraz składniki

powietrza, a więc: węgiel C, wodór H, siarka S, tlen O i azot N. Metoda przeznaczona do bilansowania energetycznego tego rodzaju procesów mogłaby więc posiadać stosunkowo mały zespół pierwiastków metodycznych. Wystarczy, by obejmował on pierwiastki: C, H, S, O, N. Przy bilansowaniu energetycznym wspomnianych procesów dogodnie jest przyjąć jako substancje odniesienia produkty zupełnego i całkowitego spalenia



Rys. 6. Podstawowa reakcja zupełnego i całkowitego spalenia

dla pierwiastków palnych, tlen i azot zaś przyjąć w postaci wolnej za substancje odniesienia. Stąd następujący układ substancyj odniesienia, który zresztą jest ustalony zgodnie z podaną na str. 97 regułą kolejnego ich dobierania:

Pierwiastek metodyczny	O	N	C	S	H
Substancja odniesienia	O_2	N_2	CO_2	SO_2	H_2O

Składowe równania reakcji odniesienia są w tym przypadku następujące:

$$O \rightarrow 1/2\ O_2$$

$$N \rightarrow 1/2\ N_2$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$H + 1/4\ O_2 \rightarrow 1/2\ H_2O$$

Równanie reakcji odniesienia można zestawić dla dowolnej substancji zawierającej w swym składzie pierwiastki: O, N, C, S, H, przez sumowanie przytoczonych równań składowych. W każdym równaniu reakcji odniesienia będzie występować jako dodatkowa substancja odniesienia tlen O_2. Reakcje odniesienia są więc w tej metodzie podstawowymi reakcjami zupełnego i całkowitego spalenia (rys. 6).

Efekt energetyczny reakcji przedstawionej na rys. 6 nie uległby poważniejszej zmianie, gdyby jej produkty odpływały z przestrzeni reakcyjnej nie oddzielnymi przewodami (w stanie normalnym), lecz jako mieszanina gazów (i ewentualnie ciekłej wody) o parametrach termicznych normalnych. Popełni się bowiem znikomo mały błąd, jeżeli przyjmie się, że gazy O_2, N_2, CO_2, SO_2 zachowują się w temperaturze normalnej pod normalnym ciśnieniem jak półdoskonałe.

Również parę wodną nasyconą lub przegrzaną można traktować w temperaturze normalnej jak gaz półdoskonały tzn. przyjąć, że jej entalpia nie zależy od ciśnienia i jest równa entalpii normalnej (dotyczącej tym razem fikcyjnego stanu normalnego czyli podstawowego). Entalpia mieszaniny gazów półdoskonałych równa jest sumie entalpii składników posiadających parametry mieszaniny a więc izobaryczno-izotermiczne mieszanie tych gazów nie daje żadnego efektu energetycznego. Wobec tego można przyjąć, że ciepło reakcji odniesienia jest w tym przypadku równe ciepłu spalenia (jeżeli jako stan odniesienia wody przyjęto stan cieczy) lub wartości opałowej (jeżeli stanem odniesienia wody jest stan pary) [1])

$$Q_{od,n} = W_{dn} \text{ kcal/kg } [H_2O(g)], \tag{30}$$

$$(MQ_{od,n}) = (MW_{dn}) \text{ kcal/kmol } [H_2O(g)] \tag{30a}$$

lub

$$Q_{od,n} = W_{gn} \text{ kcal/kg } [H_2O(l)], \tag{31}$$

$$(MQ_{od,n}) = (MW_{gn}) \text{ kcal/kmol } [H_2O(l)] \tag{31a}$$

W przypadku sporządzania bilansu energetycznego procesu chemicznego omawianą metodą można przy obliczaniu entalpii lub energii wewnętrznej substratów i produktów procesu podstawić za właściwą normalną entalpię związku pierwiastków zasadniczych (lub wolnego pierwiastka zasadniczego) jego wartość opałową lub ciepło spalenia

$$i_n = W_{dn} \text{ kcal/kg } [H_2O(g)], \tag{32}$$

$$(Mi_n) = (MW_{dn}) \text{ kcal/kmol } [H_2O(g)] \tag{32a}$$

lub

$$i_n = W_{gn} \text{ kcal/kg } [H_2O(l)], \tag{33}$$

$$(Mi_n) = (MW_{gn}) \text{ kcal/kmol } [H_2O(l)] \tag{33a}$$

Dobór substancji odniesienia w metodzie opartej na cieple spalenia lub wartości opałowej został podyktowany względami praktycznymi. Metoda ta, jak już wspomniano, przeznaczona jest głównie do bilansowania energetycznego procesów spalania (zupełnego i niezupełnego). Dlatego sub-

[1]) Przy definiowaniu wartości opałowej lub ciepła spalenia przyjmuje się, że przestrzeń reakcyjną opuszcza mieszanina produktów zupełnego i całkowitego spalenia o normalnych parametrach termicznych (por. [2, str. 220]).

stancjami odniesienia są w niej substancje, które nie przedstawiają żadnej wartości jako materiał opałowy.

Za substancję odniesienia wodoru przyjęto w tej metodzie wodę, przy czym jej fazę w stanie odniesienia można jak podano wyżej, ustalić dwojako. Najczęściej jako substancję odniesienia wodoru przyjmuje się wodę gazową $H_2O(g)$. Bilanse energetyczne procesów spalania sporządza się więc najczęściej w oparciu o wartość opałową.

Jako substancję odniesienia siarki przyjęto SO_2, nie zaś SO_3, gdyż ten drugi związek tworzy się w procesach spalania paliw w niewielkiej ilości.

Wartość opałowa (lub rzadziej ciepło spalenia) stanowi przy badaniu procesów zupełnego lub niezupełnego spalania paliw wielkość porównawczą; uważa się ją za maksymalną ilość ciepła, jakiej może dostarczyć jednostka masy paliwa [1]).

Sprawność termiczną urządzeń, w których zachodzi zupełne lub niezupełne utlenianie paliw oblicza się w związku z tym jako stosunek ilości ciepła użytecznego do wartości opałowej doprowadzonego paliwa, pomnożonej przez jego masę. Wartość opałowa służy z tego samego powodu, do obliczania strat ciepła spowodowanych przez zawartość palnych składników w nieużytecznych produktach procesu. Stąd wywodzą się zalety omawianej metody, a są one następujące:

1) Liczby otrzymane w bilansie energetycznym mogą być użyte wprost do obliczenia sprawności badanego urządzenia oraz poszczególnych strat ciepła, wyrażonych w procentach. Wartość opałowa (rzadziej ciepło spalenia) substratów procesu figuruje przy wykonywaniu tych obliczeń w mianowniku ułamka.

2) Poszczególne pozycje bilansu energetycznego są liczbami dodatnimi, dzięki czemu możliwe jest sporządzenie wykresu Sankeya tego bilansu.

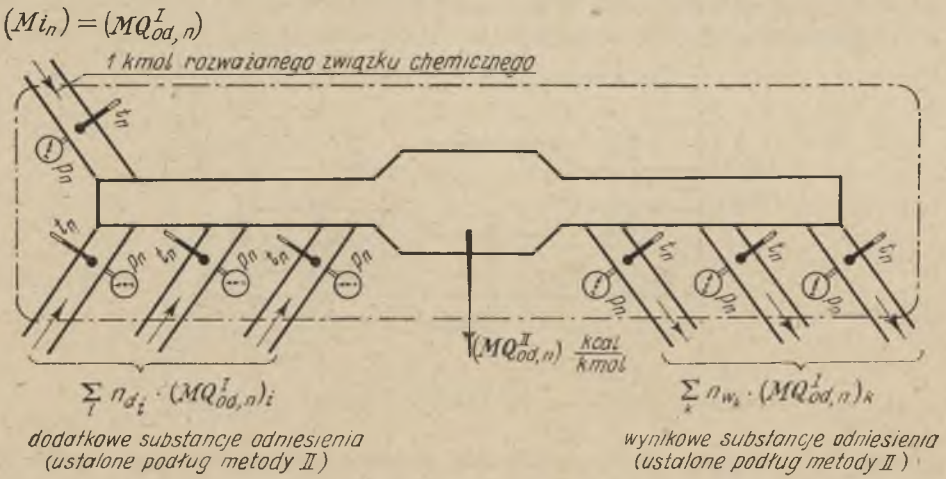
3) Ponieważ wartość opałową (lub ciepło spalenia) wyznacza się często przez pomiar kalorymetryczny, a reakcje zachodzące przy tym pomiarze są wprost reakcjami odniesienia, odpada konieczność przeliczania otrzymanych wyników celem przystosowania ich do używanej metody bilansowania.

3. Przeliczanie ciepła reakcji odniesienia

Jeżeli znane jest ciepło reakcji odniesienia czystych pierwiastków lub związków chemicznych w jednej metodzie bilansowania, możliwe jest obliczenie ciepła reakcji odniesienia w metodzie drugiej. Na przykład na podstawie liczb podanych w tablicach ciepła tworzenia można obliczyć wartość opałową i na odwrót. Tok postępowania przy tego rodzaju przeliczeniach może być dwojaki:

[1]) Umowa ta podyktowana jest względami czysto praktycznymi; z punktu widzenia II zasady termodynamiki jest ona nieuzasadniona.

a) Załóżmy, że znane jest ciepło reakcji odniesienia czystych substancji chemicznych w „pierwszej“ metodzie bilansowania $(MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n})$ kcal/kmol, a nie jest znana żadna z wartości ciepła reakcji odniesienia w metodzie drugiej. Celem wyznaczenia ciepła reakcji odniesienia jakiejś substancji podług metody „drugiej“ $(MQ^{\mathrm{II}}_{\mathrm{od},n})$ kcal/kmol, należy dla tej substancji



Rys. 7. Przeliczanie ciepła reakcji odniesienia

zestawić *reakcję odniesienia podług metody drugiej*, a dla układu, w którym przebiega ta reakcja — sporządzić *bilans energetyczny podług metody pierwszej* (por. rys. 7).

Po zastosowaniu wzoru (17a) otrzymuje się następujące równanie bilansu energetycznego

$$(MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n}) + \sum_i n_{d_i} \cdot (MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n})_i = \sum_k n_{w_k} \cdot (MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n})_k + (MQ^{\mathrm{II}}_{\mathrm{od},n}),$$

stąd

$$(MQ^{\mathrm{II}}_{\mathrm{od},n}) = (MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n}) + \sum_i n_{d_i} \cdot (MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n})_i - \sum_k n_{w_k} \cdot (MQ^{\mathrm{I}}_{\mathrm{od},n})_k \text{ kcal/kmol} \quad (34)$$

gdzie:

n_d kmol — masa dodatkowej substancji odniesienia doprowadzonej do przestrzeni reakcyjnej,

i — kolejny numer tej substancji,

n_w kmol — masa wynikowej substancji odniesienia utworzonej w przestrzeni reakcyjnej,

k — kolejny numer tej substancji.

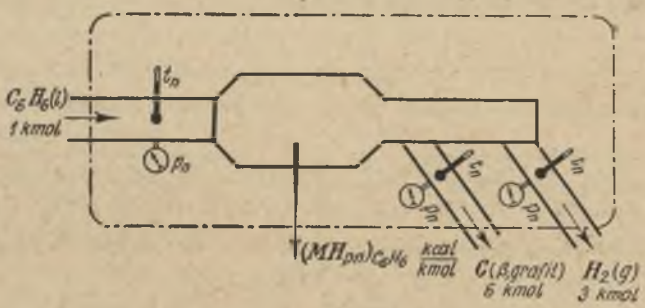
Po prawej stronie ostatniego równania występują wyłącznie znane ciepła reakcji odniesienia metody pierwszej.

Przykład 6

Znane jest ciepło spalenia węgla (pierwiastka), wodoru i ciekłego benzenu. Należy obliczyć ciepło tworzenia ciekłego benzenu $C_6H_6(l)$.

