KALORYCZNOŚĆ PALIW

Zgodnie z **pierwszą zasadą termodynamiki**, wyrażającą równoważność ciepła i pracy, energia wewnętrzna układu odosobnionego rośnie, gdy do tego układu dostarczane jest ciepło lub nad układem wykonywana jest praca, co w postaci różniczkowej można zapisać następująco:

$$dU = Q + W, \tag{II.1}$$

przy czym, jeżeli praca ograniczona jest do zmian objętości to $W = -pdV$.

W układzie zamkniętym przebieg reakcji chemicznej (z definicji) nie powoduje zmiany energii wewnętrznej, ale może spowodować zmianę temperatury tego układu. W celu realizacji procesu chemicznego w stałej temperaturze należy odprowadzać lub doprowadzać do układu ciepło. Ciepło to nazywamy ciepłem reakcji, a przyjmuje ono wartości zależne od tego czy T, V = idem czy T, p = idem.
Jeśli T = idem i V = idem to ciepło przemiany chemicznej równe jest zmianie energii wewnętrznej układu w czasie przebiegu tej przemiany w warunkach izotermicznych:

$$Q = dU \tag{II.2}$$

Gdy T = idem oraz p = idem to ciepło reakcji można związać ze zmianami innej termodynamicznej zmiennej stanu, zwanej entalpią $H = U + pV$:

$$Q = \Delta H \tag{II.3}$$

w tych warunkach ciepło reakcji równe jest zmianie entalpii układu.
Kalorymetryczny pomiar wartości ciepła reakcji jest trudny i możliwy do realizacji doświadczalnie tylko dla reakcji przebiegających bardzo szybko, do końca i bez żadnych procesów ubocznych. **Dla większości reakcji chemicznych dokładne wartości ciepła reakcji otrzymuje się na podstawie obliczeń korzystając z prawa Hessa, które mówi, że ciepło reakcji chemicznej (w warunkach izochorycznych lub izobarycznych) nie zależy od drogi przemian, tylko od stanu początkowego i końcowego reakcji** [1].
Dla dowolnej reakcji chemicznej, której schemat można zapisać jako:

$$\textit{Substraty} \Leftrightarrow \textit{produkty},$$

stanem początkowym reakcji są substraty, a stanem końcowym produkty.

Ponieważ wiele przemysłowych procesów spalania zachodzi przy stałym ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego, efekt cieplny reakcji chemicznej można wyrazić za pomocą zmiany entalpii ΔH.

Zmianę entalpii ΔH dla danej reakcji oblicza się w ten sposób, że od sumy entalpii tworzenia produktów odejmujemy sumę entalpii tworzenia substratów, pomnożonych przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne n_i występujące z zapisanej reakcji:

$$Q_{el} = \Delta H = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{i(prod)} - \sum_i n_i \cdot \Delta H_{i(sub)} \tag{II.4}$$

Z prawa Hessa wynika, że do obliczenia zmiany entalpii reakcji (ciepła reakcji przebiegającej pod stałym ciśnieniem) należy znać entalpie tworzenia poszczególnych produktów i substratów.

Entalpia tworzenia ΔH danego związku jest to zmiana entalpii spowodowana syntezą jednostki masy (mola) danej substancji pod stałym ciśnieniem i przy stałej temperaturze.
Wartości entalpii tworzenia części reakcji chemicznych zostały wyznaczone eksperymentalnie. W celu ujednolicenia danych i ułatwienia obliczeń przyjmuje się, że entalpie tworzenia są określane w warunkach standardowych: T= 298 K, p= 1 atm, i nazywane są standardowymi entalpiami tworzenia oznaczanymi ΔH^{o}_{298}.

Warto zaznaczyć, że zgodnie z konwencją międzynarodową standardowe entalpie tworzenia dla wszystkich pierwiastków chemicznych w ich stanach stabilnych przyjęto za równe zero. Wybrane wartości entalpii tworzenia w warunkach standardowych przedstawiono w tabeli II.1.

