

EDWARD KOSTOWSKI

Katedra Energetyki Ciepłej

WYZNACZANIE EGZERGII AMONIAKU
NA WYKRESIE ENTALPIA-ENTROPIA (i,s)

Streszczenie. W artykule podano sposób wyznaczania egzergii amoniaku na wykresie (i,s). Podano sposób konstruowania i założenia przyjęte przy konstrukcji linii stałej egzergii. Dołączono także wykres (i,s) dla amoniaku z liniami $\Delta b_t = \text{idem}$ opracowany w układzie jednostek MKS.

1. Wstęp

Pojęcie egzergii znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie w badaniu procesów cieplnych. Jednakże egzergia jest złożoną funkcją różnych wielkości i dlatego w praktycznym użyciu dogodnie jest korzystać z wykresów lub tablic. Linie stałej egzergii termicznej $b_t = \text{idem}$ można dość łatwo wyznaczyć na powszechnie używanym wykresie entalpia-entropia (i,s). Linie te przy stałych wartościach temperatury otoczenia T_0 i ciśnienia p_0 (co pociąga za sobą $i_0 = \text{idem}$, $s_0 = \text{idem}$) tworzą pęk prostych równoległych. Wynika to bezpośrednio z równania na egzergię termiczną

$$b_t = i - i_0 - T_0 (s - s_0) \quad (1)$$

Z równania (1) wynika następujące równanie linii $b_t = \text{idem}$:

$$i - T_0 s = \text{idem} \quad (1a)$$

Linia $b_t = \text{idem}$ jest więc linią prostą w układzie (i,s).

2. Fizyczna nadwyżka egzergii Δb_t

Przy badaniu obiegów złożonych z przemian fizycznych nie jest potrzebne posługiwanie się pełną wartością egzergii, wystarczy wprowadzenie do bilansu egzergy fizycznej nadwyżki egzergii liczonej od umownego stanu odniesienia określonego parametrami p_b, T_b . Najlepiej jest przyjąć, że temperatura w stanie odniesienia jest równa temperaturze otoczenia $T_b = T_0$ oraz, że ciśnienie odniesienia jest stałe i niezależne od T_0 . Dla parametrów odniesienia p_b, T_b entropia i entalpia czynnika wynoszą odpowiednio i_b, s_b , tak że egzergię termiczną można przedstawić w postaci:

$$b_t = i - i_b + i_b - i_0 - T_0 (s - s_b + s_b - s_0) = \Delta b_t + b_b \quad (2)$$

gdzie:

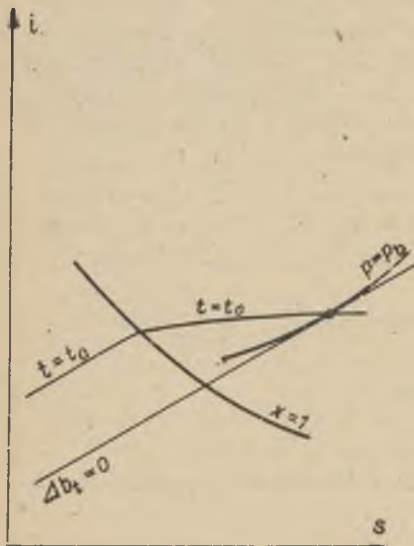
$$\Delta b_t = i - i_b - T_0 (s - s_b) \quad (3)$$

$$b_b = i_b - i_0 - T_0 (s_b - s_0) \quad (4)$$

Egzergia termiczna jest więc sumą fizycznej nadwyżki egzergii Δb_t i egzergii w stanie odniesienia b_b . Z równania (3) wynika, że linia stałej fizycznej nadwyżki egzergii jest także linią prostą w układzie (i, s) . Pochylenie tej linii zależy od temperatury T_0 otoczenia.

Na liniach $\Delta b_t = \text{idem}$ nakreślonych w układzie (i, s) dla różnych temperatur otoczenia można podać wartości egzergii w stanie odniesienia, dzięki czemu wykresem (i, s) można posługiwać się również przy określaniu pełnej egzergii termicznej. W ten sposób można bez trudności uwzględnić wpływ zmian temperatury otoczenia.