Odpowiedź:

Sporządza się bilans energetyczny układu przedstawionego na rys. 8. Metodą „pierwszą" jest tym razem metoda oparta na cieple spalenia. W przestrzeni reakcyjnej przebiega reakcja odniesienia podług metody



Rys. 8. Obliczenie ciepła tworzenia benzenu (sposób a)

„drugiej" opartej na cieple tworzenia. Bilans energetyczny sporządza się za pomocą ciepła spalenia

$$(MW_{gn})_{C_6H_6} = (MH_{pn})_{C_6H_6} + 6 \cdot (MW_{gn})_C + 3 \cdot (MW_{gn})_{H_2}$$

$$780{,}98 \cdot 10^3 = (MH_{pn})_{C_6H_6} + 6 \cdot 94{,}03 \cdot 10^3 + 3 \cdot 68{,}37 \cdot 10^3,$$

stąd

$$(MH_{pn})_{C_6H_6} = +11{,}69 \cdot 10^3 \text{ kcal/kmol}.$$

b) Załóżmy, że podobnie jak poprzednio znane jest ciepło reakcji odniesienia czystych substancji chemicznych w metodzie „pierwszej", ale ponadto w metodzie „drugiej" znane są ciepła reakcji odniesienia substancji, które są substancjami odniesienia metody pierwszej. Wówczas można celem obliczenia ciepła reakcji odniesienia $(MQ^{II}_{r,od})$ jakiejś substancji zestawić dla niej *reakcję odniesienia podług metody pierwszej* i dla reakcji tej sporządzić *bilans energetyczny podług metody drugiej.*

Przykład 7

Znane jest ciepło spalenia ciekłego benzenu. Ponadto znane są ciepła tworzenia związków CO_2 i $H_2O(l)$. Należy wyznaczyć ciepło tworzenia ciekłego benzenu $C_6H_6(l)$.

Odpowiedź:

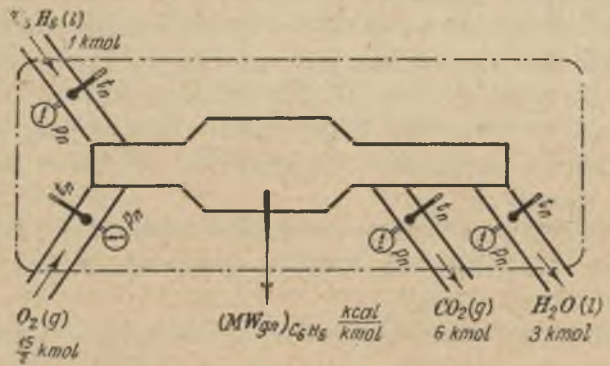
Podobnie jak w przykładzie poprzednim, metodą „pierwszą" jest metoda oparta na cieple spalenia, „drugą" zaś metodą — metoda operująca ciepłem tworzenia.

Celem obliczenia ciepła tworzenia benzenu sporządza się bilans energetyczny układu przedstawionego na rys. 9 metodą opartą na cieple tworzenia. W bilansowanym układzie przebiega reakcja odniesienia metody opartej na cieple spalenia

$$C_6H_6 + {}^{15}/_{2}\, O_2 \rightarrow 6\, CO_2 + 3\, H_2O$$

$$(MH_{pn})_{C_6H_6} = (MW_{gn})_{C_6H_6} + 6 \cdot (MH_{pn})_{CO_2} + 3 \cdot (MH_{pn})_{H_2O(l)}$$

$$(MH_{pn})_{C_6H_6} = 780{,}98 \cdot 10^3 - 6 \cdot 94{,}03 \cdot 10^3 - 3 \cdot 68{,}37 \cdot 10^3 = 11{,}69 \cdot 10^3 \text{ kcal/kmol}.$$



Rys. 9. Obliczenie ciepła tworzenia benzenu (sposób b)

Obydwa przedstawione wyżej sposoby przeliczania polegają na sporządzeniu bilansu energetycznego reakcji odniesienia. Wygodniej jest przeprowadzać bilans energetyczny tej reakcji odniesienia, która jest prostsza (najprostsze są reakcje odniesienia zestawione podług metody opartej na cieple tworzenia) [1]).

Dzięki istnieniu dwóch metod przeliczania ułatwiona jest kontrola obliczeń. Kontrolę taką stosowano przy zestawianiu przytoczonych dalej tablic ciepła dewaluacji.

III. Nowa metoda bilansowania energetycznego procesów chemicznych

1. Układ substancyj odniesienia

Zalety metody bilansowania energetycznego procesów chemicznych, opartej na wartości opałowej lub cieple spalenia, zachęcają do jej uogólnienia, do rozszerzenia pola jej zastosowań.

Po pierwsze więc należy opracować metodę posiadającą znacznie większy zespół pierwiastków metodycznych. Po drugie zaś, stosować w nowej metodzie w sposób rozszerzony i bardziej ogólny zasadę, by

[1]) W obydwu przytoczonych przykładach występują te same liczby i ilość działań arytmetycznych jest taka sama. Należy podkreślić, że nie zawsze tak jest. Np. przy obliczaniu omawianego dalej ciepła dewaluacji oba sposoby przeliczania najczęściej różnią się ilością działań i wartością liczb występujących w obliczeniach.

jako substancje odniesienia obierać substancje o jak najmniejszej wartości energetycznej. Substancjami takimi są *substancje powszechnie występujące w otaczającej przyrodzie.* Wobec tego dla każdego pierwiastka metodycznego nowej metody należy obrać jako substancję odniesienia tę, która występuje w przyrodzie, w przeważającej masie w porównaniu z innymi substancjami zawierającymi w swym składzie rozważany pierwiastek.

Substancje odniesienia należy oczywiście ustalić zgodnie z podanymi poprzednio zasadami ogólnymi (patrz str. 95). Każda substancja odniesienia musi być inna, musi zawierać w swym składzie wyłącznie pierwiastki metodyczne, a pośród nich ten pierwiastek, dla którego została obrana.

Warunek, by jako substancje odniesienia obierać substancje powszechnie występujące w otaczającej przyrodzie nie określa jeszcze jednoznacznie układu substancyj odniesienia. Szczegółowe określenie tego układu jest tylko rzeczą umowy.

Przed szczegółowym obraniem układu substancyj odniesienia należy ustalić rodzaj procesów, dla których przeznaczona jest nowa metoda bilansowania energetycznego.

Nowa metoda przeznaczona jest po pierwsze do bilansowania energetycznego procesów, których surowcami są między innymi wspomniane wyżej substancje powszechnie występujące w otoczeniu oraz paliwa. Wówczas zestawienie bilansu energetycznego jest dzięki zastosowaniu nowej metody ułatwione. Po drugie, nowa metoda przeznaczona jest dla procesów połączonych z dużymi efektami cieplnymi. Powinna ona ułatwić kontrolę zużycia ciepła w tych procesach.

Do urządzeń, które miał na myśli autor opracowując nową metodę należą m. in. następujące: wielki piec, piec martenowski, piec pirytowy, piec karbidowy, wapiennik, metalurgiczne piece grzewcze itp. [1])

Nie istnieją żadne teoretyczne przeszkody, by nową metodę bilansowania uczynić metodą uniwersalną, tj. do pierwiastków metodycznych zaliczyć wszystkie pierwiastki. Wówczas za pomocą tej metody dałby się zbilansować każdy proces chemiczny. Jak już jednak wspomniano poprzednio, stosowanie nowej metody jest celowe tylko w przypadku niektórych procesów. W związku z tym wystarczy do pierwiastków metodycznych zaliczyć pierwiastki zasadnicze procesów, dla których jest ona przeznaczona.

Dlatego w dalszym ciągu wzięto pod uwagę zespół 16 pierwiastków metodycznych. Zespół ten można zresztą w razie potrzeby powiększyć. Dla każdego nowego pierwiastka wprowadzonego do zespołu pierwiastków metodycznych należy dobrać substancję odniesienia, zgodnie z zasadami

[1]) Połączone z dużymi efektami cieplnymi, procesy chemiczne, których surowcami są substancje powszechnie występujące w otaczającej przyrodzie oraz paliwa, nazywa autor procesami „chemiczno-cieplnymi".

wyołżonymi poprzednio. Tablice ciepła reakcji odniesienia można też bez trudności uzupełnić, w oparciu o dane zaczerpnięte z literatury (najłatwiej w oparciu o tablice ciepła tworzenia spotykane często w literaturze). Ciepło reakcji odniesienia w nowej metodzie można obliczać w sposób opisany w rozdz. II (str. 118).

Jednoznaczne określenie substancyj odniesienia nastręcza dużo trudności. Poprzednio podano tylko ogólne warunki, jakie substancje te powinny spełniać. Nie powinny to być zbyt skomplikowane związki, aby ewentualne uzupełnienie tablic ciepła reakcji odniesienia nie nastręczało większych trudności. Ze względu na rodzaj procesów, dla jakich przeznaczona jest nowa metoda, wskazane jest przyjmować jako substancje odniesienia najwyższe tlenki, węglany, siarczany, krzemiany itp.

Przy ustalaniu układu substancyj odniesienia napotyka się ponadto problemy następujące:

Jako substancję odniesienia wodoru przyjmuje się oczywiście wodę, należy jedynie rozstrzygnąć, czy stanem odniesienia ma być stan normalny cieczy, czy też stan normalny pary. Lepsza wydaje się pierwsza część tej alternatywy, gdyż w normalnych warunkach termicznych trwałą fazą wody jest faza ciekła.

Byłoby rzeczą pożądaną, by dla pierwiastków C, H, S, O, N przyjąć w nowej metodzie takie same substancje odniesienia, jak w metodzie opartej na cieple spalenia. Wówczas dla substancji chemicznych zawierających w swym składzie wyłącznie pierwiastki mieszczące się w wymienionej grupie ciepło reakcji odniesienia w nowej metodzie bilansowania byłoby równe wprost cieplu spalenia.

Wątpliwości nasuwają się jednak w odniesieniu do siarki, trudno bowiem uznać SO_2 za substancję powszechnie występującą w otaczającej przyrodzie. Dlatego jako substancję odniesienia siarki zaproponowano $CaSO_4$. W związku z tym, tylko dla substancji chemicznych, w których skład wchodzą wyłącznie dowolne spośród pierwiastków: C, H, O, N, ciepło reakcji odniesienia w nowej metodzie bilansowania jest równe cieplu spalenia.

Zestawienie I zawiera proponowany układ substancyj odniesienia nowej metody bilansowania. Pierwiastki O, N, C, H, Ca, uszeregowano w kolejności dobierania substancyj odniesienia (patrz reguła kolejnego obierania tych substancyj, podana na str. 97).

Dalsze pierwiastki ułożone są alfabetycznie, gdyż substancje odniesienia tych pierwiastków mogą być tworzone w dowolnej kolejności (po ustaleniu pierwszych pięciu). W zestawieniu tym wymieniono ponadto dla każdej substancji odniesienia fazę, której stan normalny przyjmuje się za stan odniesienia. W ostatniej kolumnie podano składowe równania reakcji odniesienia. Przez odpowiednie sumowanie tych równań, można

otrzymać równanie reakcji odniesienia dla dowolnego związku pierwiastków metodycznych.

Zestawienie I

Układ substancyj odniesienia w nowej metodzie bilansowania energetycznego procesów chemicznych

Lp.	Pierwiastek	Substancja odniesienia	Składowe równanie reakcji odniesienia
1	Tlen O	O_2 g	$O \rightarrow 1/2\ O_2$
2	Azot N	N_2 g	$N \rightarrow 1/2\ N_2$
3	Węgiel C	CO_2 g	$C + O_2 \rightarrow CO_2$
4	Wodór H	H_2O l	$H + 1/4\ O_2 \rightarrow 1/2\ H_2O$
5	Wapń Ca	$CaCO_3$ s, kryst. kalcyt I	$Ca + CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CaCO_3$
6	Aluminium Al	$Al(OH)_3$ s, kryst.	$Al + 3/4\ O_2 + 3/2\ H_2O \rightarrow Al(OH)_3$
7	Cyna Sn	SnO_2 s, kryst. III	$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$
8	Cynk Zn	$ZnCO_3$ s, kryst.	$Zn + CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow ZnCO_3$
9	Fosfor P	$Ca_3(PO_4)_2$ s, kryst.	$P + 3/2\ CaCO_3 + 5/4\ O_2 \rightarrow 1/2\ Ca_3(PO_4)_2 + 3/2\ CO_2$
10	Krzem Si	SiO_2 s, kryst. α kwarc.	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$
11	Magnez Mg	$MgCO_3$ s, kryst.	$Mg + CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow MgCO_3$
12	Mangan Mn	MnO_2 s, kryst. I	$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$
13	Miedź Cu	$CuCO_3$ s, kryst.	$Cu + CO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CuCO_3$
14	Ołów Pb	PbO s, kryst. czerw.	$Pb + 1/2\ O_2 \rightarrow PbO$
15	Siarka S	$CaSO_4$ s, kryst.	$S + 3/2\ O_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2$
16	Żelazo Fe	Fe_2O_3 s, kryst.	$Fe + 3/4\ O_2 \rightarrow 1/2\ Fe_2O_3$

2. Ciepło reakcji odniesienia

Dla ciepła reakcji odniesienia proponuje się w nowej metodzie bilansowania energetycznego nazwę *ciepło dewaluacji*: D_{pn} kcal/kg, (MD_{pn}) kcal/kmol.

