

DK 536.77:662.61

Eksergijski diagrami dimnih plinov za tlake do 100 bar

BRANKO GASPERSIČ

Znana sta dva splošna eksergijska diagrama dimnih plinov po RANTu [1], in sicer eden za temperaturno območje od 0 do 2500 °C in drugi v večjem merilu od 0 do 750 °C. Ta dva diagrama veljata za vsa zgorevanja v atmosferskem zraku pri tlaku 1 bar. Vrisane so θ , i krivulje za vse območje od dimnega plina, nastalega pri teoretičnem zgorevanju do samega zraka ter srednje eksergetične krivulje z vsebinami zraka od 0 do 60 volumenskih odstotkov. Te srednje eksergetične linije so tri — za temperaturo okolice 0, 15 in 30 °C. Upoštevana je tudi kondenzacijska eksergija vodne pare v dimnem plinu s šopom premic, vzporednih abscisni osi, ki veljajo za temperaturo okolice 15 °C. Za risanje tangent konstantne temperature zgorevanja na krivulji eksergije imamo temperaturno skalo, ki velja natančno za temperaturo okolice 15 °C.

Ti splošno veljavni eksergijski diagrami — (e , θ), i bazirajo na splošnem diagramu — i , θ za dimne pline po ROSINu in FEHLINGu [2]. Z upoštevanjem teh dognanj je možno določiti eksergijo dimnih plinov za tlake večje od 1 bar.

Specifično eksergijo dimnega plina, katerega sestava (npr. v volumenskih procentih) je znana, izračunamo:

$$e = \sum_j \bar{v}_j [i_1 - i_2 - T_0 (s_1 - s_2)] \quad (1)$$

\bar{v}_j — volumensko razmerje j -te komponente

Indeks 1 pomeni začetno stanje plina, indeks 2 pa stanje zmesi pri tlaku in temperaturi okolice T_0 . Najprej je potrebno določiti entalpijo dimnega plina $i = i(T, p)$ oziroma narisati splošni diagram — i , θ dimnih plinov za različne tlake in temperature.

Pri zgorevanju naravnih goriv nastajajo dimni plini, ki so sestavljeni iz ogljikovega dioksida, vodne pare in dvoatomske plinov, vse ostale sestavine dimnega plina (npr. žveplov dioksid) pa lahko zanemarimo [2].

Entalpije teh treh sestavin dimnega plina ter zraka pri tlakih do 100 bar in temperaturah do 2500 °C so izračunane po BERTHELOTovi enačbi stanja za ogljikov dioksid, zrak in dvoatomske pline [3]:

$$p v = R T + B p \quad (2)$$

$$B = \frac{9 R T_k}{128 p_k} - \frac{54 R T_k^3}{128 p_k T^2} \quad (3)$$

R — plinska konstanta

T_k — kritična temperatura plina

p_k — kritični tlak

Enačbo (3) vstavimo v (2) in dobimo

$$v = \frac{R T}{p} + \frac{9 R T_k}{128 p_k} - \frac{54 R T_k^3}{128 p_k T^2} \quad (4)$$

Ce upoštevamo CLAUSIUSovo diferencialno enačbo

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (5)$$

in enačbo (4), dobimo

$$c_p = c_{p0} + \frac{21,047 T_k^3 p}{v_{\mu n} p_k T^3} \quad (6)$$

c_p — specifična toplota pri konstantnem tlaku [kJ/nm³ K]

c_{p0} — specifična toplota pri tlaku $p = 0$ v odvisnosti od temperature [3] [kJ/nm³ K]

$v_{\mu n}$ — normalni molni volumen (pri 0 °C in 760 mm Hg)

p — tlak [bar]

T — temperatura [K]

Enako se izračunajo specifične toplote pregrete vodne pare iz KOCHove enačbe stanja [4]:

$$v = \frac{R T}{p} - \frac{A}{\left(\frac{T}{100}\right)^{2,82}} - p^3 \left[\frac{B}{\left(\frac{T}{100}\right)^{14}} + \frac{C}{\left(\frac{T}{100}\right)^{31,6}} \right] \quad (7)$$

kjer so konstante

$$A = 73,73 \quad \text{kJ/nm}^3 \text{ bar}$$

$$B = 1,0938 \cdot 10^6 \quad \text{kJ/nm}^3 \text{ bar}^3$$

$$C = 3,66 \cdot 10^{17} \quad \text{kJ/nm}^3 \text{ bar}^3$$

Konstante A , B in C vstavimo v enačbo (7) ter izvedemo integracijo enačbe (5) s tem, da predhodno izračunamo $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$ enačbe (7).

