

STROJNIŠKI VESTNIK

LETNIK V

LJUBLJANA, V NOVEMBRU 1959

ŠTEVILKA 6

DK 662.6:536.722

Eksergija goriv*

ZORAN RANT

Presojanje kvalitete energetičnih procesov na podlagi količinskih bilanc energije, torej samo na podlagi prvega glavnega zakona termodinamike, je napačno in dovaja do zmotnih zaključkov. Pravilno je le presojanje z upoštevanjem kvalitete so-delujučih energij. Pot za tako presojanje kaže drugi glavni zakon termodinamike. Merilo za kvaliteto ali vrednost energije je nova termodinamična veličina, ki se imenuje eksergija. Vsaki energiji pripada natanko določena vrednost ali natanko določena eksergija; za izračunavanje eksergije obstajajo obrazci. Zelo važna in pomembna je eksergija neke snovi. Le-ta se izračunava takole:

$$e = i_1 - i_2 - T_o(s_1 - s_2) \quad (1)$$

Tu se nanaša indeks 1 na začetno stanje 1 kg snovi, indeks 2 pa na stanje snovi pri tlaku in temperaturi okolice. T_o je temperatura okolice [1, 3, 5].

Avtor je v svojem članku [6] pokazal nekaj primerov računanja z eksergijami. Pri pretoku energije skozi naprave in postopke se zmanjšuje njena vrednost — ali po naše povedano — zmanjšuje se njena eksergija. Da bi se mogli lotiti energetskega poboljšanja postopka ali naprave in zmanjšanja izgub eksergije, moramo ugotoviti, kolikšno je zmanjšanje vrednosti energije in na katerih mestih se uničuje eksergija. Potrebno je računsko spremljati pretok eksergije skozi postopek ali napravo.

Tako nadvse koristno in edino pravilno gledanje in računanje pa se bo v tehniški praksi razširilo šele tedaj, ko bo praksa imela na voljo primerna pomagala za olajšanje in pospešitev računskega dela. Kakor nahajamo v priročnikih številčne podatke o kurilni vrednosti goriv ali pa o entalpijah, entropijah itd. snovi, tako potrebujemo tudi neposredno porabljive številčne podatke o eksergijah pogosto rabljenih snovi ali procesov. Saj je formula (1) kljub navidezni enostavnosti pri rabi včasih precej nerodna in zamudna.

* Iz predavanj, ki ju je imel avtor dne 6. V. 1959 na tehniški visoki šoli v Braunschweigu in dne 14. V. 1959 na zvezni tehniški visoki šoli v Zürichu.

Velik del potrebne energije se ta čas črpa iz notranje energije teles ob izvajanju gorilnih procesov. Telesa, ki gorijo, so goriva. Količina energije, ki se sprošča pri gorevanju iz 1 kg snovi, se imenuje kurična vrednost te snovi. Ta v gorivu nakopičena energija ima seveda svojo vrednost ali eksergijo. Spričo važnosti goriv v energetiki je neogibno in koristno, da imamo pri roki podatke o velikosti eksergije normalnih goriv.

Ta članek pozkuša take podatke pribaviti in sestaviti. Pravzaprav ni pravilno, govoriti o kurilni vrednosti in o eksergiji goriva. Pravilno bi bilo, kurilno vrednost in eksergijo pripisovati skupaj gorivu in kisiku, ki se veže z gorilno substanco, ali pa kar gorilnemu procesu. Vendar se je pripisovanje kurilne vrednosti gorivu samemu toliko udomačilo, da se ne dá več izkoreninjiti. Zato bomo govorili le o eksergiji goriva in ne o eksergiji gorilnega procesa.

V tabeli 1 so sestavljeni osnovni energetični podatki cele vrste kemijsko enostavnih goriv. Poleg zgornje in spodnje kurilne vrednosti H_s in H_i