Zgodnie z równaniem (17) w przypadku sporządzania bilansu energetycznego procesu chemicznego nową metodą można podstawić za właściwą normalną entalpię związku pierwiastków zasadniczych (lub wolnego pierwiastka zasadniczego) jego ciepło dewaluacji

$$i_n = D_{pn}\ \text{kcal/kg}, \tag{35}$$

$$(Mi_n) = (MD_{pn})\ \text{kcal/kmol}, \tag{35a}$$

W zestawieniu II (str. 127) podano ciepło dewaluacji najważniejszych związków pierwiastków metodycznych (lub wolnych pierwiastków metodycznych).

Jak wspomniano poprzednio, dla substancji, które zawierają w swym składzie wyłącznie dowolne spośród pierwiastków C, H, O, N spełniona jest zależność

$$D_{pn} = W_{gn} \text{ kcal/kg}, \tag{36}$$

$$(MD_{pn}) = (MW_{gn}) \text{ kcal/kmol}. \tag{36a}$$

Dla substancji, zawierających w swym składzie oprócz wymienionych wyżej pierwiastków, siarkę, przeliczenie ciepła spalenia na ciepło dewaluacji można wykonać za pomocą wzorów

$$D_{pn} = W_{gn} + 78220 \cdot \frac{s}{32} \text{ kcal/kg}, \tag{37}$$

$$(MD_{pn}) = (MW_{gn}) + 78220 \cdot \nu_s \text{ kcal/kmol}, \tag{38}$$

gdzie:

s $\frac{\text{kg s}}{\text{kg substancji}}$ — udział kilogramowy siarki w rozważanej substancji,

ν_s $\frac{\text{kmol s}}{\text{kmol substancji}}$ — zawartość molowa siarki w rozważanej substancji [1]),

78220 kcal/kmol — ciepło dewaluacji SO_2 (zestawienie II).

Jeżeli w badanym procesie chemicznym uczestniczy paliwo zawierające popiół, może się zdarzyć, że niektóre składniki popiołu złożone są wyłącznie z pierwiastków zasadniczych (np. związek CaO w przypadku badania pieca karbidowego). Wówczas przy obliczaniu ciepłą dewaluacji paliwa (podobnie jak przy wyznaczaniu ciepła tworzenia paliwa zawierającego popiół [13]) konieczne jest uwzględnienie wspomnianych składników popiołu. Ogólny wzór na ciepło dewaluacji paliwa ma więc postać następującą

$$D_{pn} = W_{gn} + \frac{s}{32} \cdot 78\,220 + \sum_i g_i \cdot D_{pn_i} \text{ kcal/kg}, \tag{39}$$

gdzie:

g_i — udział kilogramowy (odniesiony do 1 kg paliwa) składnika popiołu złożonego wyłącznie z pierwiastków zasadniczych,

i — kolejny numer tego składnika,

D_{pn_i} kcal/kg — ciepło dewaluacji tego składnika.

Zalety metody bilansowania opartej na cieple dewaluacji wynikają z rozważań punktu 1 tego rozdziału:

1) Metoda oparta na cieple dewaluacji ułatwia sporządzenie bilansu energetycznego procesów zachodzących w różnego rodzaju piecach prze-

[1]) Nie należy mieszać zawartości molowej z udziałem molowym, np. zawartość molowa siarki w związku CS_2 wynosi $\nu_s = 2$ kmol S/kmol CS_2.

mysłowych. W procesach tych substratami lub produktami są obok paliw inne materiały (przy czym bardzo często głównymi składnikami tych materiałów są substancje powszechnie występujące w otaczającej przyrodzie. W skład pierwiastków zasadniczych wspomnianych procesów wchodzą więc obok C, H, O, N, S inne pierwiastki i dlatego niemożliwe jest bezpośrednie zastosowanie metody bilansowania opartej na cieple spalenia lub wartości opałowej.

Zastosowanie nowej metody upraszcza obliczanie entalpii substancji uczestniczących w tych procesach, gdyż:

a) Entalpia normalna substancji powszechnie występujących w otaczającej przyrodzie jest podług nowej metody równa zeru.

b) Ciepło dewaluacji paliw można też zwykle wyznaczyć prościej niż ciepło tworzenia. Celem wyznaczenia ciepła reakcji odniesienia paliw konieczne jest przeprowadzenie pomiaru kalorymetrycznego, podczas którego staramy się zrealizować reakcję zupełnego i całkowitego spalenia. Pomiar taki daje więc bezpośrednio ciepło spalenia. Jeżeli badany proces bilansuje się w oparciu o ciepło tworzenia, konieczne jest obliczenie tej wielkości na podstawie znanego ciepła spalenia. W przypadku stosowania nowej metody przeliczenie takie jest niepotrzebne, jeżeli paliwo nie zawiera siarki (wzory (36), (36a)). Jeżeli natomiast w procesie bilansowanym nową metodą uczestniczy paliwo zawierające siarkę, dla wyznaczenia ciepła dewaluacji wystarczy przeliczenie bardzo proste (wzory (37) (37a)). Konieczność ewentualnego uwzględnienia składników popiołu zawierających wyłącznie pierwiastki zasadnicze komplikuje wprawdzie to obliczenie, ale taka sama komplikacja występuje też w przypadku stosowania ciepła tworzenia [13].

2) W związku z przyjęciem substancji energetycznie bezwartościowych za substancje odniesienia nowej metody entalpia obliczona tą metodą może być uważana za miarę wartości cieplnej rozważanego materiału.

Ten konkretny sens techniczny liczb występujących w bilansie sporządzonym nową metodą ułatwia interpretację bilansu. W oparciu o pojęcie ciepła dewaluacji można zdefiniować sprawność termiczną urządzeń chemiczno-cieplnych oraz względne straty ciepła występujące w tych urządzeniach, (punkt 3 tego rozdziału).

Interpretowanie entalpii obliczonej w oparciu o ciepło dewaluacji jako wielkości charakteryzującej „wartość cieplną" danego materiału jest zresztą umową analogiczną do powszechnie przyjętej umowy dotyczącej bilansów opartych na wartości opałowej lub cieple spalenia.

W porównaniu z bilansem opartym na cieple dewaluacji entalpie występujące w bilansie sporządzonym za pomocą ciepła tworzenia nie posiadają sensu technicznego, w związku z czym interpretacja tego bilansu jest utrudniona.

3) Jak wynika z rozważań podanych w dalszych częściach niniejszej pracy, pojęcie ciepła dewaluacji ułatwia również sporządzenie bilansu wynikającego z II zasady termodynamiki, w przypadku badania procesów chemicznych.

Zestawienie II[1])

Ciepło dewaluacji niektórych substancji

$10^{-3}(MD_{pn})$ kcal/mol przy $t_n = 18°C$ $p_n = 1$ Atma

Związek	Stan	Ciepło dewaluacji $10^{-3} \cdot (MD_{pn})$ kcal/mol
Aluminium		
$Al(OH)_3$	s, kryst.	0,000
Al	s, kryst.	+202,345
Al_2O_3	s, kryst. α	+ 11,39
Al_2SiO_5	s, kryst., andaluzyt	− 4,01
* $Al_2Si_2O_7$	s, kryst.	+ 10,85
Azot		
N_2	g	0,000
NO	g	+ 21,6
NO_2	g	+ 7,964
NH_3	g	+ 91,51
HNO_3	l	− 7,475
Cyna		
SnO_2	s, kryst. III	0,000
Sn	s, kryst. tetragon.	+138,1
SnO	s, kryst.	+ 70,2
SnS	s, kryst.	+269,09
Cynk		
$ZnCO_3$	s, kryst.	0,000
Zn	s, kryst.	+100,17
ZnO	s, kryst.	+216,81
ZnS	s, kryst. sfaleryt	+201,05
Fosfor		
$Ca_3(PO_4)_2$	s, kryst.	0,000
P	s, kryst. I żółty	+207,25
	s, kryst. czerwony	+203,03
P_2O_5	s, kryst. lotny	+ 54,50
	s, bezpost.	+ 47,50
H_3PO_4	s, kryst.	+ 6,44

[1]) Zestawienie sporządzono w oparciu o [6]. Dane dla związków oznaczonych gwiazdką zaczerpnięto z publikacji [19]. Ciepło spalenia (równe ciepłu dewaluacji) związków organicznych oznaczonych dwiema gwiazdkami zaczerpnięte z [3].

Związek	Stan	Ciepło dewaluacji $10^{-3} \cdot (MD_{pn})$ kcal/mol
Krzem		
SiO_2	s, kryst. α kwarc	0,000
	s, kryst. α krystobalit	+ 2,7
Si	s, kryst.	+208,3
	s, bezpost.	+209,3
SiC	s, kryst.	+275,63
Magnez		
$MgCO_3$	s, kryst.	0,000
Mg	s, kryst.	+172,57
MgO	s, kryst.	+ 26,47
$Mg(OH)_2$	s, kryst.	+ 22,24
$MgSO_4$	s, kryst.	+ 8,66
$Mg_3(PO_4)_2$	s, kryst.	+ 16,41
$MgSiO_3$	s, kryst.	+ 33,37
Mangan		
MnO_2	s, kryst. I	0,000
Mn	s, kryst. III	+125,4
MnO	s, kryst. I	+ 32,3
Mn_2O_3	s, kryst.	+ 18,1
Mn_3O_4	s, kryst.	+ 39,7
MnS	s, kryst.	+230,26
$MnCO_3$	s, kryst.	+ 0,03
Mn_3C	s, kryst.	+447,23
Miedź		
$CuCO_3$	s, kryst.	0,000
Cu	s, kryst.	+ 48,77
CuO	s, kryst.	+ 11,27
Cu_2O	s, kryst.	+ 56,94
CuS	s, kryst.	+186,36
Cu_2S	s, kryst. III	+228,23
$CuSO_4$	s, kryst.	+ 13,66
Ołów		
PbO	s, kryst. czerwony	0,000
	s, kryst. żółty	+ 0,40
Pb	s, drobno-kryst. nieradioaktywny	+ 52,36
PbS	s, kryst.	+179,05
$PbSO_4$	s, kryst. II	− 17,75
Siarka		
$CaSO_4$	s, kryst.	0,000
S	s, kryst. romb.	+149,19
	s, kryst. jednosk.	+149,27