$$c_p = c_{p0} + \frac{7,942 p}{\left(\frac{T}{100}\right)^{3,82}} + p^3 \left[\frac{7,657 \cdot 10^5}{\left(\frac{T}{100}\right)^{15}} + \frac{1,257 \cdot 10^{18}}{\left(\frac{T}{100}\right)^{32,6}} \right] \quad (8)$$

Entalpija plina je potem

$$i = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + i_0 \quad (9)$$

JUSTI [3] je eksperimentalno potrdil veljavnost BERTHELOTOve enačbe stanja do tlakov okrog 50 bar. Vendar je bila ta enačba stanja uporabljena tudi za tlake do 100 bar. Zavoljo tega nastale napake pa najbrž niso mnogo večje od 1%, kar je razvidno na primer iz primerjave entalpijskih razlik zraka, izračunanih po BERTHELOTOvi enačbi stanja, s spremembo entalpije, odčitane iz diagrama — i, s za zrak po BAEHRu in SCHWIERu [5] med istima stanjema do temperature 1200 °C in tlaka 100 bar.

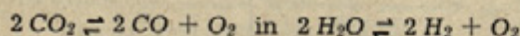
V začetnem stanju npr. pri $p = 1$ bar in $\vartheta = 100$ °C je entalpija izračunana po enačbah (6) in (9) 129,8 kJ/nm³, po (5) pa 484,0 kJ/nm³, ker je pač integracijska konstanta v obeh primerih različno izbrana. Računamo vedno le z entalpijskimi diferencami, zato izbira te konstante pri tem nima nobene vloge.

Tlak p	Temperatura °C	Δi kJ/nm ³		Napaka %
		BERTHELOT	BAEHR in SCHWIER	
1 bar	200	131,6	132,9	0,98
	600	684,5	686,0	0,22
	1100	1420,1	1436,5	1,14
40 bar	200	129,2	129,8	0,46
	600	684,4	687,8	0,49
	1100	1420,1	1439,1	1,32
80 bar	200	123,1	124,8	1,36
	600	683,2	688,6	0,78
	1100	1420,0	1441,6	1,5

Integral (9) je bil izračunan grafično, medtem ko je entalpija v [5] izračunana z elektronskim računalnikom; tako je že natančnost izračunave same večja, povrh tega, da je bila v [5] uporabljena natančnejša enačba stanja za izračunavo veličin stanja.

Vpliv disociacije je z naraščajočo temperaturo večji in se mora pri temperaturah višjih od približno 1400 °C disociacijska toplota prišteti k ustrezni entalpiji. Disociacijsko ravnotežje je odvisno razen od temperature tudi od tlaka sistema. Z naraščanjem tlaka padajo disociacijske stopnje in s tem tudi disociacijska toplota [6, 7].

Zaradi povratnosti disociacijskih reakcij, npr.



se pri višjih temperaturah vrača določena količina energije zaradi sinteze atomov v molekule.

Disociacijska toplota je

$$q = q_d + q_w = \bar{v}_d \cdot H_{im} \cdot a_d + \bar{v}_w \cdot H_{ih} \cdot a_w \quad (10)$$

H_{im} — spodnja kurilnost ogljikovega monoksida 12770 kJ/nm³,

H_{ih} — spodnja kurilnost vodika 10720 kJ/nm³,

a_d — disociacijska stopnja ogljikovega dioksida,

a_w — disociacijska stopnja vodne pare.

Indeksi d, h, m, o in w pomenijo:

d — ogljikov dioksid CO_2 ,

h — vodik H_2 ,

m — ogljikov monoksid CO ,

o — kisik O_2 ,

w — vodo H_2O .

Disociacijske stopnje a_d in a_w za dimne pline pri tlaku $p \approx 1$ bar so znane [2]. Ogljikov dioksid razpada po enačbi $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$. Če razpade a molov CO_2 , ostane od 2 molov CO_2 še $2(1-a)$ molov CO_2 , razkrojeni 2 a molov CO_2 pa tvorijo 2 a molov CO in a molov O_2 .

