

## DODATEK II

### KALORYCZNOŚĆ PALIW

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

$$dU = Q + W \quad (\text{II.1})$$

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 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

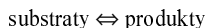
$$Q = dU \quad (\text{II.2})$$

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

$$Q = \Delta H \quad (\text{II.3})$$

w tych warunkach ciepło reakcji jest równe 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. W przypadku 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 [5]. Dla dowolnej reakcji chemicznej, której schemat można zapisać jako



stanem początkowym reakcji są substraty, a stanem końcowym produkty.

Ponieważ wiele przemysłowych procesów spalania zachodzi pod stałym ciśnieniem, zbliżonym do atmosferycznego, efekt cieplny reakcji chemicznej można wyrazić za pomocą zmiany entalpii  $\Delta H$ . Zmianę entalpii  $\Delta H$  dla danej reakcji oblicza się w ten sposób, że od sumy entalpii tworzenia produktów odejmujemy sumę entalpii tworzenia substratów, pomnożonych przez odpowiednie współczynniki stechiometryczne  $\nu_i$

$$Q = \Delta H = \sum_i \nu_i \Delta H_{i(\text{prod})} - \sum_i \nu_i \Delta H_{i(\text{sub})} \quad (\text{II.4})$$

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**  $\Delta H$  danego związku jest to zmiana entalpii spowodowana syntezą jednostki masy (mola) danej substancji pod stałym ciśnieniem i w 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:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$  i nazywane są standardowymi entalpiami tworzenia oznaczanymi  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . 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.

Tabela II.1

Entalpia tworzenia  $\Delta H_{298}^{\circ}$  w warunkach standardowych [2]

| Związek chemiczny | Stan skupienia | $\Delta H_{298}^{\circ}$ , kJ/mol |
|-------------------|----------------|-----------------------------------|
| O <sub>2</sub>    | gaz            | 0                                 |
| N <sub>2</sub>    | gaz            | 0                                 |
| H <sub>2</sub>    | gaz            | 0                                 |
| C                 | ciało stałe    | 0                                 |
| O                 | gaz            | 249,19                            |
| N                 | gaz            | 472,66                            |
| H                 | gaz            | 217,94                            |
| CO <sub>2</sub>   | gaz            | -393,52                           |
| H <sub>2</sub> O  | gaz            | -241,83                           |
| H <sub>2</sub> O  | ciecz          | -285,84                           |
| CO                | gaz            | -110,54                           |
| CH <sub>4</sub>   | gaz            | -74,87                            |

Należy dodać, że zgodnie z przyjętymi zasadami dla reakcji egzotermicznej ( $Q = \Delta H < 0$ ) aby utrzymać stałą temperaturę, musimy pewną ilość ciepła odprowadzić z układu, ciepło doprowadzone do układu ma więc znak ujemny. Odwrotnie będzie dla reakcji endotermicznej ( $Q = \Delta H > 0$ ), aby utrzymać stałą temperaturę, należy do układu doprowadzić pewną ilość ciepła, które będzie miało znak dodatni.

Wynika z tego, 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<sup>3</sup>).

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

**Wartość opałowa**  $Q_i$  jest natomiast ilością ciepła wydzielonego podczas zupełnego i całkowitego spalania 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. Ciepło spalania będzie zatem zawsze większe od wartości opałowej i różni się ciepłem parowania wody w spalinach (PN-91/G-04510)

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

gdzie:  $r$  – ciepło parowania wody ( $r = 24,42 \text{ J/g}$  dla 1% wody w paliwie),  $W^a$  i  $H^a$  – zawartość wilgoci oraz wodoru w próbce analitycznej, wyrażona 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. Dla przykładu wyznacza się standardowe ciepło spalania  $Q_s$  i wartość opałową  $Q_i$  wodoru, korzystając z danych w tabeli II.1 wartości standardowych entalpii tworzenia  $\Delta H_{298}^o$ :