Związek	Stan	Ciepło dewaluacji $10^{-3} \cdot (MD_{pn})$ kcal/mol	
Siarka			
SO_2	g	+ 78,22	
SO_3	g	+ 55,29	
H_2SO_4	l	+ 23,81	
H_2S	g	+ 212,76	
Tlen			
O_2	g	0,000	
O_3	g	+ 34,5	
Wapń			
$CaCO_3$	s, kryst. kalcyt I	0,000	
Ca	s, kryst. II	+ 189,50	
CaO	s, kryst.	+ 37,80	
$Ca(OH)_2$	s, kryst.	+ 21,87	
CaS	s, kryst.	+ 227,49	
CaC_2	s, kryst.	+ 363,46	
$CaSiO_3$	s, kryst. II	+ 19,90	
$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	s, kryst. dolomit	− 9,57	
$3CaO \cdot Al_2O_3$	s, bezpost.	− 124,81	
$2CaO \cdot SiO_2$	s, bezpost.	+ 50,3	
Węgiel			
CO_2	g	0,000	
C	s, kryst. β grafit	+ 94,03	
	s, kryst. diament	+ 94,48	
	s, bezpost. drzewny	+ 96,25	
	s, bezpost. acetylenowy	+ 94,55	
CO	g	+ 67,64	
CH_4	g, metan	+ 212,90	
C_2H_2	g, acetylen	+ 310,7	
C_2H_4	g, etylen	+ 337,36	
C_2H_6	g, etan	+ 372,65	
$^{**}C_3H_6$	g, propylen	+ 491,987	(25°C)
$^{**}C_3H_8$	g, propan	+ 530,605	,,
$^{**}C_4H_{10}$	g, n-butan	+ 687,982	,,
$^{**}C_4H_{10}$	g, izobutan	+ 686,342	,,
$^{**}C_5H_{12}$	g, pentan	+ 846,160	,,
$^{**}C_6H_6$	l, benzen	+ 780,98	,,
$^{**}C_7H_8$	l, toluen	+ 934,50	,,
$^{**}C_{10}H_8$	s, naftalen	+1231,8	,,
CH_3OH	l, alkohol metylowy	+ 173,54	
C_2H_5OH	l, alkohol etylowy	+ 326,47	
$(COOH)_2$	s, kryst. kwas szczawiowy	+ 64,23	
$(CH_2OH)_2$	l, glikol	+ 281,47	

Związek	Stan	Ciepło dewaluacji $10^{-3} \cdot (MD_{pn})$ kcal/mol	
Węgiel			
**$C_6H_{12}O_6$	s, glukoza	+ 673,0	(25°C)
**$C_{12}H_{22}O_{11}$	s, cukier trzcinowy	+1349,0	„
**C_2N_2	g, cyjan	+ 261,7	„
**CH_4ON_2	s, mocznik	+ 151,05	„
**C_6H_7N	l, anilina	+ 811,9	„
Wodór			
H_2O	l	0,000	
H_2O	g	+ 10,569	
H_2	g	+ 68,370	
H_2O_2	l	+ 23,17	
Żelazo			
Fe_2O_3	s, kryst.	0,000	
Fe	s, kryst. IV*a*	+ 97,6	
FeO	s, kryst. I	+ 33,1	
Fe_3O_4	s, kryst. III	+ 26,3	
$Fe(OH)_3$	s, kryst.	+ 2,855	
FeS_2	s, kryst. piryt	+ 357,21	
FeS	s, kryst.	+ 223,99	
$FeSO_4$	s, kryst.	+ 25,47	
*Fe_2P	s, kryst.	+ 357,23	
*FeP	s, kryst.	+ 272,13	
$FePO_4$	s, kryst.	— 3,25	
Fe_3C	s, kryst.	+ 392,33	
$FeCO_3$	s, kryst.	+ 15,03	
$FeSi_2$	s, kryst.	+ 354,2	
FeSi	s, kryst.	+ 286,7	
Fe_3Si	s, kryst.	+ 521,1	
$FeSiO_3$	s, kryst.	+ 32,4	

3. Sprawność termiczna i straty ciepła urządzeń chemiczno-cieplnych

Obliczanie sprawności termicznej badanych urządzeń oraz względnych strat ciepła ma na celu zwiększenie przejrzystości wyników badania oraz umożliwienie porównywania badanego urządzenia z innymi urządzeniami tego samego typu.

Sprawność termiczną urządzeń cieplnych można definiować zasadniczo na trzy sposoby, przy czym sposób ostatni posiada dwie odmiany [21] oraz [2, str. 291]:

1) $$\eta_t = \frac{\text{użyteczny efekt procesu wyrażony w jednostkach ciepła}}{\text{ilość ciepła zużytego dla realizacji procesu}},$$

2) $$\eta_t = \frac{\text{użyteczna energia odprowadzona}}{\text{suma energii doprowadzonych}},$$

3a) $$\eta_t = \frac{\text{efekt użyteczny procesu wyrażony w jednostkach ciepła}}{\text{efekt użyteczny procesu idealnego wyrażony w jednostkach ciepła}},$$

3b) $$\eta_t = \frac{\text{ilość ciepła zużytego dla realizacji procesu idealnego}}{\text{ilość ciepła zużytego dla realizacji procesu rzeczywistego}}.$$

Zależnie od doboru procesu idealnego (porównawczego) definicje 3a) i 3b) prowadzą do tego samego wyniku, co definicja 1) lub 2). Definicje 1) i 2) dają natomiast w zasadzie wyniki różne. Zaletą definicji drugiej jest to, że jest ona bardziej jednoznaczna od pierwszej; przy praktycznym jej stosowaniu napotkałoby się na mniej wątpliwości.

Wadą drugiego sposobu definiowania jest jednak to, że na jego podstawie można (w niektórych przypadkach) otrzymać dodatnią wartość sprawności, nawet gdyby badane urządzenie nie spełniało zupełnie swego zadania.

Załóżmy np. że kocioł parowy zasilany jest wodą podgrzaną poza jego obrębem. Gdyby posługiwano się definicją drugą, w liczniku ułamka wyrażającego sprawność kotła, występowałaby nadwyżka entalpii pary (lub ciekłej wody) dostarczonej przez kocioł, liczona od temperatury otoczenia. Wielkość ta, w przypadku zasilania kotła gorącą wodą, byłaby dodatnia, nawet gdyby w obrębie kotła nie następował żaden przyrost entalpii wody.

Bez względu na to, którą definicję zastosuje się przy obliczaniu sprawności termicznej, obliczenie to jest najłatwiejsze, jeśli poziom odniesienia przy obliczaniu ilości energii (a przede wszystkim entalpii substratów i produktów procesu) jest „bezwartościowy" (z punktu widzenia I zasady termodynamiki). Substancjami odniesienia powinny więc być substancje powszechnie występujące w otoczeniu, których temperatura jest równa temperaturze otoczenia. W takim przypadku poszczególne pozycje bilansu energetycznego przedstawiają wprost straty ciepła lub użyteczny efekt procesu.

Nowa metoda bilansowania energetycznego procesów chemicznych spełnia ściśle pierwszy z wymienionych wyżej warunków, drugi zaś z niewielkim błędem. W dalszym ciągu dla uproszczenia rozważań przyjęto założenie, że temperatura otoczenia niewiele odbiega od temperatury normalnej. W związku z tym nadwyżkę entalpii produktu procesu ponad entalpią dotyczącą normalnych parametrów termicznych można uważać za *wyraźną stratę ciepła*, jeśli nadwyżka ta nie jest wykorzystana w dalszym przebiegu procesu technologicznego. Normalna entalpia nie wykorzystanych produktów procesu, obliczona metodą opartą na cieple dewaluacji, stanowi *utajoną stratę ciepła*.

W związku z opisaną wyżej wadą drugiego z wymienionych na wstępie sposobów definiowania sprawności, w praktyce używa się zwykle sposobu

pierwszego [22], mimo że przy jego stosowaniu trudniej jest ustalić jednoznacznie zasady obliczania licznika i mianownika ułamka wyrażającego sprawność. [1])

Opierając się na pierwszym sposobie definiowania proponuje się następującą uogólnioną definicję sprawności termicznej urządzeń chemiczno-cieplnych:

Przy obliczaniu *sprawności termicznej* badanego urządzenia należy utworzyć ułamek; w jego mianowniku trzeba podstawić sumę entalpii tych substratów procesu, które stanowią podstawowe źródło energii umożliwiające realizację procesu (w mianowniku należy więc podstawiać przede wszystkim entalpię paliw). Do sumy tej należy dodać ilość innych rodzajów energii zużytych dla realizacji procesu (np. ilość energii elektrycznej zużytej dla realizacji procesu pieca karbidowego).

W liczniku ułamka należy podstawić „użyteczny przyrost entalpii" materiałów podlegających przeróbce chemicznej lub cieplnej albo ewentualnie inny użyteczny efekt procesu. Dla obliczenia „użytecznego przyrostu entalpii" należy odjąć od entalpii użytecznego produktu procesu sumę entalpii tych substratów, które zawierają składniki niezbędne dla wytworzenia wspomnianego produktu użytecznego. W obliczeniu tym należy uwzględnić całkowitą entalpię użytecznego produktu procesu, jeśli jego nadwyżkę entalpii ponad entalpią normalną wykorzystuje się w dalszym przebiegu procesu technologicznego. W przeciwnym razie w obliczeniu użytecznego przyrostu entalpii należy uwzględnić tylko normalną entalpię użytecznego produktu procesu. Wszystkie entalpie muszą być obliczone metodą opartą na cieple dewaluacji. Wyrażenie na sprawność termiczną ma zatem postać

$$\eta_t = \frac{G''_u \cdot (D''_{pnu} + \Delta_n i''_u) - \sum_i G'_{si} \cdot (D'_{pn_i} + \Delta_n i'_i)}{\sum G'_{e_k} \cdot (D'_{pn_k} + \Delta_n i'_k) + E_d}, \tag{40}$$

gdzie:

G''_u kg — masa użytecznego produktu procesu,

D''_{pnu} kcal/kg — ciepło dewaluacji tego produktu,

$\Delta_n i''_u$ kcal/kg — nadwyżka entalpii tego produktu liczona do stanu, dla którego ustalono ciepło dewaluacji (wzór (24)). W przypadku omówionym wyżej należy przyjąć, że wielkość ta jest równa zeru;

[1]) G. Wagener [21] pisze, że w przypadku badania pieców przemysłowych szczególnie trudno jest ustalić zasady obliczania licznika ułamka i dlatego proponuje, by dla poszczególnych procesów przyjąć drogą umowy ilość „użytecznego ciepła", przypadającą na jednostkę masy użytecznego produktu procesu. Na propozycję tę nie można się jednak zgodzić, jeśli podstawę obliczenia sprawności ma stanowić bilans energetyczny badanego urządzenia (tzn. jeśli obliczanie sprawności ma być połączone z wyrażeniem poszczególnych pozycyj bilansu energetycznego w procentach).

G'_s kg — masa substratu procesu zawierającego składniki niezbędne dla wytworzenia produktu użytecznego,
i (indeks) — kolejny numer tego substratu,
D'_{pn_i} kcal/kg — ciepło dewaluacji tego substratu,
$\Delta_n i'_i$ kcal/kg — nadwyżka entalpii tego substratu liczona od stanu, dla którego ustalono ciepło dewaluacji,
G'_e kg — masa substratu stanowiącego podstawowe źródło energii potrzebnej dla realizacji procesu,
k (indeks) — kolejny numer tego substratu,
D_{pn_k} kcal/kg — ciepło dewaluacji tego substratu,
$\Delta_n i'_k$ kcal/kg — nadwyżka entalpii tego substratu liczona od stanu, dla którego ustalono ciepło dewaluacji,
E_d kcal — ilość innych rodzajów energii zużytych dla realizacji procesu.

Jeżeli użyteczny efekt procesu nie da się wyrazić jako przyrost entalpii materiałów podlegających przyróbce chemicznej lub cieplnej, licznik ułamka we wzorze (40) należy odpowiednio zmodyfikować. Np. w przypadku badania silnika spalinowego w liczniku wzoru (40) należy podstawić pracę dostarczoną przez silnik.

Podana definicja sprawności termicznej jest z konieczności ogólnikowa. Sformułowanie definicji nie budzącej żadnych wątpliwości co do możności jej interpretowania, jest niestety niemożliwe [21]. Ostatecznie sprecyzowanie sposobów obliczania sprawności termicznej jest możliwe dopiero przy rozpatrywaniu poszczególnych konkretnych procesów. Przykład zastosowania podanej definicji przytoczono w rozdz. IV (p. str. 147).

Po ustaleniu metody obliczania sprawności termicznej można również sformułować zasady obliczania względnych strat ciepła. Przy obliczaniu *względnej wyraźnej straty ciepła* należy utworzyć ułamek, w którego liczniku trzeba podstawić nadwyżkę entalpii rozpatrywanego produktu procesu (jeśli nadwyżki tej nie wykorzystuje się w dalszym przebiegu procesu technologicznego). Mianownik ułamka pozostaje taki sam, jak przy obliczaniu sprawności termicznej.