Należy dodać, że zgodnie z przyjętymi zasadami dla reakcji egzotermicznej ($Q_{el} = \Delta H < 0$) aby utrzymać stałą temperaturę musimy pewną ilość ciepła odprowadzić z układu, więc ciepło doprowadzone do układu ma znak ujemny. Odwrotnie będzie dla reakcji endotermicznej ($Q_{el} = \Delta H > 0$), aby utrzymać stałą temperaturę należy do układu doprowadzić pewną ilość ciepła, które będzie miało znak dodatni.
Z powyższego wynika, że ciepło reakcji można wyznaczyć na podstawie entalpii tworzenia, przy czym w praktyce wygodne jest rozróżnienie ciepła spalania Q_s i wartości opałowej Q_i, które odnoszą się do jednostki materii, masy lub objętości czynnika (J/mol, J/kg, J/m^3).

Ciepło spalania Q_s jest ilością ciepła wydzielonego podczas zupełnego i całkowitego spalenia danego paliwa, przy czym produkty zostają ochłodzone do temperatury początkowej substratów.

Wartość opałowa Q_i jest natomiast ilością ciepła wydzielonego podczas zupełnego i całkowitego spalenia danego paliwa, przy czym para wodna powstała w procesie spalania nie zostaje skroplona.

Można więc powiedzieć, że różnica między ciepłem spalania Q_s i wartością opałową Q_i polega na tym, że podczas wyznaczania Q_s woda w spalinach jest w postaci ciekłej, a podczas wyznaczania Q_i w postaci pary. Zatem ciepło spalania będzie zawsze większe od wartości opałowej i różni się ciepłem parowania wody w spalinach:

$$Q_i = Q_s - r \cdot \left(W^a + 8{,}94 H^a\right), \text{ kJ/kg} \qquad \text{(II.5)}$$

gdzie r jest ciepłem parowania wody (r = 24,42 J/g dla 1% wody w paliwie), a W^a i H^a odpowiednio zawartością wilgoci oraz wodoru w próbce analitycznej wyrażoną w % (8,94 jest przelicznikiem wodoru na wodę).
Obie wielkości są ściśle zdefiniowane, możliwe do obliczenia na podstawie składu chemicznego paliwa, lub do wyznaczenia doświadczalnie. Ciepła spalania i wartości opałowe typowych paliw podano w tabeli II.2.

Tabela II.1. Entalpia tworzenia ΔH^o_{298} wybranych związków w warunkach standardowych [2,5]

Związek chemiczny	Stan skupienia	ΔH^o_{298}, kJ/mol
O_2	gaz	0
N_2	gaz	0
H_2	gaz	0
C	ciało stałe	0
O	gaz	+249,17
O_3	gaz	+142,70
N	gaz	+472,66
H	gaz	+217,94
CO_2	gaz	-393,51
H_2O	gaz	-241,82
H_2O	ciecz	-285,83
CO	gaz	-110,54
CH_4	gaz	-74,81
C_2H_2 (etyn, acetylen)	gaz	+226,73
C_2H_6 (etan)	gaz	-84,68
C_3H_8 (propan)	gaz	-103,85
C_4H_{10} (butan)	gaz	-126,15
C_6H_6 (benzen)	gaz	+82,85
C_6H_6	ciecz	+49,00
C_5H_{12} (pentan)	gaz	-146,44
C_5H_{12}	ciecz	-173,10
C_6H_{12} (cykloheksan)	ciecz	-156,00
C_6H_{14} (heksan)	ciecz	-198,70
C_7H_{16} (heptan)	ciecz	-224,40
C_8H_{18} (oktan)	ciecz	-249,90
SO_2	gaz	-296,83
SO_3	gaz	-395,72
H_2SO_4	ciecz	-813,99
H_2S	gaz	-20,63
CH_3OH (metanol)	ciecz	-238,57
CH_3OH	gaz	-200,66
C_2H_5OH (etanol)	ciecz	-277,69
C_2H_5OH	gaz	-235,10
$CO(NH_2)_2$ (mocznik)	c. stałe	-333,51
CaO	c. stałe	-635,09
$CaCO_3$ (kalcyt)	c. stałe	-1206,9
$CaCO_3$ (aragonit)	c. stałe	-1207,1
$MgCO_3$	c. stałe	-1095,8
HCl	gaz	-92,31
HCl	ciekły	-167,16
Fe_3O_4 (magnetyt)	c. stałe	-1118,4
Fe_2O_3 (hematyt)	c. stałe	-824,2
FeS_2	c. stałe	-178,2
NO	gaz	+90,25
NO_2	gaz	+33,18
N_2O	gaz	+82,05
NH_3	gaz	-46,11

