

ANTONI GUZIK

Katedra Energetyki Ciepłej

EGZERGIA TERMICZNA GAZÓW SZLACHETNYCH
OTRZYMYWANYCH Z POWIETRZA

Streszczenie. Podano wzory do obliczania egzergii termicznej gazów szlachetnych traktowanych jak roztwór zanieczyszczony pozostałymi składnikami powietrza. Określono umowny skład zanieczyszczeń. Zastosowano pojęcie normalnej egzergii chemicznej dla czystego składnika oraz dla roztworu gazowego. Sporządzono wykresy egzergii chemicznej dla Ar, Ne, He, Kr, Xe w zależności od stopnia zanieczyszczenia, z uwzględnieniem zmiennej temperatury otoczenia.

1. Wstęp

Opracowana przez autora [2] metoda określania egzergii termicznej gazów technicznych otrzymywanych z powietrza okazała się pomocna przy analizie egzergicznej procesu skraplania powietrza. W opracowaniu tym rozważono tylko 3 gazy techniczne: tlen, azot i argon. Okazało się, że również dla innych gazów otrzymywanych z frakcjonowanej destylacji skroplonego powietrza jest potrzebne opracowanie, zezwalające na łatwe określanie ich egzergii termicznej. Niniejsza praca ma na celu uzupełnienie tego braku.

2. Egzergia termiczna roztworu gazowego

Przez egzergię termiczną rozumie się egzergię strumienia substancji przecinającego nieruchomą osłonę bilansową, bez uwzględnienia energii kinetycznej i potencjalnej tego strumienia.

Ogólny wzór określający egzergię roztworu gazowego złożonego jedynie z składników powietrza atmosferycznego ma postać [3]

$$b_t = \sum \xi_i i_i - \sum \xi_i i_{i0} - T_0 (\sum \xi_i s_i - \sum \xi_i s_{i0}) \quad (1)$$

gdzie:

- ξ_i - udział substancjalny składnika roztworu (w zależności od przyjętej jednostki ilości substancji udział gramowy lub molowy),
- i_i, s_i - entalpia i entropia składnika w temperaturze T roztworu i pod ciśnieniem składnikowym p_i tego składnika w roztworze,
- i_{i0}, s_{i0} - entalpia i entropia składnika w temperaturze T_0 otoczenia i pod ciśnieniem składnikowym p_{i0} tego składnika w otoczeniu,
- T_0 - bezwzględna temperatura otoczenia.

Przekształcając równanie (1) można doprowadzić je do postaci:

$$b_t = \Delta_0 b + \frac{T_0}{T_n} b_n + T_0 \sum \xi_i R_i \ln \frac{z_{in}}{z_{i0}} \quad (2)$$

gdzie:

- $\Delta_0 b$ - egzergia fizyczna roztworu liczona od parametrów T, p do parametrów T_0, p_0 otoczenia,
- b_n - normalna egzergia chemiczna roztworu odniesiona do normalnych parametrów T_n, p_n, p_{in} ,
- R_i - stała gazowa składnika roztworu,
- z_{in}, z_{i0} - normalny (umowny) i rzeczywisty udział molowy składnika roztworu w otoczenia.

Egzergię fizyczną roztworu wyraża wzór

$$\Delta_0 b = \Delta_0 i - T_0 \Delta_0 s \quad (3)$$

gdzie:

$$\Delta_0 i = i_{T,p} - i_{T_0,p_0} \quad (a)$$

jest różnicą entalpii roztworu o parametrach T, p i o parametrach T_0, p_0 , zaś

$$\Delta_0 s = s_{T,p} - s_{T_0,p_0} \quad (b)$$

jest różnicą entropii roztworu w rozważanym zakresie parametrów.

3. Normalna egzergia chemiczna

Normalna egzergia chemiczna jest to egzergia substancji mającej normalne parametry T_n , p_n , przy założeniu normalnej wartości ciśnień składnikowych $p_{i n}$ składników powietrza w otoczeniu i normalnej temperatury T_n otoczenia. Jako normalne parametry najdogodniej jest przyjąć parametry dla których są określone wielkości termochemiczne substancji: $T_n = 298,15 \text{ }^\circ\text{K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁾, $p_n = 1,01325 \text{ bar}$ (760 Tr).