Ułamek wyrażający *względną utajoną stratę ciepła* posiada również taki sam mianownik, w liczniku natomiast należy podstawić normalną entalpię nie wykorzystanego produktu procesu (obliczoną w oparciu o ciepło dewaluacji).

Zgodnie z tym, co podano na wstępie tego paragrafu, do definicji sprawności termicznej takiej samej jak podana wyżej można dojść na podstawie trzeciego sposobu definiowania, przez odpowiednie przyjęcie procesu idealnego (porównawczego). Można np. przyjąć, że w procesie porównawczym masa, skład i parametry substratów zawierających składniki niezbędne do wytworzenia produktu użytecznego oraz masa

i skład użytecznego produktu są takie same jak w procesie rzeczywistym.

Wzajemna proporcja energii dodatkowej E_d i masy substratów będących źródłem energii pozostaje w procesie idealnym bez zmiany, ale ich ilość bezwzględna jest mniejsza niż w procesie rzeczywistym. Dla realizacji procesu porównawczego doprowadza się ponadto substancje powszechnie występujące w otoczeniu. Stan tych substancji jest normalny. Produktami procesu porównawczego są obok produktu użytecznego substancje powszechnie występujące w otoczeniu. Stan tych substancji jest normalny.

Można udowodnić, że opisany tu proces porównawczy jest możliwy pod względem stechiometrycznym [1]). Z bilansu energetycznego procesu porównawczego można obliczyć minimalne zużycie energii dodatkowej oraz materiałów będących źródłem energii. Jeżeli w końcu zastosuje się sposób 3b) definiowania sprawności (stosunek zużycia ciepła w procesie porównawczym do zużycia ciepła w procesie rzeczywistym), dojdzie się do podanego wyżej wzoru (40). Szersze rozwijanie tego zagadnienia nie byłoby celowe, gdyż nie wniosłoby nic nowego.

Badanie chemiczno-cieplnych urządzeń przemysłowych (a przede wszystkim różnego rodzaju pieców przemysłowych) pod kątem widzenia I zasady termodynamiki jest powszechnie stosowane w praktyce. Badania te dostarczają pewnych wskazówek dla racjonalnego prowadzenia procesów: dają możność kontrolowania zużycia paliwa i pozwalają obliczyć wskaźniki produkcyjne, które mogą służyć do porównywania ze sobą urządzeń tego samego typu. Z drugiej strony jednak do sprawności termicznej i strat ciepła obliczonych w oparciu o I zasadę nie można przywiązywać zbyt wielkiej wagi. I zasada termodynamiki nie daje podstaw dla poprawnego obliczania strat występujących w energetycznych urządzeniach przemysłowych, nie uwzględnia bowiem tego, że poszczególne rodzaje energii nie są jednakowo wartościowe.

Metody kontrolowania ekonomiczności energetycznych procesów przemysłowych, uwzględniające różną wartość poszczególnych rodzajów energii omówiono w dalszych częściach niniejszej pracy.

IV. Przykład zastosowania praktycznego nowej metody bilansowania energetycznego procesów chemicznych

Nową metodę bilansowania energetycznego procesów chemicznych zilustrowano poniżej na przykładzie opartym o wyniki rzeczywiście

[1]) Gdyby skontrolowano sumę przyrostów entropii ciał uczestniczących w procesie porównawczym, mogłoby ewentualnie okazać się, że proces ten jest niemożliwy z punktu widzenia II zasady termodynamiki. Oznaczałoby to, że w rozważanym procesie jest niemożliwe osiągnięcie sprawności termicznej równej jedności (podobnie jak w silniku cieplnym niemożliwe jest osiągnięcie sprawności $\eta_t = 1$).

przeprowadzonych pomiarów. Obrano przykład dość złożony, aby uwypuklić cechy nowej metody. Dane dla przykładu (wyniki pomiarów i obliczeń) wzięto z pracy dyplomowej, wykonanej w Katedrze Teorii Maszyn Cieplnych Politechniki Śląskiej, przez absolwentów: St. Cieślę, F. Jełowickiego i R. Klusa.

Autorowie przeprowadzili w ramach wspomnianej pracy dyplomowej pomiary oraz sporządzili na ich podstawie bilans masowy i energetyczny pieca Siemensa-Martina w jednej z hut śląskich. Bilans energetyczny został sporządzony metodą opartą na cieple tworzenia. Przed przystąpieniem do zestawiania bilansu energetycznego bilans masowy został przez autorów uzgodniony. Poniżej zestawiono bilans energetyczny wspomnianego pieca powtórnie, w oparciu o ciepło dewaluacji.

Ilość pierwiastków zasadniczych jest w rozważanym procesie duża. Autorowie zaliczyli 12 pierwiastków do zasadniczych. W związku z tym masy domieszek są bardzo małe i zostały przez autorów w obliczeniach pominięte. Bilanse — masowy i energetyczny pieca sporządzono dla jednego wytopu. Przyjęto, że stan termiczny pieca po wytopie był taki sam jak przed nim.

Przy ustalaniu składu i obliczaniu entalpii stałych oraz ciekłych substratów i produktów procesu autorowie zmuszeni byli przyjąć szereg założeń upraszczających.

Drogą analizy chemicznej ustalono jedynie zawartość poszczególnych pierwiastków lub grup chemicznych w stałych i ciekłych substratach oraz produktach procesu. Sposób połączenia pomiędzy sobą poszczególnych pierwiastków lub grup chemicznych został przez autorów pomiaru przyjęty na podstawie wskazówek zawartych w literaturze.

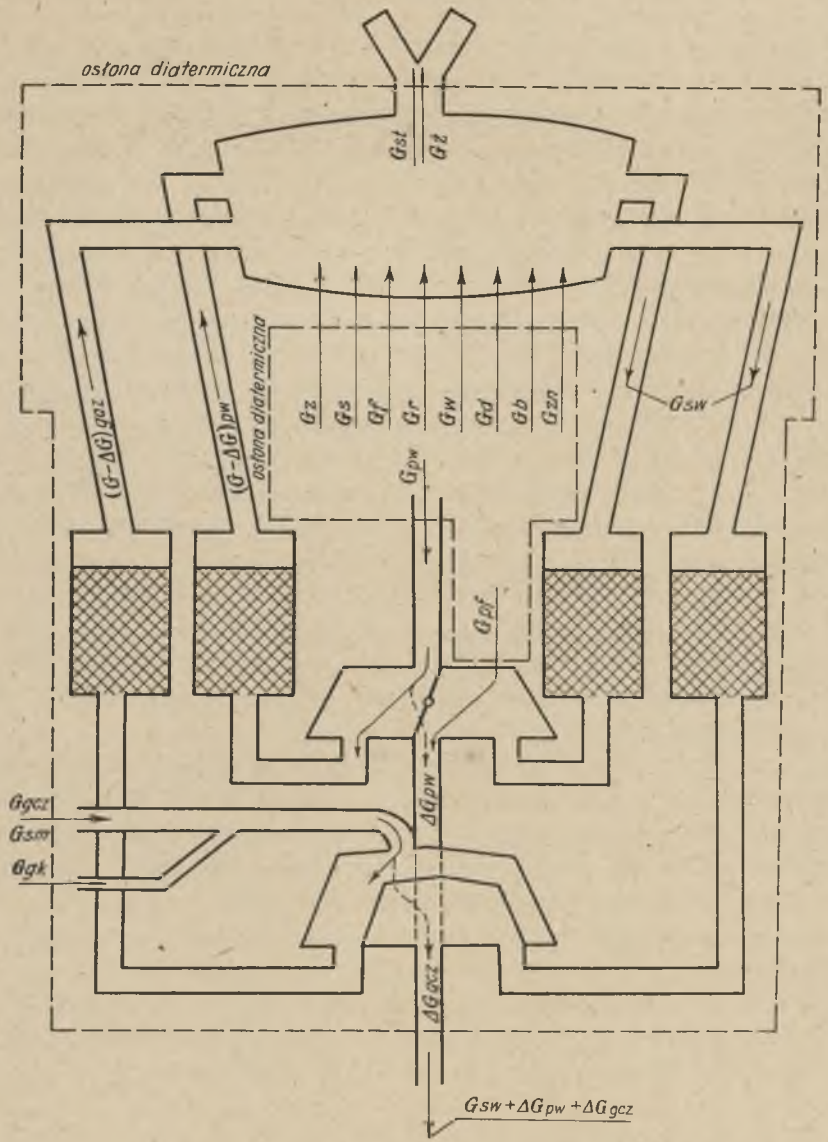
Ponadto z powodu braku odpowiednich danych pominięto ciepło rozpuszczania, tj. przyjęto, że poszczególne substraty i produkty procesu są doskonałymi mieszaninami związków wchodzących w ich skład. Założenie to nie powoduje wielkiego błędu, gdyż ciepła rozpuszczania są znacznie mniejsze od efektów cieplnych reakcji zachodzących w piecu martenowskim.

Wszystkie te założenia upraszczające muszą z konieczności obowiązywać w przeprowadzonych dalej obliczeniach.

a) *Bilans masowy*

Bilans masowy przeprowadzono dla pieca łącznie z komorami regeneracyjnymi, kanałami doprowadzającymi paliwo oraz powietrze i odprowadzającymi spaliny.

Do bilansowanej przestrzeni, przedstawionej schematycznie na rys. 10, doprowadza się materiały wsadowe, paliwo i powietrze, uchodzą z niej zaś spaliny, stal i żużel przy spuście.



Rys. 10. Schemat pieca Siemensa-Martina

Równanie bilansu masowego ma postać następującą:

$$G_z+G_s+G_f+G_r+G_w+G_d+G_b+G_{gcz}+G_{sm}+G_{gk}+G_{pw}+ G_{pf}+G_{zn}=G_{st}+G_{ż}+G_{sw}+\Delta G_{gcz}+\Delta G_{pw}\ \text{kg}. \qquad (a)$$

Poszczególne wskaźniki oznaczają:

z — złom,	gcz — gaz czadnicowy,
s — surówka,	gk — gaz koksowniczy,

Zestawienie pełnego uzgodnionego bilansu masowego

Strona przychodu

(masy wyrażono w kmol)

Materiał / Składnik	Złom	Surówka	Żelazo-mangan	Ruda	Wapno	Dolomit	Boksyt	Zanie-czyszcze-nia	Gaz czadni-cowy	Smoła	Gaz koksow-niczy	Powie-trze	Powie-trze szkodliwe
C	13,07	123,56	3,000	—	—	—	—	—	—	94,42	—	—	—
Fe	925,82	604,20	3,835	0,015	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	—	—	—	2,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	—	2,31	0,145	1,06	0,95	—	—	—	—	—	—
Si	7,450	13,54	0,210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2	—	—	—	0,30	1,52	1,32	0,57	2,00	—	—	—	—	—
Mn	2,760	7,251	6,009	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn_3O_4	—	—	—	—	0,03	0,11	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	0,07	1,441	24,63	0,049	—	—	—	—	—	—
P	0,780	5,83	0,098	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	—	—	—	0,014	0,057	0,042	0,023	—	—	—	—	—	—
S	0,820	0,34	—	0,030	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3	—	—	—	—	0,24	0,24	0,01	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	—	—	—	0,11	0,37	0,81	4,29	0,39	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	0,09	70,67	34,66	—	—	—	—	—	—	—
H_2O	—	—	—	0,44	4,88	2,11	5,55	—	718,87	—	0,37	62,4	14,75
CO_2	—	—	—	0,20	—	—	—	—	366,59	—	2,10	—	—
C_2H_4	—	—	—	—	—	—	—	—	17,75	—	1,34	—	—
O_2	—	—	—	—	—	—	—	—	31,58	2,72	0,4625	1248,0	295,26
CO	—	—	—	—	—	—	—	—	858,70	—	4,91	—	—
H_2	—	—	—	—	—	—	—	—	604,20	36,60	24,35	—	—
CH_4	—	—	—	—	—	—	—	—	133,72	—	8,25	—	—
N_2	—	—	—	—	—	—	—	—	2315,5	—	7,58	4696,0	1110,74
Temperatura t °C	8	8	8	8	8	8	8	8	541	541	11	8	8

f — żelazomangan,
r — ruda,
w — wapno,
d — dolomit,
b — boksyt,
zn — zanieczyszczenia,
sm — smoła,
pw — powietrze wilgotne do spalania,
pf — powietrze szkodliwe,
st — stal,
ż — żużel,
sw — spaliny wilgotne.

