

Wolfgang FRATZSCHER

Technische Hochschule "Carl Schorl mmer"  
Leuna - Merseburg

## BERECHNUNG DER EXERGIE FÜR CHEMISCHE PROZESSE

### 1. EINLEITUNG .

Die Erzeugung und die Anwendung der Energie in Verfahren und Anlagen der chemischen Industrie nimmt ständig zu. Dies lässt sich durch Energiebilanzen ausdrücken. Die komplizierte Struktur stoffwirtschaftlicher Anlagen und die grosse Zahl unterschiedlicher Energieformen verlangen als Ergänzung Entropiebilanzen.

In der letzten Zeit ist die exergetische Analyse als Methode bekannt geworden, die für praktische Berechnungen dieses Problem zu lösen vermag. Die Exergie transformiert die verschiedenen Energieformen auf eine einheitliche Skala. Jede Energieform wird nach der Fähigkeit bewertet, Arbeit zu leisten. Die Exergie ermöglicht auch eine allgemeine Begründung von Energieverlusten. Die Ursachen der Verluste sind die Nichtumkehrbarkeiten und als Verlust wird die Energie angesehen, die bei reversibler Führung des Prozesses mehr gewonnen werden kann oder bei gleicher Leistung, als verminderter Aufwand zur Verfügung zu stellen ist. Aus diesen Gründen ist in den letzten 10 Jahren eine grosse Anzahl von exergetischen Analysen veröffentlicht worden. Im allgemeinen ist die Berechnung der Exergie gut bekannt, und für viele Prozesse gibt es keinerlei Schwierigkeiten. Für die chemische Industrie hat die Exergie von Stoffströmen eine grosse Bedeutung. Diese Exergie kann aufgefasst werden als die maximal gewinnbare technische Arbeit, die ein Stoffstrom bei reversibler Überführung in den Umgebungszustand abgeben kann. In dieser Form sind die Ergebnisse exergetischer Analysen für die Energietechnik bedeutsam. Die Exergie ist aber auch die minimal aufzuwendende technische Arbeit, die zur Erzeugung eines Stoffstromes bestimmten Zustandes aus einer Umgebung heraus notwendig ist. In dieser Form vermittelt die Exergie den Verfahrenstechniker die energetischen Mindestaufwendungen eines Prozesses, die naturgesetzlich nicht zu unterschreiten sind.

Die Berechnung der Exergie setzt die Definition eines Umgebungszustandes voraus. Das ist einfach, wenn sich Stoffstrom und Umgebung nur in Druck und Temperatur unterscheiden. Schwieriger ist es bei stofflichen Unterschieden zwischen beiden, die mit Änderungen der Konzentration und bei

chemischen Reaktionen auftreten. Bisher existieren hierzu zwei Vorschläge, von Szargut [1] und von Moebus [2], die beide mit Bezugssubstanzen arbeiten. Das bedeutet die Festlegung einer Umgebung. Das kann aus verschiedenen Gründen unzuweckmässig sein. Im folgenden wird ein Vorschlag unterbreitet, der eine Anpassung der Umgebung an den zu untersuchenden Prozess ermöglicht [3].

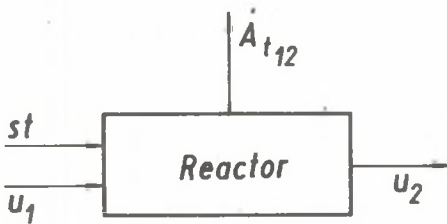
## 2. Berechnung der Exergie

Die exergie kann mit den Methoden der phänomenologischen Thermodynamik berechnet werden, wenn

- Stoffstrom und Umgebung im inneren Gleichgewicht vorliegen und
- der Stoffstrom durch Druck- und Temperaturänderungen sowie durch chemische Reaktionen in die Umgebung überführt bzw. aus ihr heraus erzeugt werden kann.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Exergie  $\dot{E}$  nach Bild 1 aus dem Ansatz berechnet werden

$$\dot{A}_{t12} = - \int_{\dot{E}}^0 d\dot{E} = \dot{E} \quad (1)$$



$$\dot{A}_{t12} = - \int_{\dot{E}}^0 d\dot{E} = \dot{E}$$

Bild 1

Dabei ist  $\dot{A}_{t12}$  die technische Arbeit, die bei der reversiblen Überführung des Stoffstromes  $st$  in die Umgebung gewonnen werden kann. Die Zustandsänderung soll adiabatisch erfolgen.  $u$  ist die Umgebung, wobei sich  $u_1$  und  $u_2$  durch die entsprechende Massenänderung unterscheiden. Für eine differentielle Änderung gilt nach Bild 1

Energiebilanz

$$d\dot{H} + d\dot{H}_U + d\dot{A}_t = 0 \quad (2)$$

Entropiebilanz

$$d\dot{S} + d\dot{S}_U = 0 \quad (3)$$

Massenbilanz

$$d\dot{m} + d\dot{m}_U = 0 \quad (4)$$

Daraus lässt sich nach einigen Umformungen unter Benutzung bekannter thermodynamischer Beziehungen mit Gl(1) die Beziehung ermitteln

$$d\dot{E} = d\dot{H} - T_U d\dot{S} - g_U d\dot{m} + R \quad (5)$$

mit

$$R = \dot{m}_U (dg_U + s_U dT_U) = 0 \quad (6)$$

offensichtlich muss nach Gl. (6)  $R = 0$  sein. Das ist aber ohne zusätzliche Postulate nicht möglich. Bei einer unendlich gross gedachten Umgebung muss angenommen werden, dass die Gesetze und Methoden der phänomenologischen Thermodynamik für dieses unendlich grosse System gelten (Das widerspricht in gewisser Beziehung dem Gleichgewichtsbegriff). Bei einer endlich grossen Umgebung muss postuliert werden, dass die intensiven, molaren und spezifischen Grossen der Umgebung konstant bleiben.