Najłatwiej jest narysować linie $\Delta b_t = 0$. Linie te przechodzą przez punkty o parametrach: $p_b, T_b = T_0$, stycznie do izobary p_b w punkcie T_0 (rys. 1).



Rys. 1. Wykreślenie linii $\Delta b_t = 0$ na wykresie (i, s)

Nachylenie prostych $\Delta b_t = \text{idem}$ można wyznaczyć analitycznie, jednakże dla substancji, które w temperaturze otoczenia występują w postaci pary mokrej linie stałej egzergii są równoległe do izoterm $t = t_0$ w obszarze pary mokrej. Jest to wynikiem tej właściwości pary mokrej, że jej egzergia w temperaturze otoczenia nie zależy od stopnia suchości, to znaczy

$$b' = b_x = b'' \quad (5)$$

Związek (5) otrzymuje się bezpośrednio po wykorzystaniu w równaniu na egzergię (1) zależności na entalpię i entropię pary mokrej (w temperaturze T_0).

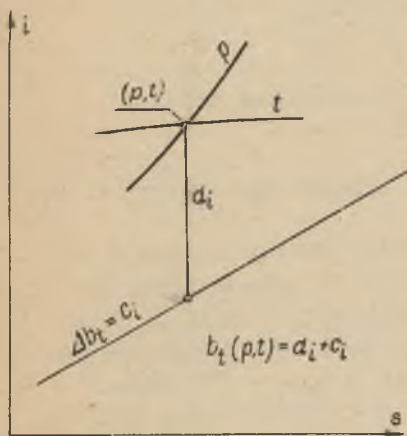
$$i_x = i' + x r \quad (a)$$

$$s_x = s' + \frac{x r}{T_0} \quad (b)$$

Przy kilku wartościach t_0 zbiór prostych $\Delta b_t = 0$ jest niezbyt przejrzysty. Aby zwiększyć przejrzystość wykresu można przesunąć linie Δb_t , co jest równoznaczne narysowaniu linii $\Delta b_t = c_1$. Wartości c_1 mogą być dodatnie lub ujemne.

Dla wyżej podanych założeń fizyczną nadwyżkę egzergii czynnika, posiadającego parametry p , t , odczytuje się na wykresie (i, s) jako rzędną d_i prowadzoną równoległe do osi do przecięcia się z linią $\Delta b_t = c_1$. Fizyczną nadwyżkę egzergii określa wzór:

$$\Delta b_t = d_i + c_1 \quad (6)$$



Rys. 2. Wyznaczanie egzergii na wykresie (i, s)

Sposób odczytania wartości Δb_t pokazano na rysunku 2.

Wartości Δb_t zależą głównie od przyjęcia ciśnienia p_b w stanie odniesienia. Zwykle przyjmuje się $p_b = 1$ bar i wówczas niektóre wartości Δb_t mogą być ujemne. Wartości ujemne mogą wystąpić, jeżeli rzeczywiste ciśnienie czynnika jest niższe od p_b . Aby uniknąć ujemnych wartości Δb_t należałoby przyjąć jako ciśnienie odniesienia p_b najniższą

wartość występującą w praktyce przemysłowej dla danego czynnika. Na przykład dla amoniaku przyjęcie ciśnienia odniesienia $p_b = 1$ bar prowadzi w pewnym zakresie parametrów do ujemnych wartości Δb_t ; gdyby natomiast przyjęć $p_b = 0,5$ bar, a więc ciśnienie nieco niższe od wartości stosowanych w obiegach ziębniczych, wielkość Δb_t byłaby na całym wykresie dodatnia.