Tabela 1. Eksergija goriv pri temperaturi $t = 25^\circ\text{C}$

Gorivo	*		H_s	H_i	e	$e - H_s$	$e - H_i$
			MJ/kmol		H_s	H_i	
C ogljik	t	393,6	393,6	394,4	+ 0,0020	+ 0,0020	
S žveplo	t	296,6	296,6	299,8	+ 0,0106	+ 0,0106	
H ₂ vodik	pl	286,0	240,8	237,1	- 0,1710	- 0,0151	
CO oglj. monoksid	pl	283,1	283,1	257,3	- 0,0915	- 0,0915	
CH ₄ metan	pl	890,0	799,6	817,6	- 0,0815	+ 0,0225	
C ₂ H ₂ acetilen	pl	1298,8	1253,6	1234,8	- 0,0510	- 0,0150	
C ₂ H ₄ etilen	pl	1401,0	1310,6	1321,3	- 0,0549	+ 0,0082	
C ₂ H ₆ etan	pl	1558,5	1422,9	1466,2	- 0,0592	+ 0,0031	
C ₃ H ₆ propilen	pl	2059,1	1923,5	1957,8	- 0,0492	+ 0,0178	
C ₃ H ₈ propan	pl	2221,1	2040,3	2109,3	- 0,0503	+ 0,0339	
C ₄ H ₁₀ butan	pl	2879,8	2653,7	2749,0	- 0,0454	+ 0,0358	
C ₅ H ₁₀ ciklopentan ...	k	3286,8	3060,8	3216,9	- 0,0222	+ 0,0510	
C ₅ H ₁₂ pentan	k	3515,7	3244,4	3393,0	- 0,0349	+ 0,0458	
C ₆ H ₆ bencol	k	3274,9	3139,2	3209,1	- 0,0201	+ 0,0226	
C ₆ H ₁₂ met. ciklopentan	k	3936,1	3664,8	3832,7	- 0,0263	+ 0,0457	
C ₆ H ₁₂ cikloheksan	k	3919,4	3648,1	3816,0	- 0,0264	+ 0,0461	
C ₇ H ₁₄ heksan	k	4152,5	3836,1	4011,0	- 0,0341	+ 0,0456	
C ₇ H ₈ toluol	k	3914,3	3733,4	3828,6	- 0,0214	+ 0,0314	
C ₈ H ₁₆ heptan	k	4817,0	4455,2	4668,9	- 0,0316	+ 0,0480	
C ₈ H ₁₀ ksilol	k	4579,6	4353,6	4489,4	- 0,0197	+ 0,0312	
C ₈ H ₁₀ etilni bencol	k	4582,0	4356,0	4476,5	- 0,0220	+ 0,0277	
C ₈ H ₁₈ oktan	k	5639,4	5232,6	5466,5	- 0,0314	+ 0,0447	
C ₉ H ₂₀ nonan	k	6174,4	5722,3	5981,8	- 0,0310	+ 0,0450	
C ₁₀ H ₂₂ dekan	k	6829,9	6331,7	6622,3	- 0,0305	+ 0,0458	
C ₁₁ H ₂₄ undekan	k	7484,6	6940,4	7258,5	- 0,0303	+ 0,0457	
C ₁₂ H ₂₆ dodekan	k	8102,4	7513,9	7857,1	- 0,0305	+ 0,0457	
CH ₃ OH metilni alkohol	k	727,1	636,7	672,7	- 0,0750	+ 0,0580	
C ₂ H ₅ OH etilni alkohol ..	k	1365,0	1230,3	1324,8	- 0,0301	+ 0,0768	

* Agregatno stanje: t = trdno
k = kapljivo
pl = plinsko

je za vsako gorivo navedena tudi eksergija e . Eksergija je izračunana po formuli (1) iz podatkov o entalpijah in entropijah [2]. V zadnjih dveh kolonah so podane še sorazmerne razlike eksergije in zgornje oziroma spodnje kuralne vrednosti.

Kadar se bomo ukvarjali z zgorevanjem definirane enostavne kemične snovi, bomo vzeli njeno eksergijo kar iz tabele 1. Taka enostavna, praktično pomembna goriva so nekatere kapljevine, n. pr. gorilni špirit (metilni alkohol) CH_3OH ali pa benzol C_6H_6 in nekateri plini: vodik H_2 , metan CH_4 , etilen C_2H_4 , acetilen C_2H_2 in drugi. Med trdnimi gorivi moremo imeti koks za čisti ogljik C.

Zelo pogosto pa so v rabi goriva, ki so zmesi različnih kemičnih prvin in sestavin. Določitev eksergije takih goriv je zamudna in v večini primerov celo nemogoča, ker ne poznamo sestavin goriva. O gorivih imamo po navadi le podatke o obeh kuralnih vrednostih H_s in H_t , o vlagi w in o pepelu p . Te veličine se dajo izmeriti v vsakem kolikor toliko opremljenem laboratoriju. Bilo bi zelo ugodno, če bi se dala eksergija goriv določiti vsaj z zadovoljivo približnostjo iz teh osnovnih karakteristik.