Skupno število molov naraste na

$$2(1-a) + 2a + a = 2 + a$$

Parcialni tlaki so volumnom oziroma molekularnim številom proporcionalni:

$$p_m = 2a\lambda, \quad p_o = a\lambda,$$

$$p_d = 2(1-a)\lambda$$

in proporcionalnostni faktor λ je določen s četrto enačbo (10 a) za celotni tlak

$$p = (2 + a)\lambda \quad (10 a)$$

Reakcijska konstanta je potem

$$K_p = \frac{p_m^2 \cdot p_o^2}{p_d^2} = p \frac{a^3}{(2+a)(1-a)^2} \quad (11)$$

Enako dobimo reakcijsko konstanto za vodno paro.

Pri majhnih disociacijskih stopnjah je a proporcionalen $\sqrt[3]{p}$. Za tlak $p = 1$ atm in znano reakcijsko konstanto K_p pri določeni temperaturi odčitamo a iz obstoječih tabel [3]. Pri višjih tlakih pa disociacijske stopnje niso znane, zato uporabimo že omenjeno proporcionalnost med a in p

$$a_{p=1 \text{ atm}} : a_p = \sqrt[3]{p} : \sqrt[3]{1 \text{ atm}}$$

Iz te enačbe je disociacijska stopnja pri danem tlaku p [bar]

$$a_p = a_{p=1 \text{ atm}} \cdot \sqrt[3]{\frac{1,01325}{p}} \quad (12)$$

Izračunane so bile entalpije dimnih plinov nastalih pri zgorevanju osmih različnih vrst goriv.

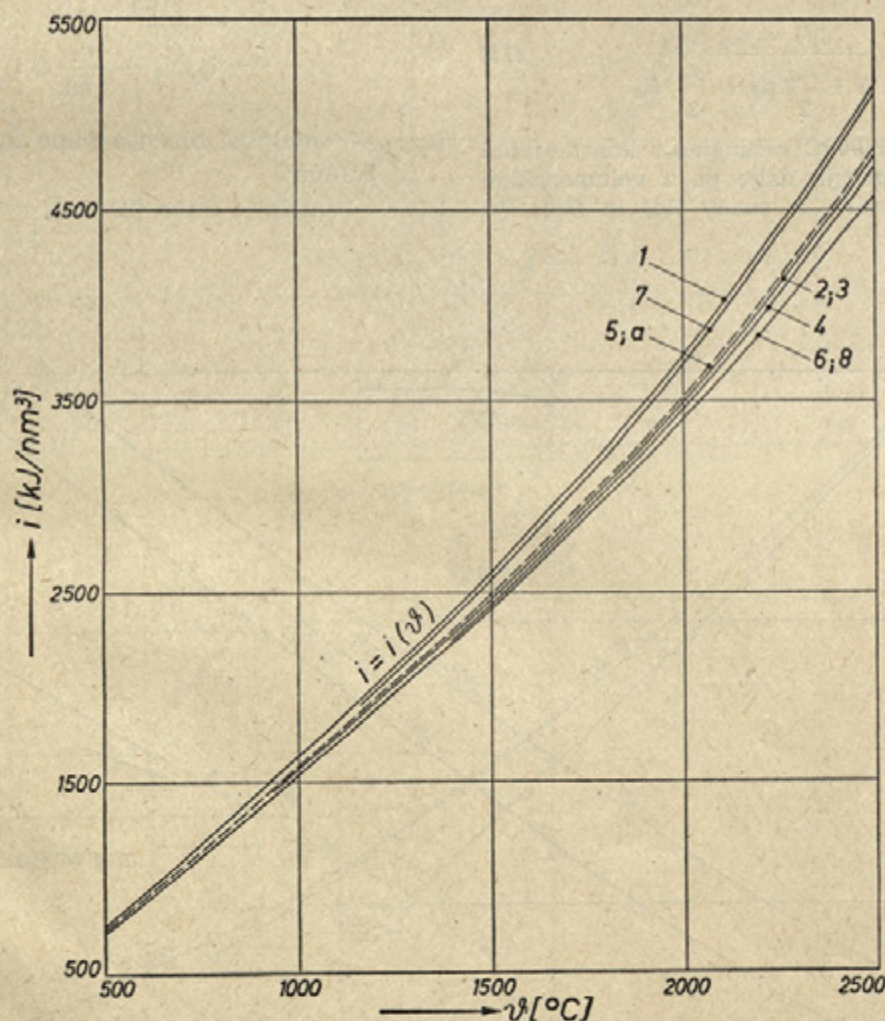
Vrsta goriva	Sestava dimnih plinov pri teoretičnem zgorevanju goriv ($v_2 = 0\%$) v volumenskih procentih		
	CO ₂	H ₂ O	dvoatomski plini
1. premog $H_i = 4,187$ MJ/kg	11,7	44,8	43,5
2. premog $H_i = 33,49$ MJ/kg	17,4	6,2	76,4
3. bencol	16,0	8,0	76,0
4. bencin	13,5	13,0	73,5
5. generatorski plin	16,0	16,0	68,0
6. koksarniški plin	7,0	23,0	70,0
7. svetilni plin I	23,0	13,0	64,0
8. svetilni plin II	9,0	19,0	72,0