3. Konstrukcja wykresu (i,s) z liniami $\Delta b_t = \text{idem}$ dla amoniaku

Wykres (i,s) amoniaku dogodnie jest narysować w układzie ukośno-kątnym. Nachylenie linii $i = \text{idem}$ zależy wtedy od przyjętej skali. Ze względu na konieczność rysowania linii $\Delta b_t = c$, równoległych do izoterm $t = t_0$ w obszarze pary mokrej, przyjęto taką skalę, że nachylenie izoterm t_0 o wartościach od -20 do $+30^\circ\text{C}$ jest niewielkie. Przy skali: $i_0 = 0,9554 \text{ mm}/(\text{kJ}/\text{kg})$, $s_0 = 95,54 \text{ mm}/(\text{kJ}/\text{kg grd})$ dało to nachylenie wynoszące ok. 70° . Przy konstrukcji wykresu zachowano założenia przyjmowane zwykle przy ustalaniu wartości entalpii i entropii amoniaku. Przyjęto więc dla cieczy w stanie nasycenia przy $t = 0^\circ\text{C}$:

$$i'_0 = 100 \text{ kcal}/\text{kg} = 418,68 \text{ kJ}/\text{kg},$$

$$s'_0 = 1 \text{ kcal}/(\text{kg grd}) = 4,1868 \text{ kJ}/(\text{kg grd})$$

Na wykresie pominięto mało wykorzystywany obszar pary mokrej w zakresie $0,2 < x < 0,9$.

Do naniesienia linii $\Delta b_t = \text{idem}$ przyjęto parametry stanu odniesienia $T_b = T_0$, $p_b = 1$ bar. Linie $\Delta b_t = 0$ zachodziłyby na wykres w prawej części (obszar pary przegrzanej), natomiast w lewej części (w pobliżu linii $x = 0$) byłyby zbyt rozrzucone. Z tego względu naniesiono w prawej części linie $\Delta b_t = -50 \text{ kJ}/\text{kg}$, natomiast w lewej części linie o różnych wartościach Δb_t . Wykres (rys. 3) opracowano na podstawie danych zaczerpniętych z publikacji [4].

Wykres entalpia - entropia (i,s) dla amoniaku
z liniami stałej energii $\Delta b_t = \text{idem}$.