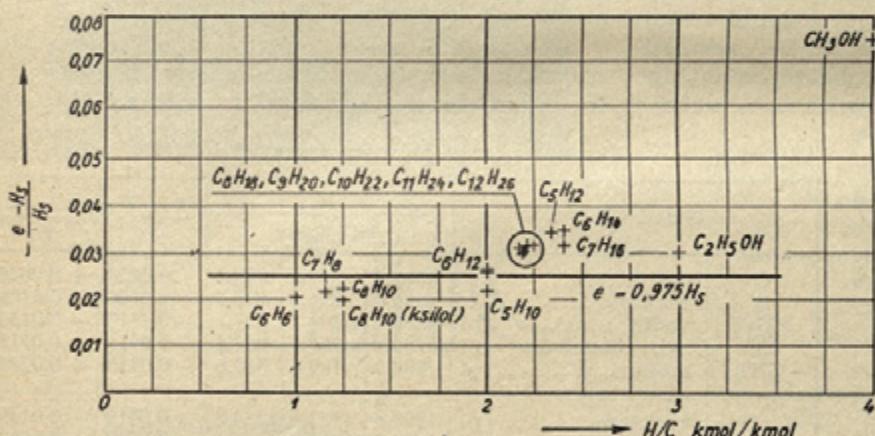
Trdna goriva

To velja predvsem za najvažnejša trdna goriva, za premoge. Gorilna snov premogov je sestavljena iz ogljika C, vodika H, žvepla S, kisika O in dušika N. Od teh prvin je dušik zgolj balast in ne sodeluje pri zgorevanju. Potem se splošno jemlje kot domneva, da je ves kisik O vezan z ekvivalentno količino vodika H v vodo, tako da ostane za gorenje le prosti vodik $H_{pr} = (H - O/8)$. Energijski se torej sprošča zaradi gorenja ogljika C, prostega vodika H_{pr} in žvepla S. Tej energiji ustrezajo eksergija, ki jo želimo določiti iz kuralne vrednosti.

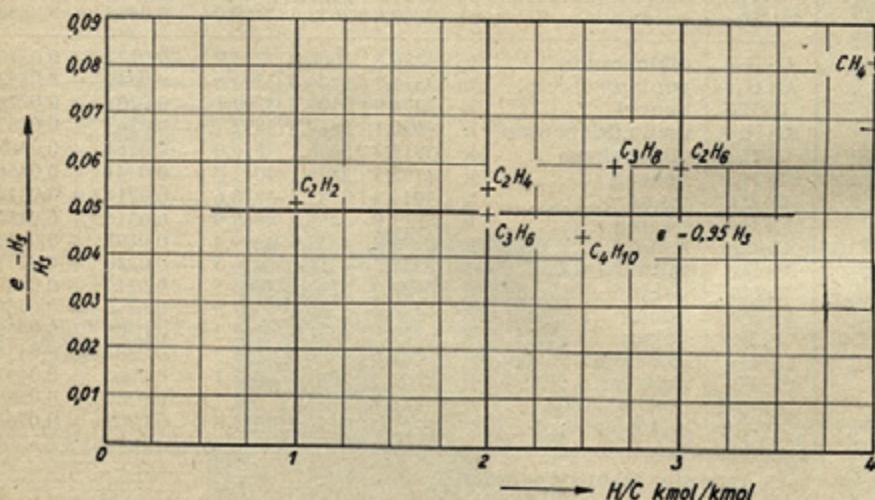
Pogled v tabelo 1 pokaže, da je razumno, poizkusiti s spodnjo kuralno vrednostjo H_s ; odstopki eksergije od spodnje kuralne vrednosti znašajo namreč za

C	+ 0,2 %
H_2	- 1,5 %
S	- 1,1 %,

medtem ko je eksergija vodika za celih 17,1 % manjša od njegove zgornje kuralne vrednosti.



Sl. 1. Eksergija kapljivitih goriv v odvisnosti od H_s in od razmerja H/C



Sl. 2. Eksergija nekaterih gorilnih plinov v odvisnosti od H_s in od razmerja H/C

Gorljive substance naših domačih premogov in lignitov imajo sestave med naslednjima mejama [4] v kg/100 kg:

C	H	S	O	N
70	7	2	20	1
85	5	1	8	1

Račun kaže, da se eksergija aktivnih snovi (C , H_{pr} in S) le malenkostno razlikuje od spodnje kurične vrednosti teh snovi. Odstopanje je pri C pozitivno, pri H_{pr} in S pa negativno. Ti nasprotni odstopki se kompenzirajo pri danih količinskih razmerjih v toliki meri, da je veličinski red celotnega odstopka le -1% . Žal pa bomo le redko kdaj imeli možnost izračunati H_s aktivnih snovi. Zato potrebujemo namreč elementarno analizo goriva; če pa poznamo to, lahko brez večjega truda natanko izračunamo eksergijo s pomočjo tabele 1.

