

JANUSZ WANDRASZ
Katedra Energetyki Ciepłej

EGZERGIA FIZYCZNA STOPÓW ŻELAZO-WĘGIEL

Streszczenie. W pracy przedstawiono sposób obliczenia egzergii fizycznej za pomocą wartości entalpii fizycznej. Podług danych pomiarowych zebranych z literatury wykonano wykres właściwej entalpii fizycznej stopów żelazo-węgiel. Na podstawie tego wykresu uzyskano wykres właściwej egzergii fizycznej tych stopów. Wykresy te są niezbędne przy opracowywaniu bilansu energetycznego i egzergetycznego pieców hutniczych.

1. Wstęp

Przy sporządzaniu bilansów energetycznych i egzergetycznych procesów hutniczych takich jak proces wielkiego pieca, pieca martenowskiego, pieców grzejnych napotyka się na trudności w wyznaczeniu entalpii fizycznej i egzergii fizycznej surowki oraz stali. Egzergię fizyczną substancji można zdefiniować wzorem [7]

$$B_f = m b_f = m (i_f - T_{ot} s_f) \quad (1)$$

gdzie:

- m - ilość substancji ciała, kg,
- b_f - właściwa egzergia fizyczna, kJ/kg,
- i_f, s_f - właściwa entalpia i entropia fizyczna liczona od stanu określonego temperaturą i ciśnieniem otoczenia.

Przy rozpatrywaniu substancji stałych i ciekłych można pominąć wpływ ciśnienia na entalpię oraz entropię i obliczać wielkość i_f oraz s_f przy stałym ciśnieniu. Dla substancji, któ-

rych ciepło właściwe niewiele zmienia się z temperaturą właściwą entalpię fizyczną i właściwą egzergię fizyczną można obliczyć w sposób prosty

$$i_f = c_p(T - T_{ot}) \quad (2)$$

$$b_f = c_p T_{ot} \left(\frac{T}{T_{ot}} - 1 - \ln \frac{T}{T_{ot}} \right) \quad (3)$$

gdzie:

c_p - rzeczywiste ciepło właściwe substancji, kJ/(kg deg).

Zagadnienie komplikuje się gdy ciepło właściwe zmienia się z temperaturą. Wykorzystuje się wówczas zależność

$$i_f = \int_{T_{ot}}^T c_p dT \quad (4)$$

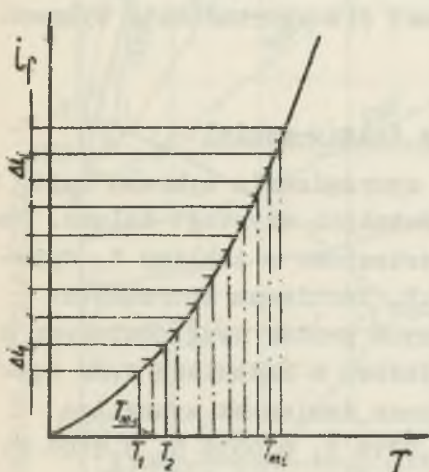
$$b_f = \int_{T_{ot}}^T c_p dT - T_{ot} \int_{T_{ot}}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (5)$$

Wykorzystanie wzorów (4) i (5) jest możliwe jeżeli znany jest przebieg funkcji $c_p = f(T)$. Często znany jest wykres przedstawiający zależność entalpii fizycznej od temperatury. Wówczas dogodnie jest przedstawić wzór (5) w postaci:

$$b_f = \int_{T_{ot}}^T di - T_{ot} \int_{T_{ot}}^T \frac{di}{T} \quad (6)$$

Całkowanie najdogodniej jest wykonać metodą różnicową. Wzór (6) po zastosowaniu równań różnicowych przyjmuje postać

$$b_F = \sum \Delta i_1 - T_0 \sum \frac{\Delta i_1}{T_{mi}} = \sum \Delta i_1 \frac{T_{mi} - T_0}{T_{mi}} \quad (7)$$



Rys. 1. Podział krzywej właściwej entalpii fizycznej na przyrosty Δi_1

Występująca we wzorze (7) temperatura T_{mi} jest wartością średnią w przedziale, w którym wyznaczono przyrost entalpii Δi_1 (rys. 1). Wynika stąd wniosek, że przy obliczaniu właściwej egzergii fizycznej należy dzielić ten wykres $i_F(T)$ na paski Δi_1 i ustalić dla każdego paska średnią temperaturę T_{mi} . Dokładność otrzymanych wyników zależy od gęstości podziału.