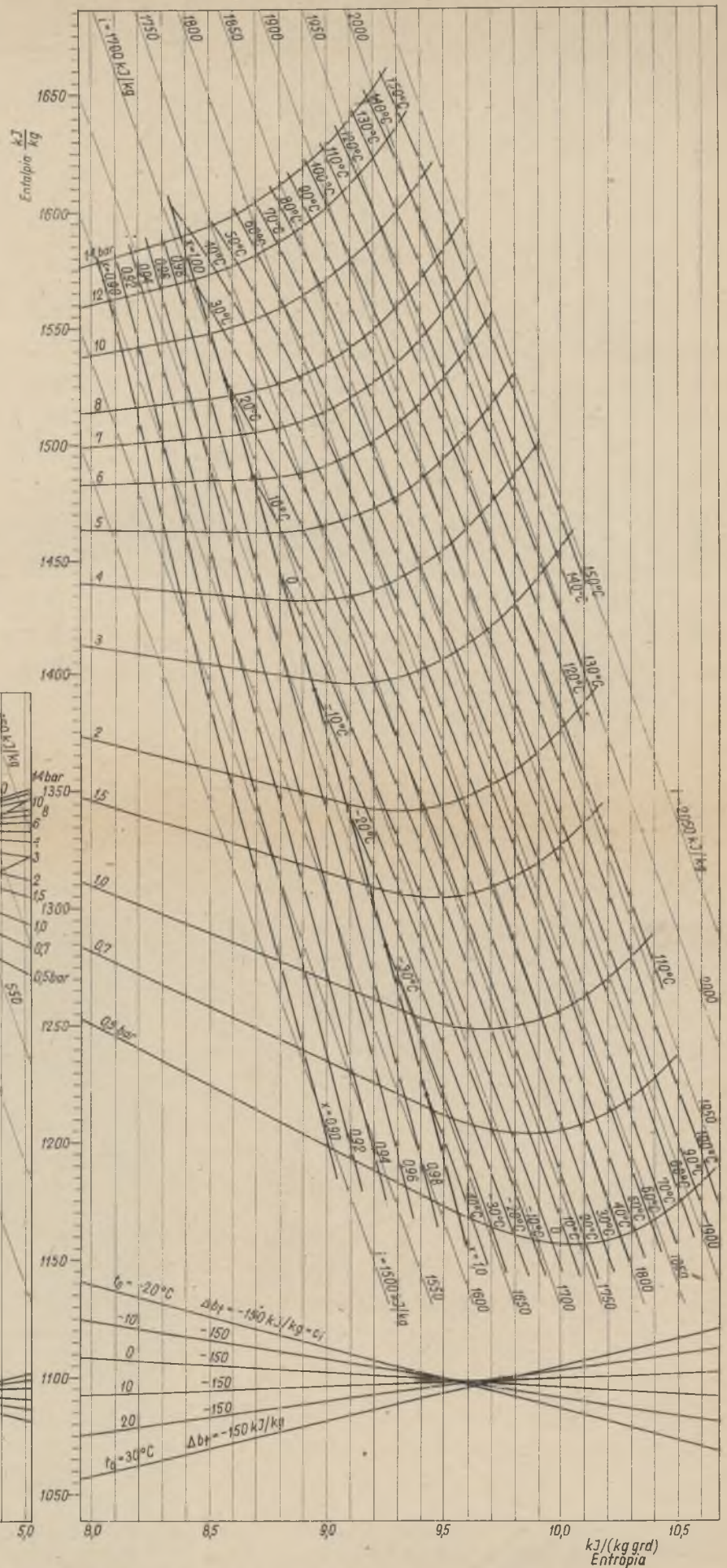
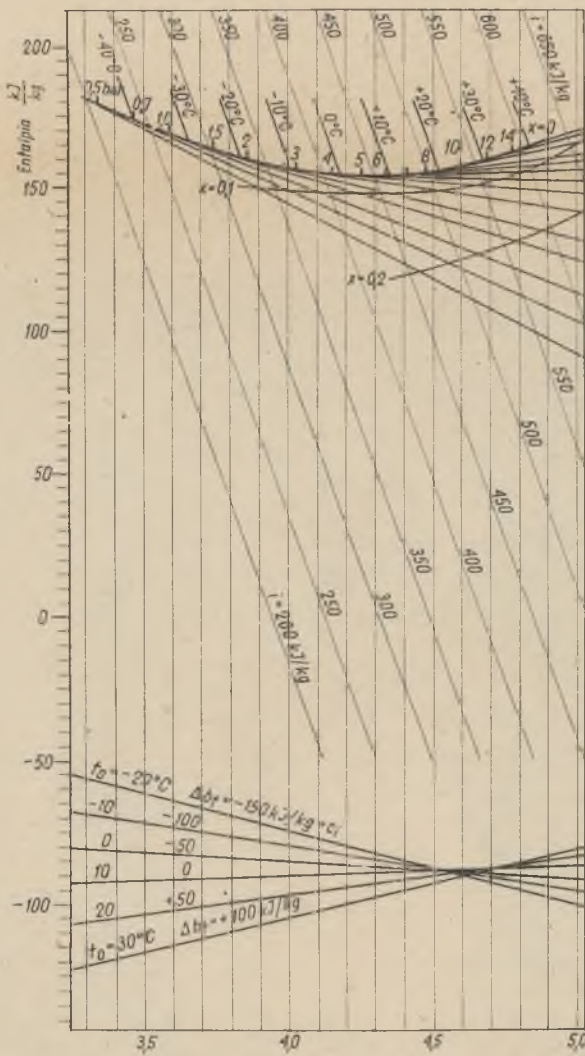
Założenia:

$t = 0^\circ\text{C}$; $i_0 = 418,7 \text{ kJ/kg}$; $s_0 = 4,187 \text{ kJ/(kg grad)}$