Przykład obliczeniowy

Dla przykładu wyznacza się standardowe ciepło spalania Q_s i wartość opałową Q_i wodoru korzystając z danych w tablicy II.1 wartości standardowych entalpii tworzenia ΔH^o_{298}

- **Określenie ciepła spalania wodoru Q_s**

$$2 \cdot H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 \cdot H_2O_{(c)} \qquad \text{(II.6)}$$

gdzie woda jest w postaci ciekłej, stąd (wg. II.4) efekt cieplny reakcji wynosi:

$$\Delta H = \underbrace{2 \cdot \Delta H^o_{298\,H_2O(c)}}_{\text{produkty}} - \underbrace{2 \cdot \Delta H^o_{298\,H_2(g)} - \Delta H^o_{298\,O_2(g)}}_{\text{substraty}} \qquad \text{(II.7)}$$

Podstawiając entalpie tworzenia dla poszczególnych składników (Tabela II.1) i założeniu o skropleniu pary wodnej w spalinach (H_2O w spalinach w stanie ciekłym) otrzymuje się efekt cieplny powyższej reakcji:

$$\Delta H = -571{,}66 \ \text{kJ}$$

Proszę zwrócić uwagę, że w zapisanej reakcji były spalane 2 mole H_2, wobec tego efekt cieplny przy spalaniu 1 mola wyniesie:

$$\Delta H = \frac{-571{,}66}{2} = -285{,}83 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \frac{-285{,}83 \dfrac{kJ}{mol}}{22{,}4 \dfrac{dm^3}{mol}} = -12{,}76 \frac{kJ}{dm^3} = -12{,}76 \frac{MJ}{nm^3}$$

Uwzględniając masę cząsteczkową M wodoru biorącego udział w reakcji spalania (M_{2H2} = *4,04 g/mol*) i zamieniając odpowiednio jednostki otrzymuje się ciepło spalania:

$$Q_s = \frac{\Delta H}{M_{2H2}} = \frac{-571{,}66}{4{,}04} = -141{,}5 \text{ , MJ/kg}$$

- **Określenie wartości opałowej wodoru Q_i**

Podobnie oblicza się standardową wartość opałową wodoru w przypadku, kiedy woda pozostaje w spalinach w postaci pary wodnej:

$$2 \cdot H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 \cdot H_2O_{(g)} \qquad \text{(II.8)}$$

stąd (wg. II.4):

$$\Delta H = \underbrace{2 \cdot \Delta H^o_{298\,H_2O(g)}}_{\text{produkty}} - \underbrace{2 \cdot \Delta H^o_{298\,H_2(g)} - \Delta H^o_{298\,O_2(g)}}_{\text{substraty}} \qquad \text{(II.7)}$$

Z powyższego wynika, że efekt cieplny dla powyższej reakcji (zmiana entalpii tworzenia) wynosi:

$$\Delta H = -483{,}64 \ \text{kJ}$$

Efekt cieplny przy spalaniu 1 mola wynosi:

$$\Delta H = \frac{-483{,}64}{2} = -241{,}82\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H = \frac{-241{,}82\ \frac{MJ}{kmol}}{22{,}4\ \frac{m^3}{kmol}} = -10{,}8\ \frac{MJ}{nm^3}$$

a wartość opałowa Q_i odniesiona do 1 kg wodoru:

$$Q_i = \frac{\Delta H}{M_{2H2}} = \frac{-483{,}64}{4{,}04} = -119{,}7\ ,\ \text{MJ/kg}$$

