

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Белгородский государственный технологический университет  
им. В. Г. Шухова

**П.А. Трубаев**

**П.В. Беседин**

**Е.А. Зайцев**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ  
И ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ  
ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
СИСТЕМ**

Допущено Учебно-методическим объединением (УМО) вузов России по образованию в области энергетики и электротехники в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 140100 – Теплоэнергетика.

Белгород 2009

УДК 536.7  
ББК 31.31  
Т 77

#### Рецензенты

**Степанова Т.А.**, канд. техн. наук, профессор кафедры энергетики высокотемпературной технологии Московского энергетического института (технического университета)

**Морозов И.П.**, канд. техн. наук, профессор кафедры теплообменных процессов и установок Московского энергетического института (технического университета)

**Трубаев П.А.**  
Т 77 Термодинамический и эксергетический анализ теплотехнологических систем: Учеб. пособие / П.А. Трубаев, П.В. Беседин, Е.А. Зайцев. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 104 с.

Учебное пособие предназначено для магистерской программы «Энергетика теплотехнологии» направления «Теплоэнергетика». Рассмотрены основы химической термодинамики и методы эксергетического анализа теплотехнологических процессов.

Издание содержит примеры решения задач и контрольные вопросы.

УДК 536.7  
ББК 31.31

- © П.А. Трубаев, П.В. Беседин  
Е.А. Зайцев, 2009
- © Белгородский государственный  
технологический университет  
(БГТУ) им. В.Г.Шухова, 2009

## Оглавление

Введение .....	5
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	6
1.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам .....	6
1.2. Теплота химических реакций.....	8
1.3. Закон Гесса.....	10
1.4. Закон Кирхгофа .....	13
1.5. Тепловые балансы теплотехнологических установок .....	17
1.6. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам .....	24
Контрольные вопросы .....	31
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	32
2.1. Понятие об эксергии .....	32
2.2. Эксергетический баланс .....	34
2.3. Методы эксергетического анализа .....	36
Контрольные вопросы .....	38
3. ВИДЫ ЭКСЕРГИИ И ЕЁ РАСЧЕТ .....	39
3.1. Виды эксергии .....	39
3.2. Эксергия вещества в замкнутом объёме .....	40
3.3. Термомеханическая эксергия вещества в потоке .....	43
3.4. Эксергия теплового потока .....	46
3.5. Эксергия излучения.....	49
3.6. Химическая эксергия .....	50
Контрольные вопросы .....	54
4. РАСЧЕТ ЭКСЕРГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ .....	55
4.1. Эксергия топлива .....	55
4.2. Эксергия продуктов горения и печных газов .....	58
4.3. Состав влажного воздуха.....	60
4.4. Эксергия водяного пара и воды .....	62
4.5. Эксергия влажного воздуха.....	63
Контрольные вопросы .....	68
5. ЭКСЕРГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИПОВЫХ ПРОЦЕССОВ .....	69
5.1. Анализ теплообменных процессов .....	69
5.2. ПРОЦЕСС СУШКИ .....	72
5.3. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	77

5.4. Эксергетический анализ тепловых циклов .....	79
Контрольные вопросы .....	79
<b>6. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</b>	
<b>ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК .....</b>	<b>80</b>
6.1. Особенности расчета технологических установок.....	80
6.2. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛООБМЕННИКА.....	83
6.3. Эксергетический баланс колосникового клинкерного холодильника.....	85
6.4. Эксергетический анализ процесса обжига цементного клинкера .....	88
Контрольные вопросы .....	94
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Термодинамические данные для некоторых соединений .....</b>	<b>95</b>
Библиографический список .....	102

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для магистерской программы «Энергетика теплотехнологии» и специальности «Энергетика теплотехнологии» направления «Теплоэнергетика». Материалы издания содержат теоретическую базу для разработки термодинамически идеальных и технически реализуемых теплотехнологических схем, выбора эффективных теплотехнических принципов организации технологического процесса.

Термодинамика – наука о превращении энергии – относится к фундаментальным наукам, возникновение термодинамики было вызвано практическими нуждами теплотехники и её содержание приняло законченный облик уже к началу XX века. С самого начала термодинамика была тесно связана с практикой и в настоящее время она стала научной базой современной энергетике и теплотехники. На основе теоретической базы термодинамики разрабатываются методы ее применения к практическим задачам. В химической термодинамике основные законы термодинамики и общие методы исследования применяются для изучения химических процессов. При этом может быть установлен энергетический баланс химической реакции, направление ее возможного развития, скорость реакции и т. п. На основании первого закона термодинамики могут быть составлены тепловые балансы химических реакций и определены их тепловые эффекты. Второй закон термодинамики позволяет определять возможность протекания химических процессов.

Другим практическим применением термодинамики стало введенное профессором из Лионского университета Ж. Гюи и словацким инженером и ученым-теплотехником А. Стодолой понятие работоспособности теплоты, которой югославский ученый З. Рант дал название «эксергия». Эксергия – это полезная работа, которую можно получить из системы с учетом параметров окружающей среды. Энергия в реальных (необратимых процессах) сохраняется неизменной, энтропия всегда возрастает, а эксергия – убывает. Это показывает, что любое преобразование энергии ведет к ухудшению ее работоспособности.

Для изучения материалов пособия необходимы знания технической термодинамики, которые изложены, например, в работах [1–3]. Для углубленного изучения химической термодинамики возможно использовать работы [4, 5], эксергетического анализа – работы [6–9]. Практическое применение термодинамического и эксергетического анализа рассмотрено в работах [6, 10, 11].

# 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

В химической термодинамике основные законы термодинамики и общие методы исследования применяются для изучения химических процессов. При этом может быть установлен энергетический баланс химической реакции, направление ее возможного развития, скорость реакции и т. п. На основании первого закона термодинамики могут быть составлены тепловые балансы химических реакций и определены их тепловые эффекты.

Количество теплоты, которое подводится к рабочему телу, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил. Это положение первого закона технической термодинамики записывается в виде равенства

$$dQ = dU + dL \text{ или } dq = du + dl \quad (1)$$

В технической термодинамике считается, что при превращении теплоты в работу  $Q$  рабочее вещество не претерпело химических превращений. Для того, чтобы применить уравнение первого закона к химическим процессам, следует учесть, что протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов и электронов в молекулах реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявиться в виде теплоты или работы. Уменьшение внутренней энергии в результате реакции будет соответствовать определенному количеству выделившейся теплоты и совершенной системой работы.

Работа в химической термодинамике обозначается буквой  $A$ . При использовании первого закона термодинамики применительно к химическим процессам следует учесть, что в отличие от технической термодинамики в величину работы входит не только работа расширения или сжатия газа, но и работа в результате действия электрических, световых и других сил, которые могут проявляться в ходе химической реакции.

Уравнение *первого закона термодинамики, применительно к химическим реакциям*, имеет вид

$$\Delta U = Q + A, \quad (2)$$

где  $\Delta U$  — убыль внутренней энергии системы;  $Q$  — теплота реакции;  $A$  — работа реакции (она имеет противоположный знак с работой расширения уравнения первого закона технической термодинамики).

Таким образом, выделение теплоты в реакции и совершение работы осуществляется за счет изменения внутренней энергии системы.

Работа реакции складывается из работы расширения или сжатия  $L$  и работ электрических, магнитных, световых и других сил, обозначенных через  $A_x$ . Следовательно, работа реакции равна

$$A = L + A_x. \quad (3)$$

Так как

$$L = \int_1^2 p dV, \text{ то} \quad (4)$$

$$A = \int_1^2 p dV + A_x, \quad (5)$$

где  $p$  — давление,  $V$  — объем.

Изменение внутренней энергии может распределяться между теплотой и работой различно и возможны крайние случаи, когда:

а) максимум внутренней энергии превращается в работу

$$\Delta U = Q_{\min} + A_{\max} \quad (6)$$

где  $A_{\max}$  — максимальная работа реакции; при этом в реакции выделяется минимум теплоты, не превращенной в работу;

б) в реакциях, кроме работы расширения и сжатия, другой работы не производится  $A_{\min} = L$ ; в этом случае имеем наибольшее количество теплоты и минимум работы

$$\Delta U = Q_{\max} + A_{\min}. \quad (7)$$

В первом случае реакция протекает в условиях полной обратимости, а во втором она необратима.

