



Archa. 3/17

TECHNOLOGJA OGOLNA NIEORGANICZNA.

C z ę ś ć I.



TECHNOLOGJA PALIWA.



Podług wykładów Prof. J. Zawadzkiego opracował K. Rosner.

662

Wydane jako rękopis przez Koło Chemików Studentów Politechniki Warsz.

R. 1 9 2 7.

T E C H N O L O G I A C O L N A N I E O R G A N I C Z N A .

Opracowana podług wykładów prof. J. Zawadzkiego przez komisję naukową
"Koła Chemików Studentów Politechniki Warszawskiej".

Wstęp.

Celem nauk technicznych jest opanowanie przyrody. Do tego celu prowadzi się: 1. analiza zjawisk zachodzących w przyrodzie i 2. synteza czyli świadome odtworzenie tych zjawisk na podstawie praw, wykrytych drogą analizy.

Laboratorium chemiczne spełnia więc rolę podwójną: służy zarówno analitykowi jak i twórcy metod syntetycznych. Przy pracy w laboratorium posługujemy się do osiągnięcia korzystnych warunków doświadczenia środkami najdogodniejszymi i najkrócej do celu prowadzającymi. W pracy fabrycznej natomiast musimy się również liczyć z czynnikami ekonomicznymi, prawnymi i wreszcie z poważnymi nieraz trudnościami technicznymi.

Czynniki ekonomiczne: Cena surowców i materiałów, wydajność reakcji i szybkość jej, ilość i jakość produktów ubocznych, kosztą robocizny, taryfy kolejowe, podatki i t.p.

Czynniki prawne: Ustawodawstwo przemysłowe i przepisy policyjne.

Czynniki techniczne: Czynniki te decydują o możliwości wytwarzania danego produktu. Trudności techniczne przy przejściu do pracy na wielką skalę dadzą się streścić w nast. punktach: Kwestja zastąpienia szkła przez inne materiały, kwestja odprowadzenia ciepła reakcji wzgl. sposobu ogrzewania i wreszcie zagadnienie ciągłości pracy. Ta ciągłość jest jednak najważniejszą bodaj korzyścią pracy fabrycznej /obok możliwości otrzymania produktu czystszej, szczególnie przy rektyfikacji/. Widzimy że praca fabryczna podlega działaniu całego szeregu czynników, wskutek czego ilość praw ogólnych, do których powinien się stosować każdy technolog, jest bardzo ograniczona. Prawa te noszą nazwę zasad technologii.

Zasady Technologji.

1. Zasada przeciwprądu 2. Zasada rozwinięcia jaknajwiększej powierzchni. Pierwsza zasada polega na tem, że ciała mające reagować ze sobą, lub też ciała ogrzewane i ogrzewające prowadzimy w kierunkach przeciwnych do siebie, aby osiągnąć jaknajwiększą szybkość i wydajność procesu wzgl. wyrównanie temperatur do najwyższej. Przykład: fabrykacja SO_2 ciekłego.

Drugą zasadę stosuje się przy reakcjach pomiędzy ciałami o różnych stanach skupienia. Szybkość reakcji jest proporcjonalną do powierzchni zetknięcia się dwóch faz. Zasady tej nie można stosować przy fabrykacji HCl , gdzie rozwinięcie dużej powierzchni zetknięcia HCl z wodą spowodowałoby zbyt szybkie rozpuszczenie się tego związku w wodzie; ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna, temperatura podniosłaby się, co by wpłynęło źle na stężenie otrzymanego kwasu solnego.

Doświadczenia laboratoryjne nie wystarczają technologowi, gdyż wiele zjawisk występuje dopiero przy pracy na wielką skalę; zjawiska te mogą być nie uzasadnione teoretycznie ani logicznie: są to prawdy empiryczne, zaobserwowane w ciągu pracy i będące nieraz t. zw. tajemnicami fabrycznymi. Niektóre gałęzie przemysłu chemicznego badają procesy fabrykacji w specjalnych stacjach doświadczalnych.

Określenie technologii: Technologia jest to nauka o przemianie surowców lub form energii dostarczonych przez przyrodę, na produkty lub formy energii bardziej dla człowieka użyteczne.

Technologia dzieli się na technologję chemiczną i mechaniczną, jednak że niema między niemi ścisłych granic. Technologję chemiczną dzielą na technologję energii /paliwa/ i technologję substancji albo też częściej na technologję nieorganiczną i organiczną, lecz i te działy trudno oddzielać ściśle od siebie: np. gazownia wytwarza i energję i substancję, produkty organiczne obok nieorganicznych. Są jednak zasadniczo różnice pomiędzy technologją nieorganiczną i organiczną.

Podstawą technologii nieorganicznej jest pojęcie równowagi chemicznej i teoria dysocjacji elektrolitycznej, podczas gdy technologia organiczna opiera się na doświadczeniu, teorii budowy związków organicznych i wogóle na rozumowaniu przez analogję. W reakcjach organicznych nie chodzi o osiągnięcie równowagi. Typem takiej reakcji jest reakcja utleniania amonjaku do tlenków azotu, choć proces ten zaliczany do technologii nieorganicznej: w procesie tym bowiem przerywamy gwałtownie reakcję w stadjum pośrednim, aby osiągnąć największą wydajność NO i nie dopuścić do wytworzenia wolnego azotu.

Istota "oporu" chemicznego, który powoduje, że jedna reakcja zachodzi wolniej od innej, jest dotychczas niezbadana.

Podział technologii nieorganicznej: 1. Technologia paliwa; zaliczamy ją tutaj ze względu na pokrewieństwo metodyki z metodami technologii nieorganicznej. 2. Technologia wielkiego przemysłu nieorganicznego. 3. Ceramika: ceramika właściwa, fabrykacja zapraw, szkła i t.p. 4. Metalurgia.

Technologia paliwa I. Procesy spalania.

W przemyśle potrzeba energii bądźto pod postacią ciepła, bądźto energii mechanicznej, elektrycznej lub promienistej. Można przetwarzać różne rodzaje energii jedna w drugą, przyczem dla każdej przemiany w myśl prawa zachowania energii ilość energii włożonej musi być równa ilości energii otrzymanej. Najczęściej stosowana w przemyśle jest przemiana energii cieplnej w mechaniczną: ta przemiana jednak jest ograniczona przez drugą zasadę termodynamiki. W praktyce wyzyskuje się najwyżej 33% energii p. postacią energii użytkowej. Stąd zrodziła się dążność, aby znaleźć sposób bezpośredniej przemiany energii chemicznej na inne formy energii bez przejścia przez energię cieplną: ogniwo elektryczne jest przykładem przyrządu w którym podobny proces zachodzi. Wobec ograniczonego zastosowania ogniw próbowano skonstruować ogniwo spaleniowe, w

którem zachodziłaby przemiana energii chemicznej np. reakcji $CO+O=CO_2$ na energję elektryczną. Próby te jednak nie dały dotychczas wyników zadowolających.

Ilości energii zapotrzebowane przez przemysł całego świata w r. 1913 oceniano na 137 milionów koniolat. Z tego wytworzono:

Z paliwa ciekłego	3,5	milionów	koniolat	
" gazu ziemnego	2,4	"	"	
" węgla	127,6	"	"	133,5 milj. koniolat
" siły wodnej	3,4	"	"	

Punkt ciężkości leży w spalaniu węgla /przeszło 90% całej energii wytworzonej/. Technologia energii jest więc przede wszystkim technologją węgla.

Węgiel jest też przeważnie źródłem energii cieplnej w przemyśle chemicznym; często jednak ciepło reakcji wystarcza do utrzymania odpowiedniej temperatury: np. w gruszce Bessemera ciepło spalania zanieczyszczeń żelaza utrzymuje masę w stanie stopionym. Przy fabrykacji cjanamidu ciepło reakcji odgrywa dużą rolę w bilansie cieplnym procesu, choć trzeba nieco ciepła doprowadzić z zewnątrz.

Racjonalne wyzyskanie paliwa polega 1. na zupełnem jego spalaniu i ew 2. zużytkowaniu go jako surowca chemicznego /np. w gazowni lub koksowni/ gdyż wartość produktów ubocznych może wynagrodzić straty cieplne: tak np. smoła i amonjak są produktami bardzo cennymi. Procesy spalania stosowane w przemyśle bada się przez zestawienie ich bilansu.

Przebieg procesu spalania.

Charakterystycznymi wielkościami dla procesu spalania danego paliwa są: temperatura spalania i stopień zużytkowania ciepła. Paliwo musi być dobrane do sposobu fabrykacji, gdyż przebieg procesu spalania zależy za równo od składu chemicznego paliwa, jak jego stanu skupienia.

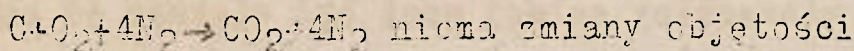
Palenie się jest to łączenie się substancji palnej z tlenem, któremu towarzyszy wydzielenie się ciepła i energii promienistej. Prócz świecenia płomienia pochodzącego z żarzenia się ciał stałych, obserwuje się też t. zw. świecenie chemiczne, związane z samym procesem spalania. Tego

Świecenia chemicznego nie można wywołać przez podgrzanie produktów spalania do temperatury spalania; promieniowanie to podczas procesu przemienia się w energię ciepłą. Tak promieniuje np. nieświecący płomień palnika Bunsena.

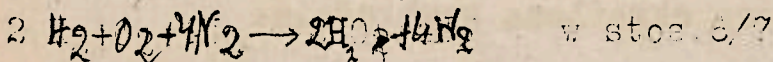
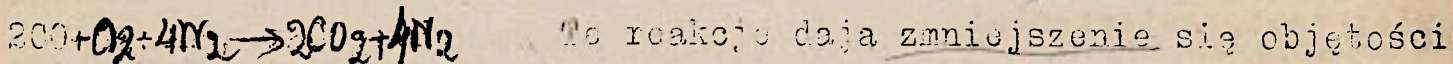
Stosuje się zwykle paliwo, składające się z C, H₂, N, S i O; wskutek spalania C przechodzi w CO lub CO₂, S w SO₂, H₂ w H₂O a azot związany utlenia się do azotu wolnego.

Dla procesu spalania ważnym jest skład powietrza: prócz pary wodnej czyste powietrze zawiera około 0,04% CO₂. Zwykle jednak pomijamy CO₂ i przyjmujemy dla powietrza następujący skład: ok. 77,6% N₂, 2% H₂O i 20,4% O₂ /w temperaturze pokojowej/. Do rachunków można jednak brać skład 21% O₂ i 79% N₂. Le Chatelier wprowadził rachunek molowy, przyjmując skład powietrza: 1 O₂ + 4 N₂

Procesy spalania zachodzą ze zwiększeniem, bez zmiany, lub też ze zmniejszeniem objętości masy reagującej:



$2C + O_2 + 4N_2 \rightarrow 2CO + 4N_2$ zwiększenie objętości w stos. 6/5, reakcja ta zachodzi w generatorze.



W praktyce paliwo spala się z pewnym nadmiarem powietrza; najmniejszego nadmiaru wymaga spalanie gazu, gdyż znieszenie paliwa z powietrzem jest bardzo dobre. Spółczynnik nadmiaru równa się stosunkowi ilości powietrza zużytego do ilości teoretycznie potrzebnej; współczynnik ten może być oznaczony przez analizę gazów spalinowych:

Jestli $M_1 =$ ilość azotu w gazach spalinowych

$O_2 =$ " tlenu " "

wówczas współczynnik nadmiaru $n = \frac{M_1}{M_1 - 4O_2}$; $4O_2$ równa się ilości azotu od

powiadającej niezużytemu tlenu.

Przykład: Analiza gazów spalinowych: CO₂ - 10%, O₂ - 8,5%, N₂ - 81,5%

$n = \frac{81,5}{81,5-34} = 1,7$ Obok CO_2 może powstawać CO ; często wytwarzany jest ce-

lowo np. w generatorach. CO w niższych temperaturach x

rozpada się na CO_2 i C . Ważne jest też działanie pary wodnej na węgiel:

powstaje gaz wodnoczadowy. Jeśli temperatura spalania jest b. wysoka, na-

stepuje częściowa dysocjacja produktów spalania: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ i

$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$, co również może być powodem niezupełnego spalania. Naj-

ogólniejszym, choć niezupełnie ścisłym wzorem, pozwalającym obliczyć tem-

peraturę spalania jest równanie ~~$T = \frac{Q}{C}$~~ $T = \frac{Q}{C}$ gdzie Q oznacza ciepło reakcji

spalania a C pojemność cieplną gazów spal.

Przebieg spalania jest różny dla gazów, cieczy i ciał stałych:

1. Spalanie gazu:

W naczyniu zamkniętym gaz spala się wybuchowo. W przemyśle spalamy

gaz najczęściej w miarę jego wypływu, rzadziej w palnikach typu palnika

Bunsena, w których gaz miesza się z powietrzem przed spaleniem. W takich

palnikach szybkość wypływu mieszaniny palnej musi być większa od szyb-

kości rozchodzenia się płomienia, aby zapobiec jego przeskakiwaniu.

Różnice pomiędzy obydwoma sposobami spalania gazu ilustruje najlep-

piej nast. zestawienie:

Jeśli spalamy acetylen z jednakową określoną szybkością:

1. w palniku, w którym nie miesza on się z powietrzem przed spaleniem

2. w palniku Bunsena i 3. w dmuchawce tleno-acetylenowej, to w pierwszym

przypadku płomień ma ok. 100 cm^3 , w drugim $2-3 \text{ cm}^3$, w trzecim zaledwie

$0,1 \text{ cm}^3$. Oczywiście tak mały płomień jest niesłychanie gorący i ma też

zastosowanie do t. zw. samorodnego spawania. Reguluje się dopływ powietrza

tak, aby uniknąć tworzenia się sadzy. Zaletami paliwa gazowego są: łat-

wość regulowania ilości spalonego paliwa i możliwość regenerowania cie-

pła zawartego w gazach spalinowych oraz możliwość pracowania z małym

nadmiarem powietrza.

2. Spalanie paliwa ciekłego.

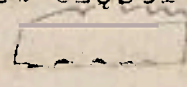
Paliwo ciekłe trzeba przed spaleniem przeprowadzić w fazę gazową,

t. j. parę; zwykle składa się to paliwo z węglowodorów. Przy spalaniu tworzy się na powierzchni kropki paliwa para węglowodoru, która utrudnia dostęp powietrza i może spowodować tworzenie się sadzy. Aby tego uniknąć, trzeba albo paliwo zapylić albo też spalać je w dużych komorach, co jednak jest niedogodne.

3. Spalanie paliwa stałego:

Jest to paliwo najtańsze, a więc najbardziej używane. Ma ono jednak wiele stron ujemnych: 1. Części lotne. 2. Trudny przepływ powietrza pomiędzy kawałkami paliwa. 3. Niezupełne spalanie się. 4. Popiół.

W początkowym stadium spalania /przy wrzucaniu węgla na ruszt/ następuje gwałtowne wywiązywanie się części lotnych, które nie mając dostatecznej ilości powietrza do spalania się, dają sadzę.

Węgiel garzowując się na ruszcie, wydziela części lotne, które powodują pęcznienie i spiekanie się węgla.  *ruszt. Tłoczenie w piecu*

Powiększanie się objętości węgla utrudnia przepływ powietrza: aby tej niedogodności zaradzić próbowano spalać niąk węglowy w specjalnych paleniskach lub też spalano prosto koks. Poważną trudnością jest też powstawanie CO. Geneza jego jest następująca: w warstwie paliwa temperatura wzrasta do pewnej wysokości /t. zw. pasa całkowitego spalania/ powyżej której cały tlen powietrza jest już zużyty. Następuje więc reakcja:

$CO_2 + C \rightarrow 2CO$. Cała więc warstwa paliwa można podzielić na 3 części licząc od dołu: 1. Środowisko utleniające. 2. Środowisko obojętne /pas całkowitego spalania/ i 3. Środowisko redukujące. Odległość pasa całkowitego spalania od miejsca dopływu powietrza jest przy dostatecznie wysokiej temperaturze zależna tylko od wielkości kawałków węgla: np. przy krawędzi kawałków węgla ok. 1 cm, odległość pasa całkowitego spalania = 10 cm od miejsca dopływu powietrza. Ogólnie można przyjąć, że przy temperaturze spalania powyżej 1000° wysokość pasa całkowitego spalania = 10-ciu krawędziom kawałków węgla; jeśli temp. jest niższa, pas ten leży wyżej. Węgiel jednak nie składa się z kawałków o równej krawędzi, więc odległość pasa całkowitego spalania od rusztu nie jest w każdym miejscu

stała: wykres tej odległości przedstawia linię łamaną. Chcąc ograniczyć tworzenie się CO w miejscach, gdzie pas całkowitego spalania leży niżej od warstwy węgla, trzeba dać pewien nadmiar powietrza; jest to zło konieczne, z pracą, z paliwem stałym.

W pasie całkowitego spalania popiół, szczególnie jeśli jest łatwo topliwy, tworzy żużel, który zatyka ruszt; trudność ta w zwykłych paleniskach nie jest tak poważna jak np. w generatorach, gdzie żużel jest główną przeszkodą ruchu i cała klasyfikacja generatorów opiera się na różnych sposobach jego zwalczania. Przy forsownej pracy w paleniskach zwykłych np. w lokomotywach pociągów pośpiesznych, żużel może w ciągu kilku godzin całkowicie uniemożliwić spalanie.

Kalorymetrja i badanie prososów spalania.

Prowadząc jakiś proces technologiczny, trzeba wiedzieć 1. Ile ciepła dostarczyć i 2. Jakie jest ciepło spalania paliwa użytego.

Ciepło spalania jest to ilość ciepła/w kalorjach/, która się wydziela przy spalaniu 1 mola gramowego paliwa w stałej temp. bądź pod stałym ciśnieniem, bądź w stałej objętości.

Za wartość opałową przyjmuje się w technice ciepło spalania pod stałym ciśnieniem 1 atm. w temp. 150°.

Chcąc otrzymać wartości dla 1 kg. względnie 1 m³/dla gazów/, trzeba po dzielić ciepło spalania molowe przez ciężar cząsteczkowy wzgl. przez 22.4/dla gazów/ i pomnożyć przez 1000. Objętość gazu zmienia się w zależności od temperatury i ciśnienia; trzeba więc zredukować objętość do stanu normalnego przez zastosowanie wzorów nast:

$$V_{15} = V \frac{b+p-T/273}{760/273+t} \text{ i } V_{15} = V \frac{b+p-T/283}{760./273+t/}$$

gdzie p, b, t, T oznaczają odpowiednio:

p-nacisknienie, b-ciśn. barometr., t-temperaturę gazu, T-prężność pary wodnej. Przy spalaniu paliwa zawierającego wodór otrzymuje się wodę, która w aparatach mierniczych skrapla się, zaś w palenisku pozostaje pod postacią pary: wartość opałowa górna odpowiada spalaniu wodoru na wodę ciekłą, zaś dolna spalaniu na parę wodną. Kalorja gramowa 15-to

stopniowa odpowiada ciepłu ogrzania 1 gr. wody od 14,5° do 15,5°. Używa się często w pomiarach kalorii równiej ciepłu ogrzania 1 gr. wody od 0° do 1° lub średniemu ciepłu ogrzania od 0° do 100°. W krajach anglosaksońskich stosują przeważnie jednostki "B. T. U." /British Thermal Unit/. Jednostka 1 B. T. U. = 0,252 Kal.; jednostka ta odpowiada ciepłu ogrzania 1 lb/funta ang./o 1°F.

$$1 \text{ BTU/lb} = 0,556 \text{ Kal/Kg}; 1 \text{ BTU/stopie}^3 = 0,981 \text{ Kal/m}^3$$

Pomiary kalometryczne: Ciepło wydzielone przy spaleniu ogrzewa pewną odważoną ilość wody o pewną ilość stopni, które mierzy się dokładnym termometrem. Obecnie pomiary ciepła spalania paliw stałych i płynnych wykonywa się przeważnie w bombie kalometrycznej. Bombę tę wynalazł Berthelot, a udoskonalił ją Mahler, Kroecker i inni. W Ameryce próbowano spalać np. Na_2O_2 , lecz metoda ta dawała duże błędy.

Podczas pomiaru ogrzewa się nie tylko woda, lecz i cały kalorymetr, trzeba więc określić t. zw. wartość wodną kalorymetru zap. spalania substancji chemicznie czystej o znanym ciepło spalania: najczęściej stosuje się kwas benzoesowy, naftalen lub cukier trzcinowy, których wartości opałowe wynoszą odpowiednio 3324,9612 i 3945 Kal/mol. Podajemy dokładny opis pracy z bombą, zaznaczając jedynie, że wprowadzamy szereg poprawek: 1. na promieniowanie podług wzoru Régnault-Pfaundlera, 2. na odparowanie wody i 3. na spalenie siarki do H_2SO_4 w palenisku do SO_2 i azotu do HNO_3 .

Wartość opałową gazów mierzy się zazwyczaj w kalorymetrze Junkersa /patrz rys. 1/, Pewną ilość gazu /około 30 litrów/ spala się w palenisku otoczonym płaszczem wodnym. Mierzy się temperaturę wody wchodzącej - t_1 i wypływającej z płaszcza - t_2 , ilość g. gazu spalonego i ilość wody W , która przepłynęła przez płaszcz wodny w czasie pomiaru. Mając te dane oblicza się ciepło spalania 1 litra gazu z wzoru: $c_{sp} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot W}{g}$

Otrzymano się w ten sposób W_{op} górna, należy więc wprowadzić jeszcze poprawkę na wodę powstającą przez spalanie wodoru. Wodę tę chwyta się w cylindrze miarowym i odczytuje jej objętość W_k . Poprawka wynosi $600W_k$

Pozatem trzeba jeszcze zredukować odczytaną objętość gazu do stanu normalnego zapę wyżej podanych wzorów. Jeśli mamy zbyt małą ilość gazu aby zmierzyć jego wartość opałową zap. aparatu Junkersa, posługujemy się innym przyrządem: działanie jego polega na tem, że ciecz zawarta w płaszczu okalającym miejsce spalania się gazu, rozszerza się tem silniej, im większa jest wartość opałowa spalanego gazu. Przyrząd kalibruje się przez spalenie pewnej ilości mieszaniny piorunującej $/2H_2+O_2/$ otrzymanej przez elektrolizę zakwaszonej wody.

Badania procesów spalania.

Reakcje spalania, jak wszystkie przemiany, zachodząco w przyrodzie, podlegają zasadzie zachowania energii. Zasada ta dla przemian cieplnych wyraża się jako t. zw. pierwsza zasada termodynamiki, którą dla naszych celów formułujemy w następujący sposób: Przy przejściu pewnego układu od stanu początkowego A do stanu końcowego B zmiana energii układu nie zależy od drogi przejścia, lecz tylko od stanów A i B. Prawu temu podlegają wszystkie przemiany, a więc i te które występują przy spalaniu paliw: Są to przemiany: 1/ izochoryczne/ w stałej objętości/ i 2. izobaryczne /pod stałym ciśnieniem/. W przemianie izochorycznej układ nie wykonywa żadnej pracy na zewnątrz, doznając jedynie zmian cieplnych. W przemianie izobarycznej zmiana energii składa się ze zmiany cieplnej oraz z pracy równej $p/v_2-v_1/$, gdzie p oznacza ciśnienie, a v_1 i v_2 objętości w stanach A i B.

Tak np. przy spalaniu wodoru w bombie otrzymujemy wodę ciekłą; w myśl prawa zachowania energii można napisać: $Q_1 = Q_2 + \mathcal{J} = Q_2 + 10,75$ gdzie Q_1 = ciepłu molowemu spalania wodoru w bombie, Q_2 = ciepłu mol. spalania wodoru na parę wodną, a \mathcal{J} = ciepłu molowemu parowania wody w temp. pomiaru.

Badanie spalania CO: $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$; jest to reakcja przebiegająca ze zmniejszeniem się objętości. Jeśli się spala CO pod stałym ciśnieniem np. w cylindrze pod ruchomym tłokiem, to przy spalaniu tłok opadnie /p. rys. 2/. Aby więc układ doprowadzić do objętości początkowej trzeba podnieść tłok, co wymaga pracy $p/v_1-v_2/$. Różnica $Q_p - p/v_1-v_2/$ równa się



zatem ciepła spalania w stałej objętości:

$$Q_v = Q_p - P/v_1 - v_2/$$

Dla CO: $CO + O_2/2 \rightarrow CO_2$ czyli $v_1 - v_2 = 1/2$ mola, zaś $p v = RT = 1,988.273 = 0,54$ Kal/mol, czyli na $1/2$ mola $p/v_1 - v_2/ = 0,27$ Kal a więc $67,93 + 0,27 = 68,2$ Kal = Q_p

Mierzac ciepło spalania w bombie/w stałej objętości/, otrzymuje się wodę w stanie ciekłym, co wpływa na pracę, dokonaną przez gaz podczas spalania; tak np. dla nafty z Baku znaleziono: W_{op} w bombie = 10805 Kal/Kg = Q_v . Ropa ta ma skład C-87%, H_2 -13% czyli na molo: 72,5 moli C i 65 moli H_2 . Wskutek powstawania wody znika więc na 1 Kg spalanej ropy 65 moli wody z fazy gazowej, co daje pracę $p/v_1 - v_2/ = 0,54.65 = 36$ Kal. A więc $Q_p = 10805 + 36 = 10841$ Kal. Od tej wartości trzeba dopiero odjąć poprawkę na skroplenie wody = $65.10,75 = 702$ Kal.

W_{op} rzeczywista wynosi więc $10841 - 702 = 10139$ Kal.

Wynikiem pierwszej zasady termodynamiki jest prawo Hessa: Ciepło tworzenia się jakiegoś związku nie zależy od tego, czy ten związek tworzy się bezpośrednio, czy też reakcja przechodzi przez stądja pośrednie. A więc np. ciepło spalania C na CO_2 równa się sumie ciepła reakcji:

1/ $C + O_2/2 \rightarrow CO + Q_1$ i 2/ $CO + O_2/2 \rightarrow CO_2 + Q_2$. A więc $C + O_2 \rightarrow CO_2 + Q$, gdzie $Q = Q_1 + Q_2$.

Znając więc Q_x i Q_2 można z łatwością obliczyć Q_1 , którego zmierzyć bezpośrednio nie możemy.