Przy określaniu entalpii fizycznej i egzergii fizycznej substancji, których ciepło właściwe zależy nie tylko od temperatury lecz także od składu chemicznego obliczenia za pomocą wzoru (7) należałoby przeprowadzić oddzielnie dla każdego składu. Z zagadnieniem powyższym spotykamy się przy obliczaniu właściwej egzergii fizycznej stopów żelazo-węgiel. W literaturze spotyka się dość liczne wykresy lub tablice ujmujące wpływ temperatury na entalpię fizyczną stopów żelazo-węgiel przy różnych składach [2], [4], [5], [6], [8]. Dane te nie są jednak skorelowane ze sobą i z układem żelazo-węgiel. Dopiero zbudowanie wspólnego wykresu ujmującego zależność entalpii fizycznej od temperatury i składu pozwoliły skorelować odpowiednio dane doświadczalne i częściowo wyeliminować błędy pomiarowe. G. Tamman i G. Bandel [8] podają fragment takiego wykresu oraz fotografię jego modelu przestrzenne-

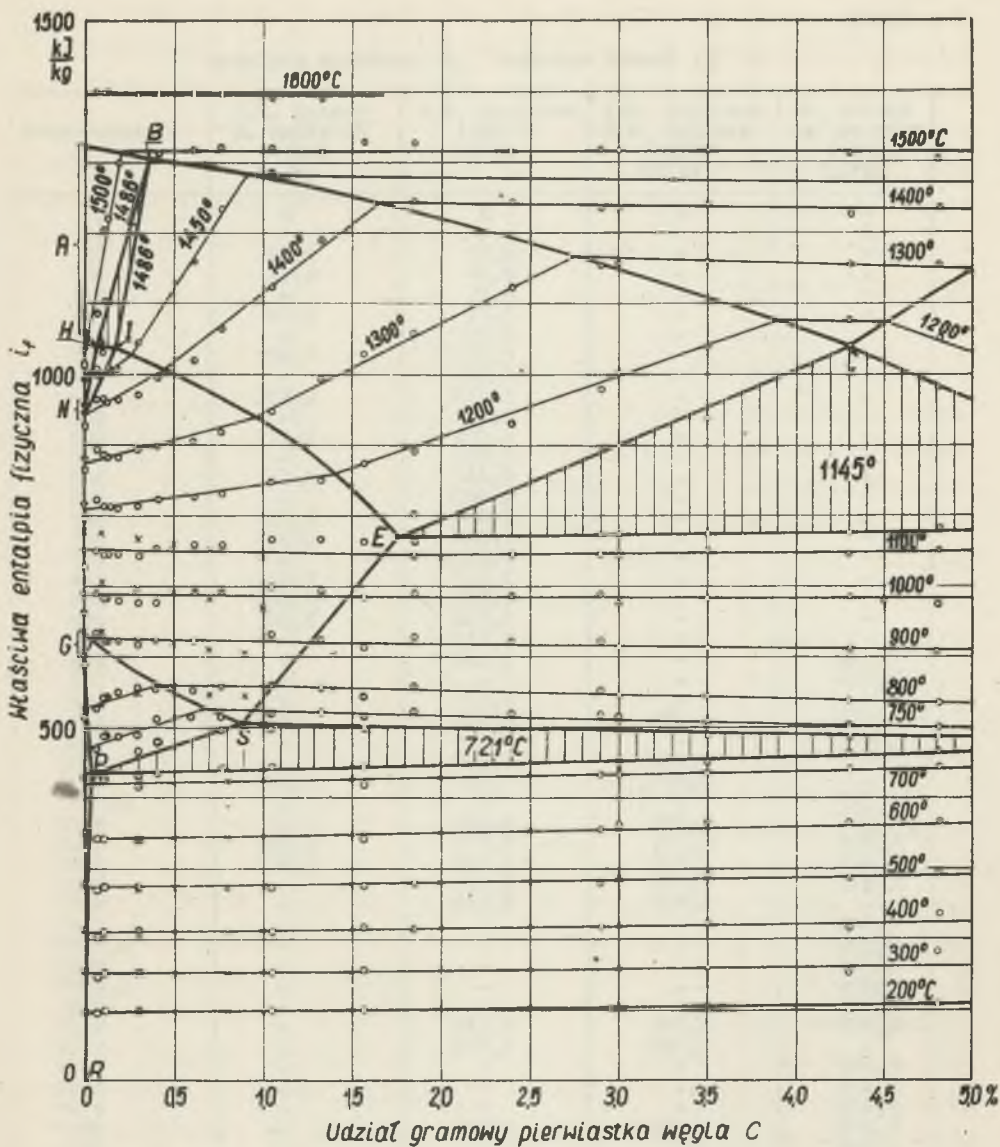
go. Dane z wykresu Tammanna nie są zgodne z danymi eksperymentalnymi cytowanymi w publikacjach [2], [4], [5], [6]. Dlatego autor niniejszej publikacji opracował ponownie wykres entalpowy stopów żelazo-węgiel starając się wykorzystać jak najliczniejsze dane eksperymentalne w możliwie szerokim zakresie temperatur i udziałów pierwiastka węgla. Tak sporządzony i skorelowany wykres entalpowy stanowił podstawę dla sporządzenia wykresu egzergetycznego.