## 1.2. ТЕПЛОТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением теплот химических реакций, называется *термохимией*. В общем случае уравнения химических реакций записывают в виде

$$\sum X_1 + Q = \sum X_2, \quad (8)$$

где  $\sum X_1$  – исходные вещества;  $\sum X_2$  – продукты реакции;  $Q$  – изменение энтальпии в ходе реакции (теплота химической реакции).

Если величина  $Q < 0$ , то есть реакция идет с выделением теплоты, она называется *экзотермической*. Если величина  $Q > 0$ , то есть реакция идет с поглощением теплоты, она называется *эндотермической*.

Необходимо пояснить, что в расчетах могут использоваться две различные системы отсчета тепловых эффектов: термохимическая и термодинамическая. В термохимической системе принята обратная система обозначений: знак теплового эффекта  $Q_{т.х}$  экзотермической реакции считается положительным, а знак теплового эффекта эндотермической реакции – отрицательным. Таким образом  $Q = -Q_{т.х}$ . В дальнейшем в разделе используется термодинамическая система.

В химических процессах изменение состояния системы может характеризоваться не двумя, как в технической термодинамике, а тремя или более параметрами (например, давление, удельный объем, концентрация). Так как химические реакции рассматриваются идущими при постоянной температуре, то реакция, идущая при постоянном объеме, называется *изохорно-изотермической* ( $V, T = \text{const}$ ), а реакция, идущая при постоянном давлении, называется *изобарно-изотермической* ( $p, T = \text{const}$ ).

Для реакций между твердыми и жидкими телами или для газовых реакций, идущих в постоянном объеме,  $dV = 0$ ,

$$L = A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0, \quad (9)$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (10)$$

где  $Q_v$  – теплота изохорно-изотермической реакции, соответствующая изменению внутренней энергии.

Для химической реакции при постоянном давлении,  $dp = 0$ ,



$$A = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1), \quad (11)$$

$$Q_0 = \Delta U + p(V_2 - V_1), \quad (12)$$

где  $Q_0$  – теплота реакции при постоянном давлении.

Теплота химической реакции при  $p = \text{const}$  и отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения или сжатия, называется *тепловым эффектом реакции*.

Тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_0 &= \Delta U - p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = \\ &= (U_2 + p_1V_2) - (U_1 + p_1V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $H_1 = U_1 + p_1V_1$  и  $H_2 = U_2 + p_2V_2$  – начальная и конечная энтальпии.

Связь между теплотой реакции при постоянном давлении и постоянном объеме зависит от температуры, при которой идет реакция, и от изменения в ней числа молей газообразных реагентов. Как правило, если число молей  $\Delta n$  после реакции увеличивается, то система совершает работу расширения и  $Q_v > Q_0$ . Если  $\Delta n < 0$ , то  $Q_v < Q_0$ . Если число молей в реакции остается постоянным  $\Delta n = 0$ , то  $Q_v = Q_0$ .

При составлении термохимических уравнений важно знать, в каком состоянии находятся реагирующие вещества, так как величина теплоты реакции зависит от их агрегатного состояния. Обычно в термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, фигурируют теплоты реакций при постоянном давлении, и  $Q = \Delta H$ .

*Стандартные тепловые эффекты реакций* представляют собой изменение энтальпии системы в результате химической реакции, причем исходные вещества и продукты реакции должны находиться в стандартных условиях.

При вычислении величины изменения энтальпии не имеет значения, какое состояние берется за начало отсчета. В термодинамике принято за стандартное состояние  $T = 298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) и  $p = 101,3$  кПа. Теплота образования вещества из химических элементов, определенная при стандартных условиях, называется *стандартной теплотой образования* и обозначается  $\Delta H_{298}^0$ . Например, для углекислого газа стандартная теплота образования из элементов определится по уравнению



Стандартная теплота образования ряда веществ приведена в прил. 1. Для химических элементов величина  $\Delta H_{298}^0$  равна 0.

Большинство соединений образуется из элементов с выделением теплоты и соответственно для них величина  $\Delta H_{298}^0$  отрицательна. Лишь для немногих соединений, реакции образования которых из элементов эндотермические, величина  $\Delta H_{298}^0$  положительна (например для  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

При теплотехнических расчетах используется теплота сгорания веществ и топлива. *Стандартная теплота сгорания* представляет собой изменение энтальпии при реакции данного вещества с элементарным кислородом, причем исходные вещества и продукты реакций должны быть взяты при стандартных условиях. *Теплотой сгорания (теплотворностью) топлива*  $Q_T$  называют количество теплоты, выделенное при полном сгорании 1 кг или 1 м<sup>3</sup> топлива. Таким образом

$$Q_T = -Q = H_1 - H_2. \quad (15)$$

Теплота сгорания определяется опытным путем в калориметрической бомбе при постоянном объеме ( $Q_v$ ) или в калориметре при постоянном давлении ( $Q_p$ ). Величины  $Q_v$  и  $Q_p$  различаются на величину работы расширения

$$Q_v = Q_0 + p(v_2 - v_1). \quad (16)$$

Разница между ними не превышает 0,5—1,5%, поэтому принимают

$$Q_v \approx Q_0 = Q. \quad (17)$$

Различают *низшую теплоту сгорания* топлива  $Q_n$  (международное обозначение  $Q_i$ ), которая определяется при условии, что в продуктах сгорания влага находится в виде водяных паров, и *высшую теплоту сгорания*  $Q_v$  (международное обозначение  $Q_s$ ), определяемую при условии нахождения влаги в продуктах сгорания в жидком виде. Разница между этими теплотами сгорания равна теплоте испарения воды, содержащейся в продуктах горения, при стандартных условиях.

### 1.3. ЗАКОН ГЕССА

Следствием первого закона термодинамики является закон Гесса (или закон постоянства тепловых сумм), который устанавливает, что

теплота реакции не зависит от ее пути и количества промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ.

Действительно, при  $v$ ,  $T = \text{const}$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (18)$$

то есть тепловой эффект реакции является функцией состояния системы и не зависит от пути перехода системы из первого состояния во второе.

Если же реакция происходит при  $p$ ,  $T = \text{const}$ , то

$$Q_0 = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (19)$$

и тепловой эффект также не зависит от пути.

Из закона Гесса следуют несколько важных практических выводов.

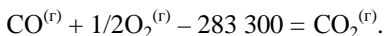
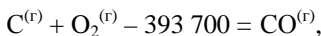
1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено.

2. Тепловые эффекты прямой и обратной реакции равны, но противоположны по знаку.

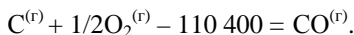
3. Если из двух одинаковых систем образуются разные конечные продукты, то тепловой эффект превращения одного конечного продукта в другой равен разности между тепловыми эффектами образования систем.

Таким образом закон Гесса позволяет вычислить теплоты реакций, которые непосредственно не могут быть измерены. В таких случаях составляют термохимические уравнения, решая которые определяют теплоту искомой реакции.

Например, реакция сгорания твердого углерода до СО невозможна, так как всегда образуется некоторое количество  $\text{CO}_2$ . Но рассчитать тепловой эффект этой реакции можно, зная тепловые эффекты реакций сгорания углерода до  $\text{CO}_2$  и окисления СО до  $\text{CO}_2$ , кДж/моль:



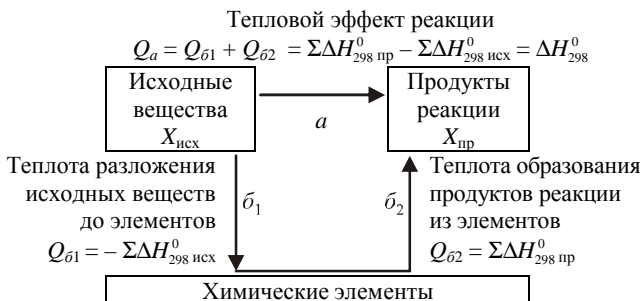
Вычитая из первого уравнения второе, получаем



В приведенных уравнения индекс (г) обозначает газообразное состояние соединения.