Normalne ciśnienia składnikowe $p_{i n}$ wynikają z przeciętnego składu powietrza suchego przy powierzchni ziemi, przeciętnego ciśnienia składnikowego pary wodnej w powietrzu oraz przeciętnego ciśnienia atmosferycznego.

W tabelicy 1 zestawiono za publikacją [4] udziały molowe gazów szlachetnych w suchym powietrzu oraz ich normalne umowne ciśnienia składnikowe $p_{i n}$.

Normalną egzergię chemiczną gazu będącego składnikiem powietrza określa wzór

$$b_{n i} = T_n R_i \ln \frac{r_n}{p_{i n}} \quad (4)$$

Wartości egzergii normalnej gazów szlachetnych zawiera tablica 1. W tabelicy 1 podano również normalną egzergię chemiczną zanieczyszczeń technicznych gazów szlachetnych otrzymywanych w procesie frakcjonowanej destylacji skroplonego powietrza.

Założono, że skład zanieczyszczeń rozważanego gazu wynika ze składu suchego powietrza pozbawionego danego gazu i dwutlenku węgla. Wyłączenie dwutlenku węgla z zanieczyszczeń wynika z usuwania go z powietrza przed procesem skraplania powietrza [1].

Przyjęcie składu zanieczyszczeń i ustalenie ich normalnej egzergii chemicznej pozwala na łatwe obliczenie normalnej egzergii chemicznej technicznego gazu szlachetnego traktowanego jak trójskładnikowy roztwór gazu czystego, zanieczyszczeń i pary wodnej

$$b_n = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i b_{n i} + T_n \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i R_i \ln z_i \quad (5)$$

¹⁾ W publikacji [2] przyjęto $T_n = 291,15 \text{ }^\circ\text{K}$ ($18 \text{ }^\circ\text{C}$).

gdzie:

ξ_i, R_i, b_{ni} - udział substancjalny, stała gazowa (indywidualna lub uniwersalna) oraz normalna egzergia chemiczna czystego gazu, jego zanieczyszczeń i pary wodnej,

z_i - udział molowy gazu czystego, jego zanieczyszczeń lub pary.

Tablica 1

Udział molowy, normalne ciśnienie składników p_{in} oraz normalna egzergia chemiczna b_n gazów szlachetnych i ich zanieczyszczeń odniesiona do stanu $T_n = 298,15 \text{ }^\circ\text{K}$, $p_n = 1,01325 \text{ bar}$

G a z		Udział molowy w suchym powietrzu	Normalne ciśnienie składnikowe P_{in}		Normalna egzergia chemiczna b_n	
Nazwa	Wzór chem.		bar	ata	kJ/kmol	10^4
						$\frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3}$
Argon	Ar	0,00933	0,00907	0,00925	11 690	1 447
Zanieczysz. argonu	-	-	-	-	127	16
Neon	Ne	$18 \cdot 10^{-6}$	$17,7 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$	27 150	3 361
Zanieczysz. neonu	-	-	-	-	104	13
Hel	He	$5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	30 360	3 759
Zanieczysz. helu	-	-	-	-	104	13
Krypton	Kr	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,98 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	34 320	4 249
Zanieczysz. kryptonu	-	-	-	-	104	13
Ksenon	Xe	$0,09 \cdot 10^{-6}$	$0,088 \cdot 10^{-6}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	40 300	4 989
Zanieczysz. ksenonu	-	-	-	-	104	13

Ostatni człon równania (5) wyraża spadek egzergii spowodowany izobaryczno-izotermicznym tworzeniem roztworu z czystego gazu szlachetnego, jego zanieczyszczeń i pary wodnej.

W oparciu o równanie (5) sporządzono wykres (rys. 1) normalnej egzergii chemicznej suchych technicznych gazów szlachetnych w zależności od udziału molowego "z" czystego gazu. Na wykresie tym naniesiono poprawkę $\frac{T_o}{T_n}$ egzergii normalnej uwzględniającą wpływ temperatury otoczenia na wartość egzergii chemicznej. Odczytywanie z wykresu wyrażenia $\frac{T_o}{T_n} b_n$ występującego w równaniu (2), zademonstrowano dla kryptonu przy temperaturze $t_o = 10^\circ\text{C}$, na wykresie.