$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 97,65$ Kal	$x = 97,65 - 68,2 = 29,45$ Kalorji na mol CO
$CO + O_2/2 \rightarrow CO_2 + 68,2$ "	
$C + O_2/2 \rightarrow CO + x$ "	

Na zasadzie tego prawa można obliczyć ciepła spalania wóelu ciał.

Ciepło reakcji zmienia się wraz z temperaturą. W temperaturach b. wysokich nie można jednak dokonywać pomiarów. Trzeba się tu więc uciec do prawa Kirchhoffa, które pozwala na obliczenie ciepła reakcji w temperaturach, w których pomiary są niemożliwe. Prawo to polega na następującym rozumowaniu: Mamy jakiś układ złożony z dwóch substancji, mogących

reagować ze sobą; temu układowi pozwalamy wykonać dwie przemiany: w pierwszej substancje reagują ze sobą w temp. T_1 /zwykłej/ i ogrzewamy następnie produkty do temperatury T_2 . Chcemy obliczyć ciepło reakcji w tej temperaturze. W tej przemianie mamy najpierw wydzielenie się ciepła reakcji Q_1 , a następnie pochłonięcie ciepła potrzebnego do ogrzania produktów reakcji od T_1 do T_2 : ciepło to równa się c_2/T_2-T_1 jeśli przez c_2 oznaczymy średnie ciepło właściwe produktów reakcji pomiędzy T_1 i T_2 . Ogólnie otrzymujemy ciepło $Q_1 - c_2/T_2-T_1$. W przemianie drugiej ogrzewamy substraty reakcji do temperatury T_2 , co zużywa ilość ciepła równą c_1/T_2-T_1 , jeśli przez c_1 oznaczymy średnie ciepło właściwe substratów reakcji między T_1 i T_2 . Następnie pozwalamy układowi przereagować w temperaturze T_2 , przez co wywiązuje się ilość ciepła Q_2 /poszukiwane ciepło reakcji/.

Wx myśl prawa zachowania energii można napisać:

$Q_1 - c_2/T_2-T_1 = Q_2 - c_1/T_2-T_1$, gdyż zmiana energii nie zależy od drogi, po której kroczy przemiana, a w naszym przypadku stany początkowe i końcowy są te same. Z równania powyższego otrzymujemy $c_1 - c_2 = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1}$ lub też w granicy: $\frac{dQ}{dT} = c_1' - c_2'$. Widzimy więc, że znając ciepło właściwe produktów i substratów reakcji w danych granicach temperatur, można łatwo obliczyć ciepła reakcji dla różnych temperatur, mając je dane dla temp. np. pokojowej lub innej.

W ten sposób obliczono ciepło spalania H_2 i CO dla różnych temperatur

temp.	15°	2000°	3000°
H_2	58,2	53,2	43,9 Kal/mol
CO	68,1	58,4	43,8

Innym sposobem obliczania W_{op} paliw jest analiza: wyniki, szczególnie dla paliw gazowych, zgadzają się bardzo dobrze z pomiarami bezpośrednimi.

Analiza paliwa.

Paliwo gazowe analizuje się za pomocą biurety Buntego, pipety Hempla lub aparatu Orsata. Analiza polega na kolejnym pochłanianiu poszczegól-

nych składników gazu zap. odpowiednich roztworów: przepuszcza się kolejno gaz przez 1/ roztwór KOH, który pochłania CO_2 , 2/Oleum lub wodę bromową, które pochłaniają t.zw. ciężkie węglowodory, 3/Alkaliczny roztwór pirogallolu, który chłonie tlen i wreszcie 4/roztwór Cu_2Cl_2 /w kwasie solnym lub amonjaku/, który absorbuje CO. Pozostały gaz / H_2 , CH_4 i N_2 / przepuszcza się z odpowiednią ilością powietrza nad rozżarzonym palladem, aby spalić wodór, a pozostałość spala się w piecu wybuchowej i pochłania się powstały CO_2 i nadmiar tlenu. Z tych danych wylicza się ilość CH_4 i H_2 w gazie. Analizę H_2 i CH_4 można też przeprowadzić w inny sposób: Gaz po pochłonięciu CO przepuszcza się nad CuO ogrzany do $250-300^\circ$, przy czym spala się tylko wodór; notuje się zmniejszenie objętości i przepuszcza się gaz powtórnie ponad CuO , tym razem rozżarzonym do temp. czerwonego żaru: metan spala się i, z pochłoniętej przez KOH ilości CO_2 wylicza się ilość metanu w gazie.

Przykład obliczenia W.op. gazu na podstawie analizy:

Skład gazu	C_{sp} molowe	C_{sp} składników
H_2 -50%- X	58,2 Kal	29,1 Kal
CO-15%	68,0 "	10,2 "
CO_2 -4%		
c. węglow./ C_6H_6 -1%	750,0 "	7,5 "
CH_4 -20%	213,0 "	42,6 "
N_2 -10%		
100%		Razem 89,4 Kal/mol czyli
	na lm^3 gazu	$\frac{89,4 \cdot 1000}{22,4} = 3985 \text{ Kal/m}^3$

Analizę paliwa ciekłego i stałego można wykonać metodami analizy chemicznej organicznej t.j. przez spalenie w piecu Liebiga. Obliczenie wartości opałowej węgla na podstawie jego analizy wydaje się niepraktycznym, gdyż nie są znane ciepła tworzenia się tych skomplikowanych związków, które się składają na substancje węglowe. Okazało się jednak, że ciepła te kompensują się, tak, że przy spalaniu węgla pierwiastki w skład jego wchodzące zachowują się pod względem termochemicznym tak

jak gdyby były w stanie wolnym; obliczając w ten sposób W_{op} nie popełnia się dużego błędu. Podawano cały szereg wzorów do obliczania W_{op} węgla na zasadzie jego składu; najczęściej stosuje się zmodyfikowany wzór Dulonga t.zw. wzór związkowy /Verbaddtsformel/, który brzmi nast:

$$W_{op} = 81C + 290 \frac{O}{8} + 25S - 6W \quad W_{op} \text{ w Kal/kg; Dane: C, H, O, S i W}$$

/wilgoć/ oznaczają procenty odp. składn.

Wyniki obliczeń zgadzają się dość dobrze z oznaczeniem w bombie: tak np. znaleziono dla pewnego węgla w bombie 7611 Kal, obliczono 7626 Kal.

Samą analizę wykonywa się zwykle w piecu Liebiga, w którym dodaje się obok warstwy CuO warstwę $PbCrO_4$ dla zatrzymania siarki. Azot oznacza się osobno metodą Kjeldahla, siarkę można też oznaczyć metodą Eschki /spalenia z mieszaniną MgO i Na_2CO_3 / lub przez chwytnie SO_2 w H_2O_2 / $SO_2 \rightleftharpoons SO_3$ /. Popiół oznacza się przez spalenie węgla w piecu muflowym. Wilgoć można oznaczyć albo przez suszenie w 105° lub znacznie lepiej przez destylację węgla z ksylenem nasyconym wodą: woda zawarta w węglu zostaje porwana przez destylujący ksylen i oddziela się w odbietalniku na zasadzie różnych ciężarów właściwych. Wydajność koksu i części lotnych oznacza się zap. próby Mucka: ogrzewa się węgiel w tygielku platynowym przykrytym, dopóki nie przestaną się palić wydobywające się gazy. Na zasadzie zawartości części lotnych można też obliczyć w przybliżeniu wartość opałową węgla zap. wzoru francuskiego: $W_{op} = 82C + aV$, gdzie V = zawartości części lotnych, zaś a jest /zmiennym/ współczynnikiem.

Niewłaściwe pobranie próbki może być źródłem poważnych błędów w analizie, to też trzeba zwracać baczność uwagę na tę czynność: zwykle bierze się z transportu /z każdego wagonu/ co 20-tą łopatę, tak otrzymaną próbkę rozpościera się na żelaznej płycie i rozdrabnia. Następnie rozpościera się węgiel w kształcie kwadratu i dzieli ten kwadrat przekątniami /p. rys. 3/: dwa przeciwległe pola trójkątne odrzuca się, miesza pozostały węgiel i znowu formuje się znowu kwadrat, który się znowu dzieli itd., dopóki się nie otrzyma niewielkiej próbki /parę kg/. Próbkę taką miele się i przechowuje w naczyniu zamkniętym. Do analizy bierze się bardzo

mało próbek/1-5 gr./i wiele się na mączkę, poczem dopiero wykonywa się analizę. W praktyce fabrycznej analiza ogranicza się do oznaczenia V_{op} , składu elementarnego, zawartości wilgoci i popiołu. W analizie najważniejszym jest oznaczenie wodoru, gdyż trzeba wiedzieć ile H_2O powstanie przez spalenie; jeśli się analizy elem. nie robi przyjmuje się procent wodoru równy zawartości wodoru znalezionej dla podobnego gatunku węgla drogą analizy.

Równowagi w gazach spalinowych.

Przy spalaniu paliwa nie otrzymuje się całkowitej ilości ciepła spalania, gdyż zachodzi częściowo spalanie niezupełne lub też reakcje prowadzą do równowagi. Równowaga chemiczna podlega prawu działania mas. Np. dla reakcji $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ wielkość $\frac{[CO]^2 \cdot [O_2]}{[CO_2]^2} =$ stałej K. Stała ta wyraża się stosunkiem iloczynu stężeń produktów reakcji do iloczynu stężeń substratów reakcji. Wielkość ta jest stała, tylko dla stałej temper.

Przesunięcia równowagi podlegają prawu Le Chateliera - Brauna: "Układ znajdujący się w równowadze podlega pod wpływem zmiany jednego z czynników takiej przemianie, że gdyby ta przemiana zaszła samorzutnie, to wywołałaby zmianę tego czynnika w przeciwnym kierunku."

Np. Przy ścisaniu układu mogącego reagować zajdzie natychmiast taka reakcja, która spowoduje skurczenie się układu czyli zmniejszenie pierwotnego bodźca t.j. wzrostu ciśnienia.

Przy ogrzewaniu układu mogącego reagować zajdzie reakcja endotermiczna t.j. zmniejszająca wzrost temperatury i t.d.

Przykłady: Ścisanie układu $2CO + O_2$ spowoduje przesunięcie równowagi reakcji na korzyść tworzenia się CO_2 / $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$, zmniejszenie objętości/.

Ogrzewanie tego układu mieszaniny CO_2, CO i O_2 spowoduje dysocjację CO_2 , gdyż reakcja dysocjacji jest endotermiczna.

Zmianę stałej równowagi w zależności od temperatury obliczamy zap. wzorem Van't Hoffa: $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$ /1/, gdzie $\ln K_p$ = logarytmowi naturalna stałej równowagi, dT - przyrostowi temperatury, Q = ciepłu reakcji,

a R stałej gazowej, równej 0,848 Kgm. czyli 1,988 Kal. Przyjmujemy, że Q nie zmienia się z temperaturą. Z wzoru /1/ można przez całkowanie otrzymać: $\ln K_{p2} - \ln K_{p1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ i $Q = 4,571 \frac{R \lg k_1 - \lg k_2 / T_1 T_2}{T_2 - T_1}$, gdyż

2,303.1,988/spółczynnik przejścia do logarytmów dziesiętnych pomnożony przez stałą gazową/ = 4,571.

Każda reakcja chemiczna, przebiegająca do równowagi, może dać pewną maksymalną pracę przy przejściu od pewnego stanu początkowego do stanu równowagi: po osiągnięciu tego stanu układ nie zmienia samorzutnie swej energii swobodnej i żadnej pracy dać nie może. Wartość tej pracy maksymalnej określają równania Van t'Hoffa/2/ i Helmholtza/3/:

Praca maksymalna $W = RT \ln k_p - RT \sum n \ln p$ /2/

W równaniu tem $\sum n$ oznacza algebraiczną sumę cząsteczek, biorących udział w reakcji, zaś p ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie początkowym.

Helmholtz podaje wzór: $W = Q + T \frac{dW}{dT}$ /3/. Różniczkując równanie /2/ podług

dT i mnożąc przez T mamy:

$$T \frac{dW}{dT} = RT \frac{d/\ln k_p/}{dT} + RT \cdot \ln k_p - RT \cdot \ln \sum n \cdot \ln p$$
 /4/

Dla stanu, równowagi mamy $W=0$ czyli $Q + T \frac{dW}{dT} = 0$ i $RT \ln k_p - RT \sum n \ln p = 0$.

Widzimy więc, że ostatnie dwa wyrazy prawej strony równania /4/ są równe zero czyli $T \frac{dW}{dT} = RT \frac{d/\ln k_p/}{dT}$. Podstawiając tę wartość do równania

Helmholtza/3/ otrzymujemy z powrotem wzór/1/ Van t'Hoffa pod post. $0 = Q - RT^2 \frac{d/\ln k_p/}{dT}$ lub $\frac{Q}{T^2} dT + R d/\ln k_p/ = 0$. Całkując otrzymuje się:

$$\int \frac{Q}{T^2} dT + R \ln k_p = \text{constans lub const.} - \int \frac{Q}{T^2} dT = R \ln k_p$$

odejmując od obu stron po $RT \sum n \ln p$ otrzymamy po prawej stronie wyraz na

$$W: \text{constans } T - T \int \frac{Q}{T^2} dT - RT \sum n \ln p = RT \ln k_p - RT \sum n \ln p = W = 0.$$

Stąd skracając przez T i R mamy: $-\int \frac{Q}{T^2} dT + \sum n \ln p = \text{constans.}$

Aby do wciaru wprowadzić stałą równowagi w zależności od stężeń cząstkowych /K_c/, uwzględniamy związek: p/ciśnienie cząstkowe/ = c.P, gdzie c - stężenie cząstkowe, a P ciśnienia ogólnemu, przy czem sumę stężeń c, zakładamy równą jedności. A więc mamy:

$$\sum n \ln p = \sum n \ln c + \sum n \ln P = \sum n \ln c + \ln K_c, \text{ gdyż } K_c = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots}{c_0^{n_0} \cdot c_0'^{n_0'} \dots}$$

Ostateczny wzór podaje Le Chatelier w nast. postaci:

$$500 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} + N \ln P + \ln K_c = \text{constans} \quad \text{lub też w wypadkach gdy } Q \text{ uważamy za stałą: } -\frac{500}{T} + N \ln P + \ln K_c = \text{constans}$$

We wzorze tym N oznacza liczbę cząsteczek, o którą powiększył się układ wskutek reakcji, zaś stała 500 równa się $\frac{A}{R}$ gdzie A jest mechanicznym równoważnikiem ciepła /w Kgm/ a R stała gazowa też w Kgm.

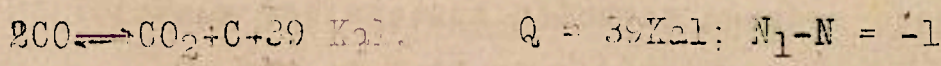
$$A = 426 \text{ Kgm/Kal} \quad R = 0,348 \text{ Kgm}, \quad \frac{A}{R} \approx 500$$

Robiąc kilka pomiarów nad badaną reakcją w temp. niższych, można znaleźć wielkość stałej /constans/ i następnie obliczyć K_c dla różnych temperatur i ciśnień.

Le Chatelier, Nernst i inni badacze obliczali na zasadzie tych równań dysocjację $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ oraz $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$, lecz wnioski z tych badań nie mają takiego znaczenia praktycznego jak badania nad równowagami pomiędzy CO_2, CO i C oraz między CO, CO_2, H_2 i H_2O , z którymi mamy do czynienia w wielkich piecach i generatorach.

Reakcja rozkładu: $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$. Reakcję tę zaobserwował Sir Lowthian Bell w górnych częściach wielkiego pieca, gdzie powstawał osad sadzy. Sainte-Claire-Deville przypuszczał mylnie, że uda mu się wywołać tę reakcję rozkładu CO przez podwyższenie temperatury. Jak wiemy dziś, stała równowagi tej reakcji jako reakcji egzotermicznej rośnie z obniżeniem, a nie podwyższeniem temperatury; przez gwałtowne oziębienie można jednak reakcję "zamrozić", t.j. zmniejszyć szybkość reakcji do tego stopnia, że skład gazu będzie odpowiadał równowadze w temperaturze znacznie wyższej.

W generatorach ta reakcja rozkładu CO jest niepożądana, więc lepiej jest pracować w temp. wyższej, gdyż wtedy równowaga jest korzystniejsza i dzięki większej szybkości reakcji prędkiej się ustala.



Przyjmujemy $P = 1$ atm. i podstawiamy do równania nast. : /Le Chatelier/

$$\frac{500}{T} + \frac{N_1 - N}{\ln P} + \ln \frac{CO_2}{CO^2} = 19,5 \quad \text{czyli} \quad \frac{19,5}{T} - \ln P - \ln \frac{CO_2}{CO^2} = 19,5$$

Angielscy badacze podają inny wzór:



$$\frac{1}{2} \frac{38055 - 2,02T - 0,003T^2}{T} \ln P + \ln \frac{C_{CO}^2}{C_{CO_2}} = 18,75$$

Podstawiając dane do równania Le Chateliera dla różnych temperatur, otrzymuje się tabelę nr. I. Ilustruje ona równowagę pomiędzy CO₂, CO i C pod ciśnieniem 1 atm. w nieobecności azotu. Jeśli jednak jak np. w generatorze obok tych ciał występuje azot z powietrza, suma stężeń CO i CO₂ ≠ 1. Można jednak łatwo obliczyć te stężenia w sposób następujący: Wiadomym jest, że $C_{CO} + C_{CO_2} + C_{N_2} = 1$ i że $\frac{C_{CO}}{2} + C_{CO_2} = \frac{C_{N_2}}{4}$ gdyż wyraz po lewej stronie daje stężenie tlenu powietrza zużytego na utworzenie CO i CO₂; stężenie tlenu w powietrzu równa się 1/4 stężenia azotu.

$$\begin{array}{r} \text{Stąd: } \cancel{2C_{CO}} + 4C_{CO_2} - C_{N_2} = 0 \\ C_{CO} + C_{CO_2} + C_{N_2} = 1 \quad \text{dodając otrzymuje się:} \\ \hline 3C_{CO} + 5C_{CO_2} = 1 \end{array}$$

Na podstawie tego wzoru obliczona została tabela II. stężeń CO i CO₂ w obecności azotu powietrza.

Tabela I.

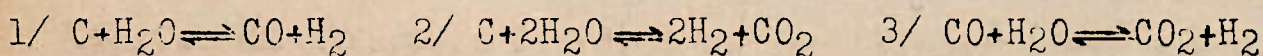
t	CO	CO ₂
400°	0,01	0,99
500°	0,05	0,95
600°	0,23	0,77
700°	0,57	0,43
800°	0,67	0,33
900°	0,97	0,03
1000°	0,99	0,01

Tabela II.

XXXXX	CO	CO ₂
500°	0,02	0,188
600°	0,12	0,128
700°	0,23	0,062
800°	0,29	0,026
900°	0,32	0,005
1000°	0,33	0,002

Zbadano też równowagi w gazie wodnym; równowagi te mają duże znaczenie dla fabrykacji syntetycznego amoniaku metodą Habera, w której wodór otrzymuje się z gazu wodnego.

Przy otrzymywaniu gazu wodnego zachodzą następujące reakcje:



Ta ostatnia reakcja przedstawia właściwą równowagę w gazie wodnym. Dla tej równowagi podaje Le Chatelier wzór nast: $-\frac{5000}{T} + \ln \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} = -5$

Damour badał, czy ilości pary wodnej / C_{H_2O} / obliczone podług tego równania na zasadzie znanego C_{H_2} zgadzają się z rzeczywistością. Badania te potwierdziły całkowicie słuszność wzoru Le Chateliera. Na podstawie tego wzoru można rozwiązać następujące zagadnienie:

Jaki będzie skład gazu powstałego przez działanie pary wodnej na węgiel w jakiejś określonej temperaturze np. 727° . Mamy dwa równania:

$$-\frac{5000}{T} + \ln \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} = -5 \quad \text{i} \quad \frac{19500}{T} + \ln \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = 19,5 \quad \text{/równowaga CO i CO}_2 \text{ wobec węgla/}$$

oraz cztery zależności, wpływające z równań reakcji:

$$\textcircled{1} \frac{1}{C_{CO}} + C_{CO_2} + C_{H_2} + C_{H_2O} = 1; \quad \textcircled{2} \frac{1}{2} C_{CO} + \frac{1}{2} C_{H_2O} + C_{CO_2} = \frac{1}{2} \frac{C_{H_2O} + C_{H_2}}{\text{stęż. tlenu powstałego z wody}} \quad \text{/stęż. wodoru powstałego z wody/}$$

Stosunek tlenu do wodoru musi się równać 1:2. Wreszcie podstawiając

$T = 1000^{\circ} \text{ /abs/} = 727^{\circ}C$ otrzymujemy jeszcze dwie zależności:

$$\textcircled{3} \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{C_{CO} \cdot C_{H_2O}} = 1 \quad \text{i} \quad \textcircled{4} \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = 1 \quad \text{skąd dalej wypływa} \quad \frac{C_{CO_2}}{C_{CO}} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}}$$

zaś z równania /2/ mamy $2a / 2C_{CO_2} + C_{CO} = C_{H_2}$

Rozwiązując ten układ równań, otrzymałoby się zbyt skomplikowane równanie /trzeciego stopnia/ dla C_{CO} . Próbuje więc podstawiać kolejno różne wartości C_{CO} do równania /1/, dopóki nie otrzymamy sumy wszystkich stężeń równej 1. Patrz tabela III. Np. dla $C_{CO} = 0,4$ mamy z równania /4/ $C_{CO_2} = 0,16$, a z równania /2a/ mamy $0,4 + 0,32 = 0,72 = C_{H_2}$, a wreszcie $C_{H_2O} = 0,4 C_{H_2} = 0,4 \cdot 0,72 = 0,29$. Suma więc równa się: $0,72 + 0,4 + 0,16 + 0,29 = 1,57$ /za dużo/. Próbuje więc kilka razy, biorąc C_{CO} MNIEJSZE i dochodzimy do rozwiązania przy $C_{CO} = 0,296$

Tabela III.

	$C_{CO} = 0,40$	$C_{CO} = 0,20$	$C_{CO} = 0,30$	$C_{CO} = 0,296$
C_{CO}	0,40	0,20	0,30	0,296
C_{H_2O}	0,29	0,06	0,14	0,142
C_{CO_2}	0,16	0,04	0,09	0,089
C_{H_2}	0,72	0,28	0,48	0,473
Suma stężeń	1,57	0,50	1,01	1.000

jeszcze do spawania szyn tramwajowych i rur do aparatury na wodę przegrzaną. Samą mieszaninę /termit/ zapala się zap. metalicznego magnezu i nadtlenku baru. Proces redukcji glinem stosują się również do otrzymania metali o. dużym ciepłem spalania: Cr, Mn i t.p. z ich tlenków.

Najwyższe temperatury można otrzymać za pomocą

4/ Pieca elektrycznego: stosuje się albo piece oporowe, w których sama masa reagująca jest oporem /fabrykacja karborundu/ albo piece łukowe /karbid, rafinowanie stali/ lub wreszcie piece indukcyjne, w których masa reagująca stanowi obwód wtórny induktora/stal/.

Oto tabela temperatur w różnych aparatach, stosowanych w przemyśle:

Piec do stali	1550°	Łuk elektryczny	3000- /-4300°/
Regenerator powietrza	1000°	Piec w hucie szklanej	1425°
" gazu	1200°	Piec retortowy w gazowni	dół 1060° góra 1190°
Gaz z generatora	720°		
U podszawy komina	300°		

Pomiary temperatury i obliczenie temperatury spalania.

Pomiary temperatur wysokich: Do tego celu termometr gazowy nie nadaje się. Termometry rtęciowe ze specjalnego szkła borowego można stosować do 550°; powyżej tej temperatury trzeba stosować inne metody pomiaru:

1/ Metoda kalometryczna: kawałek niklu trzymamy w piecu przez pewien czas wrzucamy następnie do kalorymetru, w którym można zmierzyć ilość ciepła oddaną.

2/ Stopy Ag z Au i Au z Pt o określonym punkcie topnienia mogą również służyć do pomiaru temperatury.

3/ Stożki Segera: są to stożki ulepione z kaolinu z pewnymi domieszkami; mięknią one w różnych temperaturach, zależnie do ilości domieszek. Wyrabiane są takie stożki w dwóch serjach: N° N° 0,22 - 1 dla temperatur od 600°-1100° i N° N° 1-42 dla temperatur od 1100°-2000°. Dokładniejsze są metody 4/ Elektryczna i 5/ Optyczna. Pierwsza polega na tym, że ogrzewa się jedno spojenie ogniwa termoelektrycznego, złożonego z rodu, irydu lub stopu tych metali i platyny /dla temp. wyżej 1600°/ albo też z niklu i stopu Cu z niklem, lub żelaza i konstantanu /dla temp. niż-

szych/.Stosuje się też pirometr oporowy, w którym mierzy się opór pewnego przewodnika, najczęściej drutu z Pt włączonego w mostek Wheatstonea. Znając zależność pomiędzy oporem a temperaturą można tę ostatnią łatwo obliczyć.

Metody optyczne polegają na tym, że obserwuje się natężenie promieniowania, wysyłanego przez ciało rozżarzone i porównywa to natężenie ze znanym natężeniem promieni lampki elektrycznej. Obserwuje się zawsze tę samą część widma np. czerwoną. Ponieważ wewnątrz pieca można uważać za ciało absolutnie czarne, więc stosujemy tu prawa promieniowania dla ciała absolutnie czarnego /prawo Stefana/. Przyrządy oparte na tej zasadzie są najczęściej tak skalibrowane, że można bezpośrednio odczytać temperaturę. Takim przyrządem jest często stosowany pirometr Wannerera, którym można mierzyć temperatury do 4000° .

Obliczanie temperatury procesów spalania: Temperaturę tę można obliczyć doświadczalnie, spalając gaz palny z powietrzem w naczyniu zamkniętym i obserwując przebieg krzywej ciśnienia podczas spalania. Maximum ciśnienia będzie odpowiadało momentowi rozgrzania całej masy reagującej do temperatury spalania. Ze wzrostu ciśnienia można na zasadzie połączonego prawa Gay-Lussaca i Boyle'a-Mariotto'a obliczyć temperaturę procesu. Można też w ten sposób, Znając ciepło spalania, obliczyć ciepło właściwe gazów, jak to robił Le Chatelier. Mając zaś ciepło spalania i ciepło właściwe gazów spalin, można obliczyć temperaturę: $T = Q/C$ gdzie Q =ciepło spalania, c =pojemność cieplna /ciepło właściwe \cdot masę/gazów spalin. a T =temp. spalania.