Также закон Гесса позволяет определять тепловой эффект реакций по значениям стандартной энтальпии образования химических соединений из элементов  $\Delta H_{298}^0$  исходных веществ и продуктов реакций (рис 18.1).

Заменяя рассматриваемую реакцию, обозначенную на рис. 1 как  $a$ , на реакцию  $b_1$  разложения исходных веществ до элементов и реакцию  $b_2$  образования из этих элементов продуктов реакции, с учетом выражения (19) можно определить тепловой эффект реакции  $a$  как сумму тепловых эффектов реакций  $b_1$  и  $b_2$  или разности стандартной энтальпии образования химических соединений из элементов конечной и исходной систем.



**Рис. 1. Расчет теплового эффекта химической реакции**

Таким образом для определения теплового эффекта реакции при нормальных условиях необходимо из суммы энтальпии образований продуктов реакции вычесть сумму энтальпий образования исходных веществ.

**Пример.** Рассчитать высшую и низшую теплоту сгорания метана при нормальных условиях. Результаты отнести к 1 кг и 1 м<sup>3</sup> метана.

*Решение*

Химическая реакция горения метана  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ .  
 Энтальпия образования химических соединений из элементов (прил. 1):

CH <sub>4</sub> .....	- 74,8636 кДж/моль
O <sub>2</sub> .....	0
CO <sub>2</sub> .....	- 393,777 кДж/моль
H <sub>2</sub> O (ж) .....	- 286,021 кДж/моль
H <sub>2</sub> O (п) .....	- 241,992 кДж/моль

Низшая теплота сгорания метана при нормальных условиях (когда в продуктах сгорания водяной пар) – это теплота химической реакции горения метана, взятая с противоположным знаком

$$Q_n = -Q_{298}^0 = -74,8636 - (-393,777 - 2 \cdot 241,992) = 802,8974 \text{ кДж/моль.}$$

Молекулярная масса и молярный объем метана (прил. 1):

$$\mu = 16,043 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \quad V_\mu = 22,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Низшая теплота сгорания, отнесенная к кг и м<sup>3</sup> метана:

$$Q_n = \frac{802,8974}{16,043 \cdot 10^{-3}} = 50\,050 \text{ кДж/кг};$$

$$Q_n = \frac{802,8974}{22,37 \cdot 10^{-3}} = 35\,890 \text{ кДж/м}^3.$$

Высшая теплота сгорания метана при нормальных условиях (когда в продуктах сгорания вода в жидком виде):

$$Q_v = -74,8636 - (-393,777 - 2 \cdot 286,021) = 890,9554 \text{ кДж/моль.}$$

Высшая теплота сгорания, отнесенная к кг и м<sup>3</sup> метана:

$$Q_v = \frac{890,9554}{16,043 \cdot 10^{-3}} = 55\,540 \text{ кДж/кг}; \quad Q_v = \frac{890,9554}{22,37 \cdot 10^{-3}} = 39\,830 \text{ кДж/м}^3.$$

#### 1.4. ЗАКОН КИРХГОФА

Тепловой эффект реакций не постоянен, а меняется в зависимости от температуры. Характер температурной зависимости теплоты реакции определяется уравнением Кирхгофа, которое получается из первого закона термодинамики. Для этого продифференцируем по температуре выражения (18), (19), определяемые первым законом термодинамики.

Для реакции  $V, T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{v2} - C_{v1} = \Delta C_v, \quad (20)$$

где  $C_{v1}$  и  $C_{v2}$  — суммарные изохорные молярные теплоемкости исходных и полученных веществ.

При изобарно-изотермических процессах ( $p, T = \text{const}$ )

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p, \quad (21)$$

где  $C_{p1}$  и  $C_{p2}$  — суммарные молярные теплоемкости при постоянном давлении исходных и полученных веществ.

В общем виде можно записать

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_2 - C_1 = \Delta C. \quad (22)$$

Отношение  $\partial Q/\partial T$  называется температурным коэффициентом теплового эффекта реакции, а уравнение (22) является математическим выражением закона Кирхгофа, по которому температурный коэффициент теплового эффекта реакций равен разности теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

В интегральной форме уравнение закона Кирхгофа имеет вид

$$Q_2 - Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C \, dT. \quad (23)$$

Таким образом в общем виде выражение для определения теплового эффекта реакции при температуре  $T$

$$Q_T = Q_0 + \int_{T_0}^T \Delta C \, dT, \quad (24)$$

где  $Q_0$  — тепловой эффект реакции при температуре  $T_0$ .

В справочниках по химической термодинамике уравнения молярной теплоемкости обычно приводят в виде

$$c_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (25)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c'$  — коэффициенты,  $T$  — абсолютная температура, К.

Пусть стехиометрическое уравнение химической реакции имеет вид

$$\sum n_i X_i = \sum n_j X_j, \quad (26)$$

где  $n_i$ ,  $n_j$  — стехиометрические коэффициенты (количество молей) исходных веществ и продуктов реакций.

Разность теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакций в этом случае будет следующей:

$$\Delta C = (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i) + (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i)T + (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i)T^{-2}, \quad (27)$$

где  $a_i, b_i, c'_i$  и  $a_j, b_j, c'_j$  – коэффициенты уравнений теплоемкостей (27) для исходных веществ и продуктов реакции.

Подставив полученное выражение (27) для  $\Delta C$  в уравнение (24) и проинтегрировав, получаем

$$\begin{aligned} Q_T = Q_0 &+ (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i) (T - T_0) + \\ &+ (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i) \left( \frac{T^2 - T_0^2}{2} \right) - \\ &- (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

Для упрощения обозначим

$$\Delta a = (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i);$$

$$\Delta b = (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i);$$

$$\Delta c' = (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i),$$

и выражение (28) примет вид

$$Q_T = Q_0 + \Delta a(T - T_0) + \Delta b(T^2 - T_0^2)/2 - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (29)$$

Справочные данные по химической термодинамике содержат энтальпию образования  $\Delta H_{298}^0$  и тепловые эффекты реакций  $Q_{298}^0$  при 25°C. В этом случае выражение (29) имеет вид:

$$Q_T = K_Q + \Delta aT + 0,5\Delta bT^2 - \Delta c' \frac{1}{T}, \quad (30)$$

где постоянная  $K_Q = Q_{298}^0 - 298\Delta a - 44402\Delta b + 0,0033557\Delta c'$ .

Тепловой эффект реакции  $Q_{298}^0$  может быть определен через энтальпии образования исходных веществ  $\Delta H_{298i}^0$  и продуктов реакции  $\Delta H_{298j}^0$  по выражению

$$Q_{298}^0 = \sum n_j \Delta H_{298j}^0 - \sum n_i \Delta H_{298i}^0. \quad (31)$$

Таким образом, используя термодинамические данные (энтальпию образования соединений из элементов  $\Delta H_{298}^0$  и коэффициенты уравнения теплоемкости  $a, b, c'$ , приведенные в прил. 1), по выражениям (30), (31) можно рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре.

Аналогично выражениям (29) и (30) могут быть получены уравнения Киргхофа с использованием других уравнений теплоемкости, отличных от (25), например когда зависимость теплоемкости от температуры имеет вид полинома второй степени  $c_p = a + bT + cT^2$ . или третьей степени  $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ .

**Пример.** Определить теплоту испарения 1 кг воды  $r$  при 0, 25 и 100°C (при нормальном давлении).

*Решение*

Химическая реакция испарения воды  $\text{H}_2\text{O(ж)} = \text{H}_2\text{O(п)} + Q$

Термодинамические свойства  $\text{H}_2\text{O}$  (прил. 1):

Состояние	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT + c'/T^2$ (Дж/моль)		
		$a$	$b$	$c'$
Жидкость	- 286 021	52,96	$47,65 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^5$
Пар	- 241 992	30,565	$10,3 \cdot 10^{-3}$	-

При нормальных условиях (25°C) теплота испарения согласно (31)

$$Q_{298}^0 = - 241 992 - (-286 021) = 44 029 \text{ Дж/моль.}$$

Для расчета теплоты испарения при температуре  $T$  используем уравнение (30)

$$\Delta a = 30,565 - 52,96 = -22,395;$$

$$\Delta b = 10,3 \cdot 10^{-3} - 47,65 \cdot 10^{-3} = -37,35 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -7,24 \cdot 10^5.$$

Постоянная

$$K_Q = 44 029 - 298(-22,395) - 44402(-37,35 \cdot 10^{-3}) + 0,0033557(-7,24 \cdot 10^5) = 49 932.$$

Теплота испарения при температуре  $T$  имеет вид

$$Q_T = 49 932 - 22,395T - 0,5 \cdot 37,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,24 \cdot 10^5 \frac{1}{T}$$

Подставляя вместо  $T$  значения 273К (0°C) и 373К (100°C), получаем



$$Q_{273} = 45\,078 \text{ Дж/моль}; \quad Q_{373} = 40\,921 \text{ Дж/моль}.$$

Переводим размерность теплоты в кДж/кг:

$$r (0^\circ\text{C}) = Q_{273} = \frac{45,078}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,502 \text{ кДж/кг}.$$

$$r (25^\circ\text{C}) = Q_{298} = \frac{44,029}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,444 \text{ кДж/кг}.$$

$$r (100^\circ\text{C}) = Q_{373} = \frac{40,921}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,271 \text{ кДж/кг}.$$

Сравнивая результаты с данными стандартных таблиц термодинамических свойств воды и пара видим, что отличие, вызванное округлением коэффициентов в уравнении теплоемкости, составляет не более 0,2%.

---

## **1.5. ТЕПЛОВЫЕ БАЛАНСЫ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

### *Цели и методы расчетов тепловых балансов*

Расчет тепловых балансов основан на законе сохранения энергии (первом законе термодинамики). Цель расчета теплового баланса – определение статей прихода и расхода теплоты в технологическом процессе для анализа эффективности использования теплоты.

При составлении теплового баланса могут решаться две задачи.

1. Расчет теплового баланса при известном расходе топлива. Целью такого расчета является определение статей затрат теплоты для действующей печи. При этом обычно присутствует невязка, вызванная неточностью замеров параметров на печи.

2. Определение расхода топлива по тепловому балансу. В этом случае составляется уравнение теплового баланса, содержащего в левой части равенства сумму всех статей прихода теплоты, в правой – сумму статей расхода. В балансе неизвестная величина – расход топлива, которая определяется при решении уравнения. Расчет такого вида выполняется при проектировании новых печей, оценке новых режимов и оптимизации работы печи, а также при отсутствии на печи точных приборов измерения расхода топлива. Невязка при этом появляется только из-за погрешности расчетов, а неточность исходных данных приведет к неточности полученного расхода.

Существуют три метода составления теплового баланса (рис. 2).

**Методы расчета**

1. Учет затрат теплоты на все процессы	2. Учет теплосодержания входных и выходных потоков и теплоты преобразований	3. Учет теплосодержания и энтальпии образования входных и выходных потоков
<b>Процессы:</b> а) нагрев исходного соединения $q_n = m_1(c_{10}t_p - c_1t_1)$ ; б) тепловой эффект реакции при температуре $t_0$ $q_p = (m_2\Delta H_2^0 + m_3\Delta H_3^0 - m_3\Delta H_3^0) + (m_2c_{20} + m_3c_{30} - m_3c_{10})t_0$ ; в) рекуперация теплоты при охлаждении продуктов реакции $q_0 = m_2(c_{20}t_p - c_2t_2) + m_3(c_{30}t_p - c_3t_3)$	<b>Статьи баланса:</b> а) теплосодержание исходного соединения $q_{вх} = m_1c_1t_1$ ; б) тепловой эффект реакции при нормальной температуре $q_{p0} = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0$ ; в) теплосодержание продуктов реакции $q_{вых} = m_2c_2t_2 + m_3c_3t_3$	<b>Энтальпия:</b> а) входной поток $h_{вх} = m_1(c_1t_1 + \Delta H_1^0)$ ; б) выходной поток $h_{вых} = m_2(c_2t_2 + \Delta H_2^0) + m_3(c_3t_3 + \Delta H_3^0)$
<b>Тепловой баланс:</b> $q_T + q_0 = q_n + q_p + q_n$	<b>Тепловой баланс:</b> $q_T + q_{вх} = q_{вых} + q_{p0} + q_n$	<b>Тепловой баланс:</b> $q_T + h_{вх} = h_{вых} + q_n$

**Рис. 2. Методы расчетов тепловых балансов:**

$m$  – масса;  $t$  – температура;  $c$  – средняя теплоемкость в интервале от нормальной температуры до заданной;  $\Delta H^0$  – энтальпия образования химических соединений при нормальных условиях;  $q_T$  – теплота, подводимая для проведения процесса из внешнего источника;  $q_n$  – потери теплоты через ограничивающие поверхности

Метод 1. Учет затрат теплоты на все процессы, происходящие в аппарате (элементе): нагрев материалов, потери теплоты через ограничивающие поверхности, рекуперация теплоты при охлаждении материалов, экзо- и эндотермические эффекты химических и фазовых превращений, взятые при температуре этих превращений.

Метод 2. Расчет теплосодержания (физической энтальпии) входных и выходных потоков и теплоты химических и фазовых превращений веществ, взятой при нормальных условиях (табл. 1). Теплота на нагрев материалов и рекуперация теплоты от охлаждения материалов в баланс не включаются, так как количество передаваемой при этом теплоты уже учтено в разности теплосодержаний входных и выходных потоков. Также из баланса исключаются взаимно компенсирующиеся статьи, например затраты теплоты на расплав материала и возврат теплоты при последующей кристаллизации расплава.

Метод 3. Расчет физической энтальпии (теплосодержания) материалов, энтальпии образования соединений и потоков энергии, не связанных с материалом. Затраты энергии в аппарате будут равняться разности сумм этих величин на его выходах и на входах.

Все три метода с физической точки зрения равнозначны и являются разными модификациями уравнения сохранения энергии. Используя термодинамические зависимости, уравнения методов могут быть эквивалентно преобразованы друг в друга.

Таблица 1

Статьи теплового баланса (метод 2)

Приход теплоты	Расход теплоты
1. Теплосодержание материалов, подаваемых в печь 2. Теплота экзотермических химических реакций 3. Теплота от конденсации газов и кристаллизации расплава	1. Теплосодержание материалов, выходящих из печи 2. Теплота эндотермических химических реакций 3. Затраты теплоты на плавление и испарение материалов 4. Потери теплоты через ограничивающие поверхности

Обычно для оценки аппарата в целом используется метод 2, метод 1 иногда применяется для расчета отдельных процессов или частей аппарата, но его большим недостатком является повышенная сложность расчетов, необходимость расчета массы и теплоемкости промежуточных элементов химических реакций, расчет тепловых эффектов

реакций при температурах реакций. Метод 3 не применяется из-за большой разности порядка значений энтальпии образования из элементов и теплосодержания, что приводит к возникновению вычислительных погрешностей. Но этот метод наиболее перспективен с позиций системного анализа процессов и аппаратов и алгоритмизации теплотехнических расчетов для информационных систем.