4. Poprawka egzergii uwzględniająca rzeczywisty skład powietrza otoczenia

Ostatni wyraz w równaniu (2) uwzględnia wpływ odstępstwa rzeczywistego składu powietrza atmosferycznego od umownego składu normalnego zestawionego w tablicy 1. Odstępstwo to wynika ze zmiennej zawartości pary wodnej w powietrzu atmosferycznym.

Przyjmując stały skład powietrza suchego odstępstwo to dla składników suchych powietrza wyraża wzór

$$\left(\frac{z_{1n}}{z_{1o}} \right)_{su} = \frac{1 + X_{zo}}{1 + X_{zn}} = \frac{1 + X_{zo}}{1,00908} \quad (6)$$

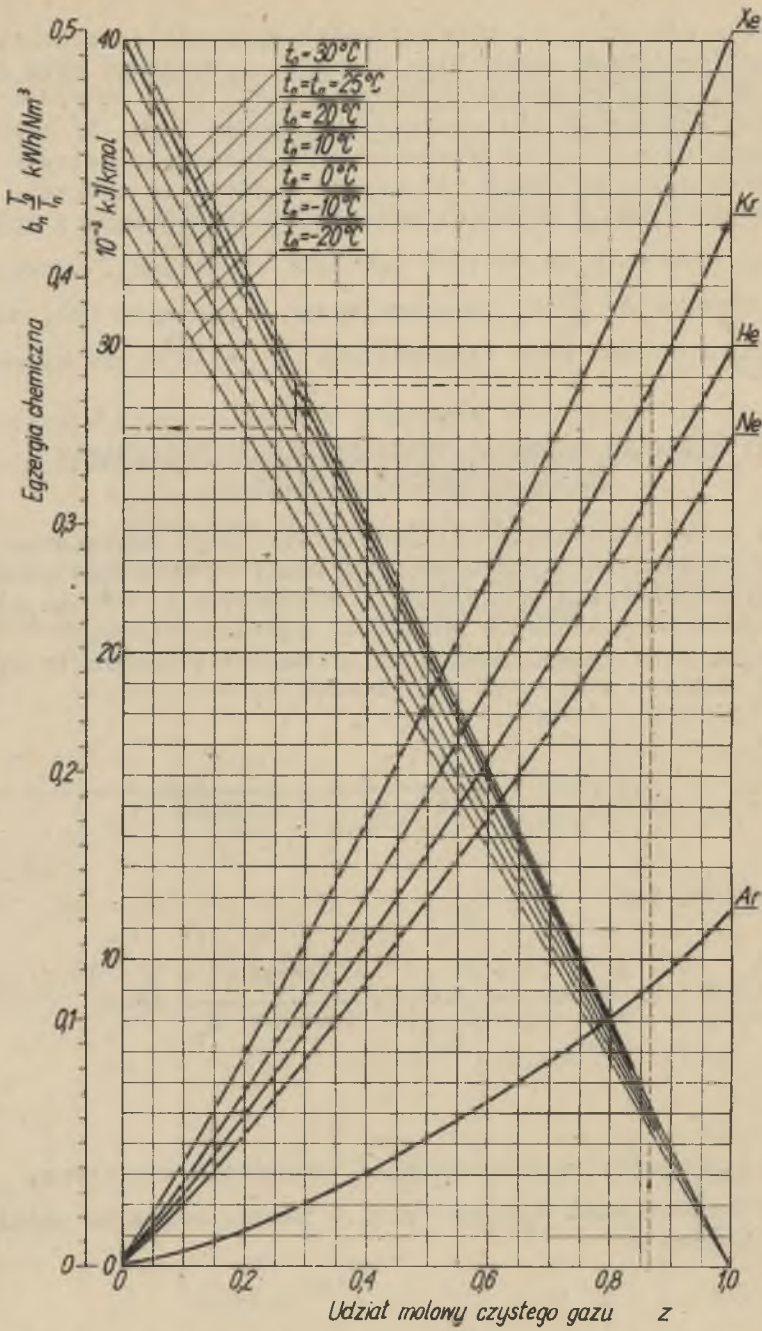
dla pary wodnej zaś

$$\left(\frac{z_{1n}}{z_{1o}} \right)_w = \frac{X_{zn} (1 + X_{zo})}{X_{zo} (1 + X_{zn})} = \frac{0,00908 (1 + X_{zo})}{1,00908 X_{zo}} \quad (6a)$$

gdzie:

X_{zo} - rzeczywisty molowy stopień zawilżenia powietrza,

$X_{zn} = 0,00908$ kmol H_2O /kmol p.s. - umowny normalny stopień zawilżenia.



Rys.1. Egzergia chemiczna suchych technicznych gazów szlachejnych

5. Uwagi końcowe

Po wykorzystaniu równania (6) i (6a) wzór (2) określający egzergię termiczną przyjmuje postać

$$b_t = \Delta_o b + \frac{T_o}{T_n} b_n + T_o R \ln \frac{1 + X_{z o}}{1,00908} + \\ + T_o R_w \xi_w \ln \frac{0,00908}{X_{z o}} \quad (7)$$

gdzie:

R, R_w - zastępczą stałą gazową roztworu i pary wodnej,

ξ_w - udział substancjalny pary w tym roztworze.

Przy obliczaniu egzergii fizycznej $\Delta_o b$ określonej wzorem (3) można dla suchych technicznych gazów szlachetnych, przyjąć upraszczające założenie, że zanieczyszczenia mają taki sam skład jak powietrze suche. Roztwór można więc traktować jak dwuskładnikowy.

Dla niezbyt wysokich ciśnień nadwyżki entalpii $\Delta i \Big|_T^T$ oraz izobaryczne nadwyżki entropii $\Delta s_p \Big|_{T_o}^T$ zanieczyszczeń, można odczytywać z tablic gazów półdoskonałych. Egzergię chemiczną $\frac{T_o}{T_n} b_n$ odczytuje się z rysunku 1 w zależności od czystości technicznego gazu szlachetnego.

Ostatnie dwa wyrazy w równaniu (7) w obliczeniach przybliżonych można pominąć.

Autor pragnie podziękować prof. dr inż. Janowi Szargutowi za cenne uwagi przy opracowywaniu artykułu.

LITERATURA

- [1] W.M. BRODIANSKI, F.L. MEJERSON: Proizvodstvo kisloroda, Miestal'gizdat, 1960.
- [2] A. GUZIK: Egzergia gazów technicznych otrzymywanych z powietrza, Energetyka Przemysłowa 10 (1962) nr 11, str. 384/387.
- [3] J. SZARGUT: Bilans eksergetyczny procesów cieplnych, Energetyka Przemysłowa 9 (1961) nr 3, str. 73/79.
- [4] J. SZARGUT: Bilans egzergetyczny procesów hutniczych, Archiwum Hutnictwa 6 (1961) nr 1, str. 23/60.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ РЕДКИХ ГАЗОВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОЗДУХА

Р е з ю м е

В статье даны формулы для расчета термической эксергии технических редких газов, полученных из воздуха. Принято, что компоненты этих газов являются: чистый газ, примеси и водяной пар. Примеси данного газа содержат остальные компоненты сухого воздуха без CO_2 . Принято, что состав примесей данного газа постоянный. Для сухих технических редких газов: аргона, неона, гелия, криптона и ксенона составлена диаграмма химической эксергии в зависимости от степени чистоты и температуры окружающей среды.

THE THERMAL EXERGY OF MONOATOMIC TECHNICAL GASES RECEIVED FROM AIR

S u m m a r y

In the paper are given the formulae for calculation of the thermal exergy of technical monoatomic gases received from the air. The author considers the technical gas as a solution of 3 components: pure gas, admixtures and steam. The admixtures contains the components of dry air except the considered pure monoatomic gas and CO_2 . The constant composition of admixtures was assumed. For a dry technical monoatomic gases: argon, neon, helium, krypton and xenon the diagramm of the chemical exergy was developed. The value of this exergy depends of the purity and of the temperatura of surroundings.