$t = t_0$; $p = 1 \text{ bar}$; $\Delta b_t = 0$

$t = t_0$; $p_0 = 1 \text{ bar}$; $\varphi_0 = 0,7$; $b_t = b_b$

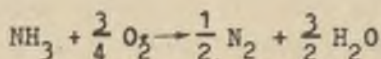
$t^\circ\text{C}$	30	20	10	0	-10	-20
$b_b \text{ kJ/kg}$	19788	19877	19967	20058	20169	20280



Rys.3. Wykres entalpia-entropia dla amoniaku z liniami $\Delta b_t = \text{idem}$

4. Wartość egzergii amoniaku w stanie odniesienia

W stanie odniesienia amoniak posiada dodatnią egzergię, wynikającą z różnicy koncentracji (ciśnienia) w stanie odniesienia i w stanie równowagi termodynamicznej z otoczeniem. W otoczeniu bowiem występuje pewna bardzo mała ilość NH_3 wynikająca z warunków równowagi chemicznej z azotem i parą wodną, która jest substancją odniesienia wodoru, zgodnie z reakcją dewaluacji



Egzergia w stanie odniesienia zależy w sposób złożony od temperatury otoczenia, ponieważ wraz ze zmianą t_0 zmienia się zawartość H_2O w atmosferze. Przy obliczaniu egzergii chemicznej w stanie odniesienia założono stałą wilgotność powietrza $\varphi_0 = 70\%$, co dało następującą koncentrację (ciśnienie składnikowe) H_2O w powietrzu:

t_0 °C	- 20	- 10	0	10	20	30
$p_{\text{O H}_2\text{O}}$ bar	0,00072	0,00182	0,00428	0,00859	0,01636	0,02969

Obliczenia egzergii amoniaku w stanie odniesienia przeprowadzono w oparciu o normalną egzergię chemiczną amoniaku, która wynosi $b_{\text{ch n}} = 20\,036$ kJ/kg ($T_n = 298,15$ °K; $p_n = 1,01325$ bar; $p_{\text{H}_2\text{O n}} = 0,00883$ bar).

Egzergia w stanie odniesienia ($T_b = T_0$, p_b) wynosi [5]:

$$b_b = b_{\text{ch n}} + \frac{T_n - T_0}{T_n} (d_n - b_n) - R T_0 \ln \frac{p_n}{p_b} + R T_0 \left(\sum n_j \ln \frac{k_j}{k_n j} - \sum n_k \ln \frac{k_k}{k_n k} \right) \quad (7)$$

gdzie:

- $b_{\text{ch n}}$ - normalna egzergia chemiczna,
- d_n - entalpia dewaluacji,
- T_n, T_0 - temperatura normalna i otoczenia,

- R - stała gazowa,
 p_n, p_b - ciśnienie normalne i odniesienia,
 n_j, n_k - ilość dodatkowej i wynikowej substancji odniesienia w reakcji dewaluacji,
 k_j, k', k_n, k_j, k - koncentracja rzeczywista i normalna substancji dodatkowych i wynikowych w otoczeniu.

Jeżeli w stanie odniesienia przyjmie się wartość ciśnienia $p_b = 1$ bar, to dla amoniaku wzór (7) przyjmuje następującą postać liczbowa:

$$b_b = \frac{1}{17,032} \left[341\,250 + \frac{298,15 - T_0}{298,15} (-24\,700) - 8,315 T_0 \ln 1,01325 + 8,315 T_0 \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1,01325 - p_{H_2O}}{1,01325 - 0,00883} - \frac{3}{2} \ln \frac{p_{H_2O}}{0,00883} \right) \right]$$

W ostatnim członie pierwszy wyraz uwzględnia zmianę ciśnienia powietrza suchego (tj. składników N_2 i O_2), drugi natomiast zmianę koncentracji H_2O w powietrzu. Obliczone wartości egzergii w stanie odniesienia są następujące:

t_0 °C	- 20	- 10	0	+ 10	+ 20	+ 30
b_b kJ/kg	20 280	20 169	20 058	19 967	19 877	19 788