2. Wykres entalpii fizycznej stopów żelazo-węgiel

Jako podstawowe dane wyjściowe dla sporządzenia wykresu $i_p(t, C)$ wykorzystano dane doświadczalne o entalpii czystego żelaza. Dane zaczerpnięte z literatury [2] zestawiono w tabelicy 1. Opierając się głównie na wartościach J.R. Pattisona sporządzono wykres $i(t)$. Skład chemiczny ładanych próbek uwzględnionych w tabelicy 1 nie był jednakowy. Przykładowo w badaniach J.R. Pattisona i P.W. Willowsa udziały gramowe domieszek wynosiły: 0,0023% C, 0,002% Si, 0,005% Mn, 0,001% P, 0,003% S, 0,010% Ni, 0,001% Cr, 0,004% Cu, 0,001% Al, 0,0027% O₂, 0,0014% N₂, 0,000005% H₂.

W celu ustalenia przebiegu izoterm wykresu entalpowego wykorzystano krzywe $i(t)$ zaczerpnięte z literatury i dotyczące różnych składów [2]. Krzywe te przedstawiono na rys. 2. Celem przejrzystego przedstawienia wykresu kolejne krzywe zostały przesunięte w kierunku osi temperatur. Na przykład punkt 0°C krzywej B znajduje się w punkcie 100°C dla krzywej A itd. Skład chemiczny próbek dla których wartości entalpii zestawiono na wykresie podano w tabelicy 2. Podług tych krzywych oraz danych zaczerpniętych z pracy [8] naniesiono na wspólny wykres punkty odpowiadające poszczególnym wartościom temperatury. Punkty te stanowiły podstawę dla nakreślenia przebiegu skorelowanych izoterm (rys. 3).

Linie poszczególnych przemian fazowych AB - BC - CD itd. zostały naniesione w oparciu o układ żelazo-węgiel [1] [3] (znany punkt przecięcia linii stałego składu z izotermą). Z drugiej strony wyznaczały je załamania wykreślonych izoterm.