Biorąc wartość opałową Q_i wyrażoną wcześniej w MJ/kg możemy ją także szybko przeliczyć na nm^3 uwzględniając gęstość paliwa $\rho = M/V_M$ (M-masa molowa, V_M – objętość 1 mola w warunkach normalnych)

UWAGA 1! Może ktoś zwrócił uwagę na znak +/- przy określeniu efektu cieplnego? Z obliczeń wyszło, że wartość opałowa wodoru jest ujemna? Otóż znak jest kwestią ujemną, mówiącą o efekcie egzo- lub endotermicznym. Z punku widzenia ośrodka, w którym zachodzi spalanie wodoru energia jest odprowadzana na zewnątrz stąd znak ujemny. W praktyce nie podaje się jednak nigdy wartości opałowej paliw w kJ/m³ lub kJ/kg jako wartości ujemnej.

Uwaga 2! Proszę zwrócić uwagę na jednostki, w których wyrażamy efekt cieplny reakcji. W niektórych przypadkach wskazane jest podawanie np. wartości opałowej odniesionej do 1 kg, a w innych do 1 nm^3.

Uwaga 3! W przypadku reakcji z wieloma składnikami palnymi (np. spalanie mieszanin gazowych) należy uwzględnić odpowiednie liczny moli i masy molowe. Można także wyznaczyć wartość opałową kolejno każdego ze składników i następnie uwzględnić odpowiednie udziały składników palnych w obliczeniach wartości opałowej mieszaniny (wzór II.16)

W przypadku nieznajomości dokładnego składu chemicznego paliwa nie można wyznaczyć wartości opałowej i ciepła spalania na podstawie entalpii tworzenia. Wówczas korzysta się z <u>przybliżonych wzorów empirycznych (inżynierskich)</u>.

Wartość opałową paliw stałych i ciekłych można wyznaczyć na przykład z formuły *Mendelejewa* [3]:

$$Q_i^r = 339{,}15 \cdot C^r + 1030 \cdot H^r - 108{,}9 \cdot \left(O^r - S^r\right) - 25{,}1 \cdot W^r\ ,\quad \text{kJ/kg} \qquad \text{(II.9)}$$

lub VDI [4]:

$$Q_i^r = 339{,}15 \cdot C^r + 1214{,}2 \cdot \left(H^r - \frac{O^r}{8}\right) + 104{,}7 \cdot S^r - 25{,}1 \cdot W^r\ ,\quad \text{kJ/kg} \qquad \text{(II.10)}$$

gdzie: Q_i^r jest wartością opałową w stanie roboczym,

C^r, H^r, O^r, S^r oraz W^r są udziałami masowymi poszczególnych pierwiastków chemicznych i wody w paliwie w stanie roboczym wyrażonymi w procentach.

Dla mieszanin dwóch paliw stałych lub paliwa stałego i ciekłego przy znanym udziale masowym g jednego z paliw w mieszaninie wartość opałową mieszaniny określa się ze wzoru:

$$Q_i^r = Q_{i1}^r g + Q_{i2}^r (1-g), \text{ kJ/kg} \tag{II.11}$$

Wartość opałową paliw ciekłych można również określić z następujących wzorów przybliżonych [4]:

$$Q_i^r = 27{,}65 + \frac{12{,}6 \cdot 10^3}{\rho_{15}}, \text{ MJ/kg} \tag{II.12}$$

lub

$$Q_i^r = \frac{54230 - 13{,}5 \cdot \rho_{15} - 293 \cdot S^r}{1000}, \text{ MJ/kg} \tag{II.13}$$

w których Q_i^r jest wartością opałową w stanie roboczym,
ρ_{15} jest gęstością paliwa ciekłego w temperaturze 15 °C w kg/m^3,
S^r jest zawartością siarki w paliwie w stanie roboczym wyrażonym w %.