Przyjmując ten wzór za słuszny popełniamy kilka nieścisłości, gdyż:
1/Zakładamy, że proces spalania przebiega adjabatycznie. 2/Zaniedbujemy energję promieniowania, wytworzoną przez proces spalania i 3/Przyjmujemy mylnie, że c jest stałe, podczas gdy ono zmienia się z temperaturą.

Promieniowanie, wysyłane przez masę reagującą pochłania pewną część energii reakcji: część ta nie przyczynia się do podniesienia temperatury samych gazów spalinowych. Płomień palnika Bunsena, aczkolwiek nie

świéci, wysyła jednak promieniowanie zwane pr. chemicznem. Zródłem energii promienistej nie są tu żarzące się ciała stałe, jak w płomieniu kopącym, lecz przemiany, zachodzące wewnątrz cząsteczek podczas reakcji spalania. Jako dowód tej tezy można przytoczyć fakt, że gazy spalinowe, ogrzane do temperatury spalania, podobnego promieniowania nie wysyłają. Helmholtz mierzył ilości energii, wypromieniowanej przez płomień różnych ciał: stwierdził on, że ilość wypromieniowanej energii jest wprost proporcjonalna do powstających przez reakcję CO_2 i pary wodnej.

Oto wyniki. Przy spalaniu H_2 do H_2O wypromieniowuje	74 Kal
jogo badań: " " CO " CO_2 "	177 "
" " CH_4 " $2\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ "	327 "
" " C_2H_4 " $2\text{H}_2\text{O}-2\text{CO}_2$ "	510 "
" " gazu świetln. $1,2\text{H}_2\text{O}-0,5\text{CO}_2$ "	181 "



Dane te, wzięte z pomiarów bezpośrednich potwierdzają tezę Helmholtza tak np. dla CH_4 mamy: energia wypromieniowana = 327 Kal, gdy z obliczenia wypada $2 \cdot 74 + 1 \cdot 177 = 325$ Kal.

Stosunek procentowy energii wypromieniowanej przedstawia się następująco: CO - 8,7%, H_2 - 3,6%, CH_4 - 5,1%, C_2H_4 - 5,1%, gaz świetlny - 5,1%

Fakt, że przy spalaniu CO wypromieniowuje b. dużo ciepła, znalazł już dawno zastosowanie w praktyce w piecach, w których mamy ogrzewanie bezprzeponowe np. w piecach do stali Siemens-Martin, technicy wolą stosować gaz o dużej zawartości CO , mając do wyboru dwa gazy o tej samej wartości opałowej lecz różnej zawartości CO . Energia bowiem wypromieniowania udziela się najszybciej ciałom ogrzewanym pod postacią energii cieplnej.

Przypuszczenie, że im większa jest W_{op} gazu, temxwyższa jego temperatura spalania jest najzupełniej mylnie: Tak np. gaz wodny o W_{op} 2500 Kal/m ³ daje wyższą temperaturę spalania niż gaz świetlny o W_{op} 5000 Kal/m ³
H_2 ma ciepło spalania 58,2 Kal i daje temp. spalania 1970°
CH_4 " " " 192 Kal " " " " 1870°

Powodem tego jest przede wszystkim mniejsza ilość i pojemność cieplna spalin w przypadku gazu wodnego wzgl. wodoru.

Bone, znany angielski technolog, próbował obliczyć temp. spalania różnych gazów, uwzględniając poprawkę na promieniowanie płomienia. Tabelę niżej podaną oblicza Bone na taką ilość gazu, która daje przy spalaniu 100000 Kal i dla takiej ilości podaje też pojemność cieplną spalin /K/. Przez C oznaczone jest ciepło spalania molowe, zaś r oznacza poprawkę na promieniowanie, którą trzeba odjąć od 100000 Kal. T_2 jest to temp. spalania po uwzględnieniu tej poprawki.

Rodzaj gazu	Csp	K	$T_1 = \frac{100000}{K}$	r	$T_2 = \frac{100000-r}{K}$
H ₂	57200 Kal	4589 Kal	2173°	12000 Kal	1918°
CO	68000 "	4464 "	2238°	24000 "	1700°
CH ₄	189000 "	5030 "	1988°	16000 "	1670°
C ₂ H ₂	289800 "	3738 "	2675°	13200 "	2322°

Temperatury obliczone przez Bone'a zgadzają się dość dobrze z liczbami, otrzymanymi drogą pomiarów bezpośrednich. Trzeba dodać, że Bone w swoich badaniach posługiwał się danymi, dotyczącymi ciepła właściwego gazów, pochodzącymi z bardzo dokładnych prac Holborna i Henninga

Mimo to w dalszych rozważaniach nie będzie uwzględnione ciepło wypromieniowania przez płomień, gdyż jest ono wielkością niedostatecznie ściśle określoną. Metoda Le Chateliera, nie uwzględniająca ciepła wypromieniowanego przez płomień, jest w praktyce bardzo przydatną; należy tylko pamiętać, że daje ona temperatury spalania nieco wyższe od rzeczywistych.

Le Chatelier zamiast wprowadzać ciepło właściwe gazów spalinowych do obliczenia temp. spalania posługuje się "ciepłem ogrzania" gazów od temp. T_0 do temp. spalania T.

Ciepło spalania $Q = a \left(\frac{T - T_0}{1000} \right)^2 + b \left(\frac{T^2 - T_0^2}{1000^2} \right)$. a i b są to współczynniki a - straty dla wszystkich gazów i równy 6,5, b - zależny od gazu.

Ciepło Q jest ciepłem, które oddaje gaz przy oziębianiu go od T do T_0

Oto tabela wartości Q dla różnych gazów i różnych granic temperatur /od 0° i pod stałym ciśnieniem/.

temperatura	CO, N ₂ , H ₂ , O ₂	H ₂ O	CO ₂	temperatura	CO, N ₂ , H ₂ , O ₂	H ₂ O	CO ₂
200°	1,39	1,73	1,85	1600°	12,5	20,3	23,1
400°	2,82	3,69	3,99	1800°	14,2	23,9	27,2
600°	4,31	5,87	6,44	2000°	16	27,8	31,9
800°	5,82	8,23	9,07	2200°	17,9	31,3	36,6
1000°	7,43	10,98	12,42	2400°	19,8	36,1	41,7
1200°	9,05	13,87	15,55	2600°	21,8	40,6	47,2
1400°	10,7	17	19,2				

b = 0,6 dla CO, N₂, H₂, O₂ 2,9 dla H₂O 0,7 dla CO₂ i t.d.

Mając te wartości Q dla szeregu temperatur można obliczyć temp. spalania rachunkowo lub lepiej graficznie: np, spalanie wodoru w powietrzu bez nadmiaru: $H_2 + 0,5O_2 + 2N_2 \rightarrow H_2O + 2N_2$

Ciepło reakcji = 58,2 Kal. podgrzewa 1 mol H₂O i 2 mole N₂

Podstawiając dla azotu $F=0,6$, dla pary wodnej = 2,9 do wzoru na Q, otrzymuje się: $58,2 = 6,5 \frac{T - T_0}{1000} + 2,9 \frac{T^2 - T_0^2}{1000^2} + 2 \left[6,5 \frac{T - T_0}{1000} + 0,6 \frac{T^2 - T_0^2}{1000^2} \right]$

co po uproszczeniu i podstawieniu x zamiast T-T₀ da równanie:
 $58,2 = 19,5 \frac{x}{1000} + 4,1 \frac{x/x \cdot 546}{1000^2}$. Zamiast rozwiązywać to równanie lepiej jest zastosować metodę graficzną: na osi odciętych odkłada się temperatury, na osi rzędnych wartości Q dla mieszaniny 2N₂ + H₂O. W ten sposób powstaje pewna krzywa: z punktu 58,2 na osi rzędnych prowadzi się równoległą do osi odciętych aż do przecięcia się z tą krzywą; odcięta odpowiadająca punktowi przecięcia daje temperaturę spalania wodoru = 1960° /patrz rysunek 4/. Podobnie można obliczyć temp. spalania np, CO w powietrzu bez nadmiaru: temp. spalania = 2100°. Metoda ta może służyć również do obliczania temp. spalania paliwa stałego np. /czystego/ węgla: $C + O_2 + 4N_2 \rightarrow CO_2 + 4N_2$. Q = 97,65 Kal. W ten sposób otrzymał Le Chatelier nast. wyniki dla spalania węgla z różnym nadmiarem powietrza:

- Przy składzie spalin CO₂ - 4N₂/bez nadmiaru/ temp.spal. = 2040°
- " " " CO₂ - 6,5N₂/sp.nadmiaru 1,5/" " = 1500°
- " " " CO₂ - 9N₂/ " " = 2/ " " = 1200°
- " " " CO₂-11,5N₂/ " " = 2,5/" " = 980°

Nadmiar tlenu liczy się jako azot, gdyż Q takie samo dla obu gazów.
Obliczenia składu spalin: Skład spalin obliczyć można, znając skład paliwa oraz nadmiar powietrza lub też znając skład paliwa oraz procent CO₂ w spalinach. Bunte wykonał następujące obliczenia:

Jeśli przez C i H oznaczymy odpowiednie procenty węgla i wodoru w paliwie, to tlen potrzebny do spalania paliwa rozdziela się w stosunku C:3H. 1 mol tlenu bowiem spala 1 mol węgla/12 gr./lub 2 mole wodoru/4 gr./czyli 3 razy więcej węgla niż wodoru. Trzeba zaznaczyć procent wodoru jest to tutaj t.zw. wodór rozporządzalny t.j. pozostający po spalaniu części wodoru przez tlen zawarty w paliwie:

$$H = \frac{H \text{ całkow.} - O/8}{\dots}$$

Gdy spalamy czysty węgiel bez nadmiaru powietrza, procent CO₂ w spalinach = 21, gdy spalamy z nadmiarem, suma CO₂+O₂=21%. Gdy jednak paliwo zawiera wodór, suma CO₂+O₂ w spalinach nawet przy spalaniu bez nadmiaru jest mniejsza od 21%, gdyż część tlenu ulega związaniu na parę wodną, która się skrapla w aparacie analizującym gazy.

Na 100 moli powietrza mamy 21 moli O₂, które rozdzielają się na CO₂ i H₂O w stosunku 3:1 czyli moli CO₂ powstaje $21 \frac{C}{C-3H}$. Objętość całych spalin po skropleniu wody wynosi $21 \frac{C}{C-3H} + 79$ moli N₂, a więc procent CO₂ przy spalaniu bez nadmiaru powietrza wynosi

$$100 \frac{21 \frac{C}{C-3H}}{21 \frac{C}{C-3H} + 79} = \frac{21C}{C-2,37H}$$

Dla każdego paliwa możemy obliczyć tę wartość charakterystyczną, która na-

stępnie pozwala skonstruować wykres Buntego, dla danego paliwa/Patrz wykres rys. 5%. Wartość maksymalną procentu CO₂ $\left(= \frac{21C}{C-2,37H} \right)$ odkładamy na osi rzędnych i prowadzimy poziomą do przecięcia się z przekątną wykresu. Ten punkt przecięcia jest punktem charakterystycznym dla danego paliwa i z niego prowadzimy linię prostą do punktu odpowiadającego 21% na osi odciętych/dolny prawy róg wykresu/. Linia przez nas poprowadzona dzieli wykres na dwa pola: pole azotu, na prawo od linii i pole CO₂+O₂, na lewo od niej. To ostatnie pole podzielone jest znowu przez przekątną wykresu na pole CO₂/lewo górno/i pole O₂.

Chcąc znaleźć np. procent O_2 w spalinach gazu świetlnego, jeśli procent $CO_2=6$, prowadzimy z punktu odpowiadającego 6% na osi rzędnych linię poziomą. Linja ta przecnie linię charakterystyczną gazu świetlnego w pewnym punkcie odpow. odciętej np. czyli suma $CO_2+O_2 = \frac{16,5}{1,5} = 11\%$. Procent $CO_2=6$, czyli procent $O_2 = 10,5$. Z wykresu widać, że przy wzrastającym nadmiarze powietrza/zmniejszeniu $\%CO_2$ / suma CO_2+O_2 dąży do 21%.

Ekonomia spalania.

Koszta paliwa odgrywają bardzo poważną rolę w bilansie wielu, nawet przeważnej części, przedsiębiorstw przemysłowych. Stąd powstała dążność do najbardziej ekonomicznego wyzyskania paliwa, a więc zarówno przez zupełne jego spalanie jak i wyzyskanie go jako surowca chemicznego: do tego ostatniego celu zdąża już oddawna gazownictwo i koksownictwo. Obecnie stała się aktualną sprawą lepszego wyzyskania węgla przez destylację w niskich temperaturach.

Oszczędności w zużyciu paliwa można osiągnąć przez odpowiedni wybór samego paliwa, paleniska i sposobu spalania.

Wydajnością procesu spalania nazwano stosunek ilości energii cieplnej dla celu danego zużytkowanej do ilości tej energii teoretycznie zawartej w paliwie. Reakcja spalania może dać tę maksymalną sumę energii tylko wówczas, gdy jest prowadzona w sposób odwracalny; takie spalanie odwracalne zachodziłoby w ogniwie spaleniowym. Narazie jednak trzeba przechodzić z energii chemicznej paliwa do innych form energii poprzez energję ciepłą, wytworzoną przez spalanie tego paliwa; w ten sposób traci się znaczną część energii pod postacią ciepła, uniesionego przez gazy kominowe. W najlepszych nawet instalacjach, pracując bez nadmiaru powietrza, można osiągnąć wydajność spalania tylko ok. 0,85, nieznaczny nawet nadmiar powietrza zmniejsza ten współczynnik do 0,80. Przy przeniesieniu ciepła spalania paliwa na energję pary wodnej w kotło traci się około połowy energii czyli zostaje $0,8 \cdot 0,5 = 0,4$ energii pierwotnej. Jeśli parę z kotła używać do porażenia maszyn parowych, współczynnik wydajności spada do ok. 0,1. Przerabiając dalej ex

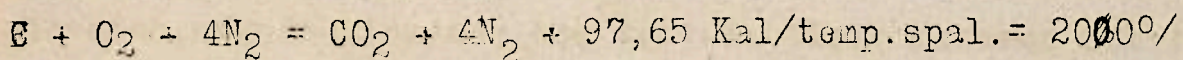
energję mechaniczną na elektryczną, ponosi się znowu straty, tak że w końcu otrzymuje się ok. 0,08 energii pierwotnej paliwa lub nawet 0,05 jeśli się ładuje akumulatory prądem z dynamomaszyny. Nieco lepiej przedstawia się wydajność silników gazowych Diesla dochodzi ona do 35% prawie tyle można osiągnąć w dużych turbinach parowych. Wydajność 10% dla maszyny parowej odpowiada dobrze danym z praktyki fabrycznej: w przemyśle liczy zwykle ok. 1 kg. węgla na 1 konia-godzinę czyli biorąc średnią wartość opałową węgla 6500 Kal. na kg. otrzymuje się: $6500 \cdot 427 = 2,8$ milionów kcm. 1 koń-godzina = 270000 kcm., więc $\frac{270000}{2800000} = \text{ok. } 0,1$.

Wydajność łatwo daje się wyliczyć dla kotła parowego, gdyż znana jest ilość wody odparowanej, znane jest ciśnienie i temperatura pary. Z pomocą tych danych można łatwo obliczyć ciepło zawarte w parze wodnej czyli ciepło zużytkowane /licznik ułamka, który nazywamy wydajnością/. Znacznie trudniejsze jest obliczenie wydajności np. pieca Martin'owskiego, gdyż straty przez promieniowanie samego pieca sumują się tu z ciepłem użytym na reakcję i nie możemy ściśle określić ilości ciepła zużytkowanego. Im wyższa jest temperatura spalania tem większe są straty; nadmiar powietrza obniża współczynnik wydajności tak, że przy nadmiarze 50% nie można przez spalanie węgla osiągnąć temperatury 1500°.

Można to sprawdzić na następujących dwóch przykładach, jednym teoretycznym/dla chem. czystego węgla/, drugim technicznym/dla koksu/.

I. Spalanie chemicznie czystego węgla.

a. Bez nadmiaru powietrza:



		t=300°	1000°	1500°
Ciepło zawarte w gazach idących do komina/dla różnych temperatur tych gazów/	CO ₂	3,1	12,4	21,1
	N ₂	8,4	29,7	46,4
	<u>Suma</u>	<u>11,5</u>	<u>42,1</u>	<u>67,5</u>
Strata w %		11,8	43,2	69,5
Ciepło zużytkowane w %/wydajność procent/		88,2	56,8	30,5

b. Z nadmiarem powietrza:

Tablica wydajności proc. w zależności od temp. gazów komin. i nadmiaru

Temperatury gazów kominowych	Nadmiar powietrza				
	0%	25%	50%	100%	150%
15°	100	100	100	100	100
300°	38,2	85,5	81,9	77,5	72,1
1000°	56,8	47,3	36,9	18,9	0
1500°	30,5	16,0	1,1	0	0

II. Spalanie koksu.

Skład koksu	Skład spalin /1 mola/	Wydajność
C - 79%		Piec do stali o temp. 1600° - 0,035
H - 0,3%	CO ₂ - 0,049 mola	Piec gazowniczy o temp. 1000° - 0,438
O - 1,6%	H ₂ O- 0,011 "	
N - 0,6%	O ₂ - 0,05 "	
popiołu-9,4%	N ₂ - 0,79 "	
wilgoci-9,1%	Razem 1,00 "	

Razem 100% Wartość op. koksu=6500 Kal/kg

0,149 mola CO₂ powstało przez spalenie 0,149 mola C czyli 1,79 gr. C, zawartego w 2,27 gr. koksu; ta ilość koksu daje przy spalaniu 14,7 kal. i temp. spalania 1625° przy wyżej podanym składzie /5% tlenu/. Posiłkując się podobnie jak do obliczenia temperatury spalania, tablicami Le Chateliera na Q, można łatwo obliczyć ilość ciepła uniesionego przez gazy kominowe: te ilości ciepła wynoszą: dla temp. gazów kominowych = 1000° - 8,2 Kal., dla 1600° - 14,2 Kal. Odpowiednie liczby dla wydajności wynoszą $\frac{14,7-8,2}{14,7} = 0,44$ i $X \frac{14,7-14,18}{14,7} = 0,035$

Straty przy spalaniu składają się z różnych czynników: 1/Straty kominowe 2/ Straty przez okluzję węgla w żużlu 3/Straty przez niezupełne spalanie węgla /CO/, /szczególnie przy wrzucaniu węgla na ruszt/, 4/Straty przez dym/sadzo/; są one same przez się nieznaczne, lecz dym wskazuje na obecność CO. 5/Straty przez promieniowanie i przewodnictwo: mogą one być nieraz konieczne, np. chłodzenie ścian wielkiego pieca wodą ze względu na trwałość materiału. 6/Straty przez gorące substancje, wycho-

dzące z pieca np. szkło; w piecu Hoffmana ciepło zaw. w ceglach wyzyskuje się prawie całkowicie.

Dawniej starano się wyzyskać ciepło gazów kominowych: używano ich do suszenia produktów chemicznych lub do ogrzewania kotłów parowych: Tak np. gazy z pieca pudlarskiego prowadzono pod kotły parowe. W metodzie Leblanca fabrykacji sody używano gazów kominowych do odparowywania roztworów. Wadą tych metod było to, że uzależniano od siebie czynności, które przy normalnym biegu produkcji nie były ze sobą związane.

Dopiero metoda regeneracji i rekuperacji pozwala na wyzyskanie ciepła gazów kominowych w sposób racjonalny z uwzględnieniem stosunku ciepł. wł. ciał pobierających i oddających ciepło.

W aparatach Cowpera spala się gorący gaz wielkopieczowy, silnie nagrzewając ścianki aparatu. Następnie wpuszcza się do aparatu zimne powietrze, które od ścianek "Cowpera" się nagrzewa i idzie przez dmuchawy do wielkiego pieca. Bilans wielkiego pieca wskazuje na oszczędność paliwa osiągniętą przez zastosowanie tych aparatów:

Skład 1 mola gazu wychodzącego z pieca:	Temperatura gazu = 3320. Nie spalając tego gazu traci się: przez niezupełne spalanie /CO/ 19 Kal/mol i ciepło namacalne gazu o temp. 3320 równe 2,5 Kal. razem 21,5 Kal. Rachunek wykazuje, że gazy te powstały z 0,37 mola C i 0,03 mola CaCO ₃ . Więc ciepło spalania teoretyczne = 0,37 · 97,65 = 36 Kal. czyli wydajność wynosi $\frac{36 - 21,5}{36} = 0,40 = 40\%$. Przy spalaniu gazu wychodzącego z wielkiego pieca można otrzymać temp. 1670°. Łatwo obliczyć, że 1 mol tego gazu wielkopieczowego powstał z 0,73 mola powietrza idącego do wielkiego pieca, a spalając się daje 1,525 mola spalin. Ponieważ te spaliny mają ciepło właściwe większe od ciepła wł. powietrza, jasnym jest, że zawierają one znacznie więcej ciepła niż potrzeba do ogrzania powietrza, idącego do wielkiego pieca, do temp. 1670°. To też w praktyce spala się tylko część gazu wielkopieczowego w "Cowperach", aby pod-
CO ₂ - 0,121	
CO - 0,278	
N ₂ - 0,586	
<u>H₂O - 0,015</u>	
1,000	

ność wynosi $\frac{36 - 21,5}{36} = 0,40 = 40\%$. Przy spalaniu gazu wychodzącego z wielkiego pieca można otrzymać temp. 1670°. Łatwo obliczyć, że 1 mol tego gazu wielkopieczowego powstał z 0,73 mola powietrza idącego do wielkiego pieca, a spalając się daje 1,525 mola spalin. Ponieważ te spaliny mają ciepło właściwe większe od ciepła wł. powietrza, jasnym jest, że zawierają one znacznie więcej ciepła niż potrzeba do ogrzania powietrza, idącego do wielkiego pieca, do temp. 1670°. To też w praktyce spala się tylko część gazu wielkopieczowego w "Cowperach", aby pod-

grzać powietrze do ok. 800°, resztę zaś gazu spala się w motorach gazowych, pędzących dmuchawy. Łatwo obliczyć jaki wzrost wydajności i oszczędność paliwa daje takie podgrzewanie powietrza:

Temp. pow.	Wzrost wydajności	Oszczędność paliwa	Oszczędność paliwa oblicza się podług wzorów nast.:
0°	0,0	0,0	
400°	0,064	0,14	Oznaczając przez x i x' wydajność cieplną procesu bez regeneracji wzgl. z regene-
800°	0,125	0,24	
1600°	0,24	0,37	

racją, a przez P i P' ilości paliwa zużyte w obu wypadkach, otrzymuje się zależność $Px = P'x'$ czyli $\frac{P-P'}{P} = \frac{x'-x}{x}$ ciepła

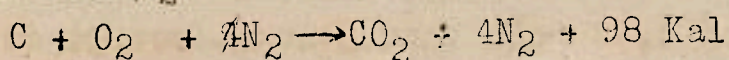
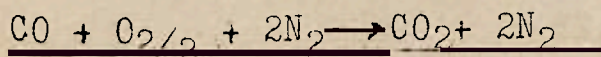
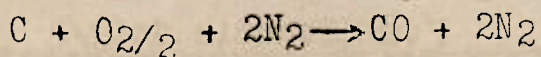
Rekuperacją nazywa się metoda odzyskiwania gazów kominowych przez ogrzewanie przepływającego powietrza, idącego w przeciwnym kierunku.

Regeneracja jest to ogrzewanie bezprzepływające powietrza lub gazu, idących do spalania: powietrze/lub gaz/i gazy spalinowe przepuszczają się naprzemiennie przez t.zw. zasobniki t.j. dwie komory wyłożone cegłą ogniotrwałą. Przy przejściu gazów spalinowych komory nagrzewają się silnie, poczem przepuszczają się z kolei powietrze, które się nagrzewa od gorących ścianek komór.

Regenerację i rekuperację stosuje się tam, gdzie gazy spalinowe idące do komina mają wysoką temperaturę. Nie opłacałoby się taka instalacja np. w kotłowni, gdyż zysk byłby mały, a prócz tego trzeba pozostawić pewną ilość ciepła w gazach kominowych dla utrzymania ciągu.

Przykład obliczenia efektu rekuperacji:

Chemicznie czysty węgiel przeprowadzamy w generatorze w gaz powietrzny: $C + O_2/2 + 2N_2 \rightarrow CO + 2N_2$. Gaz ten następnie spalamy w piecu i obliczamy wydajność cieplną w wypadku, gdy za pomocą gazów kominowych podgrzewamy powietrze wtórne idące do spalania gazu. Spalanie węgla zachodzi w dwóch stadiach:



Tabelę niżej podaną obliczamy dla temperatury gazów kominowych 1000°

i 1500°, przyjmując temp. spalania ok. 3000°.

Bilans rekuperacji: /na 1 mol C /

		Temp. g. kom.	
		1000°	1500°
Kalorie odprowadzone przez gazy spalinowe uchodzące do kominu	CO ₂	12,4 Kal	21,1 Kal
	4N ₂	29,7 "	46,4 "
	Razem	<u>42,1 "</u>	<u>67,5 "</u>
Kalorie odzyskane przez podgrzanie powietrza wtórnego	1/2O ₂	3,7 "	5,8 "
	2N ₂	14,8 "	23,2 "
	Razem	<u>18,5 "</u>	<u>29,0 "</u>
Różnica = stratom kominowym		23,6 "	38,5 "
Straty w % 100 $\frac{23,6}{98}$ i 100 $\frac{38,5}{98}$		24,3%	39,5%
Ciepło zużytkowane w %		<u>75,7%</u>	<u>60,5%</u>

Można jednak podgrzać również gaz wytworzony w generatorze: podgrzanie gazu do 1500° pozwala odzyskać dalsze 5,8 Kal. Straty w tym wypadku będą wynosiły: 67,5 Kal - 29,0 Kal - 5,8 Kal = 32,7 Kal czyli 33,7%, więc procent wyzyskanego ciepła wzrośnie do 66,3%. Podgrzewając tylko powietrze wyzyskuje się 60,5%, nie stosując rekuperacji, za ledwie 31,1 /100 $\frac{30,5}{98}$ %.