Entalpija dimnega plina je

$$i = \bar{v}_d \cdot i_d + \bar{v}_w \cdot i_w + \bar{v}_{2at} \cdot i_{2at} \quad (13)$$

Pri temperaturah višjih od 1400 °C je treba enačbo (13) korigirati. Zaradi disociacije je potrebno resnične vsebine ogljikovega dioksida in vodne pare izračunati. Nedisociirani plin vsebuje \bar{v}_d in \bar{v}_w nm³/nm³ dimnega plina; zaradi disociacije ostane od tega še $(1 - \alpha_d) \bar{v}_d$ nm³ oziroma $(1 - \alpha_w) \bar{v}_w$ nm³. Hkrati se poveča volumen od 1 nm³ na

$$1 + \frac{\alpha_d \bar{v}_d}{2} + \frac{\alpha_w \bar{v}_w}{2}$$

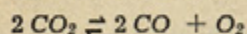


Sl. 1. Srednja krivulja a dimnih plinov v diagramu i, t za tlak $p = 10$ bar

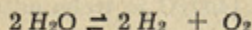
- 1 — premog, $H_i = 4,187$ MJ/kg
- 2 — premog, $H_i = 33,49$ MJ/kg
- 3 — bencol
- 4 — bencin

- 5 — generatorski plin
- 6 — koksarniški plin
- 7 — svetilni plin I
- 8 — svetilni plin II

Pri disociaciji veljajo naslednji odnosi:



$$2 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 3 \text{ mol}$$



$$2 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 3 \text{ mol}$$

torej iz enega prostorninskega dela nastane $3/2$ prostorninskih delov ali iz $a_d \bar{v}_d \text{ nm}^3$ ogljikovega dioksida nastane $3 a_d \bar{v}_d / 2 \text{ nm}^3$ ogljikovega dioksida in kisika.

Prirastek k celotnemu volumnu znaša $a_d \bar{v}_d / 2$ in $a_w \bar{v}_w / 2 \text{ nm}^3 / \text{nm}^3$.

Resnična volumenska razmerja so

$$\bar{v}_d' = \frac{(1 - a_d) \bar{v}_d}{1 + \frac{a_d}{2} \bar{v}_d + \frac{a_w}{2} \bar{v}_w} \quad (14)$$

$$\bar{v}_w' = \frac{(1 - a_w) \bar{v}_w}{1 + \frac{a_d}{2} \bar{v}_d + \frac{a_w}{2} \bar{v}_w} \quad (15)$$