Gęstość paliwa ciekłego ρ_t dla określonej temperatury t można określić na podstawie zależności [4]:

$$\rho_t = \rho_0 [1 - \kappa (t - t_0)], \text{ kg/m3} \tag{II.14}$$

$$\kappa = 0{,}0025 - 0{,}000002 \rho_0, \text{ 1/K} \tag{II.15}$$

gdzie: ρ_0 (w kg/m^3) – gęstość w temperaturze 15°C, κ – współczynnik rozszerzalności objętościowej (1/K).

W przypadku paliw gazowych, będących mieszaniną różnych składników palnych, wartość opałową wyznacza się z następującej zależności:

$$Q_i^r = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(Q_i^r \right)_i \cdot v_i \right], \text{ MJ/m}^3 \tag{II.16}$$

gdzie $(Q_i^r)_i$ jest wartością opałowa *i-tego* składnika gazu a v_i udziałem objętościowym *i-tego* składnika w mieszaninie.

Tabela II.2. Kaloryczność wybranych paliw

Typ paliwa	Nazwa	Wartość opałowa, MJ/kg	Ciepło spalania, MJ/kg
Stałe (stan analityczny, powietrzno-suchy)	Drewno Torf Węgiel drzewny Koks metalurgiczny Węgiel brunatny Węgiel kamienny - gazowy - koksowniczy chudy Antracyt	14,3 14,5 28,6 30,1 19,7 – 23,2 29,4 32,3 31,1	16,0 – 19,0 15,9 29,0 30,4 20,6 – 25,1 30,8 33,2 31,4
Ciekłe	Alkohol etylowy Benzyna Olej napędowy Olej opałowy Olej lekki	26,8 42,0 41,8 42,1 42,08	29,7 45,2 44,7 44,8 44,8
Gazowe	Acetylen n-butan Metan Tlenek węgla Wodór	48,6 45,7 50,0 10,1 119,7	50,4 49,6 55,6 10,1 141,5

LiteraturaSienko M.J., Plane R.A., *Chemia - podstawy i zastosowania*, Warszawa, WNT, 1999.
2. Miszczenko K.P., Rawdiela A.A., Zbiór wielkości fizyko-chemicznych, Warszawa, PWN, 1974.
3. Wróblewski T., *Urządzenia kotłowe*, Warszawa, WNT, 1973.
4. Kruczek S., *Kotły*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza PWr, 2001.Atkins P. De Paula J., Physical Chemistry, 9th edition, W.H.Freeman and Company, NY 2010

Przykładowe zadania

1. Wykonać obliczenia ciepła spalania dla wybranego paliwa gazowego na podstawie entalpii tworzenia.

2. Wykazać różnicę wartości opałowej i ciepła spalania dla jednego z paliw węglowodorowych.

3. Obliczyć standardową entalpię reakcji spalania 1 mola acetylenu w tlenie otrzymując H_2O w fazie ciekłej znając standardowe entalpie tworzenia substratów i produktów (tab.) - podać wynik dla 1 mola, 1nm^3 i 1 kg.

4. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji spalania 100 kg acetylenu w tlenie do CO_2 (tlenku węgla IV) i ciekłej wody wiedząc,

5. Obliczyć w warunkach standardowych efekt cieplny (entalpię) reakcji spalania 100 m^3 acetylenu w tlenie do CO_2 (tlenku węgla IV) i ciekłej wody. Pamiętaj, że mowa o warunkach standardowych 298K, a nie normalnych 273K!

6. Obliczyć wartość opałową gazu ziemnego będącego mieszaniną z udziałami objętościowymi odpowiednio 90% metanu CH_4, 5% etanu C_2H_6 i 5% azotu

7. Obliczyć wartość opałową/ciepło spalania dla jednego paliw stałych.

8. Obliczyć wartość opałową węgla na podstawie danego ciepła spalania i składu węgla na podstawie normy pomiaru ciepła spalania kalorymetrem.