Przykład ten jest oczywiście nierealny, gdyż bierzemy chemicznie czy węgiel i spalamy bez nadmiaru powietrza. Wracamy więc do przykładu spalania koksu/patrz początek rozdziału/i obliczamy, czy opłaca się zgaszać go w generatorze, aby móc zastosować regenerację ciepła:

Analiza gazu z generatora	Ciepło wydzielone przy tworzeniu się gazu
CO - 0,27 mola	- 7,8 Kal
H ₂ - 0,03 "	- 5,2 " /z wody ciekłej/
CO ₂ - 0,05 "	- 4,85 "
N ₂ " 0,60 "	-
H ₂ O - 0,02 "	- 0,2 " /odparowanie wody/
Razem 1,02 "	- 7,25 "

To ciepło 7,25 Kal. powinno ogrzać 1,02 mola gazu generatorowego do temp. 930°, jednak obserwujemy tylko 740°, czyli mamy różnicę 90°, odpo-

wiadającą stratę ^{przez} promieniowanie i przewodnictwo równej 1,6 Kal. A więc ciepło namacalne gazu generatorowego równa się $7,25 - 1,6 = 5,6$ Kal.

Spalamy ten gaz pod retortami gazowniczymi i otrzymujemy gazy spalinowe o temp. 1000° i składzie następującym:

CO ₂	-	0,32	mola	o	zawartości	cieplnej	4,0	Kal	} Razem	
H ₂ O	-	0,10	"	"	"	"	1,1	"		
N ₂	-	1,38	"	"	"	"	10,4	"		} 15,5 Kal.
O ₂	-	0,02	"	"	"	"				

Strata kominowa wynosi więc 15,6 Kal. Procent ciepła wyzyskanego obliczamy w sposób nast.: 0,32 mola CO₂ powstało z 4,8 gr. koksu o W_{op} 6500 Kal/Kg czyli 31 Kal na 4,8 gr. Wydajność = $\frac{31,2 - 15,5 - 1,6}{31,2} = 0,45$
Zgazowanie więc koksu przy pracy bez regeneracji nie opłaca się, gdyż wydajność jest mniej więcej ta sama co przy spalaniu bezpośrednim koksu/0,44/.

Jeśli jednak zastosujemy regenerację, ogrzewając powietrze wtórne do 740° to odzyskujemy 5,3 Kal czyli wydajność wynosi wtedy:
 $\frac{3,12 - 15,5 - 1,6 + 5,3}{31,2} = 0,62$. Wzrost wydajności = $0,62 - 0,45 = 0,17$, oszczędność paliwa = $\frac{0,62 - 0,45}{0,62} = 28\%$. Wyniki tych obliczeń zgadzają się bardzo dobrze z praktyką, gdyż np. dawniej używano w gazowni na 1 tonnę przerobionego węgla 210 Kg. koksu na opał retort/przez bezpośrednie spalanie/. Obecnie przy zastosowaniu generatorów i regeneracji potrzeba na opał ok. 150 Kg. na tonnę. Oszczędność paliwa wynosi więc $\frac{210 - 150}{210} = 29\%$

W piecach szklarskich, piecach do stali i t.p. gdzie temperatura jest znacznie wyższa niż w piecu gazowniczym, wzrost wydajności uzyskanej przez regenerację jest znacznie wyższy.

Bilans cieplny kotła parowego: Dane:

1/ Węgiel: W_{op} /oznaczona w kalorymetrze/ 7560 Kal/Kg, obliczona pd. Dulonga 7574 Kal/Kg. na zasadzie analizy: C - 79,57%, H - 4,41%, O - 4,58%
S - 1,29%, wilgoci - 2,88%, popiołu - 8,27%

2/ Wydajność pary: na 1745 Kg. węgla - 15159 Kg. pary o $\bar{p} = 88$ atm. Temperatura wody zasilającej jest 18° ; na 1 Kg. węgla wypada $15159:1745 =$

= 8,687 Kg.pary. Na wytworzenie takiej ilości pary nasyconej o ciśn. 8,8 atm. z wody o temp. 18° potrzeba ciepła $x = 8,687 / 606,5 - 0,305 \cdot 179,4 - 18,8585$ Kal czyli 73,9% W_{op} węgla.

3/Strata kominowa: Temp. kominu - 290° i gazy kominowe o zawartości 12,35% CO_2 unoszą ze sobą 1181 Kal. czyli 15,6% W_{op} węgla.

4/Części niespalone: 134,1 Kg. czyli 7,69% żużłu o zawartości 34,9% C; a więc na 1 Kg. węgla wypada $\frac{7,69 \cdot 34,9}{10} = 26,9$ gr. C o wart. op. 218 Kal. co wynosi 2,9% W_{op} węgla.

5/Gazy kominowe unoszą p. postacią CO energję chemiczną 76 Kal na 1 Kg węgla czyli 1% W_{op} .

6/Pozostałe straty wynoszą 6,6% W_{op} węgla: są to straty przez promieniowanie i przewodnictwo.

Zestawienie bilansu:

Ciepło zużytkowane	- 73,9%	} 100%
Straty kominowe	- 15,6%	
" przez niespalony węgiel	- 2,9%	
" w gazach kominowych/CO/	- 1,0%	
" przez promieniowanie i t.p.	- 6,6%	

Bilans pieca Martinowskiego.

Zużycie węgla na 24 godz.	17470 Kg.	
Ilość żużłu	1460 "	
Analiza węgla	Analiza żużla	Strata w żużlu
C - 73,6%	wilgoć - 9,8%	C w węglu 17460.0,736=12860 Kg
H - 4,4%	węgiel - 9,2%	C w żużlu 1460.0,092= 135 "
popiół - 3,2%	popiół - 81,0%	12725 "
wilgoć - 4,1%		$\frac{135 \cdot 100}{12860} = 1,1\%$
Wart. op. 745CKal/Kg.		12860

Na 1000 części węgla /paliwa/, 725 cz. C zostaje zgazowana

11 " C przechodzi do żużla
97,6.11

przez co wartość opałowa zmniejsza się o $\frac{97,6 \cdot 11}{12} = 90$ Kal

Wartość opałowa wynosi więc $7456 - 90 = 7366$ Kal.

1 gramocząsteczka C zawartego w węglu wydziela podczas spalania/teoretycznie/ $\frac{7456,12}{736} = 121 \text{ Kal}$, na skutek jednak straty w żużlu wydziela się

tylko: $\frac{7366,12}{736} = 120,1 \text{ Kal}$. czyli strata w żużlu wynosi $\frac{121,6-120,1}{121,6} \cdot 100 = 1,2\%$

Analizy: gazów generatorowego i gazów spalinowych wzięte w tym samym okresie czasu, jaki oddziela dwa kolejne ładowania węgla do generatora.

Gaz generatorowy	Gazy kominowe	Gaz generatorowy na 10l moli zawiera/liczba przybliżona ze względu na niemożność bliższego określenia ciężkich węglowodorów, błąd ten jednak napewno mniejszy od błędu doświadczenia/:2,5+0,7+29,4+3,5=36,1 mola gazów zawierających C
CO ₂ - 2,5%	CO ₂ - 14,2%	
ciężkie węgl. 0,7%	CO - 0,6	
O ₂ - 0,2%	O ₂ - 2,3	
CO-29,4%	N ₂ - 82,9	
H ₂ -11,2%	H ₂ O- 8,5	
CH ₄ - 3,5%		
N ₂ -52,5%		
H ₂ O- 1,0% ^x		

Ilość pary wodnej w gazach kominowych:

x/Oblicz.pd.Le Chatelier:	z 11,2moli H ₂ powstaje	11,2 moli H ₂ O
Le Chauffage industriel str.87/	" 4,2 " CH ₄ +c.węgl."	8,4 " "
	" 1.0 " H ₂ O	1,0 " "
		<u>20,6 " "</u>

Na 36,1 cz.C - 20,6
 " 14,8 " " - x
 $x = \frac{20,6 \cdot 14,8}{36,1} = 8,5$

Ilość powietrza potrzebna do spalania

Na 29,4 CO	14,7O ₂ +58,8N ₂
" 11,2 H ₂	5,6" +22,4"
" 4,2 CH ₄ -ciężk.węglow.	8,4" +33,6"
Nadmiar $\frac{2,3 \cdot 36,1}{14,8}$	5,6" +137,2"

Potrzeba więc do spalania 171,5 moli powietrza.

Strata w generatorze: Gaz wychodzi z generatora z temp.640°

Skład gazu	Ciepło na mol	namacalne	Ciepło na mol	utajona	Tabela podaje dane w Kal.Le Chateliera co do zawartości cieplnej gazu generatorowego.
CO ₂ 2,5	7,05	17,6			
CO ₂ 29,4	4,60	135,0	68,2	2002	
H ₂ 11,2	4,60	51,5	58,2	650	

Skład gazu	Ciepło na mol	namacalne	Ciepło na mol	utajone	3959 Kal na 36,1 moli gazów zawierających C czyli na 1 mol tych gazów
CH ₄ -c, węgl.	8,2	38,80	195,2	820	
N ₂ - 52,5	4,60	242,0			
H ₂ O - 1,0	6,85	6,3			
		486,9		3472	3959 - 110 Kal, a więc strata równa się
				487	121,6 - 110
				3959	$\frac{121,6 - 110}{121,6} \times 100 = 9,5\%$

Działanie regeneratorów:

Temperatura w komorze gazowej 900°

" " " powietrznej 1250°

171,5 moli powietrza przynoszą ze sobą ~~XXXXXXXXXX~~ ciepła namacalnego/według

Le Chateliera/ $9,5 \cdot 171,5 = 1630$ Kal czyli na 1 mol C w gazach

$$\frac{1630}{36,1} = 45,2 \text{ Kal.}$$

Gaz przynosi ze sobą do pieca ciepła namacalnego:

Skład gazu Ciepło namacalne pd. Le Chateliera

Skład gazu	Ciepło namacalne na 1 mola	Na 1 mol gazów zaw. C
CO ₂ - 2,5	10,8	27,0
CO ₂ - 29,4	6,55	192,0
H ₂ - 11,2	6,55	73,4
CH ₄ -c. węgl.	12,5	52,5
- 4,2	XXXX	XXXX
N ₂ - 52,5	0,65	342,0
H ₂ O - 1,0	9,65	9,7

696,6

Ciepło utajone 3472,0

~~XXXXXX~~
4169,0

Na 1 mol gazów zaw. C wypada $\frac{4169}{36,1} = 115,6$ Kaloryj.

Piec otrzymuje z gazu 115,6 Kal

z powietrza 45,2 "

Razem 160,8 "

160,8 - 121,6

Stąd działanie regeneratorów $\frac{160,8 - 121,6}{121,6} \cdot 100 = 32,2\%$

Ponieważ gaz przynosi do regeneratorów nie 121,6 Kal na 1 mol gazu zaw. C, lecz mniej o straty w generatorze, które wynoszą 10,7%, więc w rezultacie działania regeneratorów jest: $32,2\% + 10,7\% = 42,9\%$

Praca pieca:

Temperatura w piecu = 1600°

Gazy kominowe unoszą ze sobą: /pd. Le Chateliera,

Składz gazu	Ciepło uniesione na mol		
CO ₂ - 14,2	23,1	328	Ciepło uniesione wynosi więc na 1 mol gazów zaw. C $\frac{1573}{14,8} = 106$ Kal
CO-0,6	12,6	1072	
O ₂ -2,3			85,8
N ₂ -82,9			
H ₂ O - 8,5	20,3	173	Praca pieca: $\frac{160,8}{106,0}$ Kal
		1573	54,8
			$100 \cdot \frac{54,8}{121,6} = 45\%$

Strata w gazach kominowych:

Temperatura gazów kominowych 420°

Skład gazu	Ciepło uniesione na 1 mol		
CO ₂ - 14,2	4,25	60,3	Ciepło uniesione przez gazy ko- minowe na 1 mol gazów zaw. C wy- nosi: $\frac{343,8}{14,8} = 23,3$ Kal czyli
CO-0,6	2,95	250,3	
O ₂ -2,3			85,8
N ₂ -82,9			
H ₂ O - 8,5	3,90	33,2	$\frac{23,3}{121,6} \cdot 100 = 19,1\%$
		343,8	

Ogólny bilans pieca martinowskiego.

Strata w generatorze	11,2%
a/zużel	1,2%
b/promien. i przewodnictwo	9,5%
Praca pieca	45,0%
Strata w gazach kominowych	19,1%
Straty przez promieniowanie i przewodn./z różnicą/	25,2%
	<u>100,0%</u>

II. Paliwa.

Tablica Buntego paliw Stałych.

	Skład w %		O	koks	części lotne
	C	H			
Drzewo	50	6	44	15	85
Torf	60	6	34	20	80

Skład w %

	C	H	O	koks	części lotne
Węgiel brunatny	65	6	29	40	60
" leśny	70	6	24	45	55
" półpłomienny	75	6	19	50	50
" gazowy	80	6	14	60	40
" koksowy	85	5	10	70-80	20-30
" chudy	90	4	6	90	10
Antracyt	95	2	3	95	5

Tablica składu różnych gatunków drzewa:

	C	H	O+N
Czysta celuloza	44,4	6,17	49,39
Drzewo lipowe	49,4	6,86	43,73
" jodłowe	49,95	6,40	43,65
" dębowe	50,64	6,63	42,65
" wierzbowe	52,73	6,19	41,08

Gatunki paliwa.

Zródłem wszystkich paliw naturalnych jest energia słoneczna, która przy udziale chlorofilu powoduje w roślinach reakcję:

$6CO_2 + 5H_2O \rightarrow C_6H_{10}O_5 + O_2$; jednym z przejściowych produktów tej reakcji jest formaldehyd CH_2O . Jest to t. zw. proces asymilacji CO_2 . Roślina po śmierci przechodzi przez różne stadia przemiany, polegającej na eliminacji tlenu: drzewo, torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny. Proces ten próbowano powtórzyć w laboratorium: Bergius otrzymał produkty b. podobne do węgla kamiennego przez ogrzewanie celulozy i drzewa z wodą do 340° pod wysokim ciśnieniem. Udało mu się również przeprowadzić całą prawie substancję węglową w paliwo ciekłe.

Paliwa stałe: L. Drzewo.

Drzewo jest dziś rzadko stosowane w przemyśle jako paliwo; dawniej było ono jedynym paliwem naturalnym, a później stosowano je, gdy było potrzebne paliwo czyste np. w hutach szklanych. Szczególnie korzystne jest stosowanie drzewa spławianego wodą, gdy transport wodny pozbawia drzewo

wo soli szkodliwych np. fosforanów.

Rozróżnia się drzewo twarde i miękkie:

Drzewo twarde: dąb, buk, grab, brzoza ma ciężar wł. większy od 0,9/świeże/ i 0,55/suszone/ i 1 m³ tego drzewa waży 400-500 Kg; ciężar właściwy drzew miękkich: świerk, sosna, jodła, lipa jest mniejszy od wyżej podanych liczb a waga 1 m³ wynosi ok. 200-300 Kg. Drzewo zawiera średnio ok. 45-55% wilgoci, lecz liczba ta zmienia się zależnie od pory roku. Drzewa zawiera ok. 1% popiołu, jest on b. trudno topliwy i różni się od popiołu węgla kamiennego znaczną zawartością CaCO₃ i K₂CO₃.

Wartość opałową drzewa można obliczyć według nast. wzoru/zmodyfikowanego wzoru Dulonga/

$$W.op. = \frac{45000/100-W/ - 630W}{100} \text{ Kal/Kg. gdzie } W = \% \text{ wilgoci drzewa}$$

Wzór ten można stosować tylko do drzewa jednolicie wysuszonego i oczywiście tylko wówczas, gdy drzewo mierzy się na wagę, a nie na m³ lub "festmetry" jak to często bywa w praktyce.

Zaletami drzewa są: łatwa zapalność i mała zawartość popiołu. Dlatego stosowano je dawniej do palenisk kotłowych, obecnie jednak stosuje się drzewo prawie tylko do rozpalamia lub też robi się z odpadków drzewnych brykiety. Suszenie drzewa na powietrzu trwa rok lub dłużej; zawartość wilgoci przy takim suszeniu spada do 15-20%. Przy suszeniu w wyższej temperaturze trzeba być ostrożnym, gdyż drzewo b. łatwo się zapala. Zwykle suszy się w suszarniach tunelowych. Przeróbka chemiczna drzewa polega na jego suchej destylacji, która daje produkty kwaśne. CH₃COCH, CH₃OH i CH₃COCH₃.

2. Torf.

Jest to produkt rozkładu roślin pod wodą. Rozróżniamy torfy młode, o wyraźnej jeszcze strukturze roślinnej i większej zawartości tlenu, oraz starsze, bardziej zbite i ziemiste. W Polsce mamy dużo torfowisk: w b. Królestwie Kongresowym około 20000 ha: grubość pokładów waha się od 1 do 3 metrów; z jednego hektara można wydobyć około 3000 ton torfu.

Rozróżnia się torfowiska nizinne i wyżynne: pierwsze dają nieco gor-

szy torf o dużej zawartości popiołu. W Polsce mamy torfowiska nizinne np. w powiecie Pułtuskim, wyżynne w Grodzieńszczyźnie.

Oto analizy torfów polskich:

	C	H	O	N	popiół	W. op.	
Torf bezwodny: nizinny	47,97	4,24	27,02	-	20,77	4225	Kal/K
wyżynny	58,23	5,88	31,6	0,95	3,34	5303	"
Torf z 20% wilgoci: nizinny	35,98	3,18	20,36	-	15,58	3019	"
wyżynny	43,67	4,41	23,71	0,76	2,5	3827	"

Torfu świeżego nie można spalać, gdyż wartość jego opałowa jest ujemna trzeba go więc wysuszyć, gdyż zapomocą prasowania wilgoć nie daje się usunąć. Suszyć trzeba b. wolno, najlepiej na powietrzu: zawartość wilgoci spada wówczas do ok. 20%. Torf kopie się łopatami ręcznie lub zapomocą kopaczek mechanicznych różnych systemów. Tak otrzymane błoto torfowe można bezpośrednio suszyć lub też nadać mu przedtem kształt dogodny do spalania. Robi się to następującymi sposobami: albo odlewa się błoto torfowe do form, w których zapomocą noży kraje się plastyczną masę na kawałki równej wielkości, lub też wyciska się błoto torfowe w maszynach podobnych do maszyn do formowania cegły. Brykietowanie torfu zarzucono, gdyż nie opłacało się ono wcale. W niektórych okolicach, szczególnie w Niemczech, gdzie są wielkie torfowiska, pędzi się zap. torfu duże centrale elektryczne. Frank i Caro poddają torf zgazowaniu w generatorach systemu Monda, otrzymując znaczne ilości amoniaku: taka instalacja istnieje w Osnabrück.

Główną przeszkodą do powszechnego zastosowania torfu jest jego wilgoć, nie dająca się całkowicie usunąć. Próbowano ją usuwać kilkoma metodami: elektrycznie przy pomocy katody siatkowej z żelaza, przez ogrzewanie w autoklawach do 180° z wodą, aby w ten sposób usunąć hygroskopiającą celulozę i t. p., ale żadnej z tych metod nie stosuje się obecnie w technice.

3. Węgiel brunatny.

Węgiel ten ma w Polsce małe zastosowanie, w Niemczech i Czechosłowacji jednak występuje w ogromnych pokładach i służy również jako paliwo dla centrali elektrycznych/Bitterfeld/. Węgiel brunatny pochodzi z epoki trzeciorzędowej. Rozróżnia się lignity/drzewo bitumiczne/naj-

młodsze, dalej węgle brunatne ziemiste i wreszcie smoliste, w których struktury roślinnej nie można już rozpoznać. W Niemczech występują znaczne pokłady t.zw. węgla bitumicznego/bitume-substancja powstała z żywicy/. Te węgle przy destylacji w niskich temp. dają parafinę. Węgiel brunatny w przeciwieństwie do kamiennego daje przy kwaśnej przy destylacji, barwi roztwór KOH na brunatno, zawiera dużo wilgoci/40-60%/ i popiołu/szczególnie ziemiste węgle/, Węgiel brunatny, podobnie jak torf, nie znosi przewozu i przeważnie bywa spalany na miejscu. Najlepsze są węgle brunatne czeskie, zbliżone cokolwiek do węgla kamiennych.

W Polsce mamy węgle brunatne młodsze trzeciorzędowe i starsze z trzasku

Analizy węgla brunatnych

Analiza węgla brunatn.

	C	H	O	S	H ₂ O	pop.	W. 6B.
Lignit	29	2,5	10	2,5	40	16	2600
W. br. saski	44	3	15	1,7	28	8	4000
" " czeski	66	5	15	0,7	10	3	6200
" " polski	52,5	5,5	9	2,5	16	14	5380
/kamilla/							

"Adela"	
Wyd. koksu	49,8%
" cz. lotn.	50,2%
Popiół	13,3%
Wilgoć	16,3%
Wart. opałowa	4794 Kal

Węgiel brunatny łatwo tworzy brykiety dzięki znacznej zawartości substancji bitumicznych: węgiel suszy się, rozdrabnia i prasuje pod ciśnieniem ok. 1000 atm. Średnia wartość opałowa takich brykietów wynosi 5000 Kal.

4. Węgiel kamienny.

Ten rodzaj węgla przeważa /ok. 99% całej ilości węgla/. Węgiel kamienny jest produktem dalszej przemiany substancji roślinnych. Różne pokłady węgla kamiennego mają węgiel różnych gatunków, gdyż przebieg procesu tworzenia się węgla, a więc i gatunek produktu zależą od rodzaju produktu wyjściowego oraz warunków fizycznych i chemicznych tworzenia się pokładu. Czynnikiem zasadniczym dla procesu tworzenia się węgla są: 1/Brak powietrza. 2/Obecność pewnych bakterij, przyspieszających rozkład substancji roślinnej i wreszcie 3/Wysokie ciśnienie. Węgiel kamienny jest produktem, w którym procesy przemiany substancji pierwotnej roślin zaszkły najdalej. To nadaje temu gatunkowi węgla pewne cechy charakterystyczne: pary jego są alkaliczne, nie barwi on KOH i ma przełom najczęściej błyszczący/rzadziej muszlowy/. Próbowano nawet klasyfikować węgle podług połysku. Węgiel kamienny występuje przeważnie w warstwach

drugorzędowych. 1 m³ tego węgla waży 700-800 Kg. antracytu ok. 1000 Kg. W ostatnich czasach poświęcono wiele badań węglowi kamiennemu, chcąc określić związki, w jego skład wchodzące: prace te nie dały jednak zaważających wyników ponieważ w węglu zawarta jest mieszanina różnych zwi.zków. Próbowano ekstraktować substancje rozpuszczalne z węgla; zap. benzenu można przeprowadzić do roztworu 1%/węgla brunatnego do 10%/ pod wysokim ciśnieniem w temp. 180° do 6%. Inne rozpuszczalniki jak pirydyna a szczególnie SO₂ ciekły pozwalają na wyekstraktowanie znacznie większego procentu substancji węglowej.

Najlepsze ~~xxx~~ rezultaty daje badanie przy pomocy suchej destylacji w temp. niższych szczególnie w próżni/Wheadler i Pictet/. Przy takiej destylacji otrzymuje się znacznie mniej gazu niż w zwykłej destylacji gazowniczej ale zato znacznie więcej smoły/do 13%/. Smoła ta zawiera przeważnie fenole, węglowodory alifatyczne i nafteny i najczęściej nie zawiera węglowodorów aromatycznych. Badania nad pirogenacją ropy naftowej doprowadziły chemików do wniosku, że smoła gazownicza jest produktem pirogenacji t. zw. smoły pierwotnej, którą daje destylacja w niskiej temperaturze, a gaz gazowniczy jest produktem rozkładu zw. alifatycznych i składa się przeważnie z wodoru i metanu. Z innych metod badania zasługuje na uwagę zwłaszcza utlenianie zap. tlenu powietrza pod wysokim ciśnieniem; proces ten daje mieszaninę związków, składającą się przeważnie z kwasów tłuszczowych. Wreszcie trzeba wymienić metodę Bergiusa uwodorniania węgla zap. wodoru pod wysokim ciśnieniem/300 atm/w temp. ponad 200°; metoda ta pozwala na przeprowadzenie prawie całej substancji węglowej/85% i więcej/ w związki ciekłe i gazowe.

Dzisiaj jeszcze węgiel, zużywany przez gazownie i koksownie stanowi przeważającą część węgla ulegającego przeróbce chemicznej. Dlatego też wydajność koksu i jego jakość są b. ważnymi cechami węgla. Można to częściowo określić zap. próby Murrha. Jakość koksu może być różna: może to być proszek, koks spieczony lub zbity. Zależy to od ilości i jakości substancji bitumicznych, które są niejako lepiszczem, spajającym cząstki węgla w

kokkie. To rozmiękanie węgla zadzyna się w temp. ok. 350°. Węgłe młode, długopłomienne o dużej zawartości części lotnych dają koks w postaci proszku. Starsze węgle tłuste dają dobry koks, spieczony i twardy, zaś najstarsze, t. zw. węgle chude i antracyty znowu dają koks miałki lub b. kruchy. Można więc wykreślić krzywą spoistości koksu zależnie od wieku węgla: krzywa taka miałaby kształt łuku, wzniesienie jej najwyższe bowiem przypada dla średnio starych węgli. Ilość części lotnych zmniejsza się w miarę, jak przechodzimy do węgla coraz starszych.