- reakcja spalania wodoru



gdzie woda jest w postaci ciekłej, stąd według (II.4)

$$\Delta H = 2\Delta H_{298\text{H}_2\text{O}(c)}^o - 2\Delta H_{298\text{H}_2(g)}^o - \Delta H_{298\text{O}_2(g)}^o \quad (\text{II.7})$$

- po podstawieniu entalpii tworzenia dla poszczególnych składników (tab. II.1) i założeniu o skropleniu pary wodnej otrzymuje się

$$\Delta H = -571,68, \text{ kJ/mol}$$

- obliczenie ciepła spalania wodoru  $Q_s$

po uwzględnieniu masy cząsteczkowej  $M$  wodoru biorącego udział w reakcji spalania ( $M = 2\text{H}_2 = 4,04 \text{ g/mol}$ ) i zamianie odpowiednio jednostek otrzymuje się

$$Q_s = \frac{-\Delta H}{M} = \frac{-(-571,68)}{4,04} = 141,5, \text{ MJ/kg}$$

Podobnie oblicza się standardową wartość opałową wodoru, w której woda pozostaje w postaci pary wodnej



stąd według (II.4)

$$\Delta H = 2\Delta H_{298\text{H}_2\text{O}(g)}^o - 2\Delta H_{298\text{H}_2(g)}^o - \Delta H_{298\text{O}_2(g)}^o \quad (\text{II.7a})$$

wówczas zmiana entalpii tworzenia wynosi

$$\Delta H = -483,66, \text{ kJ/mol}$$

a wartość opałowa  $Q_i$

$$Q_i = \frac{-\Delta H}{M} = \frac{-(-483,66)}{4,04} = 119,7, \text{ MJ/kg}$$

W przypadku nieznanego dokładnego składu chemicznego paliwa nie można obliczyć wartości opałowej i ciepła spalania na podstawie entalpii tworzenia, wówczas korzysta się z przybliżonych wzorów empirycznych (inżynierskich) [1, 3, 4, 6].

Tabela II.2

Kaloryczność wybranych paliw

| Typ paliwa                                           | Nazwa               | Wartość opałowa,<br>MJ/kg | Ciepło spalania,<br>MJ/kg |
|------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| Stałe<br><br>(stan analityczny,<br>powietrzno-suchy) | drewno              | 14,3                      | 16,0÷19,0                 |
|                                                      | torf                | 14,5                      | 15,9                      |
|                                                      | węgiel drzewny      | 28,6                      | 29,0                      |
|                                                      | koks metalurgiczny  | 30,1                      | 30,4                      |
|                                                      | węgiel brunatny     | 19,7÷23,2                 | 20,6÷25,1                 |
|                                                      | węgiel kamienny     |                           |                           |
|                                                      | – gazowy            | 29,4                      | 30,8                      |
|                                                      | – koksowniczy chudy | 32,3                      | 33,2                      |
|                                                      | antracyt            | 31,1                      | 31,4                      |
| Ciekłe                                               | alkohol etylowy     | 26,8                      | 29,7                      |
|                                                      | benzyna             | 42,0                      | 45,2                      |
|                                                      | olej napędowy       | 41,8                      | 44,7                      |
|                                                      | olej opałowy        | 42,1                      | 44,8                      |
|                                                      | olej lekki          | 42,08                     | 44,8                      |
| Gazowe                                               | acetylen            | 48,6                      | 50,4                      |
|                                                      | <i>n</i> -butan     | 45,7                      | 49,6                      |
|                                                      | metan               | 50,0                      | 55,6                      |
|                                                      | tlenek węgla        | 10,1                      | 10,1                      |
|                                                      | wodór               | 119,7                     | 141,5                     |

Wartość opałową paliwa stałego w stanie roboczym można wyznaczyć na przykład z formuły *Mendelejewa* [6]

$$Q_i^r = 339,15C^r + 1030H^r - 108,9(O^r - S^r) - 25,1W^r, \text{ kJ/kg} \quad (\text{II.8})$$

gdzie:  $Q_i^r$  – wartość opałowa w stanie roboczym,  $C^r$ ,  $H^r$ ,  $O^r$ ,  $S^r$  oraz  $W^r$  – udziały masowe poszczególnych pierwiastków chemicznych i wody w paliwie w stanie roboczym, wyrażone w procentach.