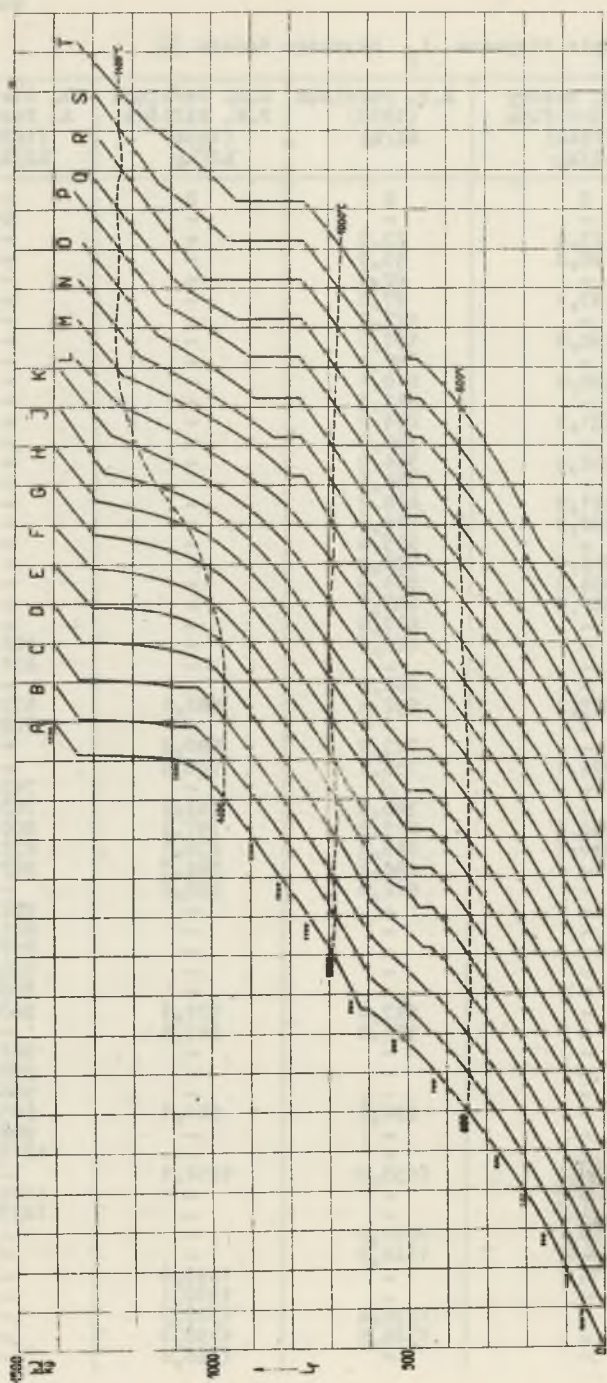


Rys. 2. Właściwa entalpia fizyczna stopów żelaza o stałym składzie chemicznym

Tablica 1

Entalpia fizyczna l_p czystego żelaza [2]