Podstawą klasyfikacji węgli mogą być następujące własności: 1/Zdolność aglomeracji koksu 2/Zawartość części lotnych 3/Zawartość popiołu i jego topliwość 4/Sortyment czyli wielkość kawałków. Klasyfikacja podług wartości opałowej natrafia na poważne trudności, gdyż wartość opałowa zależy od zmiennej ilości wody, zawartej w węglu. Obecnie często używana jest klasyfikacja Grunera i Bone'a, którzy dzielą węgle na 6 typów:

Typ węgla	%C	%H	%N-O-S	Cz. lotne	Wyd. i rodzaj koksu	C. wł.
I. Długopłomienne	75-80	4,5-5,5	15-20	40-45	55-60 proszek	1,25
II. Gazownicze	80-85	ok. 5,6	10-15	32-40	60-68 spieczony	1,28-1,3
III. Krótkopłomienne	84-89	5-5,6	5,5-11	26-32	68-74 zbity	1,3
IV. Koksoownicze tłuste	88-90	4,5-5,5	5,5-6,5	18-26	74-82 b. zbity	1,3-1,35
V. Chude	90-92	4-4,5	4-5,5	15-20	80-88 spieczony	1,35-1,4
VI. Antracytowe				8-15	85-92	
II. Antracyty	92-94	3-4	3-4,5	niziej 8	proszek wyzej 92	1,4

Typ I. nadaje się do pieców płomiennych, gorzej nieco do kotłów, gdyż wymaga dużego nadmiaru powietrza. Typ II jest to węgiel gazowniczy: Zawie-
dużo części lotnych i daje koks niezbyt twardy, ale dobrze spieczony. Do
spalania na rusztach mniej nadaje się, gdyż tworzenie się koksu utrudnia
całkowite spalanie. Typ III. Są to węgle, zupełnie do spalania niezdatne:
dają one jednak tak jak i Typ IV bardzo dobry, twardy koks i dlatego
przerabia je się w koksośniach. Typ V. daje koks słabo spieczony lub
niespieczony; węgle te spalają się trudno, lecz przy sztucznym ciągu moż-

na niemi opalać kotły parowe/w Anglji używane są do kotłów okrętowych/
Typ VI. i VII. są to węgle antracytowe oraz właściwe antracyty. Spala-
ją się bardzo trudno; najlepiej nadają się te gatunki do generatorów,
mniejszych pieców szybowych, centralnego ogrzewania i t.d.

Systematyka Grunera i Bone'a nie uwzględnia jednak dwóch własności wę-
gla mianowicie zawartości popiołu i jego składu oraz sortymentu. Są to
właściwie cechy przypadkowe węgla. Popiół pochodzi przeważnie z nieor-
ganicznych składników ziemi, w której powstały pokłady węgla: pirytów,
siarczanów, krzemianów i t.p.

Ze względu na różną zawartość tych składników dzieli się popioły na
ciężkie, złożone przeważnie z pirytu/c.wł. 5.0/ i lekkie, złożone z siar-
czanu wapnia /c.wł. 2.3/ i krzemianów. Najważniejszą cechą popiołu jest
jego topliwość. Zależy ona od składu popiołu: czysty kaolin topi się
w temp. ok. 1700°, popiół jednak prócz krzemianów glinu zawiera różne do-
mieszki jak mika, oraz Fe_2O_3 , CaO, obniżające znacznie punkt topnienia po-
piołu. Temperatura w palenisku jest tem wyższa i mniejszy jest nadmiar
powietrza im większa jest szybkość spalania, gdyż przy intensywnem pale-
niu straty przez promieniowanie i przewodnictwo są stosunkowo mniejsze.
Temperatura nie może osiągnąć 2000°/teor. temp. spalania węgla/, lecz mo-
że łatwo przekroczyć 1300°, w której to temperaturze wiele gatunków po-
piołu topi się, tworząc żużel, zatykający ruszt. Le Chatelier badał wpływ
punktu topnienia popiołu na szybkość pracy generatorów i doszedł do
nast. danych: Poddając zgazowaniu węgiel o zawartości 20% popiołu, topią-
cego się w 1300° i wdmuchując 0,5 Kg pary na 1 Kg węgla można spalać
1 m² rusztu 50 Kg węgla na godzinę. Jeśli popiół topi się w 1175°, moż-
na spalić zaledwie 25 Kg, jeśli zaś topi się w 1450° można dojść do zga-
zowania 75 Kg węgla ha 1 m² na godzinę. Temperaturę topnienia popiołu
mierzy się zapomocą stożków, uformowanych z tego popiołu nawzór stożków
Segera.

Sortyment: Węgiel sortuje się w kopalni. W tym celu prowadzi się go na
wstęgach bez końca i wybiera kamienie i ciała obce. Następnie rozdziela

się węgiel na kawałki różnej wielkości zapomocą sił wstrząsanych i bęb-
nów obrotowych. W koksowniach, gdzie chodzi o to, aby koks zawierał jak-
najmniej popiołu, usuwa się część popiołu przy użyciu wody: węgiel rodu
drobniony maszynowo zostaje porwany przez prąd wody: cięższe cząstki
popiołu opadają na dno koryta. Węgiel podług wielkości kawałków dzieli
się na szereg kategorii np. według tablicy poniższej: Cyfry oznaczają

Gruby	wyżej 140	wyżej 120	wyżej 120
Kostka I	100-140	80-120	70-120
Kostka II	70-100	55-80	-
Kostka III	-	45-55	-
Orzech I	40-70	27-45	35-70
Orzech II	30-40	20-27	20-35
Orzech III	20-30	14-20	-
Grószek	10-20	8-14	10-20
Miał	0-10	0-8	0-10

wielkości w mm otworów sit,
przez które dana kategoria zo-
stała przesiana. W tablicy poda-
ne są trzy rodzaje klasyfikacji
bywają jeszcze inne. Nomenklatu-
ra nie została dotychczas ujed-
nostajniona przez komisję mię-
dzynarodową ani nawet krajową
i różne kopalnie posługują się

różnymi nazwami na ten sam sortyment węgla.

Węgle polskie: Węgle z Zagłębia Dąbrowskiego i Krakowskiego należą
przeważnie do typu I. /Wartość op. 5300-6700 Kal/. Te węgle/długopłomien-
ne/nie nadają się do koksowni ani gazowni. Węgle górnośląskie należą
częściowo do typu I częściowo do typu II /W.op. wyżej 7000 Kal/; dają
dobry koks gazowniczy, lecz nie są to właściwe węgle koksownicze. W o-
statnich czasach zaczęto badać węgle polskie przez destylację w tem-
peraturach niskich. Smoła pierwotna w ten sposób otrzymana jest b. cha-
rakterystyczna dla danego gatunku węgla i zwykle obfituje w fenole.
Próby destylacji węgla w temperaturach niskich należałoby postawić obok
próby Micka jako ważną część analizy węgla.

Obok węgla w kawałkach posiadają kopalnie zwykle znaczne ilości miaku
węglowego. Miak ten częściowo się spala jako taki, można go jednak wyzy-
skać lepiej przez formowanie zeń brykietów.

Do zlepiania brykietów stosuje się pak lub też smołę węglową, ta ostat-
nia jednak jest gorsza, gdyż zawiera zbyt dużo części lotnych. Proponowa-

no też m. i. szkło wodne, wapno, melas, lecz te dodatki obniżają W. op. węgla przez powiększenie procentu popiołu. Pył węglowy czyli drobno zmielony miał można spalać w specjalnych paleniskach; tak postępują np. cementownie. W ostatnich czasach popyt na miał wzrósł tak znacznie, iż zaczęto przebudowywać paleniska na miałowe, wskutek czego i cena miału wzrosła.

Utlenianie się węgla: Węgiel kamienny utlenia się już w temp. niższej, jednak spalanie musi być zapoczątkowane przez wytworzenie wysokiej temperatury. W temp. zwykłej węgiel utlenia się bardzo powoli: prawdopodobnie związki nienasycone, zawarte w węglu, przyłączają tlen i dają początek procesowi utleniania. Piryty zdają się przyśpieszać katalitycznie ten proces. Były nawet próby charakteryzowania węgla podług zdolności przyłączania bromu/nienasyconości/. Proces utleniania przebiega w sposób następujący: najpierw węgiel pochłania tlen, ciężar węgla wzrasta, potem następuje wydzielenie CO_2 i H_2O , co objawia się w stracie na wadze: miał przez leżenie może stracić w ten sposób znaczną część swego W. op. w ciągu kilku miesięcy. Procesy utleniania się węgla zachodzą już ze stosunkową znaczną szybkością w temp. 100° , tak że suszenie węgla w suszarce przy dostępie powietrza daje wyniki niepewne, jeśli chodzi o dokładne oznaczenie wilgoci.

Samorzutne utlenianie się węgla, leżącego na składzie, powoduje nie tylko straty w wartości opałowej, lecz może nawet wywołać zapalenie się tego węgla. Takiego pożaru nie można gasić wodą, tylko ziemią, gdyż przy działaniu wody na węgiel powstaje łatwo palny gaz wodny. Aby uniknąć niebezpieczeństwa pożaru, trzeba węgiel przechowywać w cienkich warstwach na ścisłym gruncie lub też chłodzić warstwy węgla zap. prądu powietrza; tlen powietrza może jednak w pewnych warunkach spowodować zapalenie się, to też poglądy na tę sprawę nie są do dzisiejszego dnia ustalone. W gazowniach przechowują niekiedy węgiel pod wodą. Brykiety z węgla brunatnego również mogą się zapalić: jedynie koks przy leżeniu nie traci na wadze i nie może się zapalić samorzutnie.

5. Paliwo stałe sztuczne: węgiel drzewny i koks.

Węgiel drzewny ma obecnie mniejsze niż dawniej zastosowanie, używany jest dziś przeważnie do fabrykacji prochu czarnego, w kuźniach i trochę w metalurgji, duże jeszcze zastosowanie ma w niektórych krajach do żelazek do prasowania.

Zarówno węgiel drzewny jak i koks nie dają przy spalaniu świecącego płomienia; obserwujemy tylko mały niebieskawy płomyczek, który powstaje dzięki temu, że CO_2 stykając się z rozżarzoną węglem daje CO , który pali się małym płomieniem. Płomień węgla o dużej zawartości części lotnych ma inną genezę: Przez podgrzanie węgla do temp. $400-450^\circ$ wydzielają się składniki t. zw. smoły pierwotnej, które następnie w wyższych temperaturach w zetknięciu z ciałami stałymi pirogenerują się aż do sadzy/ poprzez związki aromatyczne/.

Różne gatunki węgla zachowują się różnie na ruszcie; przez zbadanie zachowania się węgla przy spalaniu można przystosować palenisko do danego gatunku węgla. Obecne badania nad destylacją węgla w niskich temperaturach umożliwią zapewne większe "zindywidualizowanie" postępowania z różnymi gatunkami węgla.

Paleniska dla paliw stałych.

Paliwa stałe spala się w piecach płomiennych, naczyniowych/ w których ogrzewanie jest przeponowe/ i wreszcie w piecach szybowych. W tych ostatnich paliwo może służyć również jako środek redukujący.

W piecach płomiennych i naczyniowych spala się węgiel w paleniskach rusztowych: Palenisko takie składa się z komory spalinowej, przewodów i komina. Rozróżniamy paleniska wewnętrzne, dolne i przednie. Węgiel spala się na ruszcie, który może być poziomy, pochyły lub schodkowy, dzieli się też ruszty na obsługiwane ręczne i mechaniczne; te ostatnie dzieli się znów na stałe i ruchome. Dobre palenisko powinno spalać paliwo całkowicie, nie dawać sadzy, być trwałe i przystosowane do używanego gatunku paliwa. Zadania te spełniają najlepiej ruszty mechaniczne, lecz są też najdroższe.

I. Ruszty poziome.

Jest to najstarszy i najprostszy typ rusztów: rusztowiny spoczywają na belkach podrusztowych. Ruszt jest umieszczony ok. 700-800 mm. ponad ziemią i długość jego nie przekracza 2 m. Powietrze dopływa przez popielnik, ciąg można regulować zap. szybra kominowego lub też zap. zmiany otworu w drzwiczkach popielnika. Powierzchnia swobodna/pow. szczelin/ musi być dobrana do danego paliwa: tak np. węgle koksujące pozwalają na większe szczeliny; trzeba też uwzględnić topliwość popiołu. Powierzchnia swobodna wynosi zwykle od $1/5$ do $1/3$ lub $1/4$ do $1/2$ powierzchni całkowitej rusztu. Rusztowiny mają pewną określoną wysokość, zależną od ich długości/zwykle ok. $1/7-1/5$ długości/. Jeśli ruszt trzeba często czyścić robi się rusztowiny nieco wyższe. Samym rusztowinom nadaje się różne kształty celem zwiększenia powierzchni swobodnej rusztu i osiągnięcia jak najbardziej równomiernego rozdziału powietrza. Zbyt wyszukane formy są jednak drogie i niedogodne ze względu na trudności przy czyszczeniu rusztu. Aby uchronić rusztowiny przed szybkim zniszczeniem, można je chłodzić wodą; zwykle jednak powietrze przechodzące przez ruszt chłodzi je dostatecznie. W razie potrzeby można dodać nieco wody do popielnika, woda ta paruje, przechodzi przez ruszt i reaguje z węglem dając gaz wodny. Ta reakcja silnie endotermiczna obniża temperaturę rusztu, chroniąc rusztowiny od szybkiego zniszczenia. Zaletami rusztów poziomych są: prostota, trwałość i łatwość przystosowania się do zmiennej ilości spalonego paliwa, wadą natomiast to, że spalanie zachodzi tu w dwóch fazach: najpierw części lotne, potem koks. Ma to tę ujemną stronę, że przy dodawaniu naraz większej ilości paliwa następuje gwałtowne wywiązywanie się części lotnych, i co za tem idzie, niezupełne spalanie i tworzenie się sadzy. Aby tego uniknąć, trzeba często dodawać paliwa i zarzucać w warstwie możliwie równomiernej. Przy węglu łatwo dającym szlakę trzeba często czyścić rusztowiny, co jest b. niedogodne. Warstwa paliwa na takim ruszcie powinna mieć wysokość nast: koks ok. 20-30 cm., węgla /dąbrowieckiego/ ok. 10. Ilość węgla spalona waha się od 40-120 kg. na m^2 na

godz. w lokomotywach może dojść do 400 i 500 Kg. Ruszty poziome nadają się najlepiej do węgla chudych, zupełnie nie nadają się do torfu, miału i węgla brunatnych/z wyjątkiem czeskich/.

II. Ruszty pochyłe właściwe.

Są one tak pochylone, że paliwo w miarę spalania się obsuwa się; dla koksu i torfu wystarcza pochylenie ok. 30° , dla węgla brunatnych ok. 35° dla węgla kamiennych $40-45^{\circ}$. Spalanie na takich rusztach jest doskonałe: węgiel najpierw się ogrzewa, gazy wydzielające się dobrze mieszają się z powietrzem i spalanie jest zupełne, można też łatwo wprowadzić powietrze wtórne. Na takich rusztach najlepiej spalać węgle długopłomienne, nie można natomiast spalać na nich węgla chudych, koksu miału, węgla o łatwo topliwym popiele lub węgla łatwo spiekających się.

III. Ruszty schodkowe. \triangleright

Te ruszty nadają się do najgorszych gatunków paliwa: torfu, trocin, węgla brunatnych i t.p. Paliwo suszy się bardzo dobrze na takim ruszcie przed spaleniem.

Paleniska mechaniczne.

Zaletami takich palenisk są: nieliczna obsługa i spalanie ciągłe bez otwierania drzwiczek, co pozwala na zmniejszenie nadmiaru powietrza /ok. 10% CO_2 w spalinach/ w porównaniu z 8% CO_2 przy obsłudze ręcznej/.

Rozróżnia się paleniska: 1/0 ruszcie stałym: w tych paleniskach węgiel przechodzi przez lej na system cepów i odbijaków, które rozrzucają go równomiernie na cały ruszt. System ten w Polsce nie jest stosowany.

2/ Paleniska o ruszcie ruchomym: te są w Polsce b. rozpowszechnione, gdyż nadają się znakomicie do węgla polskich, długopłomiennych; węgle chude nie zapaliłyby się, gdyż padają na chłodny ruszt. Ruszt ten składa się z drobnych rusztowinek, tworzących taśmę bez końca, nawiniętą na szereg walców, obracanych zap. motorka elektrycznego. Szybkość ruchu rusztu i grubość warstwy węgla można łatwo regulować, co pozwala osiągnąć spalanie bezdymne.

Spalanie bezdymne da się osiągnąć przez połączenie szeregu czynników

wysokiej temperatury w palenisku, dobrego mieszania paliwa z powietrzem nie za wysokiej warstwy paliwa/średnio ok. 12 cm, dla węgla/i wreszcie odpowiedniego nadmiaru powietrza.

Koks, antracyt i węgiel drzewny nie dają dymu; do nich, jak i do węgla chudych trzeba stosować często ciąg sztuczny, gdyż ciąg kominowy nie wystarcza; ciąg sztuczny wytwarza się albo przez ssanie/często zap. strumienia pary wodnej/lub też tłoczeniem powietrza pod ruszt. Stale stosuje się ciąg sztuczny tylko w lokomotywach i innych maszynach parowych ruchomych, stosowanie go w fabryce jest złem koniecznym.

Ważną rzeczą jest również wybór paleniska: dla gorszych gatunków paliwa stosować trzeba ruszty schodkowe, dla węgla długopłomiennych ruszty pochyłe lub/w większych instalacjach/mechaniczne. Jeśli obciążenie palenisk jest zmienne, najlepiej stosować ruszty poziome. Należy wspomnieć jeszcze o paleniskach na pył węglowy: w takich paleniskach spala się ciało stałe, lecz powierzchnia jego zetknięcia z powietrzem jest b. duża. Spalanie miału jest dość skomplikowane: trzeba miał ten wysuszyć, zemleć dokładnie i wdmuchnąć do paleniska zap. strumienia powietrza. Przy dobrej konstrukcji paleniska można stosować częściową regenerację lub rekuperację ciepła gazów spalinowych. Popiół powinien spadać na dno komory paleniskowej. Koks nie nadaje się do spalania na takich paleniskach, otrzymany przez destylację węgla w niskich temperaturach półkoks spala się dobrze: jest to doskonałe pole do zastosowania tego półkoku, gdyż kruchość nie pozwala przeważnie na inne jego zastosowanie. Marazie pył węglowy stosuje się do pieców cementowych, w Ameryce również do opalania kotłów.

Przeszkodami hamującymi rozwój zastosowania pyłu są: duże koszty mielenia, niszczenie przez popiół komory paleniskowej i wreszcie duże wymiary tych komór.

Paliwo ciekłe.

Paliwo to posiada szereg b. cennych zalet: zajmuje mało miejsca, 2-3 razy mniej od węgla kamiennego, 7 razy mniej od brunatnego, licząc na

tę samą ilość kaloryj. Temperatura spalania jest znacznie wyższa/mały nadmiar powietrza/ i niema wcale popiołu. Pozatem można łatwo regulować bieg spalania i obsługa paleniska jest b.prosta. Do ruchomych motorów jest to jedyne racjonalne paliwo; stąd ogromny wzrost jego zapotrzebowania w ostatnich czasach.

Typy paliwa ciekłego: 1/Pochodne ropy naftowej 2/Smola węglowa i produkty jej przeróbki 3/Spirytus i t.p. Oto tablica Wartości opałowej niektórych paliw ciekłych:

		Skład chemiczny paliw ciekłych:			
	Kal/Kg	%C	%O	%H	
Benzyna	10200				
Nafta	10500				
Smola z retort poziomych	8500	84,5	0,5	15	Benzyna
Smola z retort pionowych	8750	85	2	13	Olej gazowy
Benzen	9600	92,3	-	7,7	Benzen
Spirytus	5065	87	5,5	7,5	Olej smo- lowe

Ropa naftowa ma duże znaczenie dla Polski; ropa polska jest pośrednią x między ropą amerykańską/pensylwańską/, złożoną przeważnie z węglowodorów parafinowych a kaukaską, składającą się przeważnie z nافتوں. Ropę frakcjonuje się: Frakcja do 1500 nazywa się benzyną i stosowaną jest do silników samochodowych, do celów chemicznych i t.p.; dalsze frakcje: nafta, olej gazowy, oleje smarne poddaje się rafinacji zap. H₂SO₄, pozostałość po destylacji nosi nazwę "mazutu", "ropatu" lub "gudronu" i bywa używana jako materiał opałowy. ~~Węgiel~~ Najłatwiej spalają się węglowodory szeregu parafinowego, znacznie trudniej węglowodory aromatyczne. Do paliw wymienionych w powyższej tabeli trzeba dodać t.zw. smołę pierwotną, o której była już mowa poprzednio. Zastosowaniu jej jako paliwa przeszkadza duża zawartość fenoli, którą bardzo trudno usunąć jakimś tanim sposobem. Wreszcie trzeba przypomnieć, że metoda Bergiusa ma na celu otrzymanie paliwa ciekłego przez uwodornianie węgla i różnych odpadków przeróbki smoły i ropy naftowej.

Smola węglowa: Spalanie tej smoły jest nonsensem, tak jak bezpośrednio spalanie ropy naftowej. Surowa smola nie nadaje się zresztą do spa-

lania, gdyż zawiera dużo wolnego węgla i dużo naftalenu; nieco lepsza jest smoła z retort pionowych. Smołę jednak prawie zawsze destyluje się jak ropę naftową. Były próby zastosowania pewnych olejów smołowych a nawet samej smoły, do silników Diesla/dotyczy to jednak tylko pewnych gatunków smoły ubogich w części stało/.

Te same oleje smołowe służą w koksownictwie do wmywania benzenu z gazu koksowniczego, jak również do impregnowania drzewa; oleje te spalają się znacznie gorzej od odpowiadających im frakcyj ropy naftowej.

Sposoby spalania paliwa ciekłego: 1/Dawniej spalano paliwa ciekłe w szeregu naczyń, ustawionych schodkowo. 2/Wkraplanie paliwa do dużej komory paleniskowej, do której wprowadza się również powietrze; niedogodnością tej metody jest to, że może nastąpić lokalny rozkład paliwa z wydzieleniem się sadzy. 3/Spalanie zap. forsunki: jest to palnik, w którym paliwo rozpyla się zap. powietrze lub pary wodnej pod ciśnieniem. Modyfikacją tego systemu jest syst. Körtinga, w którym dysze rozpylają paliwo zap. siły odśrodkowej.

Otrzymanie ciekłego paliwa jest kwestją pierwszorzędnej wagi: w ostatnich czasach powstało szereg metod otrzymywania tego paliwa. Metody te nie są jeszcze udoskonalone i niewiadomo, która z nich zwycięży. Dążenie do otrzymania ciekłego paliwa sztucznego jest dzisiejszym hasłem w technologii paliwa.

Paliwo gazowe.

Zestawienie paliw gazowych:

Paliwa naturalne

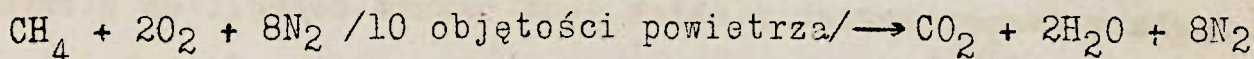
Paliwa sztuczne

Gaz ziemny

Gaz gazowniczy i koksowniczy
" z destylacji węgla w niskich temper.
" powietrzny } gazy generatorowe
" wodny }
" mieszany
" odpadkowy/np. wielkopiecowy/

I. Gaz ziemny: występuje on w Ameryce, w Polsce, w Rumunji i w kilku innych krajach w małych ilościach, towarzysząc zwykle ropie naftowej. Gaz ten składa się przeważnie z metanu i jego gazowych homologów, obok kt

rych występuje prawie zawsze nieco tlenu i azotu, czasem też CO_2 . Tlen i azot pochodzą z domiszek powietrza. W r. 1911 było na całej ziemi około 28000 źródeł gazu ziemnego, dających rocznie ok. 17 miliardów m^3 gazu. Wartość opałowa gazu ziemnego waha się od 8500 do 10000 Kal/m^3 zależnie od składu. Dla Polski gaz ziemny stanowi b. poważną pozycję w budżecie paliwa: stanowi on ok. 5% W. op. całej produkcji węgla polskiego/nie licząc Górnego Śląska nawet ok. 13%. Rozróżnia się gazy mokre i suche: pierwsze zawierają wyższe homologu metanu, które można wydobyć z gazu przez skroplenie: proces ten, prowadzony na wielką skalę w Polsce i Ameryce, daje doskonałą benzynę t. zw. gazolinę. Gaz rumuński jest suchy/prawie czysty CH_4 / więc nie daje gazoliny. Może on być jednak użyty jako surowiec chemiczny. W Polsce mamy taki gaz w okolicy Kałusza. Gaz polski np. z Tustanowic zawiera: CH_4 -86,5%, homologów metanu-8,7%, tlenu-1%, azotu-3,8%. Gaz ziemny wydobywa się z ziemi pod b. wysokim ciśnieniem, które trzeba redukować. Gaz ten wymaga dużego nadmiaru powietrza do spalania:



Spalanie daje wysoką temperaturę, co jest korzystne tam, gdzie można stosować regenerację lub rekuperację; dlatego spalanie gazu ziemnego pod kotłami parowymi nie jest celowe. Lepiej nadaje się ten gaz do silników gazowych. Narazie jednak silniki te nie są duże/niewielkie ponad 1000 K.W./, podczas gdy turbiny parowe mogą dawać kilkadziesiąt tysięcy K.W. Bardzo dobrym użytkowaniem tego gazu jest spalanie go w gospodarstwie domowym: możliwość łatwego regulowania dopływu gazu zwiększa znacznie wartość kalorii zawartej w gazie; cena tej kalorii może być nawet 10 razy wyższa od ceny kalorii w węglu.

Obliczenia wykazują, że gospodarka gazowa w Zagłębiu Borysławskim jest b. zła: spala się prawie 7 razy więcej gazu niż potrzeba do tych celów. Gaz ziemny daje się łatwo przeprowadzić na duże odległości i za stosować do wytwarzania energii elektrycznej. 1 koń-godzina wymaga ok. 0,7-1,0 m^3 gazu. W ostatnich czasach zaczęto badać możliwość zastosowa

nia tego gazu jako surowca/metanu/.Nadzieje otrzymania z niego taniego alkoholu metylowego poprzez chlorek metylu nie ziściły się.Utlenianie metanu daje niewielkie ilości formaldehydu.Próbowano również otrzymać kwas azotowy przez spalanie metanu z nadmiarem powietrza.Te metody jednak upadły. Co się tyczy spalania gazu ziemnego,to stosuje się różne typy palników:komora paleniskowa musi być duża,gdyż potrzeba do spalania dużo powietrza.

II.Paliwo gazowe sztuczne:Do tej grupy należą a/Gazy otrzymane przez destylację rozkładową paliw naturalnych.b/Gazy otrzymane przez całkowite zgazowanie paliw stałych lub ciekłych.Do pierwszej grupy zalicza się:gaz wytworzony przy suchej destylacji drzewa;jest to produkt mało wartościowy,który się najczęściej spala pod kotłami lub retortami w samej fabryce.Znacznie lepszy jest gaz koksowniczy,jeszcze lepszy gazowniczny;dziś zresztą ten podział jest już nieaktualny,gdyż koksownie i gazownie bardzo zbliżyły się do siebie.Gaz otrzymany przy destylacji węgla w temperaturach niskich jest bardzo cenny,lecz otrzymuje go się bardzo mało.Gaz pochodzący z pierwszego okresu destylacji,nie pali się przeważnie wcale z powodu dużej zawartości CO_2 ,natomiast w dalszych fazach destylacji koło 450° zaczynają się pojawiać w gazie wyższe węglowodory i jego wartość opałowa wzrasta do 3000 Kal/m^3 i więcej.