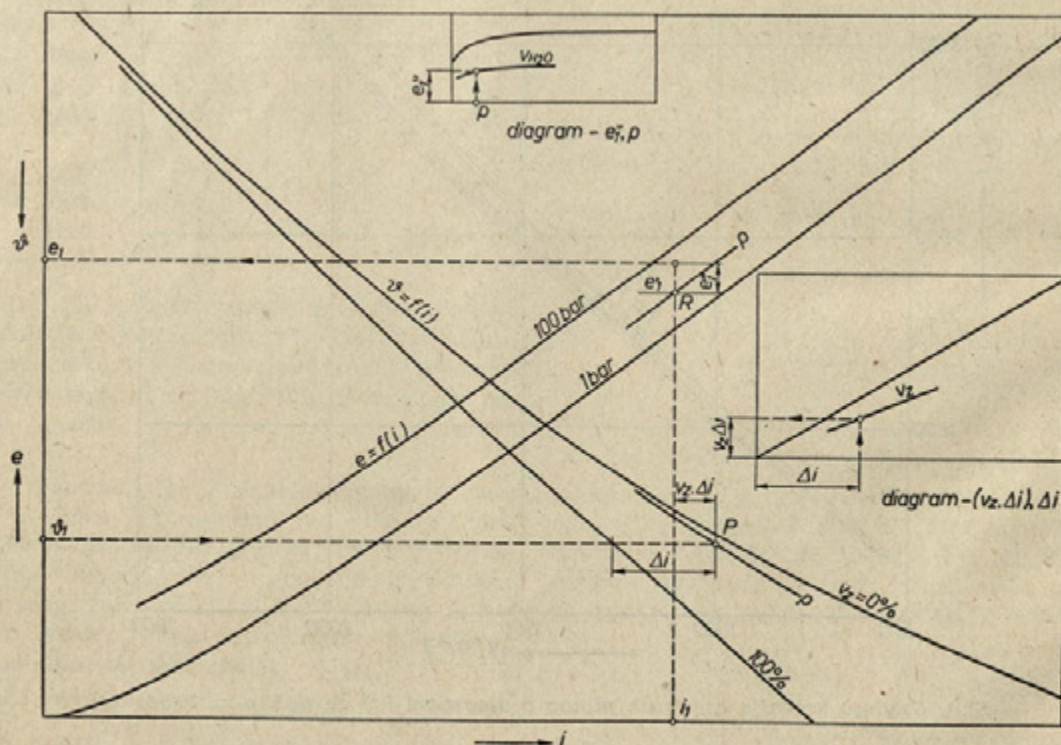
Potemtakem: do 1400°C računamo s konstantnimi volumenskimi razmerji, dalje pa z volumenskimi razmerji, izračunanimi iz enačb (14) in (15). Pri

določenem tlaku se dobi tako osem krivulj v diagramu — i, ϑ ; med temi krivuljami poiščemo srednjo linijo, sl. 1. V območju visokih temperatur, kjer je upoštevana disociacija, so odstopki od srednje krivulje veliki, vendar še vedno v dopustnih mejah [2]. To odstopanje je pri višjih tlakih ($p > 1 \text{ bar}$) manjše, ker so disociacijske toplote pri višjih tlakih manjše.