Zestawienie pełnego uzgodnionego bilansu masowego

Strona rozchodu
(masy wyrażono w kmol)

Materiał / Składnik	Stal	Żużel	Gaz stracony	Powietrze stracone	Spaliny w czopuchu
C	9,24	—	—	—	8,87
Fe	1519,37	—	—	—	—
FeO	—	6,47	—	—	—
Fe_2O_3	—	9,71	—	—	—
SiO_2	—	26,91	—	—	—
Mn	6,75	—	—	—	—
Mn_3O_4	—	3,73	—	—	—
MgO	—	26,19	—	—	—
P	0,84	—	—	—	—
P_2O_5	—	3,07	—	—	—
S	0,47	—	—	—	—
SO_2	—	—	—	—	0,50
H_2	—	—	7,23	—	—
Al_2O_3	—	5,97	—	—	—
CaO	—	104,71	—	—	—
CaS	—	0,71	—	—	—
H_2O	—	—	8,65	0.94	1776,20
CO_2	—	—	4,39	—	1611,90
C_2H_4	—	—	0,21	—	—
O_2	—	—	0,38	18,85	225,85
CO	—	—	10,28	—	—
CH_4	—	—	1,60	—	—
N_2	—	—	27,75	70,93	8031,14
Temperatura t °C	1600	1650	900	900	724

ΔG oznacza stratę rewersji. Jest to masa gazów, która wskutek zmiany kierunku przepływu w czasie rewersji uchodzi do komina, omijając komorę roboczą pieca i nie biorąc udziału w zachodzących w nim reakcjach chemicznych.

Wielkości występujące w równaniu (a) zostały ustalone w sposób następujący:

zważono: $G_z, G_s, G_f, G_r, G_w, G_d, G_b, G_{st}, G_z$,
wyznaczono z pomocniczego bilansu masowego czadnic: G_{gcz}, G_{sm};
zmierzono za pomocą rurki Prandtla G_{pw};
zmierzono zwężką mierniczą G_{gk};
oceniono z danych pomiarowych $\Delta G_{gcz}, \Delta G_{pw}$;
obliczono G_{zn}, G_{sw}, G_{pf}.

Równanie (a) powinno spełniać się nie tylko dla całości materiałów wchodzących i wychodzących, lecz także dla poszczególnych pierwiastków chemicznych. Podstawienie poszczególnych wielkości, wyznaczonych wspomnianymi wyżej metodami, do równania (a) wykazałoby jednak niezgodność pomiędzy stroną przychodu i stroną rozchodu. Przed przystąpieniem do sporządzenia bilansu energetycznego konieczne było uzgodnienie bilansu masowego. Aby ułatwić sporządzenie bilansu masowego i jego uzgodnienie, bilans ten przeprowadzono w kilku etapach. Po pierwsze wyodrębniono z całości bilans komór regeneracyjnych i kanałów po stronie spalin. Przez to wprowadzono do rachunku analizy spalin z kominków, pewniejsze od analiz z czopucha. Po drugie, bilans pozostałej części przeprowadzono oddzielnie dla fazy stałej, tj. wsadu i spustu, oddzielnie zaś dla fazy gazowej, tj. paliwa, powietrza i spalin, uwzględniając przy tym wymianę elementów chemicznych pomiędzy obiema fazami.

Po przeprowadzeniu żmudnych obliczeń otrzymano zestawienie uzgodnionego bilansu masowego za czas 1 szarży. W zestawieniu tym wymienione są pierwiastki i grupy chemiczne wykryte przez analizę. Przyjęty na podstawie wskazówek, zaczerpnięty z literatury, sposób połączenia pomiędzy sobą tych pierwiastków i grup w związki chemiczne uwidoczniono w oddzielnym zestawieniu przytoczonym na str. 141 i 142.

b) *Bilans energetyczny*

Bilans energetyczny przeprowadzono dla pieca łącznie z komorami regeneracyjnymi, kanałami doprowadzającymi paliwo oraz powietrze i odprowadzającymi spaliny.

Ponieważ przed pomiarem i po nim piec nie miał przerw w ruchu, założono zgodność energii układu w początku i przy końcu pomiaru. Równanie bilansu energetycznego ma więc postać

$$E_1 = E_2. \tag{c}$$

gdzie:

$$E_1 = I_z + I_s + I_f + I_r + I_w + I_d + I_b + I_{zn} + I_{gcz} + I_{sm} + I_{gk} + I_{pw} + I_{pf} \text{ kcal}, \tag{d}$$

$$E_2 = I_{st} + I_z + I_{sw} + \Delta I_{gcz} + \Delta I_{pw} + Q_0 \text{ kcal}, \tag{e}$$

Q_0 kcal — strata ciepła na rzecz otoczenia.

Skład materiałów wsadowych i spustu

(masy wyrażono w kmol)

Materiał / Składnik	Złom	Surówka	Żelazo-mangan	Ruda	Wapno	Dolomit	Boksyt	Zanie-czyszcze-nia	Stal	Żużel
Fe	883,265	222,001	0,543	–	–	–	–	–	1497,930	–
Fe_3C	12,150	121,143	0,997	–	–	–	–	–	6,990	–
$FeSi_2$	3,725	6,770	0,105	–	–	–	–	–	–	–
Fe_2P	0,780	5,830	0,098	–	–	–	–	–	–	–
FeS	0,820	0,340	–	–	–	–	–	–	0,470	–
FeS_2	–	–	–	0,015	–	–	–	–	–	–
FeO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6,470
Fe_2O_3	–	–	–	–	0,145	1,060	0,940	–	–	9,710
Fe_3O_4	–	–	–	2,310	–	–	–	–	–	–
$FeCO_3$	–	–	–	0,150	–	–	–	–	–	–
$FePO_4$	–	–	–	–	–	–	0,020	–	–	–
Mn_3C	0,920	2,417	2,003	–	–	–	–	–	2,250	–
Mn_3O_4	–	–	–	–	0,030	0,110	–	–	–	3,230
CaO	–	–	–	–	61,229	27,114	–	–	–	23,770
$CaCO_3$	–	–	–	0,048	–	–	–	–	–	–

$Ca(OH)_2$	—	—	—	—	4,880	2,110	—	—	—	—
$CaSO_4$	—	—	—	—	0,240	0,240	—	—	—	—
$3\,CaO.Al_2O_3$	—	—	—	—	0,370	0,810	—	—	—	5,970
$2\,CaO.SiO_2$	—	—	—	—	1,520	1,320	—	—	—	26,910
$3\,CaO.P_2O_5$	—	—	—	—	0,057	0,042	—	—	—	3,070
CaS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,710
MgO	—	—	—	—	1,441	24,630	—	—	—	26,190
$MgCO_3$	—	—	—	0,002	—	—	—	—	—	—
$MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,010	—	—	—
$MgSiO_3$	—	—	—	0,068	—	—	—	—	—	—
$Mg_3(PO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	0,013	—	—	—
SiO_2	—	—	—	0,122	—	—	—	1,220	—	—
$Al(OH)_3$	—	—	—	—	—	—	3,700	—	—	—
Al_2O_3	—	—	—	—	—	—	1,870	—	—	—
Al_2SiO_5	—	—	—	0,110	—	—	0,570	—	—	—
$Al_2Si_2O_7$	—	—	—	—	—	—	—	0,390	—	—
P	—	—	—	—	—	—	—	—	0,840	—
H_2O (l)	—	—	—	0,440	—	—	—	—	—	—

Występujące w równaniu bilansu energetycznego wartości entalpii poszczególnych substancji obliczono poniżej za pomocą wzorów (25a) i (26a) podstawiając w nich ciepło dewaluacji. Autorowie cytowanej pracy korzystali z wzorów tego samego typu, z tym, że zamiast ciepła dewaluacji figurowało w nich ciepło tworzenia.

Nadwyżki entalpii gazów wyznaczali autorowie pomiaru drogą całkowania w odpowiednim przedziale temperatury równania na rzeczywiste ciepło właściwe, typu

$$(Mc_p) = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2} \text{ kcal/(kmol} \cdot 1°). \tag{f}$$

Zaczerpnięte z publikacji [6] wartości współczynników występujących w równaniu (f), podano w przytoczonym niżej zestawieniu.

Wartości współczynników w równaniu (f)

	O_2	N_2	H_2	CO	CH_4	C_2H_4	CO_2	H_2O (g)
$a \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot 1°}$	7,52	6,53	6,65	6,60	6,73	11,50	10,34	7,20
$10^3 \cdot b \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot (1°)^2}$	0,81	1,23	0,69	1,20	10,20	11,25	2,74	2,70
$-10^{-5} \cdot c \frac{\text{kcal} \cdot 1°}{\text{kmol}}$	0,90	–	–	–	1,118	3,87	1,955	–

W podanych dalej tabelach zademonstrowano sposób obliczenia entalpii niektórych materiałów doprowadzonych do badanego pieca i odprowadzonych z niego. Numer tabeli jest zgodny z numerem kolejnym odpowiedniej pozycji w zestawieniu bilansowym. Wyniki obliczenia entalpii wszystkich materiałów podano w zestawieniu bilansu energetycznego (str. 148 i 149). Nadwyżki entalpii stałych materiałów wsadowych i gazu koksowego doprowadzonego do pieca pominięto, gdyż są one bardzo małe.

Występującą w równaniu (e) stratę ciepła na rzecz otoczenia Q_0 rozdzielono na dwie części

$$Q_0 = Q_{01} + Q_{02} \text{ kcal}, \tag{g}$$

Q_{01} – ciepło unoszone przez wodę chłodzącą, wyznaczone drogą pomiaru masy i przyrostu temperatury wody,

Q_{02} – bezpośrednia strata ciepła na rzecz otoczenia (głównie spowodowana przez promieniowanie), którą obliczono jako pozycję zamykającą bilans energetyczny.

1. Obliczenie entalpii złomu

Wyniki obliczenia entalpii normalnej zestawiono w tabelce. Nadwyżkę entalpii, jako wielkość małą, pominięto.

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II	
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MD_{pn})$ kcal
Fe	883,265	0	0	+ 97 600	+86 210 000
Fe_3C	12,150	+ 5 500	+ 70 000	+392 330	+ 4 770 000
Mn_3C	0,920	− 23 000	− 20 000	+447 230	+ 410 000
$FeSi_2$	3,725	−160 000	−600 000	+354 200	+ 1 320 000
Fe_2P	0,780	− 45 220	− 40 000	+357 230	+ 280 000
FeS	0,820	− 22 800	− 20 000	+223 990	+ 180 000
			−610 000		+93 170 000

Entalpia złomu wynosi:

$I_z^{I} = -610000$ kcal podług metody pierwszej,

$I_z^{II} = +93170000$ kcal podług metody drugiej.

5. Obliczenie entalpii wapna

Wyniki obliczenia entalpii normalnej zestawiono w tabelce. Nadwyżkę entalpii, jako wielkość małą, pominięto.

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II	
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MD_{pn})$ kcal
CaO	61,229	− 151 700	− 9 290 000	+ 37 800	+2 310 000
$Ca(OH)_2$	4,880	− 236 000	− 1 150 000	+ 21 870	+ 110 000
$Ca_3(PO_4)_2$	0,057	− 983 000	− 60 000	0	0
Ca_2SiO_4	1,520	− 537 000	− 820 000	+ 50 300	+ 80 000
$CaSO_4$	0,240	− 338 690	− 80 000	0	0
$3CaO.Al_2O_3$	0,370	−1 098 000	− 410 000	−124 810	− 50 000
MgO	1,441	− 146 100	− 210 000	+ 26 470	+ 40 000
Fe_2O_3	0,145	− 195 200	− 30 000	0	0
Mn_3O_4	0,030	− 336 500	− 10 000	+ 39 700	0
			−12 060 000		+2 490 000

Entalpia wapna wynosi:

$I_w^{I} = -12060000$ kcal podług metody pierwszej,

$I_w^{II} = +2490000$ kcal podług metody drugiej.