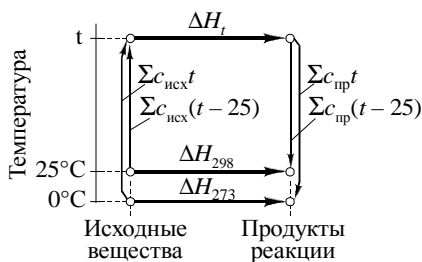
### *Температуры тепловых эффектов химических реакций*

В рассмотренных методиках применяется тепловой эффект химических реакций, причем в методе 1 используется тепловой эффект, взятый при температуре реакции, а в методе 2 – при нормальных условиях. Так как в ряде литературных источников, например [12, 13], тепловые эффекты принимаются при температурах реакций, обоснуем предложенный подход. Согласно уравнению Кирхгофа [10], для постоянного давления тепловой эффект  $\Delta H_t$  реакции и фазовых превращений при температуре  $t$  определяется по тепловому эффекту при нормальных условиях и изменению теплоемкости системы:

$$\begin{aligned} \Delta H_t &= \Delta H_{298} + (\Sigma c_{\text{пр},25-t} - \Sigma c_{\text{исх},25-t}) (t - 25) = \\ &= \Delta H_{273} + (\Sigma c_{\text{пр}} - \Sigma c_{\text{исх}})t, \end{aligned} \quad (32)$$

где  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta H_{273}$  – тепловой эффект реакции при температуре 25 и 0°C;  $\Sigma c_{\text{пр},25-t}$ ,  $\Sigma c_{\text{исх},25-t}$  – средние теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ в интервале температур от 25°C до  $t$ ;  $\Sigma c_{\text{пр}}$ ,  $\Sigma c_{\text{исх}}$  – эти же величины в интервале температур от 0°C до  $t$ .

Расчет теплового эффекта реакций проиллюстрирован на рис. 3, на котором точки, лежащие на одной вертикальной линии, обозначают состояние вещества при разной температуре, а на одной горизонтальной линии – одинаковый состав материалов.



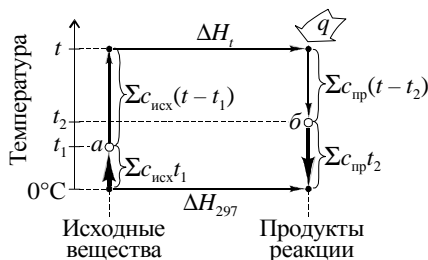
**Рис. 3. Расчет теплового эффекта химических реакций (масса исходных веществ и продуктов реакции одинакова)**

Тепловой баланс химической реакции, в которой температура исходных веществ  $t_1$ , а температура продуктов реакции  $t_2$ , составленный с использованием теплосодержания входных и выходных продуктов (метод 2), имеет вид (рис. 4)

$$\sum c_{\text{исх}} t_1 + q = \sum c_{\text{пр}} t_2 + \Delta H_{298}, \quad (33)$$

где  $q$  – внешняя теплота, подводимая для осуществления реакции.

Сравнивая выражения (33) и (32) можно увидеть, что если бы в выражении (33) вместо величины  $\Delta H_{298}$  использовалась величина  $\Delta H_t$ , то в тепловом балансе дважды бы учитывались теплота на нагрев материалов и рекуперация теплоты при их охлаждении (см. рис. 4).



**Рис. 4. Тепловой баланс химической реакции:**  
 $a$  – исходное состояние;  $b$  – конечное состояние

Следовательно, при расчетах тепловых балансов по теплосодержанию начальных и конечных материалов (метод 2) необходимо использовать тепловые эффекты реакций и фазовых превращений, взятых для нормальных условий, то есть при температуре  $0^\circ\text{C}$  (так как в теплотехнике обычно используется средняя теплоемкость в интервале температур  $0-t$ ,  $^\circ\text{C}$ ).

Такое уточнение заметно повлияет на статьи теплового баланса, так как, например, тепловой эффект реакции декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  при  $0^\circ\text{C}$  равен  $1783$  кДж/кг, а при  $900^\circ\text{C}$  –  $1653$  кДж/кг, то есть различие составляет около 7% или 3% от суммы расходных статей теплового баланса цементной вращающейся печи сухого способа производства.

Проводя аналогичные рассуждения, можно заключить, что при расчете тепловых балансов с учетом затрат теплоты на все процессы

(метод 1) необходимо использовать тепловые эффекты реакций, взятых при температурах их протекания.

### *Тепловой баланс цементной печи*

Тепловой баланс цементного агрегата (включающего печь, холодильник и запечные теплообменники) содержит следующие статьи.

#### I. Приход теплоты

1. Теплота, выделившаяся при сгорании топлива.
2. Теплосодержание шлама, топлива и холодного воздуха. Обычно эти статьи незначительны и составляют всего несколько процентов или доли процента от общей теплоты, поэтому часто ими пренебрегают.

#### II. Расход теплоты

1. Тепловой эффект клинкерообразования (ТЭК) – затраты теплоты на химические реакции преобразования сырьевой смеси в клинкер, взятые при нормальных условиях.

2. Теплота на испарение физической влаги. При мокром способе производства на эту статью тратится до 50% топлива.

3. Теплота, теряемая с отходящими газами. Отходящие газы содержат продукты горения, технологические газы, выделившиеся из сырья при разложении карбонатов и глин, физическую влагу испарившейся воды. Объем отходящих газов, приведенный к нормальным условиям, для мокрого способа составляет 3...4 м<sup>3</sup>/кг клинкера, для сухого – 1...1,5 м<sup>3</sup>/кг клинкера. Температура газов после печи для мокрого способа производства 160...240°С. В сухом способе температура газов на выходе из теплообменника 300...400 °С.

4. Теплота, теряемая через корпус печи. Величина теплопотерь, отнесенная к 1 кг кл. в основном зависит только от типа печей и в среднем составляет:

– для печей мокрого способа с рекуператорными холодильниками 500...600 кДж/кг (120...140 ккал/кг) без учета холодильника или 800...1000 кДж/кг (190...240 ккал/кг) с учетом холодильника;

– для печей мокрого способа с колосниковыми холодильниками 500...600 кДж/кг (120...140 ккал/кг);

– для печей сухого способа с запечными теплообменниками 400...500 кДж/кг (100...120 ккал/кг).

5. Теплопотери в клинкерном холодильнике, включающие теплосодержание клинкера на выходе из холодильника и теплосодержание избыточного (аспирационного) воздуха. Теплопотери через

ограждающие стенки в холодильнике не учитываются, так как составляют незначительную величину, менее 0,5% от прихода теплоты. Клинкер входит в холодильник с температурой 1200°С, его температура после колосникового холодильника 80...140°С, рекуператорного – 300...400°С. Потери теплоты в холодильнике могут быть также рассчитаны по его КПД (отношению теплосодержания вторичного воздуха, нагретого в холодильнике, к теплосодержанию поступившего клинкера). Для колосниковых холодильников КПД составляет 80...90% (а потери – 10...20%), для рекуператорных – около 60% (потери – около 40%).

Если рассматриваются отдельные части печной установки, например печь без холодильника, то учитываются температуры и расходы материалов на входе и выходе этой части, а также процессы, происходящие в ней.

Примерные балансы печных установок для обжига клинкера различного способа производства представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Тепловые балансы вращающихся печей [14–16]**

Статья	Способ производства		
	Мокрый	Комбинированный	Сухой
Расход топлива, кг усл. топл/т кл.	180...230	130...160	110...125
Затраты теплоты, кг усл. топл/т кл.:			
ТЭК	60	60	60
испарение влаги	70...100	25...40	≤1
потери:			
с отходящими газами	20...30	15...25	25...30
в клинкерном холодильнике	7...10	7...10	7...10
через корпус	17...34	15...25	15...25
КПД печи, %:			
тепловой	68...75	63...70	48...56
технологический	25...33	38...45	48...55

Из табл. 2 видно, что основные статьи затрат теплоты в печах различного способа производства практически одинаковы, значительно различаются только затраты на испарение физической влаги.

## 1.6. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Второй закон термодинамики позволяет определять возможность протекания химических процессов. Для изолированной адиабатической системы он имеет вид

$$dS \geq 0. \quad (34)$$

При протекании обратимых процессов энтропия системы остается постоянной, необратимых – возрастает. При протекании в системе неравновесных необратимых процессов изолированная система всегда стремится перейти в состояние равновесия, поэтому можно заключить, что в состоянии равновесия система характеризуется максимальной энтропией. Поэтому энтропия позволяет находить направление протекания химических процессов и условия их равновесия.

### *Термодинамические потенциалы*

На практике вместо энтропии используют специальные величины, которые характеризуют необратимость процессов и равновесие системы – изохорно-изотермический потенциал  $F$  (свободная энергия или энергия Гельмгольца) и изобарно-изотермический потенциал  $Z$  (энергия Гиббса).