Temperatura °C	J.H. Awbery E. Griffith (1940) kJ/kg	J.R. Pattison (1955) kJ/kg	J.R. Pattison P.W. Willows (1956) kJ/kg	M. Clette A. Ferrier (1959) kJ/kg
0	0	0	0	0
25	-	-	-	-
50	23,4	23,0	-	-
100	46,8	46,9	-	-
150	-	72,0	-	-
200	97,1	97,5	-	-
250	-	123,9	-	-
300	150,7	151,5	-	-
350	-	180,4	-	-
400	208,0	210,1	-	-
450	-	241,5	-	-
500	271,2	274,2	-	-
550	-	308,5	-	-
600	342,4	344,9	-	-
650	-	384,6	-	-
700	421,9	428,2	-	-
750	470,9	480,1	-	-
770	-	505,6	-	-
800	516,5	528,2	-	-
850	554,2	565,5	-	-
900	589,7	603,1	-	-
920	-	617,8	-	-
920	-	642,1	-	624,5
937	-	-	-	631,6
950	-	660,9	-	-
1000	665,1	692,3	662,1	675,1
1048	-	-	-	700,2
1050	-	723,7	696,0	-
1100	724,1	755,1	720,5	-
1107,4	-	-	-	743,3
1150	-	786,5	763,4	765,5
1200	786,5	817,8	797,3	800,7
1250	818,7	849,2	830,1	832,5
1300	-	880,6	864,7	863,9
1350	-	912,0	898,2	-
1365	-	-	-	908,3
1381,4	-	-	-	921,2
1390	-	-	-	917,9
1395,6	-	-	-	930,0
1399	-	-	-	936,8
1400	-	943,4	932,1	940,5
1400	-	951,8	947,6	-
1405	-	-	-	941,7
1406	-	-	-	950,5
1410	-	-	-	958,9
1450	-	994,1	981,1	985,7
1470	-	-	-	999,9
1491,4	-	-	-	1015,8
1500	-	1035,9	1014,1	-
1510	-	-	-	1026,3
1516	-	-	-	1035,5
1530	-	1061,0	-	-
1530	-	1324,3	-	-
1533	-	-	1035,9	-
1533	-	-	1310,1	-
1550	-	1336,4	1320,5	-
1600	-	1366,6	1350,7	-
1650	-	-	1380,8	-



Rys. 3. Właściwa entalpia fizyczna stopów żelazo-węgiel

O - Umino S. 2 V - Pattison J.R. [2] □ - Awbery J.H., Griffith
E. oraz Olette M. Ferrier A. [2] x - Tammann G., Bandel G. [8]

Tablica 2

Skład chemiczny stopów żelaza uwzględnionych na rys. 2

Oznaczenie krzywej	Udziały gramowe					
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %
A	0,07	0,034	0,030	0,012	0,017	0,06
B	0,11	0,027	0,042	0,019	0,028	0,05
C	0,13	0,022	0,034	0,013	0,023	0,04
D	0,19	0,034	0,040	0,017	0,031	0,22
E	0,30	0,019	0,038	0,020	0,024	0,04
F	0,41	0,043	0,210	0,002	0,024	0,20
G	0,61	0,101	0,069	0,040	0,023	0,08
H	0,77	0,100	0,075	0,023	0,041	0,21
I	1,05	0,050	0,060	0,023	0,006	0,03
K	1,33	0,107	0,077	0,025	0,041	0,049
L	1,57	0,047	0,070	0,027	0,011	0,03
M	1,85	0,065	0,080	0,015	0,010	0,05
N	2,40	0,040	0,070	0,012	0,020	0,01
O	2,90	0,060	0,020	0,016	0,070	0,01
P	3,00	0,070	0,050	0,011	0,020	0,30
Q	3,50	0,060	0,060	0,012	0,020	0,01
R	4,30	0,090	0,080	0,021	0,037	0,02
S	4,81	0,040	0,040	0,003	0,018	0,05
T	5,07	0,098	-	0,018	0,045	0,005

W całym wykresie można wyróżnić trzy obszary izotermiczne. Linia HB przedstawia koniec wydzielenia się kryształów stałego roztworu węgla w żelazie δ z ciekłego roztworu węgla w żelazie. W obszarze HIB przebiega izotermicznie tworzenie się austenitu z kryształów stałego roztworu węgla w żelazie δ i ciekłego roztworu węgla w żelazie.