9. Obliczenie entalpii gazu czadnicowego

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II		Nadwyżka entalpii $n \cdot \Delta(Mi)\Big\|_{Tn}^{T}$ kcal
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MD_{pn})$ kcal	
CO_2	366,59	−94 030	− 34 470 000	0	0	2 110 000
C_2H_4	17,75	+12 560	+ 220 000	+337 360	+ 5 990 000	150 000
O_2	31,58	0	0	0	0	130 000
CO	858,70	−26 390	− 22 660 000	+ 67 640	+ 58 100 000	3 260 000
H_2	604,20	0	0	+ 68 370	+ 41 310 000	2 220 000
CH_4	133,72	−17 870	− 2 390 000	+212 900	+ 28 470 000	830 000
N_2	2315,50	0	0	0	0	8 730 000
H_2O (g)	718,87	−57 801	− 41 550 000	+ 10 569	+ 7 600 000	3 270 000
			−100 850 000		+141 470 000	20 700 000

Entalpia gazu czadnicowego wynosi:

$I^{I}_{gcz} = -100\,850\,000 + 20\,700\,000 = -80\,150\,000$ kcal podług metody pierwszej,

$I^{II}_{gcz} = +141\,470\,000 + 20\,700\,000 = +162\,170\,000$ kcal podług metody drugiej.

10. Obliczenie entalpii smoły

Ciepło spalenia smoły wynosi $W_{gn} = 8\,800$ kcal/kg. W skład smoły wchodzą tylko pierwiastki C, H i O. Wobec tego ciepło spalenia jest równe ciepłu dewaluacji

$$D_{pn} = 8800 \text{ kcal/kg}.$$

Obliczenie masy smoły:

Podług zestawienia bilansu masowego całkowite masy poszczególnych składników smoły wynoszą

$$n_C = 94{,}42 \text{ kmol}; \quad n_O = 5{,}44 \text{ kmol}; \quad n_H = 73{,}20 \text{ kmol}.$$

Stąd masa smoły

$$G_{sm} = 94{,}42 \cdot 12{,}01 + 5{,}44 \cdot 16 + 73{,}20 \cdot 1{,}008 = 1295 \text{ kg}.$$

Obliczenie entalpii normalnej:

a) podług metody drugiej:

$$I^{II}_{nsm} = G_{sm} \cdot W_{gn} = 1295 \cdot 8800 = 11\,400\,000 \text{ kcal};$$

b) podług metody pierwszej:

$$G_{sm} \cdot H_{pn_{sm}} = G_{sm} \cdot D_{pn_{sm}} - n_C \cdot (MD_{pn})_C - n_{H_2} \cdot (MD_{pn})_{H_2} =$$
$$= 11\,400\,000 - 94{,}42 \cdot 94\,030 - 36{,}60 \cdot 68\,370 =$$
$$= 11\,400\,000 - 8\,880\,000 - 2\,500\,000 =$$
$$= 11\,400\,000 - 11\,380\,000 = +20\,000 \text{ kcal}.$$

Obliczenie nadwyżki entalpii:

Ciepło właściwe smoły ma wartość: $c_{sm} = 0{,}35$ kcal/(kg·1°). Różnica temperatur: $T - T_n = 814 - 291 = 523°$. Stąd

$$\Delta I_{sm}\Big|_{T_n}^{T} = G_{sm} \cdot c_{sm} \cdot (T - T_n) = 1295 \cdot 0{,}35 \cdot 523 = +240\,000 \text{ kcal}.$$

Entalpia smoły wynosi:

podług metody pierwszej:

$$I_{sm}^{I} = +20\,000 + 240\,000 = 260\,000 \text{ kcal};$$

podług metody drugiej:

$$I_{sm}^{II} = +11\,400\,000 + 240\,000 = 11\,640\,000 \text{ kcal}.$$

14. Obliczenie entalpii stali

Wyniki obliczenia entalpii normalnej zestawiono w tabelce.

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II	
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n \cdot (MD_{pn})$ kcal
Fe	1497,930	0	0	+ 97 600	+146 200 000
Fe_3C	6,990	+ 5 500	+40 000	+392 330	+ 2 740 000
Mn_3C	2,250	−23 000	−50 000	+447 230	+ 1 010 000
FeS	0,470	−22 800	−10 000	+223 990	+ 110 000
P	0,840	0	0	+207 250	+ 170 000
			−20 000		+150 230 000

Nadwyżkę entalpii wyznaczyli autorowie pomiaru za pomocą zaczerpniętych z literatury wartości ciepła właściwego i utajonego ciepła przemian fazowych. Temperatura spustu wynosi $t = 1600°$C. Obliczona przez autorów pomiaru nadwyżka entalpii wynosi:

$$\Delta I_{st}\Big|_{n}^{t} = +29\,720\,000 \text{ kcal}.$$

Entalpia stali wynosi:

$I_{st}^{I} = 29\,720\,000 - 20\,000 = 29\,700\,000$ kcal podług metody pierwszej,

$I_{st}^{II} = 29\,720\,000 + 150\,230\,000 = 179\,950\,000$ kcal podług metody drugiej.

15. Obliczenie entalpii żużla

Wyniki obliczenia entalpii normalnej zestawiono w tabelce.

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II	
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n\cdot(MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n\cdot(MD_{pn})$ kcal
CaO	23,770	− 151 700	− 3 610 000	+ 37 800	+ 900 000
$2\,CaO.SiO_2$	26,910	− 537 000	−14 450 000	+ 50 300	+1 350 000
$3\,CaO.P_2O_5$	3,070	− 983 000	− 3 020 000	0	0
$3\,CaO.Al_2O_3$	5,970	−1 098 000	− 6 560 000	−124 810	− 750 000
MgO	26,190	− 146 100	− 3 830 000	+ 26 470	+ 690 000
FeO	6,470	− 64 500	− 420 000	+ 33 100	+ 210 000
Fe_2O_3	9,710	− 195 200	− 1 900 000	0	0
Mn_3O_4	3,230	− 336 500	− 1 090 000	+ 39 700	+ 130 000
CaS	0,710	− 111 200	− 80 000	+227 490	+ 160 000
			−34 960 000		+2 690 000

Nadwyżka entalpii żużla została przez autorów pomiaru wyznaczona za pomocą wykresu (i,t) [11, str. 528]. Nadwyżka ta wynosi:

$$\Delta I_{\dot{z}}\Big|_{n}^{t} = +5\,890\,000 \text{ kcal}.$$

Entalpia żużla wynosi:

$I_{\dot{z}}^{\mathrm{I}} = -34\,960\,000 + 5\,890\,000 = -29\,070\,000$ kcal podług metody pierwszej,

$I_{\dot{z}}^{\mathrm{II}} = +2\,690\,000 + 5\,890\,000 = +8\,580\,000$ kcal podług metody drugiej.

18. Obliczenie entalpii spalin

Składnik	Masa n kmol	Metoda I		Metoda II		Nadwyżka entalpii $n\cdot\Delta(Mi)\Big\|_{Tn}^{T}$ kcal
		Ciepło tworzenia (MH_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n\cdot(MH_{pn})$ kcal	Ciepło dewaluacji (MD_{pn}) kcal/kmol	Entalpia normalna $n\cdot(MD_{pn})$ kcal	
C	8,87	+ 520	0	+94 550	+ 840 000	20 000
CO_2	1611,90	−94 030	−151 570 000	0	0	12 950 000
O_2	225,85	0	0	0	0	1 180 000
SO_2	0,50	−70 970	− 40 000	+78 220	+ 40 000	0
N_2	8031,14	0	0	0	0	41 520 000
H_2O	1776,20	−57 801	−102 670 000	−10 569	+18 770 000	11 110 000
			−254 280 000		+19 650 000	+66 780 000

Entalpia spalin wynosi:

$I_{sw}^{\mathrm{I}} = -254\,280\,000 + 66\,780\,000 = -187\,500\,000$ kcal podług metody pierwszej,

$I_{sw}^{\mathrm{II}} = +19\,650\,000 + 66\,780\,000 = +86\,430\,000$ kcal podług metody drugiej.

19. Obliczenie ilości ciepła unoszonego przez wodę chłodzącą

Ilość ciepła unoszonego przez wodę chłodzącą została wyznaczona za pomocą wzoru

$$Q_{01} = \tau \cdot \sum G_i^* \cdot (t_{i\,śr} - t_d)\ \text{kcal},$$

τ — czas trwania pomiaru,
G_i^* — kg/h — natężenie przepływu wody w wylewie nr i,
$t_{i\,śr}$ °C — średnia temperatura wody w tym wylewie,
t_d °C — temperatura wody dopływającej.

W wyniku obliczenia otrzymano

$$Q_{01} = 10\,250\,000\ \text{kcal}.$$

Sprawność termiczną rozważanego procesu oblicza się w oparciu o definicję podaną w rozdz. III (str. 132). Za podstawowe materiały dostarczające energii należy w tym przypadku uznać paliwa: gaz czadnicowy, smołę i gaz koksowy. Sumę entalpii tych materiałów należy więc przyjąć za 100% i podstawiać w mianowniku ułamków wyrażających sprawność termiczną i względne straty ciepła. Do substratów zawierających składniki niezbędne dla wytworzenia użytecznego produktu należy zaliczyć: złom, surówkę, żelazomangan, rudę oraz topniki: wapno, dolomit, boksyt. Użytecznym produktem procesu jest ciekła stal. W obliczeniu „użytecznego przyrostu entalpii" należy uwzględnić całkowitą entalpię stali (łącznie z nadwyżką), gdyż nadwyżkę tę wykorzystuje się w dalszym przebiegu procesu technologicznego.

Ostatecznie więc celem obliczenia „użytecznego przyrostu entalpii" należy odjąć od entalpii ciekłej stali entalpię złomu, surówki, żelazomanganu, rudy, wapna, dolomitu i boksytu. Otrzymaną wielkość należy przy obliczaniu sprawności termicznej podstawić w liczniku ułamka.

$$\eta_t = \frac{I_{14} - (I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6 + I_7)}{I_9 + I_{10} + I_{12}} =$$

$$= \frac{179\,950\,000 - 173\,690\,000}{162\,170\,000 + 11\,640\,000 + 4\,200\,000} = \frac{6\,260\,000}{178\,010\,000} = 3{,}52\%.$$

(Wskaźniki przy symbolu entalpii oznaczają kolejny numer danego materiału, uwidoczniony w zestawieniu bilansu energetycznego).