Co do gazu otrzymanego z destylacji rozkładowej węgla w temperaturach wysokich,to skład oraz wydajność jego zależy 1/ od zawartości części lotnych w węglu i 2/ od temperatury destylacji:podwyższenie temperatury zwiększa znacznie wydajność gazu; po wojnie zaczęto dodawać przy końcu destylacji w gazowni pewną ilość pary wodnej do retorty,przez co wytwarza się gaz wodny.Dzięki takiemu częściowemu zgazowaniu koksu wydajność gazu wzrasta,lecz spada jego wartość opałowa.

W roku 1858 otrzymywano ze 100 Kg.węgla $22,5 \text{ m}^3$ gazu

" " 1908 " " " " $30,5$ " "

W najlepszym razie " " " " $34,5$ " "

Łączna wartość opałowa wszystkich produktów, otrzymanych przy destylacji rozkładowej węgla jest niższa od wartości opałowej produktu wyjściowego z powodu nieuniknionych strat: Jeśli ze 100 Kg węgla o W.op. 7000 Kal/Kg otrzymuje się 32 m³ o W.op. 5000 Kal/m³, to gaz ten przedstawia wartość kaloryczną = 160000 Kal czyli 23% W.op. węgla. Ponieważ część koksu idzie na opak retort, zostaje około 50 Kg koksu o W.op. również ok. 7000 Kal/Kg. Możemy więc przyjąć, że ze 100 Kg węgla 50 pozostało niezmiennione, zaś 50 poszło na wyrób gazu; te 50 Kg w stanie surowym przedstawiają W.op. 50 · 7000 = 350000 Kal. W gazie mamy 160000 Kal, a więc wydajność procesu zamiany kaloryj "stałych" na "gazowe" wynosi $\frac{160000}{350000} \cdot 100 = 46\%$. Mimo tak małej wydajności destylacja węgla opłaca się, gdyż kalorja "gazowa" jest znacznie droższa.

Kwestję, czy dany węgiel nadaje się do przerobu w gazowni, badają stacje doświadczalne. Próba Mucka daje już pewne wskazówki, dla dalszego zbadania niezbędne są próby na wielką skalę.

Wydajność gazu zależy od temperatury. Tak np. znaleziono dla pewnego gatunku węgla: 1 gr. węgla daje przy ogrzaniu do temp. 600° - 99 cm³ gazu, przy ogrzaniu do temp. 800° - 218 cm³ gazu, do temp. 1100° - 327 cm³ gazu. Wydajność gazu, jak widać ^{wzrasta} znacznie z temperaturą a W.op. jego maleje. Iloczyn tych dwóch czynników t.j. efekt cieplny destylacji rozkładowej, wzrasta z temperaturą, trzeba jednak uwzględnić, że destylacja w wyższej temperaturze kosztuje znacznie więcej; trzeba więc tu znaleźć pewne optimum.

W gazie świetlnym rozróżniano dawniej trzy rodzaje składników:

1/Dające światło: C₂H₄, C₆H₆ i wyższe węglowodory. 2/ Podtrzymujące ~~xxx~~ światło: H₂, CO, CH₄ i wreszcie 3/ Zanieczyszczenia: H₂S, HCN, CO₂, NH₃, CS₂ i t.p. Dziś składniki dające światło wobec wprowadzenia koszulek Auera straciły znaczenie i obchodzą nas jedynie składniki, decydujące o W.op. gazu. Uwidocznia się to na składzie gazu, wytwarzanego w nowo~~exn~~czesnej gazowni: Gabela podaje średni skład gazu; na wykresie uwidoczniony jest przebieg zmian w składzie i W.op. gazu w miarę postępu destylacji/patrz rys. 6// Jest to gaz w węgle śląskim, szyb Königin Luise"/.

	O ₂	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	CO ₂	H ₂ S	N ₂	NH ₃	HCN
Gaz surowy/śr/	0,5	50	32	9	2,5	1,25	2	0,75	1,25	1,1	0,15
Ret. poziome	-	48,6	32,9	5,6	-	3,8	2,2	-	6,6	-	-
Ret. pionowe	-	51,6	26,1	12	-	2,6	1,9	-	5,8	-	-
R. pion. i para	-	51,2	20,8	17,1	-	2,2	3,7	-	5,0	-	-

Zwiększanie się ilości wodoru w miarę postępu destylacji pochodzi stąd, że składniki smoły pierwotnej podlegają w wyższej temperaturze aromatyzacji i wreszcie rozkładowi z wydzieleniem wodoru.

Azot zawarty w węglu podlega różnym przemianom: część uchodzi z gazem p. postacią NH₃, HCN i azotu wolnego, drobna część znajduje się w smole, reszta pozostaje w koksie. rozdział azotuk uwidocznia tabela:

Węgiel:		Westfalski	z zagł. Saary	Rozdział azotu wyzyskanego			
w koksie		35	63	Węgiel:	Westfalski	śląski	angielski
w gazie		48	17	NH ₃	11,0-1,7	11,1-20,4	11,2-
azot { NH ₃		14	16	HCN	2,3-4,2	1,6-3,8	1,7-4
zwią- { HCN		1,8	2				
zany { smoła		1,2	2				

Rozwój gazownictwa: Oświetlenie gazowe wprowadził William Murdoch w r. 1792, inny Anglik Samuel Clegg, opracował metodę oczyszczania gazu. Do dzisiejszego dnia gazownictwo najsilniej rozwinięte jest w Anglii.

Dawniej zwracano uwagę na świecenie samego płomienia, wywołane obecnością żarzących się cząstek węgla. Rozwój oświetlenia gazowego jest ściśle związany z rozwojem palnika gazowego: Najpierw stosowano t. zw. balnik motylkowy, później palnik Arganda. W tym okresie rozwoju oświetlenia gazowego najważniejszą cechą gazu była jego siła świetlna.

Dopiero wynalezienie siatki żatowej przez A. Uera/1890 r/w połączeniu ze znacznie wcześniejszym pomysłem Bunsena mieszania powietrza z gazem przed spaleniem, wprowadziły przewrót w oświetleniu gazowym.

Wynalazki te uratowały gazownictwo dla oświetlenia w chwili gdy groziła mu silna konkurencja elektryczności. Równoczesne udoskonalenie palnika Bunsena umożliwiło zastosowanie gazu do celów ogrzewania/i gotowania

Dzięki zastosowaniu koszulek Auera siła świetlna gazu wzrasta prawie 20-to krotnie w porównaniu z palnikiem Arganda. Siatki Auerowskie robi się z tlenku toru z domieszką 1% tlenku ceru. Tlenki te otrzymuje się drogą przeróbki chemicznej rzadkich minerałów monacytu i torytu. Ten ostatni jest lepszy, stosuje się jednak przeważnie tańszy monacyt. Lampa żarowa o sile 1000 świec zużywa ok. 80 l. gazu na godzinę.

Światełnienie gazowe tak jak i elektryczne nie jest idealne, gdyż obydwie są związane z wysoką temperaturą żarzących się ciał; najlepszym byłoby światło zimne, podobne do luminescencji; proces takiego świecenia byłby ilościową przemianą energii chemicznej na energję promienistą, dostępną dla oka ludzkiego.

Aparatura gazownicza.

Węgiel poddaje się destylacji przeważnie w retortach: retorty wyrabiano początkowo z żelaza. Później zaczęto stosować cegłę szamotową; cegła taka nie jest zupełnie nieprzepuszczalną dla gazów, szczególnie wodoru, który łatwo przez nią dyfunduje. Praktyka jednak usunęła obawy co do możliwości stosowania tej cegły; bowiem pod wpływem rozkładu ciężkich węglowodorów tworzy się na ściankach retorty warstwa grafitu, która zmniejsza co prawda przewodnictwo cieplne, lecz zato uszczelnia znakomicie retortę. Prócz tego jest ten grafit b. cennym produktem ubocznym. Dawniej stosowano wyłącznie retorty poziome o długości 3-4 m. gdyż większych robotnik nie mógł obsłużyć. W ciągu ostatnich 20 lat zaczęły wchodzić w użycie retorty pionowe, które dziś już przeważają. Dawniejszy sposób opalania retort koksem został zastąpiony początkowo przez system t. zw. półgeneratorów o małej ^{warstwie} ~~zwarstwie~~ węgla, później zaczęto stosować gaz powietrzny, wodny lub mieszany z regeneracją lub częściej rekuperacją/podgrzewanie powietrza wtórnego/.

Retorty poziome: Retorty te mają kształt cylindrów o przekroju eliptycznym, długość ich wynosi ok. 3 m. Węgiel ładuje się przez otwór w dnie tego cylindra: przez ten sam otwór wyładowuje się też koks. Czas destylacji wynosi ok. 6 godz. i zużycie koksu ok. 20 Kg na 100 Kg węgla. Stosuje

się też retorty podwójne o długości 6 m. otwarte na obu końcach. Retort takie mają ładowność ok. 650 Kg, a czas destylacji 7-8 godz.

Ładowanie retort powinno być mechaniczne: istnieje do tego celu cały szereg maszyn: w jednej z nich węgiel pada na szybko obracającą się stęgę spiralną, która siłą idźrodkową rozruca węgiel równomiernie. Wytłacza się koks z retort poziomych również zap. specjalnych maszyn. Wadą retort poziomych jest to, że ponad węglem zostaje duża przestrzeń pusta. W tej przestrzeni zachodzą procesy rozkładu, zwiększające ilości węgla stałego w smołę i prowadzące do powstawania HCN z NH_3 . Retort uszczelnia się sama grafitem wytworzonym w czasie destylacji; grafit ten usuwa się co pewien czas w sposób nast: Grzeje się retortę od zew nałrz i wdmuchuje się równocześnie zimne powietrze do retorty przez specjalną rurę: grafit pęka i odpada od ścianek retorty.

Retorty pochylone: Wobec niedogodności ładowania i wyładowywania retort poziomych próbowano stosować retorty pochylone /pod kątem 30° od poziomu/ Retorty takie skonstruował inż. Coze dla gazowni w Reims, nie przyjęły się one jednak, gdyż ogrzewanie ich jest nierównomierne.

Retorty pionowe: Obecnie stosuje się przeważnie retorty pionowe, mające b. poważne zalety: Gaz w nich wytworzony uboższy jest w naftalen, a więc lepszy. Naftalen bowiem zawarty w gazie przy ochłodzeniu wydziela się w postaci stałej w przewodach i zatyka je.

Smoła jest bardziej płynna i daje mniejszy procent paku. Taką smołę można nawet spalać w silnikach. Rozkład amonjaku na azot i wodór jest słabszy niż w retortach poziomych; w gazie jest więcej NH_3 i mniej HCN. Korzystnym jest również to, że piec o retortach pionowych zajmuje bardzo mało miejsca. Słabą stroną tych retort jest to, że koks nie spada bezpośrednio do generatora, lecz trzeba ten koks transportować, gdyż generatory znajdują się obok retort, a nie pod nimi. Piec z retortami pionowymi składa się zwykle z 12-18 retort o ładowności ok. 600 Kg każda; piece są opalane gazem mieszanym generatorowym. Gazy spalinowe okrążają retorty i przechodzą następnie przez rekuperato-

ry, w których podgrzewa się powietrze wtórne. Czas trwania destylacji waha się od 8 do 10 godzin. Pod koniec destylacji puszcza się nieco pary wodnej do retort celem wytworzenia gazu wodnego: ma to na celu wyzyskanie częściowe ciepła, zawartego w rozżarzonej koksie, który trzeba gasić wodą. Pozwala to również na regulowanie w pewnych granicach produkcji gazu zależnie od zapotrzebowania.

Obecnie czynione są próby do przejścia do pracy ciągłej w gazowni, gdyż ten system pracy daje zawsze duże korzyści. Szczególnie w Anglii pracują intensywnie nad tą kwestją i próbowano tam wielu systemów: najlepsze wyniki dały retorty systemu Glover-West /p. rys. 7/, w których zużycie koksu na opalenie retort wynosi zaledwie 10 Kg na 100 Kg przerobionego węgla. System Glover-West polega na tem, że kanał dymowy, przez który przechodzą gazy spalinowe ogrzewające retorty, jest podzielony na szereg /9 lub 10/ pięter zap. ścianek poziomych. Przez górne kanały przepływają gazy spalinowe ogrzewając retortę, przez dolne przepływa powietrze wtórne, chłodząc koks w retorcie i pochłaniając ciepło w nim zawarte. Węgiel ładowany jest w sposób ciągły od góry przez podwójne zamknięcie, od dołu zaś odprowadza się koks również w sposób ciągły zapomocą odpowiednio skonstruowanej ślimacznicy. Przez wydrążoną oś tej ślimacznicy wpływa para wodna do retorty, wytwarzając pewną ilość gazu wodnego. Przez środkowe kanały dymowe, odpowiadające tej części retorty, w której zachodzi destylacja części lotnych, gazy spalinowe przechodzą nie kolejno, lecz równolegle przez wszystkie 5 kanałów. Ogrzewanie tej części retorty jest dzięki temu b. równomierne.

Piece komorowe: Większe gazownie zaczynają teraz również stosować piece komorowe, podobne do pieców koksowniczych; piece takie mają dłuższą turę /ok. 24 godzin/ i wymagają mniej obsługi niż retortowe, nie można ich jednak stosować w mniejszych gazowniach. W Polsce piece komorowe posiada m. in. gazownia krakowska: są to piece o komorach pionowych systemu Koppersa. Destylacja węgla jest ciągła; każda z 4 komór /2 piece po 2 komory/ daje 2500-5000 m³ gazu na dobę zależnie od zapotrzebowania. Zużycie koksu na opał koken jest b. małe: ok. 14 Kg na 100 Kg węgla odgazo-

W ostatnich czasach zaczęto przechodzić na system centrali generatorów, zamiast osobnych generatorów dla każdego pieca. Przy systemie centrali traci się nieco ciepła, zawartego w gazie generatorowym, lecz taka stacja generatorów ma swoje poważne zalety: przede wszystkim pozwala na stosowanie regeneracji, znacznie korzystniejszej od rekuperacji. Przewód gazowy oddzielony jest od retort zap. zamknięcia wodnego t. zw. "hydrauliki". Jest to kryte koryto z wodą, w której zanurzone są końce rur idących z retort. Pompa odciąga gaz z nad wody; dzięki temu ciśnienie w retorcie ~~zxxxxxxx~~ ^{stałe} przewyższa ciśnienie w przewodach i gaz może się swobodnie wydostawać przez zamknięcie do przewodów. Przy wyłączeniu retorty ~~xxxxxxx~~ dzięki hydraulicce gaz nie może przedostać się z przewodów do retorty. W systemie Glover-West hydrauliki nie ma, przewody zamyka się w tyłami.

Czyszczenie gazu surowego: Z gazu trzeba usunąć składniki, które działają szkodliwie na przewody oraz te, które przy spalaniu dają produkty szkodliwe/ $H_2S \rightarrow SO_2$ /. Nie można jednak usunąć wszystkich składników szkodliwych dla zdrowia: usuwa się tylko HCN i H_2S , gdyż usunięcie CO obniżyłoby zbyt W. op. gazu. Zresztą tlenek węgla, zawarty w gazie świetlnym nie jest tak groźny jak np. w gazie wodnym; gaz świetlny bowiem ma zapach bardzo charakterystyczny.

Czyszczenie gazu świetlnego od zanieczyszczeń jest też konieczne z tego względu, iż zanieczyszczenia te zmniejszają W. op. gazu, a wydzielone z niego są przeważnie cennymi surowcami lub produktami.

1/Usuwanie smoły i wody amonjakalnej: Odbieralnik oddziela przewody o retorty, aby zapobiec ew. wybuchom. W odbieralniku skrapla się część smoły i wody zawierającej zw. amonowo. Dalsze oddzielanie smoły i wody amonjakalnej następuje w chłodnikach powietrznych i wodnych. Chłodniki powietrzne są to rurki pionowe, przez które płynie gaz chłodzony z zewnątrz powietrzem. Chłodniki wodne bywają różne: albo o rurkach pionowych o podwójnych ściankach, między którymi płynie woda: lub też podobne do

do deflegmatorów: wysokie cylindry, wypełnione pionowymi rurkami, osadzone końcami w płytkach poziomych. Często używane są chłodniki Reutera o rurkach poziomych, przez które przepływa woda. W tych chłodnikach gaz płynie z dołu do góry, zaś z góry w przeciwnym kierunku spływa zimna woda amonjakalna, pochłaniając zw. amonowe i skraplając smołę.

Dawniej sądzono, że trzeba chłodzić gaz wolno, aby wydzielić zeń całkowitą ilość nadtalenu, który jest rozpuszczalny w smołe. Dziś jednak chłodzi się szybko, gdyż w tych warunkach smoła rozpuszcza nadtalen znacznie lepiej. Smoła zawiera węglowodory aromatyczne, fenole, pirydynę i t.p. oraz drobny pył węglowy, powstały przez rozkład węglowodorów. Przy chłodzeniu wydziela się też ilość wody, zawierającej zw. amonowe: w chłodnikach wydzielają się przede wszystkim zw. amonowe nielotne /chlerek, siarczan i t.p./ t.j. te, które przez gotowanie nie dadzą się odpędzić z wody. Związki lotne: cjanek, siarczki, węglany i t.p. pozostają częściowo w gazie. Podkreślić trzeba, że składniki kwaśne w gazie przeważają i dlatego nie można usunąć z gazu całej ilości kwasów razem z amonjakiem. W Anglii usuwa się resztę CO_2 zap. CaO , który przy udziale siarkowodoru wiąże też CS_2 na tiowęglan wapnia: $\text{CaS} - \text{CS}_2 \quad \text{CaCS}_2$.

Produkty ciekłe z chłodników spływają do dołów betonowych, w których smoła oddziela się od wody amonjakalnej na skutek różnego ich ciężaru właściwego: Smoła ma zwykle c.wł. ok. 1,1 - woda amonjakalna mniej niż 1. Pewne gatunki węgla dają smołę o c.wł. mniejszym od jedności, są to jednak wyjątki. Produkty skroplenia, tworzące w dołach dwie warstwy odciąga się do specjalnych zbiorników zap. rurek lewarowych, umieszczonych na różnej wysokości. Gaz wychodzący z chłodników zawiera jeszcze pewne ilości smoły zawieszanej w gazie p.p. drobnej mgły. Mgłę tę można usunąć drogą mechaniczną, zmuszając gaz do kilkakrotnej nagłej zmiany szybkości przepływu oraz kierunku w skutek uderzenia o zaporę, prostopadłą do kierunku jego ruchu. Uderzenie o ścianki powoduje łączenie się drobnych kropelek na większe krople, które spływają. Odsmalacz pracujący na tej zasadzie, skonstruowali Pelouse i Audouin: jest to klosz, najczęściej sześciokątny w przekroju poziomym. Ściany boczne tego klosza utworzone

są z dwóch sił w niewielkiej od siebie odległości; otwory tych sił umieszczone są nie naprzeciw siebie, tak że gaz, przechodząc od wewnątrz przez pierwsze sito uderza następnie o ściankę i zmuszony jest do zmiany kierunku, aby się wydostać przez otwory drugiego sita na zewnątrz. Klosz dolną krawędzią zanurzony jest w wodzie i może być podniesiony lub opuszczony zależnie od ilości przepływającego gazu.

Aby gaz przeprowadzić przez te aparaty potrzeba pewnego ciśnienia. Tego ciśnienia nie można jednak wytwarzać w retorcie, gdyż pociągnęłoby to za sobą różne niepożądane reakcje rozkładu: Aby więc utrzymać w retorcie ciśnienie równe mniej więcej atmosferycznemu i przetłoczyć gaz przez aparaty oczyszczające, umieszcza się za aparatem Pelouze'a ekshaustory, które ssą gaz idący z pieca i tłoczą go do drugiej części aparatury oczyszczającej. Stosuje się ekshaustory tłokowe lub obrotowe, te ostatnie częściej. Ciśnienie w całej aparaturze musi być jednak normowane przez regulatory: Regulator obrotowy działa automatycznie: jeśli w części pierwszej ekshaustor wytworzył za wielką próżnię, regulator otwiera pewną ilość przejść, przez które gaz zawraca do części ssanej.

Gaz wychodzący z ap. Pelouze'a jest już zupełnie wolny od smoły: pozostają do usunięcia jeszcze naftalen, HCN , NH_3 , H_2S .

2/ Usuwanie naftalenu: 1 m³ gazu nasycony naftalenum zawiera w temp. 30° X - 1 gr pary naftalenu, w 0° - 0,15 gr naftalenu. Widzimy, że w zimie naftalen może się łatwo wydzielać w rurach gazowych i spowodować ich zatkanie. Aby temu zapobiec, wynywa się naftalen z gazu zap. olejów smołowych/antracenowych/. Oleje te rozpuszczają również i benzen, co jest niepożądane: Do olejów smołowych dodaje się więc tyle benzenu, aby je nim nasycić; co pewien czas oleje idą na destylację frakcjonowaną dla oddzielenia naftalenu, poczem powracają do płuczek.

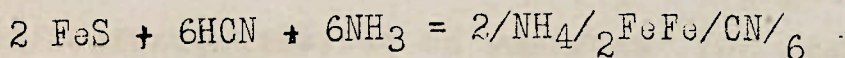
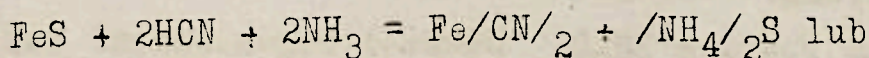
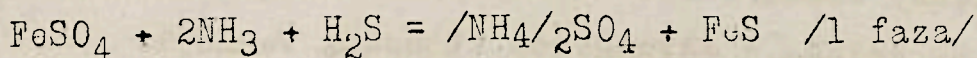
Płuczki do naftalenu mogą być dwojakie: albo t. zw. skrubery/"scrubber" ang./czyli cylindry pionowe z poziomymi sitami, lub też poziome płuczki obrotowe/Standard/. W pierwszych gaz płynie ku górze w przeciwnym kierunku do olejów, w drugich mamy również przeciwny prąd, lecz gaz i oleje

plyną poziomo: płuczka ma kształt leżącego cylindra, wypełnionego do połowy cieczą absorbującą: na osi cylindra osadzone są okrągłe tarcze dziurkowane, zanurzające się w cieczy przy obrocie. Dzięki temu wytwarza się duża powierzchnia zetknięcia cieczy z gazem, przechodzącym przez dziurki w tarczach. Cała płuczka przedzielona jest za pomocą przegród na szereg komór. Ciecz płynie b. powoli w przeciwnym kierunku do gazu.

Po płuczce naftalenowej następuje zwykle także płuczka do absorpcji HCN; płuczkę tę, wypełnioną roztworem FeSO_4 , umieszcza się przed płuczką na amonjak i skrzyniami na H_2S ; gdyż obie te substancje biorą udział w reakcji pochłaniania cjanowodoru.

Usuwanie amonjaku: uskutecznia się zap. wody również w płuczkach obrotowych. W tej fazie oczyszczania gazu usuwa się głównie związki amonowe lotne, a więc węglan, cjanek, siarczek i t.p. Często jeszcze zamiast płuczek stosują stare skrubery zraszane zimną wodą. Temperatura wody powinna być jaknajniższą, gdyż rozpuszczalność amonjaku maleje z temperaturą, a reakcja rozpuszczania jest egzotermiczna.

Usuwanie cjanowodoru metodą Bueba zap. roztworu FeSO_4 zachodzi przy współdziałaniu amonjaku i H_2S :



Ten ostatni związek jest podobnie jak $\text{Fe/CN}/_2$, nierozpuszczalny w wodzie; może jednak powstawać również rozpuszczalny żelazocjanek amonowy: $\text{Fe/CN}/_2 + 4\text{HCN} + 4\text{NH}_3 = \text{NH}_4/4\text{Fe/CN}/_6$. Mieszanka tych związków tworzy t.zw. szlam cjanowy, z którego mniej więcej 1/3 jest w wodzie rozpuszczalna. Szlam ten przerabia się dalej na żelazocjanki i cjaniki. Proces absorpcji HCN prowadzi się również w płuczkach obrotowych; w tym wypadku nie można jednak stosować przeciwprądu ciągłego, gdyż reakcja zachodzi w kilku fazach, z których każda musi się całkowicie skończyć. Dlatego też stosuje się przeciwprąd przerywany, przepompowując roztwór kolejno z jednej komory do drugiej; komory są od siebie oddzielone tak, aby roztwory nie mieszały się ze sobą.

Takie płuczki cjanowe nadają się do gazowni o retortach poziomych, gaz z retort pionowych bowiem jest tak ubogi w HCN, że tak kosztowna aparatura jak płuczka obrotowa nie pokrywałaby swoich kosztów.

Usuwanie H₂S jest konieczne ze względu na to, że przy spalaniu daje on SO₂, który nagryza metale i ma przykry zapach. H₂S usuwa się na sucho zap. "mas czyszczących" jak np. masa Luxa /odpadki przy przeróbce boksytu składające się z tlenków Fe i Al/. Stosuje się niekiedy wypalki pirytowe/po ewent. usunięciu z nich Cu/lecz najczęściej używa się obecnie rudy łukowej.

Aparatura do usuwania H₂S składa się z płaskich skrzyń o dużej objętości: wewnątrz skrzynie te podzielone są na kilka pięter zap. drewnianych podkładek dziurkowanych. Na podkładkach tych spoczywa rozdrobiona masa czyszcząca; gaz wchodzi do skrzyni takiej od góry i od dołu i wychodzi po przejściu przez pokłady masy czyszczącej przez rurę umieszczoną na połowie wysokości skrzyni. Przy wyjściu ze skrzyni bada się gaz na zawartość H₂S zap. papierka napojonego roztworem octanu ołowiu. Gaz kolejno przechodzi przez kilka takich skrzyń, które są ze sobą połączone tak, aby każdą z nich można było wyłączyć w celu wymienienia masy zużytej na świeżą. W skrzyniach zachodzi reakcja:

$2\text{Fe/OH/}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dawniej regenerowano tak zużytą masę przez przierzucanie jej łopatami na powietrzu; zachodziła reakcja

$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2/2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe/OH/}_3 + 3\text{S}$, poczem masa wracała do skrzyń. Dziś prowadzi się obie wyżej wymienione reakcje równoległe w samych skrzyniach, dodając poprostu nieco powietrza do gazu. Ponieważ jednak na skutek reakcji drugiej nagromadza się w masie siarka i zmniejsza się ten sam procent wodorotlenku żelaza, trzeba co pewien czas ładować do skrzyń świeżą masę. Zużyta masa o zawartości ok. 50% S idzie do fabryk SO₂ lub H₂SO₄ /Kijewski i Scholtze/. Skrzynki z masą czyszczącą usuwają również znaczną część HCN z gazu, jeśli nie był on usunięty poprzednio na drodze mokrej: HCN reaguje w sposób nast:

$\text{FeS} + 2\text{HCN} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Fe/CN/}_2$, który reaguje dalej dając błękit berliński.