Als Berechnungsgleichungen der Exergie ergibt sich dann

$$d\dot{E} = d\dot{H} - T_U d\dot{S} - g_U d\dot{m} \quad (5a)$$

$$\int_E^0 d\dot{E} = \int_H^0 d\dot{H} - T_U \int_S^0 d\dot{S} - g_U \int_m^0 d\dot{m}$$

oder absolut

$$\dot{E} = \dot{H} - T_U \dot{S} - \dot{m} g_U \quad (7)$$

$$\dot{E} = \dot{m} [(h-h_U) - T_U (s-s_U)] \quad (8)$$

spezifisch

$$e = (h-h_U) - T_U (s-s_U) \quad (9)$$

molar

$$\bar{e} = \bar{h} - T_U \bar{s} - M \bar{g}_U \quad (10)$$

Die durch die Gln.(7) bis (10) bestimmte Exergie ermöglichen die Definition eines Umgebungszustandes, der optimal an den zu untersuchenden Prozess angepasst werden kann. Das ist gegenüber den bisherigen Methoden unter Benutzung von Bezugssubstanzen von wesentlichem Vorteil.

Die Nachteile dieser Methoden bestehen darin, dass

- alle Elemente berücksichtigt werden müssen, (damit wird das System kaum berechenbar),
- bei einer Variation des Umgebungsdruckes und/oder der Umgebungstemperatur eine Änderung in der Wahl der Bezugssubstanzen notwendig sein kann,
- es möglich ist, dass der Umgebungszustand selbst nicht exergielos ist, da er nur in bezug auf den Stoffstrom definiert ist,

- die Zusammensetzung von Stoffstrom und Umgebung bekannt sein müssen, was bei vielen technischen Prozessen (Vielstoffgemische) nicht der Fall ist.

Sie die Gln (7) bis (10) zeigen, ist die Exergie nach der vorgeschlagenen Methode von der Wahl der Enthalpie und Entropiekonstanten abhängig. Für die Wahl des Umgebungszustandes ist zu beachten, dass jede Komponente, die nicht selbst Bezugssubstanz ist, durch Reaktionen mit Bezugssubstanzen auf den Umgebungszustand überführbar sein muss. Tabelle 1 zeigt einige mögliche Varianten.

Tabelle 1

Example	Components of the flowing substances	Components of the surroundings	Possible combination
1	$N_2$	$CH_4, N_2$	yes
2	$CH_4, N_2$	$N_2$	no
3	$H_2O$	$H_2S, SO_2$	no
4	$H_2O$	$H_2S, SO_2, H_2$	yes
5	$N_2$	$O_2$	no
6	$CO_2$	$CH_4, O_2$	no
7	$CO_2$	$H_2, CH_4, O_2$	yes

### 3. Zusammenfassung

In der Arbeit wird ein Konzept zur Berechnung der Exergie vorgeschlagen, das insbesondere bei stofflichen Unterschieden zwischen Stoffstrom und Umgebung eine den praktischen Aufgaben angepasste Wahl des Umgebungszustandes ermöglicht. Damit kann nicht nur die exergetische Analyse konkret auf den zu untersuchenden Prozess zugeschnitten werden, sondern es werden auch einige weitere theoretische und praktische Unzulänglichkeiten der bisherigen Konzepte vermieden. Auf der Basis der vorgeschlagenen Methode wurde ein Programmsystem zur Berechnung von Exergiewerten entworfen, das für einheitliche Stoffe und definierte Stoffgemische angewandt werden kann.

### LITERATUR

- [1] Szargut J.: Freiburger Forschungshefte, B 68, 1, 1962.
- [2] Moebus W.: Beitrag zur thermodynamischen Analyse und Bewertung Chemischer Prozesse. Dissertation TH Dresden, 1967.
- [3] Prinz R.: Grundlagen der Exergieberechnung für die thermodynamische Bewertung von Stoff- und Energieumwandlungen. Dissertation TH Merseburg, 1977.

## OBLICZANIE EGZERGII W PROCESACH CHEMICZNYCH

## S t r e s z c z e n i e

W pracy przedstawiono koncepcję obliczania egzergii substancji, których skład chemiczny jest różny od składu otoczenia. Metoda pozwala na wybór stanu otoczenia dostosowanego do rozwiązywania zadań praktycznych. W oparciu o zaproponowaną metodę opracowano program obliczeń, który może być wykorzystany do wyznaczenia egzergii substancji jednorodnych i określonych roztworów.

## РАСЧЁТ ЭКСЕРГИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## Р е з ю м е

В настоящей работе предлагается концепция для расчёта эксергии, позволяющая выбирать состояние окружающей среды в соответствии с требованиями практических задач, в особенности при химических различиях между системой и окружением.

На основании этой концепции в эксергетическом балансе более полно учитываются характерные особенности исследуемых процессов.

## EXERGY CALCULATIONS FOR CHEMICAL PROCESSES

## S u m m a r y

A conception is given for the calculation of exergy. The conception is advantageous as it is possible to adapt the state of surroundings in the practical problems for the case, where there is a difference between components and the flowing substance concentrations and the surrounding and hence exergy balance may be adapted to the process analysed.