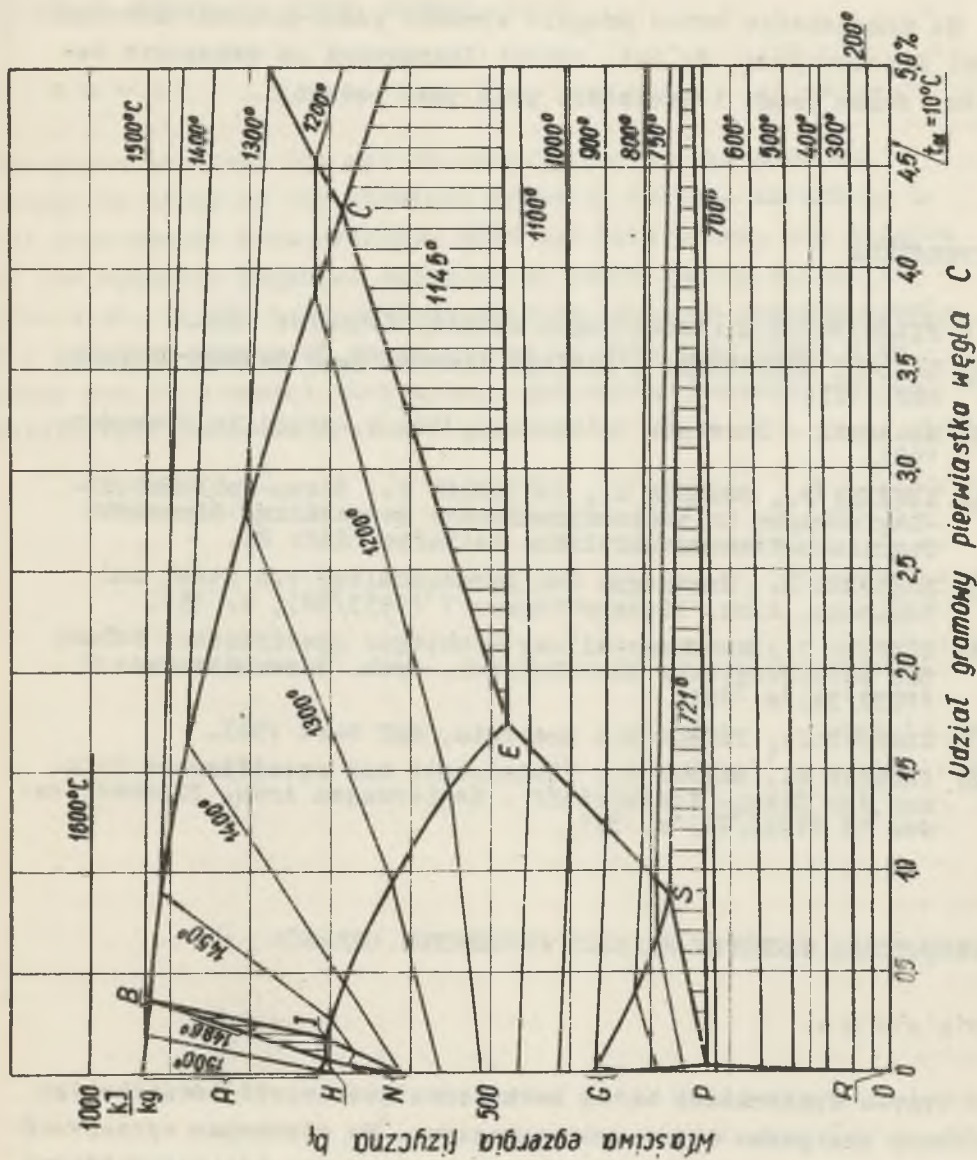
Obszar ECF -- przedstawia izotermiczne wydzielenie się ledeburytu, obszar zaś PSK izotermiczny rozpad austenitu na ferryt i cementyt wtórny.

Dostatecznie dokładne dane uzyskano tylko dla obszarów ECF i PSK. Natomiast obszar HIB został wyznaczony głównie podług znanych udziałów C w punktach B, H, I oraz znanej wartości temperatury przemiany. Dysponowano tylko dwiema krzywymi $i(t)$ przechodzącymi przez ten obszar. Punkty wynikające z tych krzywych pokazano na rys. 3.