Gaz oczyszczony przechodzi przez zegary do zbiorników: są to przeważnie t.zw. zbiorniki "lunetowe", rozsuwające się w miarę dopływu gazu.

Koksownictwo.

Różnice pomiędzy gazownią a koksownią zanikają w miarę rozwoju tych gałęzi przemysłu. Cele ich są w zasadzie różne, lecz dziś zarówno koksownie jak gazownie produkują gaz świetlny i koks na sprzedaż.

W wielu gazowniach jednak koks jest produktem ubocznym, który częściowo zgazowuje się lub spala.

W Europie największą produkcję koksu mają Niemcy - 31 milj. ton oraz Anglja 13,5 milj. ton. Produkcja niemiecka obecnie spadła, gdyż znaczna część koksowni G.Sląska przeszła do Polski.

Najważniejszym zastosowaniem koksu jest użycie go do celów metalurgicznych, do fabr. karbidu i cjanamidu i t.p.

Własności dobrego koksu powinny być między innymi nast.: 1/Mała zawartość popiołu. 2/Duża wytrzymałość na ciśnienie i spoistość. 3/Znaczna porowatość. 4/Dobry koks nie powinien reagować łatwo z CO₂ w myśl równania: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$.

Warunki 2/ i 3/ nie dadzą się w zupełności ze sobą pogodzić. Gatunek koksu zależy prawie wyłącznie od gatunku węgla: węgle o zaw. części lotnych wyżej 30% dają koks mało spoisty; najlepsze są węgle o zawartości cz. lotnych 20-30%. Polska nie posiada właściwych węgla koksowniczych /Kat. III. klasyfikacji Grunera-Bone'a/; takimi są np. węgle Karwińskie, podczas gdy węgle górnośląskie przeważnie należą do kat. II. Przez odpowiednie przygotowanie można i z tych węgla otrzymać dobry koks: węgiel rozdrabnia się, usuwa się zeń część popiołu/metodą opisaną w rozdziale o węglu kam./a następnie poddaje go się prasowaniu na wilgotno zap. specjalnych pras. Tak przygotowany "placek" węglowy wsuwa się do łomory koksowniczej. Do rozdrabniania węgla służą "deziintegratory": są to maszyny, w których węgiel rozbija się na drobne kawałki uderzając o sztaby, osadzone na szybko obracającym się wale. Przygotowanie węgla w wyżej opisany sposób zwiększa ogromnie wytrzymałość koksu. Wytrzy-

małość na ciśnienie powinna wynosić 100-180 Kg/cm². Porowatość powinna być 50-60%, c. właściwy 500 Kg/m³, W. op. ok. 7000 Kal. Siarka i fosfor są zanieczyszczeniami szkodliwymi: siarka co prawda w przeważnej części przechodzi do szlaku, w pewnych warunkach jednak może ona przejść do żelaza w dolnej części wielkiego pieca. Dlatego zawartość siarki w koksie nie powinna przekraczać 1-2%. Fosfor jest szkodliwy szczególnie jeśli się pracuje sposobem Bessemera. Dlatego też do stali Bessemerawskiej używano dawniej węgla drzewnego. Zawartość fosforu nie powinna przekraczać 0,01-0,1%.

Piece koksownicze.

Rozróżnia się piece nast: 1/Stare bez zużytkowania produktów ubocznych i 2/Piece destylacyjne. Dziś stosuje się przeważnie te ostatnie. Wojna zaznaczyła się ogromnym postępowaniem w koksownictwie: Potrzeba było dużo benzenu i toluenu, zaczęto je otrzymywać na wielką skalę w koksowniach. Przy wprowadzaniu pieców destylacyjnych trzeba było zwalczać pewne przesady np. że koks ze starych pieców jest lepszy itp.

Pierwsze piece koksownicze podobne były do mielerzy: były to kopce z węgla częściowo zalapione. Później stosowano piece podobne do uli, w których otrzymywano koks kosztem spalania części lotnych węgla oraz małej części samego koksu /podobnie jak mieleszach/, Dal- szym stadjum rozwoju były stojące i leżące piece szybkie, ogrzewane gazami z destylacji. Nowoczesna koksownia posiada urządzenia do od- dzielania smoły, oczyszczania gazu i wynywania z niego benzenu.

Porównanie wyników pracy z piecami starymi i nowymi:

Węgiel o zawartości 30% części lotnych.

Stary piec:

Nowy piec:

Spalanie części lotnych i części koksu wewnątrz pieca.

Gazy z destylacji spalają się na zewnątrz komory.

Gaszenie wodą w piecu

Gaszenie wodą poza piecem.

Wydajność koksu: 56%
 " smoły 0%
 " benzenu 0%
 " /NH₄/2SO₄ 0%

70%
 4-4,5%
 1%
 1-1,2%

Nadmiar gazu służyć może do oświe- tlenia lub silników.

Nowoczesne piece koksownicze: 1. Piece firmy Otto. Węgiel ładuje się do komór z góry: komory mają około 10 m. długości, 2 m. wysokości i 1/2 m. szerokości; piec składa się zwykle z siedmiu komór: są one opalane samym gazem koksowniczym, oczyszczonym uprzednio ze smoły i amonjaku. Gaz ten podgrzewa się nieco przechodząc przewodami pod komorami i wraca z powrotem do pieca, spalając się tam w palnikach typu Bunsena. Palników tych jest b. dużo, co wpływa dodatnio ^{na} równomierność ogrzewania. System regeneracji jest oryginalny: cały piec lub kilka komór mają jakby stację regeneratorów syst. Siemens: regeneratory te ciągną się wzdłuż pieca po obu jego stronach. Gazy spalinowe przepuszcza się na zmianę przez regeneratory po stronie "maszynowej" i "koksowej" /co 1/2 godz/. Po skończonej destylacji wypycha się koks z komory zap. specjalnych maszyn na równię pochyłą po stronie "koksowej", gdzie koks natychmiast się gasi. Zamknięcie przewodu gazowego uskutecznia się często nie zap. hydrauliki, lecz zap. wentyli.

2/ Piece Koppersa: Piece te przypominają nieco poprzednie: ładuje je się również z góry zap. wagoników lub maszynowo. Przy pracy z gorszymi gatunkami węgla trzeba węgiel ładować w postaci placka o zawartości 10-16% wody z przodu pieca. Płomień jest rozdzielony podobnie jak w piecu Otto za pomocą szeregu przegród. Regeneracja jest inna: pod każdą komorą znajdują się 2 pary regeneratorów, które mogą ogrzewać powietrze i gaz jeśli pracuje się z gazem generatorowym, lub też tylko powietrze przy pracy z gazem koksowniczym. Tego ostatniego nie można podgrzewać, gdyż węglowodory w nim zawarte rozkładałyby się, zatykają przewody sadzą. Dlatego też w piecach Koppersa stosuje się przeważnie gaz mieszany, wytwarzany przez centralę generatorów; gaz taki nie zawiera węglowodorów wyższych, a więc można go podgrzewać. Drugą korzyścią takiego sposobu opalania jest to, że oszczędza się w ten sposób dużo gazu koksowniczego o znacznej wartości opałowej. Gaz ten szczególnie t. zw. gaz bogaty z pierwszego okresu destylacji, nadaje się doskonale do oświetlenia.

Dawniej dzielono też gaz z koksowni na dwie części: gaz "bogaty"

szedł na oświetlenie, gaz gorszy z drugiego okresu destylacji był używany do opalania komór. Dziś przeważnie cała ilość gazu z koksowni idzie na oświetlenie lub do wielkich pieców. Opalanie kotłów par. tym gazem jest nieracjonalne.

Czyszczenie gazu w koksowniach do niedawna ograniczało się do usunięcia smoły, wody amonjakalnej i czyszczenia gazu w aparatach Pelouze'a i skrubberach. W nowszych czasach, szczególnie podczas wojny sposób oczyszczania gazu zbliżył się do sposobu, stosowanego w gazowniach t. j. usuwa się z gazu: smołę, amonjak, siarkowodór, cjanowodór, a prócz tego jeszcze benzen. Smoły nieco mniej niż w gazowni /1-3,5% podczas gdy w gazowni ok. 5%/, gdyż w koksowni stosuje się inne gatunki węgla. Wody amonjakalnej skrapla się znacznie więcej i jest ona bardziej rozcieńczona, gdyż placek węglowy zawiera znacznie więcej wilgoci niż węgiel gazowniczy. To też w wodzie amonjakalnej zawarte jest 25-50% całego amonjaku, podczas gdy w gazowni większa część amonjaku pochłonięta jest dopiero w skrubberach. W koksowni otrzymuje się około 1,5 Kg $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ na 100 Kg węgla, tak że przeróbka amonjaku jest integralną częścią produkcji. Próbowano uprościć proces wymywania NH_3 z gazu w ten sposób, aby odrazu w chłodnikach absorbować NH_3 zap. kwasu siarkowego: okazało się to jednak niemożliwym, gdyż smoła utlenia się od kwasu siarkowego. Koppers rozwiązał to zagadnienie w sposób następujący: Gaz idzie do chłodników, gdzie skrapla się smoła i część wody amonjakalnej, a następnie do aparatu Pelouze'a, gaz tak pozbawiony smoły ogrzewa się do ok. 60° zapomocą ciepła, zawartego w nieochłodzonym gazie surowym. Podgrzany i oczyszczony gaz wprowadza się do stęż. kwasu siarkowego, gdzie amonjak reaguje z kwasem, dając siarczan amonu. Sól ta wytrąca się odrazu w postaci stałej, gdyż temperatura w związku z ciepłem zobojętnienia jest bardzo wysoka i kwas siarkowy zachowuje stałe duże stężenie. /Roztwór jest nasycony jonami SO_4^{--} /.

Do aparatu z kwasem siarkowym wpędza się również amonjak z wody amonjakalnej, tak że całą ilość amonjaku otrzymuje się p. postacią

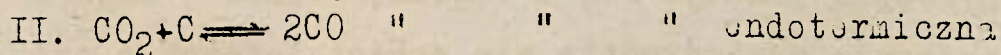
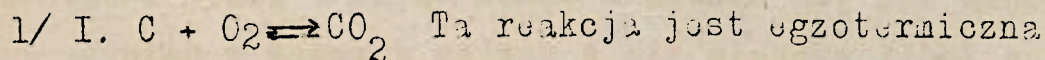
stałego siarczanu amonu w tym aparacie.

W koksowni usuwa się również z gazu "benzole" t.j. benzen, toluen, ksylony itd, których tylko nieznaczna część skrapla się ze smoła/ok.10%/ Aby wymyć z gazu pozostałe 90% stosuje się płuczki napełnione olejami smołowymi: są to oleje o c.wł. 1,05, pochodzące z destylacji smoły. Gaz ochłodzony wprowadza się do wysokich cylindrów pionowych z dziurkowanymi przegrodami poprzecznymi: przez te sita spływają z góry oleje smołowe w przeciwnym kierunku do gazu. Po pewnej ilości obiegów w takich cylindrach przepompowuje się oleje nasycone benzolami do aparatów rektyfikacyjnych, w których przez odpędzenie benzoli regeneruje się oleje. Te oleje wracają z powrotem do płuczek. W ten sposób otrzymuje się około 5-8 Kg benzolów na 1 tonnę węgla. Jeśli gaz ma służyć do oświetlenia, trzeba jeszcze usunąć H_2S i HCN ; robi się to najczęściej tak jak w gazowni za pomocą rudy żakowej. Tak samo trzeba oczyścić gaz idący do silników, nie oczyszcza się natomiast gazu, idącego do ogrzewania komór lub kotłów. Koks wytłacza się za pomocą maszyn i gasi wodą, przytem uchodzi dużo H_2S , co poprawia gatunek koksu, lecz ciepło koksu marnuje się.

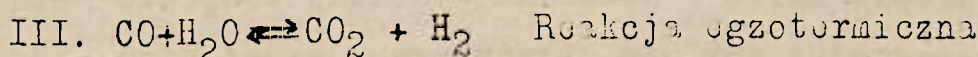
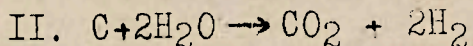
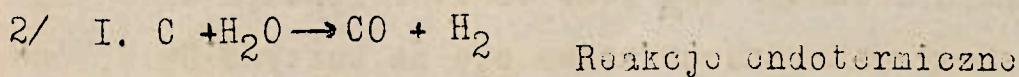
Z innych sposobów destylacji węgla trzeba wymienić destylację w niskich temperaturach w piecach obrotowych: destylacją tą dopiero teraz zaczęto się zajmować intensywnie. Produkty otrzymane w tym procesie były omówione na innym miejscu.

Całkowite zgazowanie węgla.

Proces ten można prowadzić dwoma sposobami: bez pary wodnej lub z parą; pierwszy sposób polega na następujących reakcjach:



Sposób drugi polega na reakcjach:



Proces pierwszy można prowadzić bez dopływu ciepła, drugi natomiast jest silnie endotermiczny i zachodzi dopiero w wyższych temperaturach. Dwa te procesy można prowadzić albo jednocześnie, przyczem otrzymuje się gaz mieszany, lub też kolejno po sobie reakcje 1. i 2. aby nagrzać masę węgla, a potem proces 2.; wtedy otrzymuje się czysty gaz wodny, gdyż produkty pierwszej fazy usuwa się na zewnątrz.

Procesy te prowadzi się w generatorze: jest to cylinder żelazny, wyłożony wewnątrz cegłą: od góry cylinder ten ma zamknięcia podwójne, przez które ładuje się węgiel. Warstwa węgla ok. 1-2 m. wysoka spoczywa na ruszcie, stałym lub lepiej obrotowym; taki ruszt ułatwia obsuwanie się węgla.

Najprostsze produkty zgazowania otrzymuje się przy użyciu koksu lub węgla drzewnego. Można jednak używać węgla kamiennego, brunatnego lub torfu; wówczas reakcje zachodzące w generatorze komplikują się: węgiel destyluje pozostawiając półkoksa; jeśli węgiel daje półkoksa dobrze spieczony, można ładować węgiel w małych kawałkach. Gaz powstający podczas tej destylacji części lotnych węgla styka się następnie z gorącym gazem generatorowym, wytworzonym przez zgazowanie całkowite węgla. Dlatego też smoła generatorowa nie jest identyczna ze smolą pierwotną, otrzymaną przez destylację węgla w tej samej temperaturze, co odpow. temp. w generatorze. Smoła generatorowa jest czemś pośrednim między smolą pierwotną a smolą gazowniczą.

W dolnej części generatora zachodzi reakcja $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Powyżej pasa całkowitego spalania zaczyna zachodzić reakcja: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$; tlenek węgla nie może się już spalić z braku tlenu i razem z azotem daje gaz powietrzny. Jeśli pracuje się z węglem, wówczas w najwyższych warstwach węgla następuje wywiązywanie się części lotnych z węgla oraz pary wodnej. Reakcja redukcji CO_2 jest endotermiczna, a więc jej równowaga w wyższych temperaturach przesuną się na korzyść CO : w temperaturze $1200^\circ C$ CO_2 prawie znika z gazu. Tak wysokiej temp. nie osiąga się jednak w generatorze, gdyż zarówno straty przez promieniowanie i

przewodnictwo jak i dodatek pary wodnej obniżają temperaturę dość znacznie. Para. wodna pochłania ciepło na ogrzanie się i reaguje endotermicznie z węglem, dając gaz wodny. Nie można oczywiście dodawać zbyt dużo tej pary, aby nie obniżyć zanadto temperatury i nie zahamować reakcji redukcji CO₂ na CO. Obliczenia teoretyczne, podane w rozdziale o równowadze, pozwalają przewidzieć, jakie ilości CO₂, CO, H₂ i H₂O będą ze sobą w równowadze w pewnej temperaturze. W gazie generatorowym jednak o równowadze nie można mówić, gdyż reakcje nie zachodzą z szybkością nieskończenie wielką: przebieg ich, a zatem i skład gazu zależą od: grubości warstwy węgla, wielkości kawałków, szybkości ciągu. Te zmienne czynniki oraz trudności ustalenia, którą temperaturę trzeba uważać za temp. generatora, utrudniają teoretyczne obliczenia składu gazu.

Wendt badał gaz z różnych części generatora; tabela nast. podaje wyniki jego doświadczeń: za 0 przyjęty jest poziom, na którym powietrze wpływa do generatora.

I. Dla gazu powietrznego

II. Dla gazu mieszanego

Poziom	Temp.	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N	Temp.	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
0 cm.	--	15	0,7	-	-	75,3		11,4	-	-	-	79,1
25 "	1400°	0,2	34,1	-	-	65,7	1100°	9,3	22,0	0,4	10,6	51,7
50 "	-	0,2	34,3	-	-	65,5		5,5	28,0	0,4	13,1	51,9
75 "	1250°	-	34,5	-	-	65,1	925°	3,0	32,7	1,2	17,4	45,2
100"		0,4	33,4	0,2	2,4	63,5		5,0	28,7	5,0	21,8	39,5
125"	1030°	0,6	30,0	0,6	4,7	57,1	820°	6,0	28,3	4,2	20,7	40,2
150"		1,0	28,9	2,0	9,6	58,3		5,3	28,3	4,1	19,0	43,6
Wylot	530°	0,7	31,3	2,6	6,3	59,3	440°	5,5	26,8	3,4	14,6	49,7

Przy pracy na gaz powietrzny na poziomie 50cm, gaz ma skład 35% CO i 65% N₂. Powyżej tego poziomu części lotne węgla zaczynają się pojawiać w gazie p.p. CH₄ i H₂. Podobnie przy wytwarzaniu gazu mieszanego w wyższych częściach generatora pojawia się metan i wodór.

Le Chatelier skonstruował krzywe przebiegu temperatur w genera-

torze w zależności od poziomu. Przeprowadził obliczenia dla gazu powietrznego i dla gazu mieszanego, otrzymanego przez wdmuchanie z powietrzem 1/4 mola wody na 1 mol węgla. Temperatura najwyższa ulegał znacznemu obniżeniu przez przewodnictwo węgla i promieniowanie generatora.

Straty w generatorze:

1. Spowodowane reakcjami egzotermicznymi: C spala się do CO i CO₂, a gaz wychodząc z generatora ochładza się i oddaje ciepło tych reakcyj.
2. Promieniowanie i przewodnictwo.
3. Okluzja węgla w żużlu.

Przez nowe udoskonalenia uzyskano znacznie lepszą wydajność generatorów. Tabela podana ilustruje postęp dokonany:

Bilans generatora

	Stary typ:	Nowy typ:
Ciepło utajone gazów	60%	78%
" namacalne "	10%	12%
Straty przez niespalony węgiel	15%	2%
" " promieniowanie i przewodnictwo	15%	6%
" " wytworzenie pary wodnej		2%
	100%	100%

Postęp jest ogromny: Obniżenie temperatury, spowodowane domieszką pary wodnej, nie dopuszcza do stopienia się popiołu i okluzji węgla przez żużel/wytwarzania się t.zw. "cyndru"/

Niższa temperatura generatora zmniejsza też straty przez promieniowanie i przewodnictwo. Zwiększenie wymiaru generatorów i intensywności ich pracy również obniżyło 80% procent strat przez promieniowanie i przewodnictwo.

Mimo tych postępów i w nowych typach generatorów sprawa popiołu ~~pm~~ pozostaje nadal najpoważniejszą trudnością. Niespalony węgiel razem z żużlem przeszkadza obsuwaniu się węgla ku dołowi i tamuje przepływ powietrza. W tym samym generatorze można, zależnie od topliwości

ci popiołu węgla użytego i jego ilości zwiększyć trzykrotnie intensywność procesu /patrz:popiół w węglu/

W dawnych generatorach spalano do 60 Kg/godz. na 1 m² rusztu, dziś dochodzi się do 140 Kg/godz. m². Usiłowano skonstruować generator, w którymby można było prowadzić proces wytwarzania gazu z taką intensywnością, aby popiół stapał się całkowicie i mógł być usuwany p. postacią szlaki, jak w wielkim piecu. Próby te nie dały jednak dotychczas wyników zadowalających.

Ciąg/wynoszący 60-300 mm. sz. wody/wytwarza się zap. wentylatorów lub dmuchawek. Wydajność gazu wynosi 2-4 m³ gazu o wartości op. 1000-1500 Kal/m³.

Domieszka pary wodnej do powietrza daje poważne korzyści: 1/Obniża temperaturę w generatorze, co zwiększa trwałość aparatury, zmniejsza straty przez promieniowanie i przewodnictwo i nie dopuszcza do topienia się popiołu. 2/ Procent azotu w gazie zmniejsza się. 3/Temperaturę gazu wychodzącego z generatora jest niższa, co jest korzystnym zwłaszcza wtedy, gdy ciepła hamacalnego tego gazu nie można wyzyskać, jeśli generator jest oddalony od pieca, w którym gaz się spala. 4/Powietrza pierwotnego jest stosunkowo mniej w porównaniu z powietrzem wtórnym: jest to bardzo korzystne dla regeneracji, gdyż powietrze wtórne można podgrzewać bez ograniczenia, podczas gdy silne podgrzewanie powietrza pierwotnego wytwarzałoby zbyt wysoką temperaturę w generatorze.

Reakcja wytwarzania gazu wodnego jest endotermiczna i czerpie ciepło z reakcyj / $C + O_2 \rightarrow CO_2$ i $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ /, które razem są egzotermiczne. Widać więc, że dodawanie pary wodnej do powietrza powyżej pewnej granicy nie będzie powodowało dalszego powstawania gazu wodnego. Dodawanie pary wodnej w dużej ilości ma m. i. ten skutek, że wydajność amonjaku wzrasta znacznie, co jest wynikiem obniżenia temperatury: Bone i Wheeler wykonali szereg doświadczeń, których wyniki podane są na nast. tabeli:

temp. nas.	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
Ilość Kg pary na 1 Kg węgla	0,2	0,21	0,32	0,45	0,55	0,8	1,1	1,55
Il. Kg pary rozłożonej	0,2	0,21	0,32	0,35	0,45	0,48	0,55	0,62
Procent pary rozłożonej	100%			80%		60%	50%	40%
% NH ₃ wyzysk.	0,265			0,304		0,350	0,444	0,49

Równowaga między CO₂ i CO w zależności od il. pary:

		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
temp.	45°	2,35	31,6	11,6	3,05	51,4
nasyca-	55°	4,4	28,1	15,45	3,0	49,05
nia po-	65°	6,95	25,4	18,30	3,4	45,95
wietrza	75°	11,65	18,34	21,80	3,35	44,85
parą wodną	80°	13,25	16,05	22,65	3,50	44,55

Para wodna obniża temperaturę w generatorze, co się odbija ujemnie na zawartości CO, gdyż równowaga przesuwa się w kierunku CO₂. Wyżej podana tabela uwidoczni wpływ pary.

Pomimo znacznych różnic w składzie gazu generatorowego, wartość jego opałowa przy różnych ilościach pary dodanych mało się zmienia: stratę na CO kompensuje prawie przybytek H₂. Do niektórych celów np. do pieców do stali syst. Siemens-Martin, potrzebny jest gaz o dużej zawartości CO; stosuje się wówczas gaz o składzie: CO₂-3%, CO-31%, H₂-12%, CH₄-3%, N₂-51%. Do silników można stosować gaz o różnym składzie; dobry jest gaz nast. CO₂-16%, CO-12%, H₂-24%, CH₄-3%, N₂-45%. Gaz do silników musi być dokładnie oczyszczony od pary wodnej, sadzy, smoły i pyłu. Zawartość pary wodnej nie powinna przekraczać 30 gr na 1 m³ gazu. Oczyszczanie gazu trzeba wykonać tak, aby przytem uzyskać maksimum produktów ubocznych: sam amonjak w pewnych przypadkach pokrywa kosztą oczyszczania. Smoła jest obecnie często wyzyskana w generatorach specjalnego typu. Wągiel do generatorów najlepiej stosować chudy lub też antracyt. Węgla o dużej zaw. części lotnych nie nadają się do generatorów zwykłych, gdyż smoła zatyka przewody, co powoduje konieczność częstego ich czyszczenia. Najważniejszą

zaletą węgla do generatorów jest mała zawartość popiołu.

Typy generatorów: Historyczny rozwój generatorów można zobrazować zapomocą szkicu podanego/p. rys. 8/. A więc pierwszym typem był generator Siemens'a o ruszcie schodkowym. W generatorze tym pracowano z ciągiem naturalnym wskutek czego intensywność procesu była mała i straty duże. Żużla nie można było usuwać w czasie ruchu. Takich generatorów w pierwotnej postaci nie stosuje się.

Dalszym etapem rozwoju był generator o nieruchomym ruszcie poziomym, pracujący jeszcze ciągiem naturalnym. Znacznym postępowaniem było wprowadzenie sztucznego ciągu. Ruszty były początkowo stałe o różnych kształtach / 3. i 4. /. W generatorze 4. popiół usuwa się przez zamknięcie wodne. Fig. 5. i 6. przedstawiają typy nowoczesnych generatorów: Typ 5. ma ruszt stożkowy obrotowy i zamknięcie wodne, typ 6. jest to generator wzorowany na wielkim piecu; popiół usuwa się w stanie stopionym jako szlakę.

Na specjalną uwagę zasługuje system Monda zgazowania węgla: System ten wykorzystuje okoliczność, że duża domieszka pary wodnej do powietrza pierwotnego zwiększa wydajność amoniaku. Dodaje się ok. 2 i 1/2 Kg pary wodnej na 1 Kg węgla, dzięki czemu otrzymuje się ok. 10 Kg NH_3 na 1 tonę węgla. Aparatura Monda składa się z generatora, wieży do pochłaniania amoniaku zap. wody z H_2SO_4 , dalej z wieży chłodniczej i wreszcie z tłazkiej wieży, w której powietrze pierwotne nasyca się parą wodną w temp. 85° . Powietrze nasycone parą przechodzi ~~przez~~ jeszcze przez podgrzewacz.