Уравнение, обобщающее первый и второй закон термодинамики, имеет вид:

$$TdS \geq dU + pdV \quad \text{или} \quad Tds \geq du + pdv. \quad (35)$$

Преобразуем это уравнение, перенеся  $dU$  в левую часть, и добавив слева и справа выражение  $-SdT$ :

$$dU - TdS - SdT \leq pdV - SdT. \quad (36)$$

Так как  $TdS - SdT = d(TS)$ , то  $dU - TdS - SdT = dU - d(TS) = d(U - TS)$ , и выражение (36) преобразуется к виду

$$d(U - TS) \leq -pdV - SdT. \quad (37)$$

В изохорно-изотермических процессах объем и температура постоянны, и можно записать

$$d(U - TS) \leq 0 \quad \text{или} \quad dF \leq 0 \quad (\text{при } T, V = \text{const}). \quad (38)$$



В этом выражении величина  $F$  представляет функцию состояния – изохорно-изотермический потенциал (свободную энергию или энергию Гельмгольца)

$$dF = dU - TdS = -pdV - SdT. \quad (39)$$

В изолированных системах при постоянной температуре и объеме самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала  $F$ , а минимальное значение величины  $F$  будет в состоянии равновесия.

Если добавить к левой и правой части уравнения (36) выражение  $d(pV) = Vdp + pdV$ , получаем

$$d(U - TS + pV) \leq Vdp - SdT. \quad (40)$$

Так как в изобарно-изотермических процессах давление и температура постоянны, то можно записать

$$d(U - TS + pV) \leq 0 \quad \text{или} \quad dZ \leq 0 \quad (\text{при } p, V = \text{const}). \quad (41)$$

В этом выражении левая часть представляет функцию состояния – изобарно-изотермический потенциал (свободную энтальпию или энергию Гиббса)

$$dZ = dF + pdV = dU - TdS + pdV = Vdp - SdT. \quad (42)$$

С учетом  $H = U + pV$  можно также записать уравнение Гиббса-Геймгольца

$$Z = H - TS. \quad (43)$$

В изолированных системах при постоянном давлении и объеме самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала  $Z$ , а минимальное значение величины  $Z$  будет в состоянии равновесия.

Функции  $F$  и  $Z$  являются характеристическими, так как их частные производные позволяют определять термодинамические свойства системы.

#### *Зависимость энергии Гиббса от температуры*

В практических расчетах в большей степени используется энергия Гиббса, так как многие химические реакции происходят при постоянном давлении. В справочниках приводится энергия Гиббса для реакций образования химических соединений из элементов при нор-

мальных условиях  $\Delta Z_{298}^0$  (см. прил. 1), с использованием которой может быть рассчитана энергия Гиббса любой химической реакции  $\Delta Z_{298}^0$  как разность величин получаемых продуктов  $\Delta Z_{298}^0$  и исходных веществ  $\Delta Z_{298}^0$ .

Изменение энергии Гиббса  $\Delta Z_T$  химической реакции при температуре  $T$  и нормальном давлении может быть определено из уравнения (43)

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (44)$$

Изменение энтальпии химической реакции  $\Delta H_T^0$  может быть определено из уравнения Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_0 dT. \quad (45)$$

Изменение энтропии химической реакции  $\Delta S_T^0$  может быть получено интегрированием уравнения  $dS = dQ/T$ :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_0}{T} dT. \quad (46)$$

Таким образом

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_0}{T} dT. \quad (47)$$

Если принять теплоемкости как константы, то уравнение (47) примет вид

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta c(T - 298) - T\Delta c \ln \frac{T}{298}. \quad (48)$$

Если уравнение теплоемкости имеет вид

$$c_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (49)$$

то после интегрирования получаем

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + 0,5\Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) -$$

$$-T \left( \Delta a (\ln T - \ln 298) + \Delta b (T - 298) - 0,5 \Delta c \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right). \quad (50)$$

При  $T = 298\text{K}$  значение  $\Delta Z_T^0(298)$ , полученное при расчете по выражению (50), должно совпадать с разницей значений стандартной энергией Гиббса при нормальных условиях  $\Delta Z_{298}^0$ . Но в ряде случаев из-за несогласованности справочных термодинамических данных этого не происходит. Для устранения этой погрешности может быть рассчитана поправка

$$\delta Z = \Delta Z_{298}^0 - \Delta Z_T^0(298), \quad (51)$$

которая затем должна прибавляться к рассчитанным значениям  $\Delta Z_T^0$ .

#### *Химическое средство*

Одна из важнейших задач термодинамики – вычисление изменения величин  $F$  и  $Z$  для предсказания направления протекания химических реакций. Способность веществ взаимодействовать друг с другом с образованием новых продуктов называется химическим средством. Голландский химик Я. Вант-Гофф предложил в качестве количественной характеристики химического средства использовать максимальную работу  $A_{\max}$ .

Для обратимых изохорно-изотермических процессов максимальная работа, которая может быть получена в химической реакции, равна

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (52)$$

а для обратимых изобарно-изотермических процессов, она равна

$$A_{\max} = Z_1 - Z_2 = -\Delta Z, \quad (53)$$

где 1 и 2 – начальное и конечное состояния системы.

В необратимых процессах получаемая работа будет меньше, чем  $A_{\max}$ .

При  $A_{\max} = 0$  система находится в состоянии равновесия.

Если  $A_{\max} > 0$  ( $\Delta F$  или  $\Delta Z$  отрицательны), то химическая реакция  $1 \rightarrow 2$  возможна, то есть система может изменяться из точки 1 в точку 2 в направлении уменьшения  $F$  или  $Z$ .

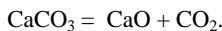
Если  $A_{\max} < 0$  ( $\Delta F$  или  $\Delta Z$  положительны), то химическая реакция  $1 \rightarrow 2$  невозможна, а процесс может происходить только из точки 2 в точку 1, то есть в обратном направлении.

Численное значение  $A_{\max}$  характеризует величину константы равновесия реакции (соотношение концентраций или парциальных давлений исходных веществ и продуктов реакции при достижения равновесного состояния). Необходимо отметить, что приведенные зависимости верны только в условиях постоянной температуры и давления (для энергии Гиббса) или объема (для энергии Гельмгольца).

**Пример.** Определить тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция и температуру начала реакции.

*Решение*

Уравнение химической реакции диссоциации карбоната кальция



Свойства химических соединений, участвующих в реакции (прил. 1):

Соединение	М, г/моль	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta Z_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , кДж/(моль·К)	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	100,089	-1207,74	-1129,57	92,9514	104,59	21,94	-25,959
CaO	56,0794	-635,545	-604,184	39,7765	48,862	4,522	-6,5317
CO <sub>2</sub>	44,01	-393,777	-394,644	213,82	44,17	9,04	-8,54

Определяем уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры

$$Q_{298}^0 = -635,545 - 393,777 - (-1207,74) = 178,418 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = 48,862 + 44,17 - 104,59 = -11,558;$$

$$\Delta b = (4,522 + 9,04 - 21,94) \cdot 10^{-3} = -8,348 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = (-6,5317 - 8,54 + 25,959) \cdot 10^5 = 10,8873 \cdot 10^5;$$

$$K_Q = 178\,418 - 298(-11,558) - 44402(-8,348 \cdot 10^{-3}) + 0,0033557 \cdot 10,8873 \cdot 10^5 = 185\,886;$$

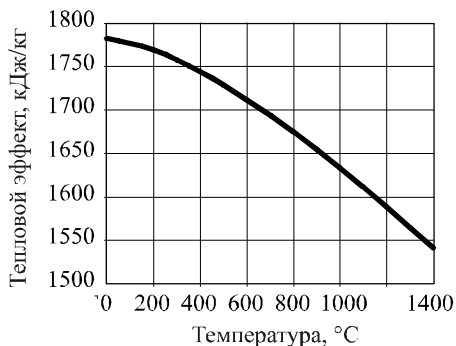
$$Q_T = 178\,418 - 11,558T - 8,348 \cdot 10^{-3}T^2 - 10,8873 \cdot 10^5/T, \text{ Дж/моль}$$

По уравнению для  $Q_T$  определяем тепловой эффект химической реакции

разложения  $\text{CaCO}_3$  при температуре от  $0^\circ\text{C}$  (273К) до  $1400^\circ\text{C}$  (1773К):

$t, ^\circ\text{C}$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400
$T, ^\circ\text{C}$	273	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$Q_T, \text{кДж/моль}$	178,4	177,2	174,6	171,4	167,7	163,6	159,1	154,2
$Q_T, \text{кДж/кг}$	1783	1770	1744	1712	1675	1634	1589	1541

Полученная зависимость представлена на рис.:



Для изобарно-изотермических условий химические реакции возможны, если изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta Z < 0$ . Определим, при какой температуре  $\Delta Z = 0$ .