Straty ciepła są w badanym procesie następujące:

Strata wylotowa utajona

$$\varepsilon_{wu} = \frac{I_{15v}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{19\,650\,000}{178\,010\,000} = 11{,}04\%.$$

Zestawienie bilansu energetycznego

Przychód

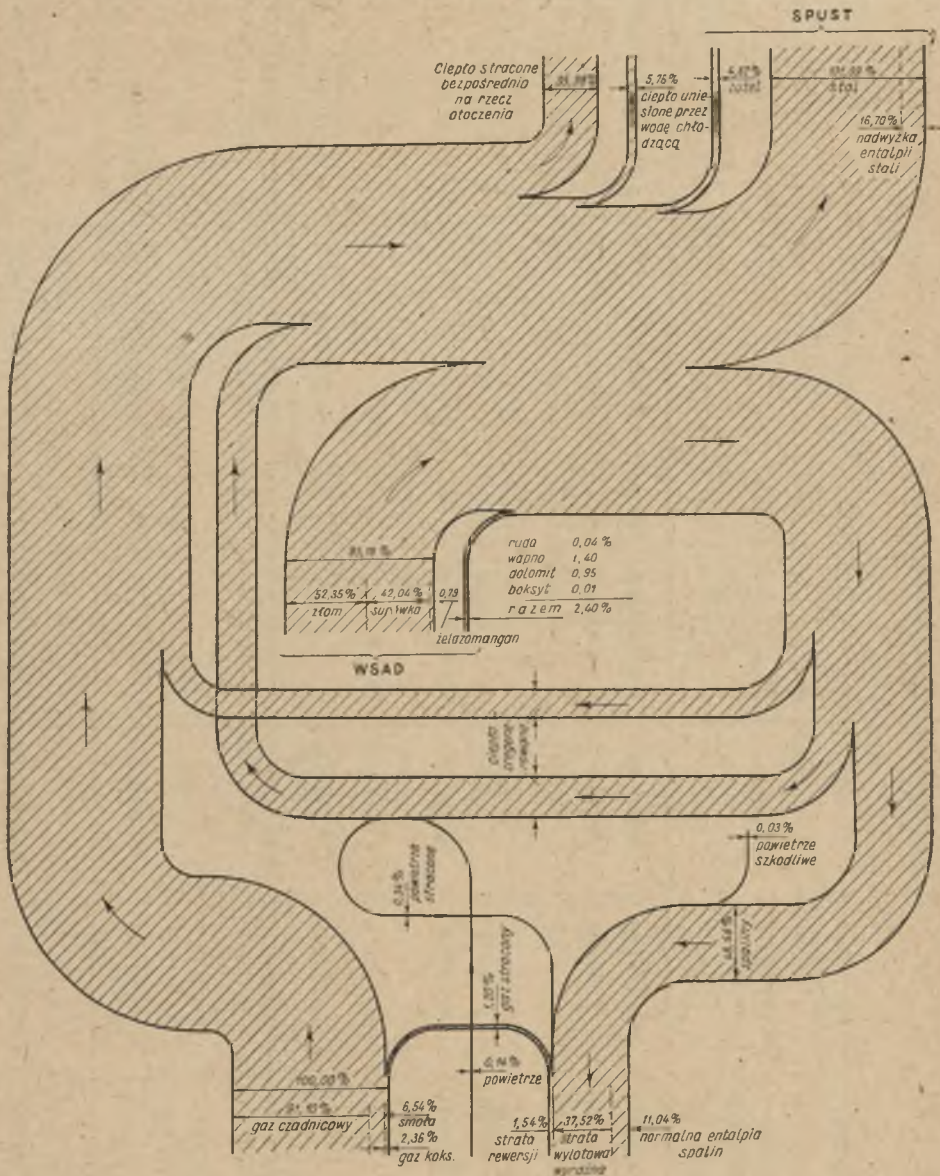
	Metoda I			Metoda II *					
	Entalpia normalna	Nadwyżka entalpii	Entalpia	Entalpia normalna		Nadwyżka entalpii		Entalpia	
	kcal	kcal	kcal	kcal	%	kcal	%	kcal	%
1. Złom	— 610 000	0	— 610 000	+ 93 170 000	52,35	0	0	+ 93 170 000	52,35
2. Surówka	— 740 000	0	— 740 000	+ 74 840 000	42,04	0	0	+ 74 840 000	42,04
3. Żelazomangan	— 60 000	0	— 60 000	+ 1 410 000	0,79	0	0	+ 1 410 000	0,79
4. Ruda	— 820 000	0	— 820 000	+ 70 000	0,04	0	0	+ 70 000	0,04
5. Wapno	— 12 060 000	0	— 12 060 000	+ 2 490 000	1,40	0	0	+ 2 490 000	1,40
6. Dolomit	— 10 180 000	0	— 10 180 000	+ 1 690 000	0,95	0	0	+ 1 690 000	0,95
7. Boksyt	— 2 420 000	0	— 2 420 000	+ 20 000	0,01	0	0	+ 20 000	0,01
8. Zanieczyszczenia	— 570 000	0	— 570 000	0	0,00	0	0	0	0,00
9. Gaz czadnicowy	—100 850 000	+20 700 000	— 80 150 000	+141 470 000	79,47	+20 700 000	11,63	+162 170 000	91,10
10. Smoła	+ 20 000	+ 240 000	+ 260 000	+ 11 400 000	6,40	+ 240 000	0,14	+ 11 640 000	6,54
11. Powietrze	— 3 610 000	— 410 000	— 4 020 000	+ 660 000	0,37	— 410 000	—0,23	+ 250 000	0,14
12. Gaz koksowy	— 480 000	0	— 480 000	+ 4 200 000	2,36	0	0	+ 4 200 000	2,36
13. Powietrze szkodliwe	— 850 000	— 100 000	— 950 000	+ 160 000	0,09	— 100 000	—0,06	+ 60 000	0,03
Razem	—133 230 000	+20 430 000	—112 800 000	+331 580 000	186,27	+20 430 000	11,48	+352 010 000	197,75

*) Entalpie poszczególnych materiałów obliczone metodą opartą na cieple dewaluacji wyrażono w procentach w stosunku do sumy entalpii paliw (gazu czadnicowego, smoły i gazu koksowego).

Zestawienie bilansu energetycznego

Rozchód

	Metoda I			Metoda II					
	Entalpia normalna	Nadwyżka entalpii	Entalpia	Entalpia normalna		Nadwyżka entalpii		Entalpia	
	kcal	kcal	kcal	kcal	%	kcal	%	kcal	%
14. Stal	− 20 000	+ 29 720 000	+ 29 700 000	+150 230 000	84,39	+ 29 720 000	16,70	+179 950 000	101,09
15. Żużel	− 34 960 000	+ 5 890 000	− 29 070 000	+ 2 690 000	1,51	+ 5 890 000	3,31	+ 8 580 000	4,82
16. Gaz stracony	− 1 210 000	+ 450 000	− 760 000	+ 1 690 000	0,95	+ 450 000	0,25	+ 2 140 000	1,20
17. Powietrze stracone	− 50 000	+ 600 000	+ 550 000	+ 10 000	0,01	+ 600 000	0,33	+ 610 000	0,34
18. Spaliny	−254 280 000	+ 66 780 000	−187 500 000	+ 19 650 000	11,04	+ 66 780 000	37,52	+ 86 430 000	48,56
19. Ciepło uniesione przez wodę chłodzącą	−	+ 10 250 000	+ 10 250 000	−	−	+ 10 250 000	5,76	+ 10 250 000	5,76
Razem	−290 520 000	+113 690 000	−176 830 000	+174 270 000	97.90	+113 690 000	63,87	+287 960 000	161,77
20. Bezpośrednia strata ciepła na rzecz otoczenia (z zamknięcia bilansu)	−	+ 64 030 000	+ 64 030 000	−	−	+ 64 050 000	35,98	+ 64 050 000	35,98
Razem	−290 520 000	+177 720 000	−112 800 000	+174 270 000	97,90	+177 740 000	99,85	+352 010 000	197,75



Rys. 11. Wykres Sankeya bilansu energetycznego pieca Siemensa-Martina

Wielkość ta przedstawia stratę ciepła spowodowaną przez zawartość palnych składników, nieskroplonej pary wodnej i SO_2 w spalinach. (W nowej metodzie bilansowania przyjęto, że SO_2 nie jest substancją odniesienia; w związku z tym substancja ta posiada dodatnie ciepło dewaluacji).

Strata wylotowa wyraźna (spowodowana przez wysoką temperaturę spalin opuszczających badane urządzenie)

$$\varepsilon_{ww} = \frac{\Delta I_{18}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{66\,780\,000}{178\,010\,000} = 37{,}52\%.$$

Strata utajona w żużlu

$$\varepsilon_{żu} = \frac{I_{15n}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{2\,690\,000}{178\,010\,000} = 1{,}51\%.$$

Strata ta przedstawia wyrażoną w procentach ilość ciepła, jaką można by uzyskać przeprowadzając składniki żużla (będące w stanie normalnym) w substancje powszechnie występujące w otoczeniu. Dla przeprowadzenia takiej reakcji konieczne byłoby ewentualnie doprowadzenie pewnych dodatkowych substancji powszechnie występujących w otoczeniu (stan tych substancyj musiałby być też normalny).

Strata wyraźna w żużlu

$$\varepsilon_{żw} = \frac{\Delta I_{15}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{5\,890\,000}{178\,010\,000} = 3{,}31\%.$$

Strata ciepła uniesionego przez wodę chłodzącą

$$\varepsilon_{01} = \frac{Q_{01}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{10\,250\,000}{178\,010\,000} = 5{,}76\%.$$

Bezpośrednia strata ciepła na rzecz otoczenia

$$\varepsilon_{02} = \frac{Q_{02}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{64\,050\,000}{178\,010\,000} = 35{,}98\%.$$

Strata rewersji (spowodowana przez ucieczkę podgrzanego gazu i powietrza podczas rewersji)

$$\varepsilon_r = \frac{I_{16} + I_{17}}{I_9 + I_{10} + I_{12}} = \frac{2\,750\,000}{178\,010\,000} = 1{,}54\%.$$

Inne (niewielkie zresztą) pozycje zamykające bilans energetyczny uwidoczniono w zestawieniu.

Poszczególne pozycje bilansu energetycznego sporządzonego w oparciu o ciepło dewaluacji przedstawiono na wykresie Sankeya (rys. 11).

Otrzymano 20 listopada 1954 r.

BIBLIOGRAFIA

[1] Ochęduszko St., *Teoria maszyn cieplnych*, cz. I, Warszawa 1953.
[2] Ochęduszko St., *Teoria maszyn cieplnych*, cz. II, Warszawa 1953.
[3] Карапетянц М. Х., *Химическая термодинамика*, Москва-Ленинград 1953.
[4] Hougen O. A. i Watson K. M., *Chemical Process Principles*, cz. I. *Material and Energy Balances*, New York – London 1948.

[5] Tomassi W., *Podstawy termodynamiki chemicznej*, Warszawa 1953.
[6] Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и другие, *Термические константы неорганических веществ*, Академя Наук СССР, 1949.
[7] Perry J. H., *Chemical Engineers Handbook*, New York – London 1941.
[8] Ulich H., *Zarys chemii fizycznej* (tłum. z niemieckiego), Warszawa 1950.
[9] Ханин И. М. Юшин В. В., *Материальный и тепловой балансы коксовых печей* Москва 1948.
[10] Praca zbiorowa (Commitee on Physical Chemistry of Steelmaking), *Мартеновское производство стали* (tłum. z angielskiego), Moskwa 1947.
[11] Зикеев Т. А., Корелин А. И., *Анализ энергетического топлива* Москва-Ленинград 1948.
[12] Kostylew M. W., *Zarys teorii procesu wielkopiecowego* (tłum. z rosyjskiego), PWT, 1952.
[13] Ochęduszko St. i Szargut J., *Bilanse energetyczne reakcji chemicznych*, „Przegląd Mechaniczny" nr 1 (1952), str. 21; nr 4 (1952), str. 162.
[14] Szargut J. i Ryszka E., *Konieczność uzgadniania bilansów masowych*, „Prace Instytutu Metalurgii" nr 5 (1952), str. 385.
[15] Sobotkowski W. i Szargut J., *Uzgadnianie bilansów masowych*, „Gospodarka Cieplna" nr 5 (1953), str. 21.
[16] Ochęduszko St. i Szargut J., *Metody wyznaczania stosunku niecałkowitego spalenia*, „Gospodarka Cieplna" nr 6 (1953), str. 18.
[17] Engel J., *Die Ursachen von Unstimmigkeiten in Rückstands-Ausbrands- und Reinaschenbilanzen bei Verdampfungsversuchen*, „Die Wärme" Nr 38/39 (1942).
[18] Ciborowski J., *O przewidywaniu wydajności procesów gazowych*, „Roczniki Chemii" nr 23 (1949).
[19] Schwarz C. V., *Wärmetönungen metallurgischen Reaktionen*, „Archiv für das Eisenhüttenwesen" Nr 7/8 (1953), str. 285.
[20] Bryk P., *Autogenes Schmelzen sulfidischer Kupfererze*, „Radex Rundschau" Nr 1 (1952), str. 7.
[21] Wagener G., *Wirkungsgrad und Ofenverluste*, „Technische Mitteilungen" Nr 2 (1950), str. 88.
[22] Eigen H., *Thermischer Wirkungsgrad und Abgastemperatur beim Kalkbrennen mit Hochofen-Gichtgas*, „Radex Rundschau" Nr 7 (1952), str. 293.