Manj natančna, a še vedno zadovoljiva je zveza med spodnjo kurično vrednostjo gorljive substance H_{ig} in eksergijo. Iz podatkov o gorivu dobimo H_{ig} takole:

$$H_{ig} = H_i + rw \quad (2)$$

r je vparjevalna toplota pri temperaturi okolice ($r = 2,5 \text{ MJ/kg}$),

w je vlaga surovega goriva v kg/kg.

Eksergija naših premogov je za $0,5 \dots 2,0\%$ večja od H_{ig} . Za praktične izračune zadostuje popolnoma, če postavimo za premoge

$$e_{pe} \approx H_{ig} \quad (3)$$

Kapljevine

Redki so primeri z uporabo kemijsko enostavnih kapljevitih goriv (špirita, bencola). Normalna kapljevita goriva, bencin, motorno olje, olje za kurjavo itd. so zmesi ogljikovodikov s petimi ali več atomi C v molekuli. Odstopki eksergije od kuričnih vrednosti utegnejo biti odvisni od razmerja C/H v gorivu.

Na sliki 1 so naneseni sorazmerni odstopki eksergije kapljevitih goriv od zgornje kurične vrednosti H_s nad razmerjem C/H . Odvisnost od tega razmerja pa je majhna in nepravilna. V povprečku so odstopki neodvisni od razmerja C/H . Vrednosti za vsa goriva z več kakor enim atomom C v molekuli se z zadovoljivo natančnostjo zbirajo v skupine okoli premice

$$e_K = 0,975 H_s \quad (4)$$

Le metilni alkohol CH_3OH (špirit), ki ima v molekuli samo en atom C, odstopa nesorazmerno od pravila in zato zanj ne velja pravilo (4).

Plini

Cela vrsta gorljivih plinov sestoji le iz enega ogljikovodika, drugi plini pa so zmesi ogljikovodikov. S slike 2 vidimo, da se eksergija takih plinov z več kakor enim atomom C v molekuli in eksergije zmesi teh plinov z zadovoljivo natančnostjo zbirajo v skupine okoli premice

$$e_{Pl} = 0,950 H_s \quad (5)$$

Tu je izjema metan CH_4 , ki pa ima — kakor špirit pri kapljevinah — tudi en sam atom C v molekuli.

Za plinske zmesi, sestoječe iz vodika, ogljikovega monoksida in metana, pa za zdaj še ni uspelo dognati dovolj enostavne zakonitosti. Eksergija koksnega in svetilnega plina [4] je nekoliko večja od spodnje kurične vrednosti. Če izenačimo eksergijo s spodnjo kurično vrednostjo, je napaka manjša od 1% . Za druge industrijske pline n. pr. za vodni plin, mešani plin, generatorski in plavžni plin se določi eksergija kot vsota eksergij komponent, za kar je potrebna analiza plina. Taka analiza pa je razmeroma enostavna in se dá izvesti s pomočjo razširjenega Orsatovega aparata.

Zaključek

Eksergija kemično mešanih goriv se dá dočloti za praktično računanje z zadovoljivo natančnostjo po naslednjih pravilih:

PREMOGI:

Eksergija je enaka spodnji kurični vrednosti gorljive substance.

KAPLJEVINE:

Eksergija ogljikovodikov z več kakor enim atomom C v molekuli je za $2,5\%$ manjša od zgornje kurične vrednosti.

PLINI:

Eksergija ogljikovodikov z več kakor enim atomom C v molekuli je za 5% manjša od zgornje kurične vrednosti. Eksergija koksnega in gorilnega plina je enaka spodnji kurični vrednosti.

LITERATURA

- [1] Bošnjaković Fr.: Nauka o toplini, prvi i drugi dio, 1950.
- [2] D'Ans J. in Lax E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 1949.
- [3] Grassmann P.: Die technische Arbeitsfähigkeit als praktische RechengröÙe, Archiv für die gesamte Wärmetechnik, 1951, str. 161—166.
- [4] Kraut B.: Strojniški priročnik, 1954.
- [5] Rant Z.: Vrednost in obračunavanje energije, SV 1955-1, str. 4—7.
- [6] Rant Z.: Vrednotenje energije v tehniški praksi, SV 1956-4, str. 111—115.