Первоначально воспользуемся уравнением (48), в котором теплоемкости приняты за константы. Известно, что реакция декарбонизации  $\text{CaCO}_3$  начинается при температуре около  $900^\circ\text{C}$  (1173К). Рассчитаем изменение теплоемкости реакции при этой температуре:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'/T^2 =$$

$$-11,558 - 8,348 \cdot 10^{-3} \cdot 1173 + 10,8873 \cdot 10^5 / 1173^2 = -20,559 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Дополнительно к коэффициентам, найденным выше, определяем:

$$\Delta H_{298}^0 = Q_{298}^0 = 178,418 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 39,7765 + 213,82 - 92,9514 = 160,6451 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -604,184 - 394,644 + 1129,57 = 130,742 \text{ Дж/моль}.$$

Уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры

$$\Delta Z_T^0 = 178\,418 - 160,6451 T - 20,559(T - 298) + 20,559 T \ln \frac{T}{298}$$

Уравнение  $\Delta Z_T^0 = 0$  решим методом деления пополам. Первоначально возьмем отрезок температуры [1000...1400К], внутри которого и должно находиться решение. Определим  $\Delta Z_T^0$  на границах и в середине отрезка:

$$\Delta Z_T^0(1000) = 28\,225; \quad \Delta Z_T^0(1200) = 1\,460; \quad \Delta Z_T^0(1400) = -24\,618;$$

Решение находится на поддиапазоне, на границах которого разные знаки  $\Delta Z_T^0$ , то есть на отрезке [1200...1400]. Разбиваем его пополам, определяем значение  $\Delta Z_T^0$  в середине отрезка и находим новый поддиапазон:

$$\Delta Z_T^0(1300) = -11\,658 \rightarrow [1200...1300];$$

$$\Delta Z_T^0(1250) = -5\,120 \rightarrow [1200...1250];$$

$$\Delta Z_T^0(1225) = -1\,835 \rightarrow [1200...1225];$$

$$\Delta Z_T^0(1212) = -123 \rightarrow [1200...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1206) = 668 \rightarrow [1206...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1209) = 140 \rightarrow [1210...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1211) = 8,6 \approx 0.$$

Таким образом реакция начнется при температуре 1211К (938°C).

Теперь определим точку равенства нулю энергии Гиббса с учетом зависимости теплоемкости от температуры, используя уравнение (50).

Уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 = & 178\,418 - 160,6451T - 11,558(T - 298) - 0,5 \cdot 8,348 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - \\ & - 10,8873 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left( -11,558(\ln T - \ln 298) - 8,348 \cdot 10^{-3}(T - 298) - \right. \\ & \left. - 0,5 \cdot 10,8873 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right), \end{aligned}$$

или после упрощений

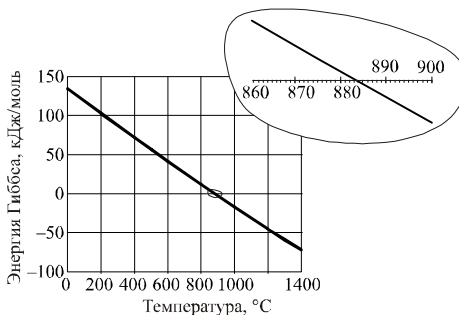
$$\Delta Z_T^0 = 185\,886 - 246,67T + 4,174 \cdot 10^{-3}T^2 - 544\,365 / T + 11,558 T \ln(T).$$

При 298К  $\Delta Z_T^0(298) = 130\,546$  Дж/моль, что практически совпадает со значением  $\Delta Z_{298}^0$ . Поэтому поправкой  $\delta Z$  пренебрегаем.

Рассчитаем величину  $\Delta Z_T^0$  при температуре от 0 до 1400°C:

$T, K$	273	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$t, ^\circ C$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\Delta Z_T^0, \text{кДж/моль}$	134,56	102,67	71,61	41,43	12,05	-16,6	-44,57	-71,91

Путем графических построений определяем, что  $\Delta Z = 0$  при температуре  $884^\circ\text{C}$ . Эту температуру можно считать началом точки реакции декарбонизации.



### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие задачи решают химическая термодинамика и термохимия?
2. Какие особенности у первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям?
3. Какой знак имеет теплоты, выделившаяся и поглощенная в ходе химической реакции? Как химические реакции разделяются по направлению потоков теплоты в них?
4. Как в химических реакциях изменение внутренней энергии распределяется между теплотой и работой?
5. Запишите уравнение первого закона термодинамики для изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов.
6. Что такое тепловой эффект и стандартный тепловой эффект реакции.
7. Что такое стандартная теплота образования химических соединений.
8. Что такое стандартная теплота сгорания вещества, высшая и низшая теплота сгорания топлива.
9. Как формулируется закон Гесса и для решения каких задач он применяется.
10. Как определить стандартный тепловой эффект реакции по стандартной теплоте образования химических соединений.
11. Как формулируется закон Киргхофа и для решения каких задач он применяется.
12. Чем отличаются различные способы расчетов тепловых балансов.
13. Что такое изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы и для решения каких задач они применяются.
14. Что такое химическое средство и как определить возможность протекания химической реакции.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### 2.1. ПОНЯТИЕ ОБ ЭКСЕРГИИ

Различные виды энергии не одинаковы с практической точки зрения, так как возможность использования энергии зависит от ее характеристик и параметров окружающей среды.

Например, ценность теплового потока определяется его температурой. Пусть для отопления комнаты с температурой  $20^{\circ}\text{C}$  подается одинаковое количество тепла, но в первом случае температура вода  $80^{\circ}\text{C}$ , а во втором ее расход в два раза больше, но температура  $40^{\circ}\text{C}$ . Количество передаваемой теплоты определяется уравнением теплообмена  $q = k\Delta t$ . В первом случае температурный напор  $\Delta t = 80 - 20 = 60^{\circ}\text{C}$ , во втором  $\Delta t = 40 - 20 = 20^{\circ}\text{C}$ . Коэффициент теплопередачи при таком изменении температуры и расхода воды останется почти постоянным. Значит, в первом случае в комнату будет передано теплоты в три раза больше, чем во втором. Если температура в комнате будет  $0^{\circ}$ , то температурный напор составит соответственно 80 и  $40^{\circ}\text{C}$  и теплота во втором случае будет передано уже в два раза меньше. Таким образом низкотемпературный поток способен отдать теплоты намного меньше, чем высокотемпературный, даже если у них обоих одинаковая энтальпия.

В соответствии с возможностью использования энергию можно разделить на два вида.

1. Упорядоченная, или организованная энергия, которая может быть полностью в другой вид энергии. Обычно к этому виду относится механическая и электрическая эксергия.

2. Неупорядоченная энергия, которая не может быть полностью превращена в другой вид, а возможность превращения определяется её характеристиками и параметрами окружающей среды.

С позиций закона сохранения энергии (первого закона термодинамики) упорядоченная и неупорядоченная энергия равноценны. Но с точки зрения второго закона термодинамики при любом необратимом процессе происходит снижение качества энергии и возрастает энтропия системы.