W przypadku spalania biomasy i odpadów wartość opałową można wyznaczyć ze wzoru:

$$Q_i^r = 341C^r + 1322H^r - 120(O^r + N^r) - 15,3P^r + 68,6S^r, \text{ kJ/kg} \quad (\text{II.9})$$

W przypadku takich materiałów, jak: lignina, celuloza, drewno, karbonizat i smoła z drewna oraz oleje błąd nie przekracza 2,5% [3].

Wartość opałową paliw ciekłych można również określić z następujących wzorów przybliżonych [1]

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

lub

$$Q_i^r = \frac{54230 - 13,5 \rho_{15} - 293 S^r}{1000}, \text{ MJ/kg} \quad (\text{II.11})$$

w którym:  $Q_i^r$  – wartość opałowa w stanie roboczym;  $\rho_{15}$  – gęstość paliwa ciekłego w temperaturze 15 °C, kg/m<sup>3</sup>;  $S^r$  – zawartość siarki w paliwie w stanie roboczym, %.

Wartość opałową paliw gazowych wyznacza się natomiast z następującej zależności:

$$Q_i^r = \sum_{i=1}^n [(Q_i^r) \mu_i], \text{ MJ/m}^3 \quad (\text{II.12})$$

gdzie:  $(Q_i^r)_i$  – wartość opałowa  $i$ -tego składnika gazu,  $\mu_i$  – udział objętościowy  $i$ -tego składnika w mieszaninie [1].

Należy dodać, że z powodu udziału substancji mineralnej oraz zmieniającej się zawartości wilgoci w paliwie przy podawaniu ciepła spalania i wartości opałowej należy zawsze zaznaczyć stan wyjściowy paliwa (pkt. 12.3.4). Można również dokonać odpowiednich przeliczeń procentowej zawartości danego pierwiastka w paliwie z jednego stanu paliwa na inny korzystając z zależności podanych w tabeli II.3.

Tabela II.3

Przeliczanie wyników analiz składu paliwa

| Rodzaj przeliczenia        | Współczynnik przeliczenia na stan: |                           |                     |                             |
|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------|
|                            | Roboczy<br>$r$                     | Analityczny<br>$a$        | Suchy<br>$d$        | Suchy bezpopiołowy<br>$daf$ |
| Ze stanu Roboczego $r$     | 1                                  | $\frac{1}{1 - W^r - W^a}$ | $\frac{1}{1 - W^r}$ | $\frac{1}{1 - W^r - A^r}$   |
| Ze stanu analitycznego $a$ | $\frac{1 - W^r + W^a}{1}$          | 1                         | $\frac{1}{1 - W^a}$ | $\frac{1}{1 - W^a - A^a}$   |
| Ze stanu suchego $d$       | $\frac{1 - W^r}{1}$                | $\frac{1 - W^a}{1}$       | 1                   | $\frac{1}{1 - A^d}$         |
| Ze stanu $daf$             | $\frac{1 - W^r - A^r}{1}$          | $\frac{1 - W^a - A^a}{1}$ | $\frac{1 - A^d}{1}$ | 1                           |

## Literatura

- [1] Kruczek S., *Kotły*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [2] Miszczenko K.P., Rawdiela A.A., *Zbiór wielkości fizyko-chemicznych*, PWN, Warszawa 1974.
- [3] Nadziałkiewicz J., Waclawiak K., Stelmach S., *Procesy termicznej utylizacji odpadów (maszynopis)*, Politechnika Śląska, Gliwice, 2006.
- [4] Rokicki H., *Urządzenia kotłowe - przykłady obliczeń*, Politechnika Gdańska Gdańsk, 1996.
- [5] Sienko M.J., Plane R.A., *Chemia – podstawy i zastosowania*, WNT, Warszawa 1999.
- [6] Wróblewski T., *Urządzenia kotłowe*, WNT, Warszawa 1973.