5. Uwagi końcowe

Obiegi ziębnicze, w których najczęściej czynnikiem obiegowym jest amoniak, przebiegają w temperaturach bliskich temperaturze otoczenia. Dlatego zmiany temperatury otoczenia wyraźnie wpływają na egzergię amoniaku. Istnieje kilka metod uwzględniania wpływu zmian T_0 na egzergię amoniaku. W.M. Brodianski i I.P. Iszkin [1] podają wykres egzergia - entalpia (b, i), skonstruowany dla stałej temperatury otoczenia $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Dla innej temperatury otoczenia można skonstruować prostą pomocniczą i znaleźć poprawkę. Inny sposób wyznaczania poprawki dla tego samego wykresu przytaczają

Ł.Z. Mielcer i R.W. Srinivasan [3]. Autor opracował nomogram do obliczania egzergii amoniaku przy uwzględnieniu zmian temperatury otoczenia [2].

J. Szargut i R. Petela [5] zaproponowali wyznaczanie egzergii bezpośrednio na wykresie (i,s) przez naniesienie na nim linii stałej egzergii. Sposób ten wraz z wykresem (i,s) dla amoniaku przedstawiono szczegółowo w niniejszym artykule. Wydaje się, że jest to najprostszy sposób wyznaczania egzergii termicznej, który równocześnie łatwo pozwala uwzględnić wpływ zmian temperatury otoczenia t_0 na egzergię.

Na zakończenie autor pragnie wyrazić podziękowanie prof. dr inż. J. Szargutowi za wskazanie tematu i cenne uwagi w czasie jego opracowywania.

LITERATURA

- [1] W.M. BRODIANSKI, I.P. ISZKIN - Primienienije diagrammy entalpia-eksergia dla termodinamiczeskich rasczotow, Chołodilna tiechnika nr 1/1962, str. 19-24.
- [2] E. KOSTOWSKI - Zastosowanie egzergii w ziębnictwie, Energetyka Przemysłowa nr 11/1962, str. 393-399.
- [3] Ł.Z. MIELCER, R.W. SRINIWASAN - Primienienije diagrammy entalpia-eksergia dla termodinamiczeskich rasczotow, Chołodilna tiechnika nr 5/1962, str. 63-65.
- [4] L.M. ROZENFELD, A.G. TKACZEW, E.S. GUREWICZ - Priemery i rasczoty chołodilnych maszin i apparatow, Moskwa 1960, Gos. Izd. Torgowoj Lit.
- [5] J. SZARGUT, R. PETELA - Egzergia, WNT - Warszawa, (w druku).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСЕРГИИ АММИАКА
НА ДИАГРАММЕ ЭНТАЛЬПИЯ - ЭНТРОПИЯ

Р е з ю м е

В статье указано метод определения эксергии аммиака на диаграмме энтальпия - энтропия с учетом изменений температуры окружающей среды t_0 ,

Этот метод заключается в начертании на диаграмме прямых $b_t = c_1$ для некоторых температур окружающей среды t_0 . Указано метод конструирования и объяснены предположения приняты для начертания этих прямых. Метод определения эксергии на диаграмме энтальпия - энтропия кажется самым простым по сравнению с до сих пор известными [1] [2], [3].

К статье приложена диаграмма энтальпия - энтропия с прямыми $b_t = c_1$, разработанная в системе единиц М К С.

THE APPOINTMENT OF THE AMMONIA EXERGY
ON THE ENTHALPY - ENTROPY DIAGRAM

S u m m a r y

In this paper, a method the appointment of the ammonia exergy on the enthalpy - entropy diagram, with taking into consideration the change of the surroundings temperatura t_0 , is given. In this method we trace the straight lines $\Delta b_t = c_1$ for the various temperatures t_0 . The foundations for this method and construction this lines $c_1 = idem$ are given. The kind of the appointment of the exergy on the enthalpy - entropy diagram seems to be simplest in the comparery with till now knowing [1], [2], [3]. To this paper a diagram enthalpy - entropy for ammonia with lines $\Delta b_t = c_1$ worked out in the MKS unites system, is subjind.