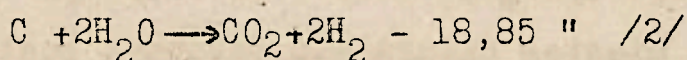
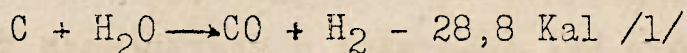
W ostatnich latach zaczęto również eksploatować smołę, powstającą w generatorze: smoła ta wobec dużej ilości gazu generatorowego ma b. małe ciśnienie cząstkowe i trudno ją skroplić. Stosuje się więc specjalnego typu generatory, zaopatrzone w górnej części we wstawki, przez które przechodzi gaz bogaty w smołę. Wstawki te ogrzewane są z zewnątrz przez gorące gazy, co powoduje destylację części lotnych węgla, przesuwającego się powoli przez wstawkę. Ponieważ przez wstawki prze-

chodzi tylko ok. 1/3 całego gazu, więc wydzielenie smoły z tej ilości gazu nie przedstawia trudności.

Smoła otrzymana w generatorach jest zbliżona do t.zw. smoły pierwotnej, otrzymanej przez destylację węgla w temperaturach niskich.

Wytwarzanie gazu wodnego.

Gaz wodny jest paliwem tanim o dużej stosunkowo wartości opałowej. Fabrykacja jego polega na nast. reakcjach:



Reakcje te jako endotermiczne wymagają wysokich temperatur dla ich korzystnego przebiegu.

Przyjmując, że zachodzi przede wszystkim reakcja /1/ można obliczyć, że na 1 mol chem. czystego węgla /12 Kg/ powinno powstać 44,84 m³/2 mole/gazu wodnego. W praktyce jednak są pewne komplikacje: zachodzi reakcja /2/, a prócz tego trzeba spalić pewną ilość węgla, aby pokryć ciepło reakcji i osiągnąć odpowiednią temperaturę dla jej przebiegu. W tym celu trzeba spalić ok. 3 Kg węgla na każdy mol węgla /12 Kg/ lub ^a ~~nie~~ 5 Kg węgla, jeśli się wytwarza parę wodną z ciekłej wody w generatorze. Wydajność gazu wyniesie więc w tych wypadkach 2,9 m³ wzgl. 2,65 m³ gazu na 1 Kg węgla chemicznie czystego. W rzeczywistości otrzymuje się ok. 2,4 m³ gdyż nie używa się węgla chemicznie czystego, lecz najczęściej antracyt lub węgiel chudy.

Przeciętny skład gazu wodnego jest następujący: 50% H₂, 40% CO, 5% CO₂ i 5% N₂, zaś wartość jego opałowa waha się ok. 2500 Kal/m³, podczas gdy dla gazu wodnego teoretycznego wynosi ona 2820 Kal. Gaz wodny daje płomień nieświecący i b. gorący, gdyż gaz zawiera b. mało części niepalnych i wymaga małego nadmiaru powietrza do spalania. Ta właściwość gazu wodnego wykorzystywana jest w technice do topienia i spawania metali. Przeszkodą do wprowadzenia gazu wodnego do celów oświetlenia było to, że CO w nim zawarty tworzy łatwo z żelazem karbonyłek Fe/CO/4, który następnie daje osad tlenku żelaza na siatkach auerowskich, niszcząc ich zdolność świecenia. Strache usunął tę trudność.

przepuszczając gaz przez steż. H_2SO_4 , który rozkłada powstały karbonylok. Przewyciężono również obawę przed trującymi własnościami CO , które utrudniały rozpowszechnienie gazu wodnego.

Proces fabrykacji gazu wodnego: Ogrzewanie koksu w retortach i wpuszczanie do nich pary wodnej byłoby połączone z dużymi stratami. Wobec tego postępuje się w sposób nast.: Wdmuchuje się przez warstwę koksu naprzemian powietrze i parę wodną. W pierwszej fazie spala się pewna część koksu, dostarczając ciepła potrzebnego w fazie drugiej.

Pierwszym, który zbudował generator na gaz wodny, był amerykańnik Lowe. Obok generatora właściwego umieszczał on nieco wyższy regenerator, przez który przechodziły spalając się gazy z pierwszego okresu/dmuchiwania powietrza/. Do rozgrzanego w ten sposób regeneratora wtryskiwano ropę naftową, która, pyrogenizując się, wytwarzała wraz z gazem wodnym mieszaninę o dużej W.op. Proces ten wzbogacania gazu nazywano "karburyzacją" Lowe otrzymywał tą metodą z 1 Kg koksu $1 m^3$ gazu wodnego i $4 m^3$ gazu generatorowego, który spalał się w regeneratorze.

Strong udoskonalił metodę Lowe'a, wprowadzając zamiast karburyzowania ropą przegrzewania pary wodnej w regeneratorze; dzięki temu para osiągała temp. znacznie wyższą i powstawało więcej gazu wodnego, a mniej generatorowego. W metodach tych wdmuchiwało parę wodną p. ciśnieniem 4 mm słupa wodnego, zaś powietrze p. ciśn. 10 mm sł. wodnego. Okresy dmuchiwania powietrza i pary były sobie równe/po 1/2 godz/gdyż ciepło reakcji $C + O_2/2 \rightarrow CO$ było równe zapotrzebowaniu ciepła na reakcję tworzenia się gazu wodnego. Dellvick zwrócił uwagę, że lepiej byłoby spalać w pierwszej fazie węgiel do CO_2 , aby otrzymać ok. 97 Kal/mol, gdyż skróciłoby to trwanie okresu pierwszego na korzyść drugiego, Fleischer podług patentów Dellvicka wykonał generator, w którym wdmuchiwało powietrze p. ciśn. ok. 50 cm słupa wodnego przez niewysoką warstwę węgla. Wskutek dużej szybkości przepływu powietrza warstwa całkowitego spalania przesunięta jest znacznie ku górze, tak że przy niezbyt wysokiej warstwie węgla otrzymuje się prawie wyłącznie CO_2 . Jednak w miarę rozżarzania się koksu warstwa całkowitego spalania zaczyna się obniżać

i wznaga się reakcja: $CC_2 + C \rightarrow 2CO$, co jest objawem niepożądanym. Nie da się jednak uniknąć tej reakcji, gdyż zbyt niska warstwa węgla stygłaby zbyt szybko i znaczna część pary uchodziłaby nierozłożona. Parę można przepuszczać przez generator zarówno od dołu ku górze jak i odwrotnie. Słabą stroną metody Dellvicka-Fleischera są stosunkowo znaczne straty kominowe i straty pary wodnej. Straty te usiłuje zmniejszyć system K i A: W systemie tym dwa generatory mają jeden wspólny regenerator: Regenerator ten rozgrzewa się przez spalenie w nim pewnej ilości CO z pierwszego okresu. Gaz wodny uzyskany przez wdmuchanie pary wodnej pod generator I zawiera pewną ilość pary nierozłożonej i dużo CO; gaz ten w regeneratorze reaguje w myśl równania: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ i idzie następnie do generatora II, gdzie powstały CO_2 redukuje się, tak że w końcu gaz składa się prawie tylko z CO i H_2 .

Głównym zastosowaniem gazu wodnego jest użycie go jako domieszki do gazu świetlnego. Jeśli chcemy go użyć do oświetlenia, trzeba go karburyzować na zimno lub na gorąco: na zimno benzenem, na gorąco olejami z ropy naftowej. Np. jeśli do gazu świetlnego o W. op. 5000 Kal/m^3 dodać 20% gazu wodnego o W. op. 2600 Kal/m^3 , wówczas mieszanina ta będzie miała W. op. 4520 Kal/m^3 . Chcąc podnieść W. op. z powrotem do 5000 Kal/m^3 , trzeba dodać do gazu pewną ilość par benzenu/W. op. -9600 Kal/Kg . Nie trzeba jednak zapominać, że gaz świetlny zawiera już pewną ilość benzenu; dodanie dalszych ilości może w pewnych wypadkach spowodować wydzielanie się tego benzenu z gazu w niższych temperaturach.

Tabela prężności pary benzenu.

Temperatura	Prężność pary	Gaz nasycony benzenem zawiera	
$+10^\circ$	12,9 mm Hg	1,70% obj.	61,5 gr/ m^3
00	25,3 " "	3,34% "	116,5 "
-100	45,3 " "	5,95% "	200,8 "
-200	76,7 " "	10,1% "	323,0 "
-300	120,2 " "	15,3% "	495,0 "

Np. dla temp. -100 można dodać do gazu ok. 0,7% benzenu, gdyż gaz zawiera już ok. 1%.

W Polsce karboryzuje się gaz wodny przeważnie na gorąco zap. olejów z ropy naftowej. Bardzo rozpowszechniony jest system Humphrey i Glasgow: w systemie tym warstwa koksu jest wysoka, tak że przy wdmuchiwa-

niu powietrza powstaje dużo CO, który następnie spala się w przegrzewaczu zap. dodatkowego powietrza. Do tak nagrzanego przegrzewacza wtryskuje się oleje ropne, które natychmiast zamieniają się w gaz. Gaz ten miesza się z gazem wodnym, powstającym równocześnie przez wdmuchanie pary do generatora. Pracując w ten sposób, można przy zużyciu 400 gr olejów na 1 m^3 gazu, wytwarzać gaz o składzie: CO_2 -3,2%, CO -27%, H_2 -30,6%, C_nH_{2n} -12,5%, CH_4 -19,3%, O_2 -1%, N_2 -6,4%. W. op. wynosi ok. 4800 Kal. Taka instalacja syst. Humphrey i Glasgow nadaje się znakomicie jako aparatura pomocnicza w gazowni. Nie opłaca się tam, gdzie są retorty pionowe, gdyż w tych ostatnich można wytwarzać gaz wodny wprost w retorcie przez wpuszczenie do niej pary wodnej.

Otrzymywanie energii mechanicznej z ciepła.

Z energii cieplnej można przejść do energii mechanicznej dwiema drogami: 1/Przez parę wodną. 2/Przez silnik gazowy. Obie te drogi mają swoje zalety i wady: ogólnie można jednak powiedzieć, że przy pracy na wielką skalę system parowy/turbiny/ma pewną wyższość nad systemem gazowym, chociaż wydajność ich jest mniej więcej równa: 1KM.godz. na 1/2 Kg węgla.

System gazowy ma tę zaletę, że wyzyskuje się azot zawarty w węglu, p. postać amonjaku; w przyszłości jednak wobec postępu metod syntetycznych otrzymywania związków azotowych, korzyść ta będzie mała miała znaczenie. Silnik gazowy zużywa więcej smaru, lecz trzeba go mniej chłodzić.

Turbiny parowe mają szereg b. ważnych zalet: można je konstruować w b. dużych wymiarach/do 70000 ^{K.W.} podczas gdy silniki gazowe dochodzą za ledwie do 5000 K.W. Poza tem turbiny dają się łatwiej dostosować do obciążenia każdorazowego, podczas gdy silnik gazowy pracuje z wydajnością dobrą tylko przy maksymalnym obciążeniu. Wreszcie turbiny choć kosztowniejsze, wymagają mniej napraw, a prócz tego para odlotowa może być użyta do celów grzejnych. Prace angielskich technologów, szczególnie Bone'a dążą do połączenia systemu gazowego z parowym przez wprowadzenie t. zw. bezpłomiennego spalania gazu. Polega ono na spalaniu gazu w komorach o ziarnistym wypełnieniu, wytwarzającym dużą powierzchnię. Proces spalania w tych warunkach zachodzi b. szybko i bez płomienia. Na małej przestrzeni wydzielają się znaczne ilości energii i straty są b.

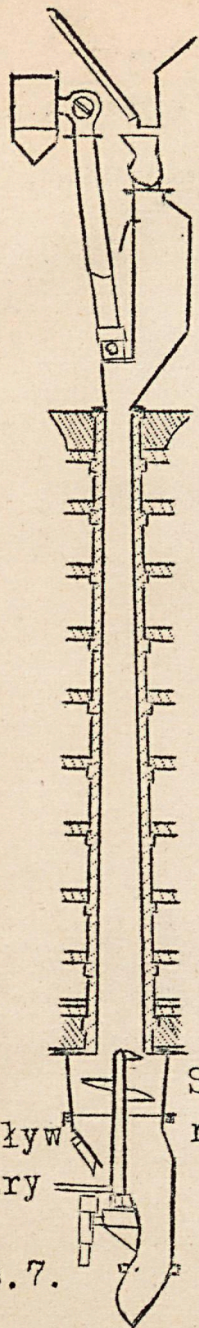
nieznaczące.

Na zakończenie trzeba jeszcze wspomnieć o turbinie gazowej, która jest obecnie przedmiotem szczegółowych badań i która może całkowicie zmienić obecnie stosowane systemy wytwarzania energii mechanicznej z ciepła.

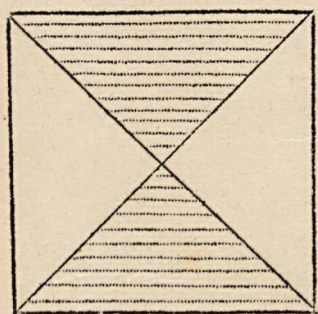
Koniec technologii paliwa.



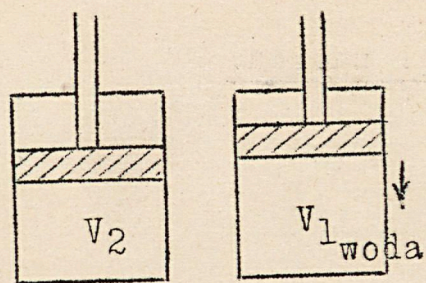
NR 2919



Rys.7. Retorta Grawert-West

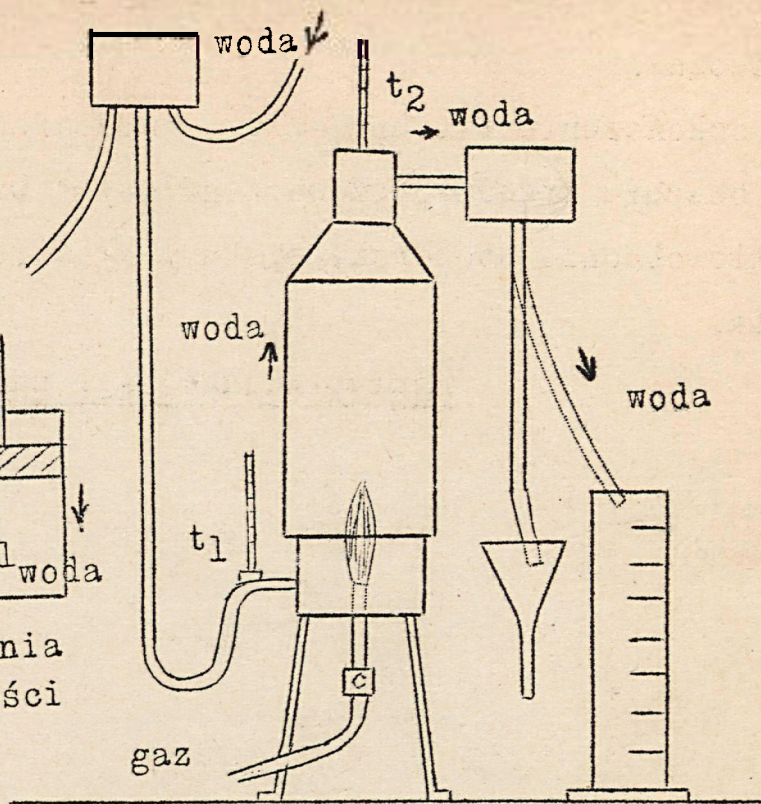


Rys.3. Branio próbek węgla

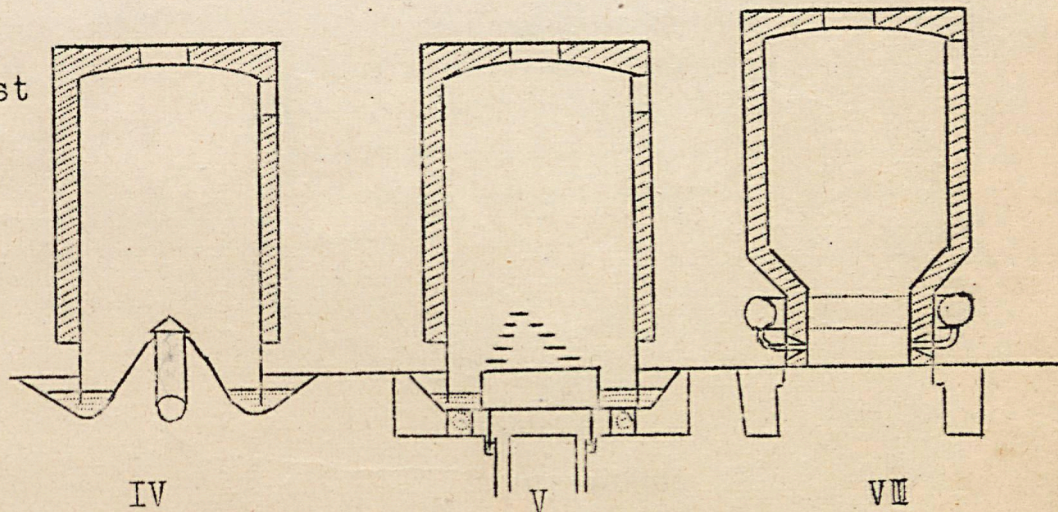
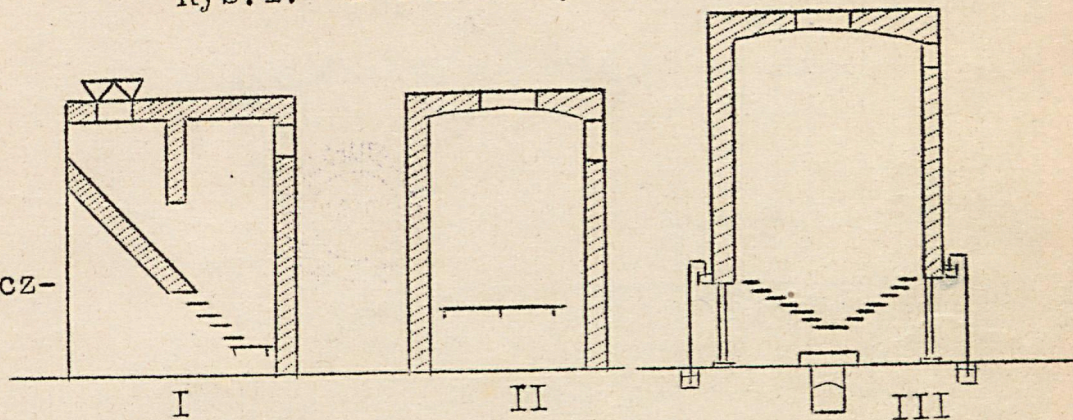


Rys.2. do spalania w stałej objętości

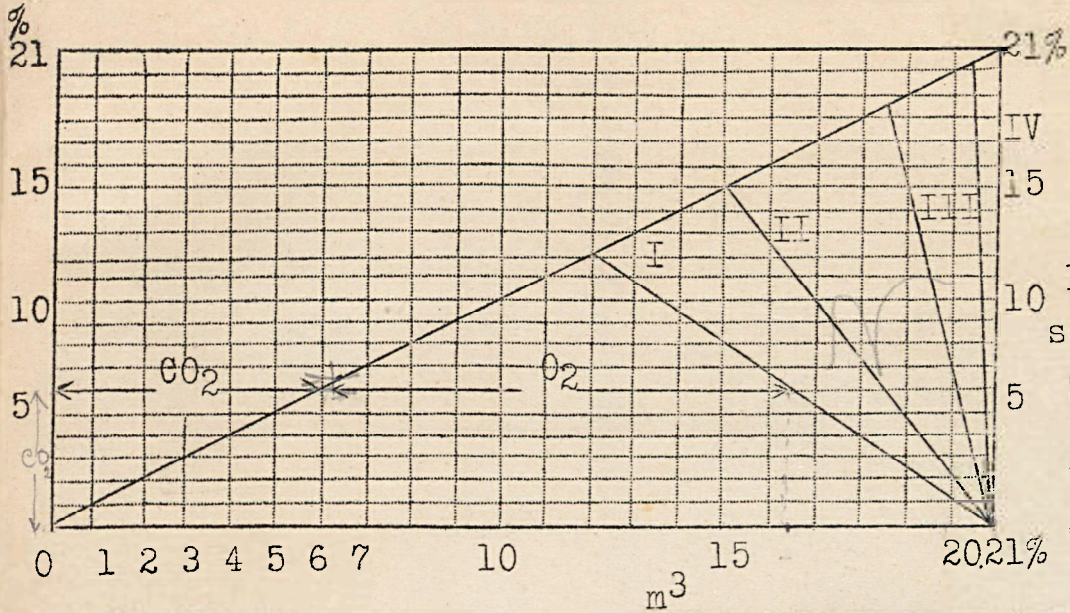
Kanały dymowe



Rys.1. Kalorymetr Junkersa

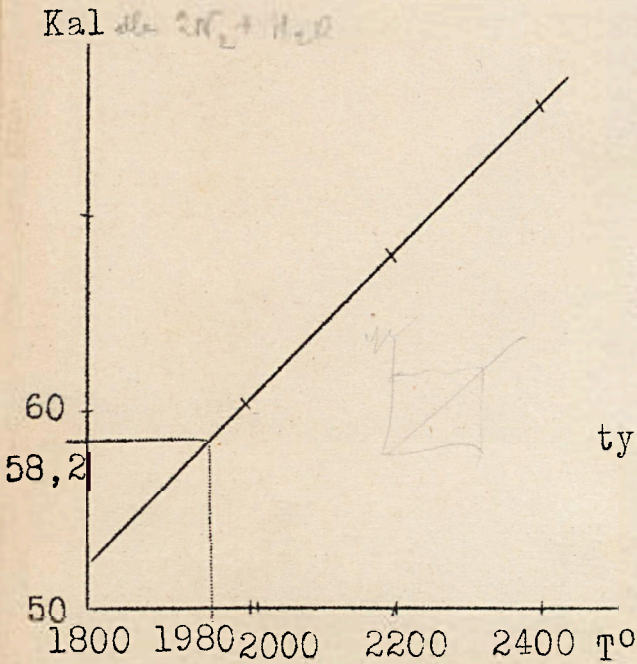


Rys.8. Typy Generatorów.

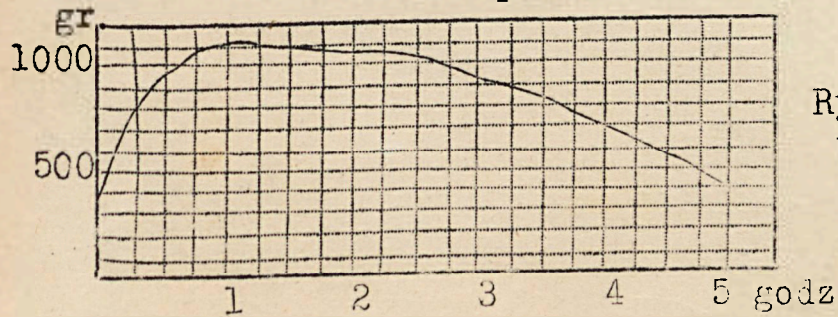


Rys. 5.
Wykres

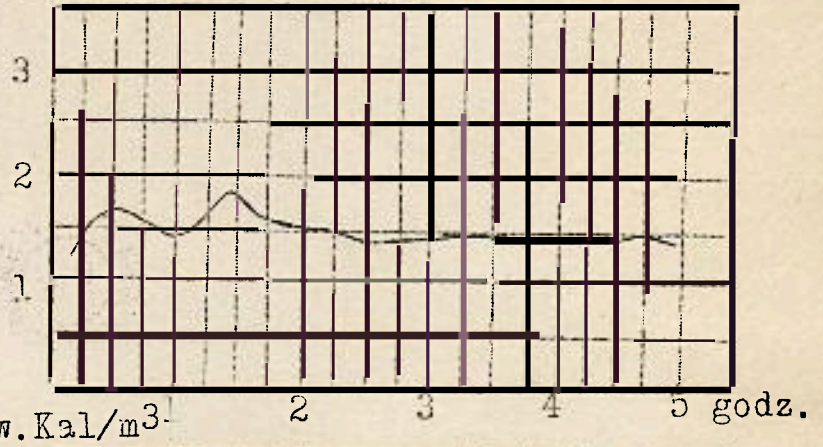
Bunt ego
Linje charaktery-
styczne dla
Gazu świetlnego /I/
Olejów z ropy haft.
Węgla kamien. /III/
Torfu /IV/
fig.1.



Rys.4. Wykres Le Chatelier
o temperatur spala-
nia w zal. od ciepła.



węgle kamiennego śląskiego /Königin Luise/



tyw. Kal/m³

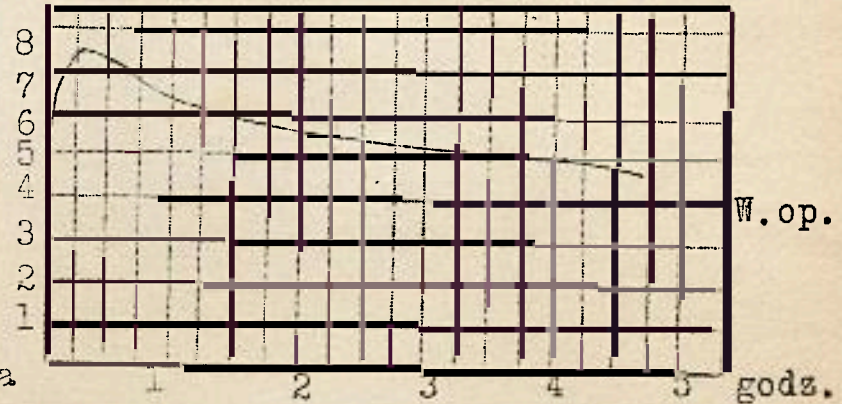


Fig.2.

Rys.6. Wykresy zmian
Wydajności gazu /Fig.1/
Wartość op. " /Fig.2/
Wydajności NH₃ /Fig.3/
w miarę postępu destylacji