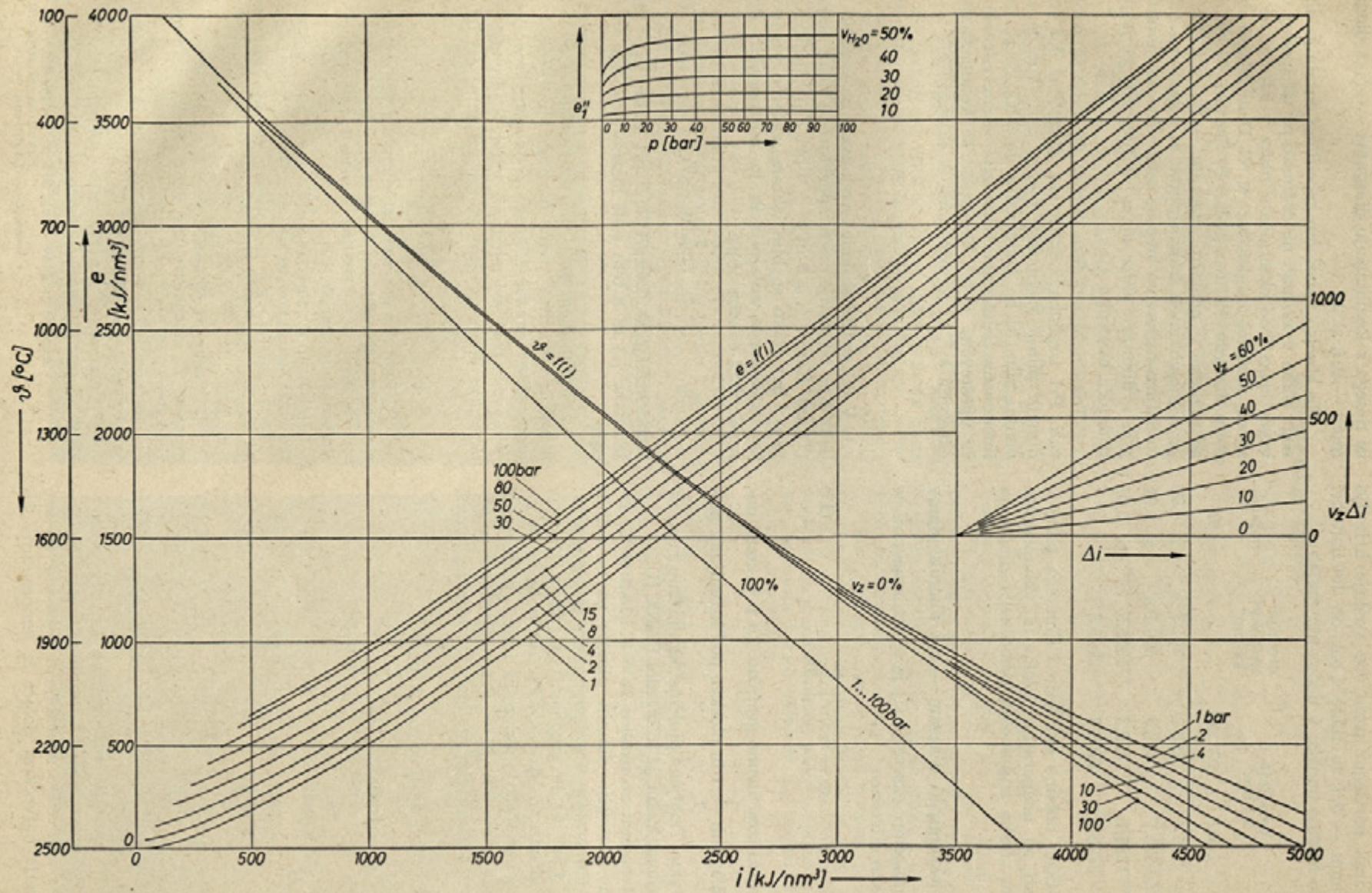
Za vsak tlak dobimo eno srednjo krivuljo in slednjič splošni diagram — i, ϑ dimnih plinov, ki velja za vse dimne pline, nastale pri teoretičnem zgorevanju. Na sl. 3 so to krivulje — ϑ, i za volumenske procente zraka $v_z = 0$. Zgorevanje pa poteka pri volumenskih odstotkih zraka $v_z > 0$, se pravi, da dimni plin, nastal pri teoretičnem zgorevanju, razredčimo z zrakom in je potem entalpija dimnega plina

$$\begin{aligned} i &= i_{v_z=0} - \frac{v_z}{100} (i_{v_z=0} - i_z) = \\ &= i_{v_z=0} - \frac{v_z}{100} \Delta i \end{aligned} \quad (16)$$

$i_{v_z=0}$ — entalpija dimnega plina za $v_z = 0\%$ [kJ/nm³]
 i_z — entalpija zraka [kJ/nm³]



Sl. 2. Konstrukcija splošnega diagrama $(e, \vartheta), i$ dimnih plinov



Sl. 3. Splošni diagram (e, θ), i dimnih plinov

Za zrak narišemo samo eno srednjo krivuljo v diagramu — ϑ, i za tlake 1 bar do 100 bar, pri čemer so nastale napake v dopustnih mejah:

temperatura °C	entalpija kJ/nm ³ 1 bar	entalpija kJ/nm ³ 100 bar	srednja entalpija kJ/nm ³	napaka %
300	395,4	388,2	391,8	± 0,92
500	671,7	668,5	670,1	± 0,24
1000	1395,7	1395,3	1395,5	± 0,01
2500	3793,3	3793,3	3793,3	0

Grafično dobimo entalpijo i dimnega plina v odvisnosti od temperature, tlaka in volumenskih procentov zraka s pomočjo pomožnega diagrama — $(v_s \cdot \Delta i), \Delta i$.

Splošni eksergijski diagram — e, i dimnih plinov

Za določitev eksergije (1) je treba izračunati še entropijsko diferenco

$$s_1 - s_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{di}{T} \quad (17)$$

Integral izračunamo grafično. Za $p = \text{konst}$ narišemo diagram $\frac{1}{T}, i$ in ploskve pod krivuljami planimetriamo. Dobljene ploščine pomnožimo z ustreznim merilom, kakor je to izvedel RANT [1].