W przeciwieństwie do wykresu podanego w publikacji [8] na rysunku 3 izotermy przedstawiono w poszczególnych obszarach w postaci odcinków linii prostych. Zmiana entalpii wzdłuż izotermy jest w większości obszarów spowodowana zmianami udziału dwu faz występujących w układzie. Zmiany te powodują liniowe zmiany entalpii. Jedynie w obszarach jednofazowych (np. w obszarze N I E S G) może występować nieliniowy przebieg izoterm. Znaczne rozrzuty punktów pomiarowych nie dają jednak powodów do ustalenia przebiegu krzywoliniowego. Ponadto należy uwzględnić konieczność skorelowania tego obszaru z obszarami sąsiednimi. Dla przykładu, izoterma 1100°C , podług punktów pomiarowych powinna przebiegać w pobliżu punktu E wyżej niż przyjęto, jednak punkty sąsiedniego obszaru FESK wskazują na konieczność przyjęcia przyjętego przebiegu.

3. Wykres właściwej egzergii fizycznej stopów żelazo-węgiel

Na podstawie uzyskanego wykresu właściwej entalpii fizycznej zbudowano wykres egzergii fizycznej stopów Fe-C. Oparto się przy tym na wzorze (7). Nie korzystano przy tym z krzywych $i(t)$ pokazanych na rys. 2, lecz wykreślono skorygowane krzywe $i(t)$ wynikające z przekrojów wykresu 3 poprowadzonych przy stałym składzie. Dla każdej z krzywych określono właściwą egzergię fizyczną, po czym wyniki naniesiono na wspólny wykres. W ten sposób sporządzony wykres $b_p(t, C)$ przedstawiono na rys. 4. Z wykresu tego można w prosty sposób odczytać właściwą egzergię fizyczną dowolnego stopu żelazo-węgiel w zakresie udziału pierwiastka węgla od 0-5%, ułatwi to znacznie obliczenia przy sporządzaniu bilansów egzergetycznych urządzeń hutniczych.



Rys. 4. Właściwa energia fizyczna stopów żelazo-węgiel

Na zakończenie autor pragnie wyrazić podziękowanie Kierownikowi Katedry prof. dr inż. Janowi Szargutowi za wskazanie tematu, cenne uwagi i wskazówki przy jego redakcji.

LITERATURA

- [1] FILASIEWICZ K.: Technologia metali, Katowice 1954.
- [2] LANDOLT BÖRNSTEIN: 6 Auflage Vierter Band Technik 2 Teil, str. 173.
- [3] Mechanik - Poradnik techniczny, tom 2, część 1a, Warszawa 1951.
- [4] NEUMANN F., SCHENK H., PATTERSON W.: Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in thermodynamischer Betrachtung Giesserei Technisch-Wissenschaftliche Beihefte, Heft 23.
- [5] SCHRÖDER E.: Messungen des Warmeinhaltes von Stahl und Schlacke. Arch. Eisenhüttenwes 7 (1933/34), s. 157.
- [6] SCHWARZ C.: Zusammenstellung wichtiger spezifischer Wärmen für metallurgische Berechnungen. Arch. Eisenhüttenwes 7 (1933/34) s. 281.
- [7] SZARGUT J., PETELA R.: Egzergia, WNT W-wa 1965.
- [8] TAMMANN G., BANDEL G.: Wärmeinhalt und spezifisches Volumen der Eisen-Kohlenstoff - Legierungen Arch. Eisenhüttenwes 10 (1934/35) s. 571.

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Р е з ю м е

В статье представлен метод вычисления физической эксергии при помощи диаграммы физической энтальпии. На основании экспериментальных данных из литературы автор разработал диаграмму физической энтальпии железоуглеродистых сплавов. Эту диаграмму использовал автор для составления диаграммы физической эксергии этих сплавов. Представленные в статье диаграммы необходимые при составлении тепловых или эксергетических балансов металлургических процессов.

PHYSICAL EXERGY OF FERRO CARBON ALLOYS

S u m m a r y

The paper presents the way of calculation of the physical exergy by means of the physical enthalpy values. According to the measurement data gathered from the literature, the diagram of the specific physical enthalpy of ferro carbon alloys is presented. On the base of this diagram, another one for specific physical exergy of these alloys is obtained. These diagrams are very useful when energy and exergy balances of the metallurgic furnaces are carried out.