Za temperaturo okolice $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (0°C) izračunamo eksergijo dimnih plinov: za $v_s = 0$ in 60 % (volumenskih odstotkov) zraka ter čisti zrak. Za tlak 1 bar so te vrednosti že znane [1], prav tako je dokazano, da za tehnične potrebe lahko vzamemo kar srednjo eksergijo dimnih plinov med vsebinama zraka 0 in 60 %. Pri višjih tlakih so odstopki od srednje eksergetične krivulje še manjši [7], npr.

za tlak $p = 30 \text{ bar}$

entalpija kJ/nm ³	srednja eksergija e_{sr} kJ/nm ³	odstopki od e_{sr}	
		kJ/nm ³	%
500	506,2	± 6,5	± 1,28
4500	3793,5	± 20,3	± 0,54

$p = 100 \text{ bar}$

500	647,0	± 3,8	± 0,59
4500	3937,5	± 18,8	± 0,48

Prav te srednje eksergetične krivulje sestavljajo splošni diagram — e, i dimnih plinov (sl. 3). Diagram — e, i se redko uporablja neposredno, temveč se eksergija največkrat določa iz temperature. To

se dosega s kombinacijo diagrama — e, i z diagramom — ϑ, i , sl. 2.

Na absciso naneseemo specifično entalpijo dimnega plina v kJ/nm³, na ordinato pa od spodaj navzgor specifično eksergijo e plina v kJ/nm³ in od zgoraj navzdol temperaturo v °C. Dani temperaturi ϑ_1 in danemu tlaku p (točka P) ustreza Δi , daljica se prenese v pomožni diagram — $(v_s \cdot \Delta i), \Delta i$, če poznamo volumen zraka v plinih v_s dobimo $v_s \cdot \Delta i$ in to daljico naneseemo levo od točke P, tako je entalpija i_1 dimnega plina znana; daljica Ri_1 pa je pripadajoča eksergija e_1' .

Tako dobljeno eksergijo e_1' je treba še korigirati. Pri izračunavi splošnega diagrama ϑ, i je v dimnih plinih vsebovana vodna para kot permanentni plin, ki ne kondenzira do 0°C . To je tako imenovana ohlajevalna eksergija vodne pare in je že upoštevana v e_1' . Preostane še kondenzacijska eksergija e_1'' , ki jo prištejemo k eksergiji e_1' .

$$e_1'' = \bar{v}_w [i_r - i_2 - T_0 (s_r - s_2)] \quad (18)$$

V tej enačbi se indeks r nanaša na rosišče, indeks 2 pa na stanje pri temperaturi in tlaku okolice (T_0, p_0). Ker je $i_2 = 0$ in $s_2 = 0$ pri $T_0 = 273,15 \text{ K}$ in $p_0 = 1 \text{ bar}$ (tako so bile izbrane začetne vrednosti za izračunanje entalpijskih in entropijskih diferenc), dobi enačba obliko:

$$e_1'' = \bar{v}_w (i_r - T_0 s_r) \quad (19)$$

Kondenzacijska eksergija e_1'' pri tlaku $p_0 = 1 \text{ bar}$ je znana [1] in s tem tudi masno razmerje vodne pare.

Pomožni diagram — e_1'', p v odvisnosti od volumenskih procentov vodne pare v dimnih plinih v_w daje rešitev enačbe (19). To kondenzacijsko eksergijo vodne pare prištejemo k daljici Ri_1 in odčitamo eksergijo dimnega plina e_1 na ordinatni osi (sl. 2).

Literatura:

- [1] Rant, Z.: Exergiediagramme für Verbrennungsgase BWK 12 (1960), Nr. 1, str. 1/8.
- [2] Rosin, P. — Fehling, R.: Das I, t-Diagramm der Verbrennung, Berlin 1929.
- [3] Justi, E.: Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Berlin 1938.
- [4] Schmidt, E.: Einführung in die technische Thermodynamik, 7. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958.
- [5] Baehr, H. D. — Schmier, K.: Die thermodynamischen Eigenschaften der Luft, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.
- [6] Lutz, O. — Wolf, F.: IS-Tafel für Luft und Verbrennungsgase, Berlin 1938.
- [7] Gašperšič, B.: Eksergija dimnih plinov pri višjih tlakih. Diplomsko delo, Ljubljana 1961.

Avtorjev naslov: ing. Branko Gašperšič,
Fakulteta za strojništvo,
Ljubljana