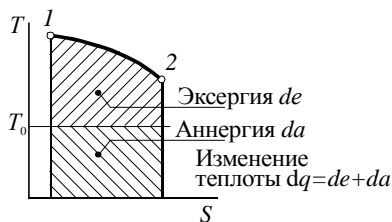
Так как механическая работа всегда может быть полностью преобразована в другой вид энергии, то есть является упорядоченной, то качество энергии характеризуется ее способностью совершать работу.



Для неупорядоченной энергии максимально возможная работа может быть получена при переходе системы в состояние равновесия с окружающей средой. Эта работа называется эксергией. В состоянии равновесия с окружающей средой система работу совершать не может и её энергетическая ценность и эксергия равны нулю.

*Эксергия* – это работа, которое может быть совершена системой в результате её обратимого (то есть при отсутствии потерь) перехода в состояние равновесия с окружающей средой. Обозначается эксергия символом  $e$ , она имеет такую же размерность, как и работа – Дж, а эксергетические потоки имеют размерность Вт.

Введение понятия «эксергия» позволяет произвести единую оценку энергии различного вида путем ее перевода в безэнтروпийную величину, так как только энергия, не связанная в энтропию, является «полезной», то есть может быть получена из исходной в обратимом процессе. Если системе сообщается теплота (процесс 1–2 на рис. 5), то вся теплота, полученная системой, представляет площадь криволинейной трапеции, ограниченной сверху линией 1–2. Эксергия – часть этой площади, ограниченной линией изотермы абсолютной температуры окружающей среды  $T_0 = \text{const}$ .



**Рис. 5. Эксергия и аннергия**

Таким образом изменение эксергии имеет вид

$$de = dq - T_0 ds \quad (54)$$

С понятием эксергия связано понятие аннергия. *Аннергия* – это часть энергии, которая не может быть превращена в работу. Общая энергия тела есть сумма эксергии и аннергии (см. рис. 5):

$$\text{Энергия} = \text{Эксергия} + \text{аннергия}$$

Аннергии в соответствии со вторым законом термодинамики в природе бесконечно много, количество эксергии конечно.

Значение эксергии зависит от параметров окружающей среды. *Окружающая среда* – это система, параметры которой постоянны и не зависят от рассматриваемой системы. Окружающая среда характеризуется температурой, давлением и составом. Эксергия окружающей среды равна нулю. Системы, параметры которой равны параметрам окружающей среды так же имеют нулевую эксергию. Таким образом эксергией характеризуются только системы, параметры которой отличаются от параметров окружающей среды, и чем больше это различие, тем эксергия выше

## 2.2. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС

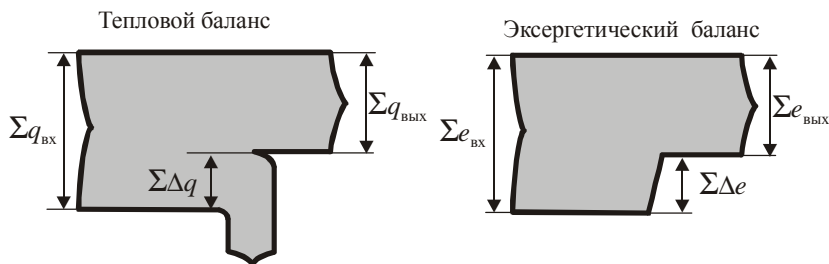
Материальный и тепловой баланс составляются исходя из законов сохранения материи и энергии. Под потерями в этих балансах подразумевается переход вещества из системы в окружающую среду. При необратимых процессах происходит ухудшение качеств энергии и необратимые потери эксергии. Поэтому закон сохранения для эксергии неприменим.

Эксергетический баланс имеет вид

$$\sum e_{\text{вх}} = \sum e_{\text{вых}} + \sum \Delta e, \quad (55)$$

где  $\sum e_{\text{вх}}$ ,  $\sum e_{\text{вых}}$  – сумма эксергий входных и выходных потоков;  $\sum \Delta e$  – безвозвратные потери эксергии.

Баланс эксергии можно изобразить с помощью диаграммы Грассмана (рис. 6).



**Рис. 6. Диаграммы Сенки для теплоты и Грассмана для эксергии:**  
 $\Delta q$  – потери энергии;  $\Delta e$  – потери эксергии

Эксергетический КПД  $\eta_e$  в общем случае представляет отношение эксергии, выходящей из системы к эксергии, полученной системой

$$\eta_e = \frac{\Sigma e_{\text{ВЫХ}}}{\Sigma e_{\text{ВХ}}} = 1 - \frac{\Sigma \Delta e}{\Sigma e_{\text{ВХ}}}. \quad (56)$$

Для обратимых процессов потери эксергии  $\Sigma \Delta e = 0$  и эксергетический КПД  $\eta_e = 1$ , для необратимых  $\Sigma \Delta e > 0$  и  $\eta_e < 1$ . Таким образом потери эксергии характеризуют необратимость происходящих в системе процессов.

Потери эксергии разделяются на два вида:

- внешние, связанные с материальными и тепловыми потерями в окружающую среду (в этом случае теряемая эксергия равна величине теряемой теплоты).

- внутренние, связанные с необратимостью происходящих в системе процессов, они могут быть определены по формуле Гюи–Стодолы:

$$\Sigma \Delta e = T_0 \Sigma \Delta S, \quad (57)$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды, К;  $\Delta S$  – изменение энтропии веществ в процессе (это необратимые потери).

Для промышленных установок эксергия выходящих потоков учитывается, если она в дальнейшем используется. В противном случае эксергия всех выходящих потоков относится к потерям  $\Delta e$ .

В работе [7] отмечается, что в промышленных печах полезный продукт производится из неэнергетического сырья, а энергия для этого подводится при сжигании топлива. Наряду с полезными продуктами при этом получают и хвостовые продукты, которые не используются, но их образование является составной частью технологического процесса. Поэтому эксергетический КПД печи в общем случае может быть рассчитан по выражению, приведенному в работе [17]:

$$\eta_{\text{э.п}} = \frac{e_{\text{п.пр}} - e_{\text{незн.с.}}}{e_{\text{т}} + e_{\text{э.з}}}, \quad (58)$$

где  $e_{\text{п.пр}}$  – полезная эксергия получаемого продукта, обычно не включающая его термическую эксергию, так как теплота продукта не ис-

пользуется;  $e_{\text{незн.с}}$  – эксергия неэнергетического сырья, подаваемого в печь;  $e_{\text{т}}$  и  $e_{\text{э,э}}$  – эксергия подаваемого в печь топлива и электроэнергии.

### 2.3. МЕТОДЫ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Эксергетический метод является эффективным способом анализа и оптимизации теплотехнологических систем, который позволяет оценивать степень совершенства процессов передачи и преобразования теплоты и энергии [7, 18–20].

Эксергетический анализ делится на два вида [8, 21]:

1. Метод эксергетических потерь, или энтропийный метод, заключается в расчете потерь эксергии во всех отдельных типовых процессах, составляющих рассматриваемую систему. Эксергетические потери и их распределение позволяют выделить процессы, интенсификация которых даст возможность значительно повысить эффективность всей установки. В основу определения эксергетических потерь может быть положена известная формула Гюи–Стодолы (59).

Необходимо отметить, что повышение степени термодинамической завершенности процессов характеризуется и увеличением затрат на них [8].

2. Метод эксергетических потоков, или балансовый метод, заключается в расчете эксергии входных и выходных потоков системы, составлении эксергетического баланса (60) и определении потерь эксергии  $\Sigma \Delta e$  как разности эксергии входных  $\Sigma e_{\text{вх}}$  и выходных  $\Sigma e_{\text{вых}}$  потоков. Этот метод обычно применяется для сравнительного анализа различных аппаратов или режимов работы одного аппарата [22].

Сравним эксергетический анализ с другими видами оценки эффективности работы установок или оценки проектных решений.

Энергетический баланс и тепловой КПД позволяет определить затраты топлива и других видов энергии, которые являются наиболее весомой статьей в производстве стройматериалов. Но при этом не учитываются другие затраты на производство и возможная прибыль от конечного продукта и использования вторичных энергоресурсов и побочных продуктов. Также тепловой баланс не дает представление об ограничениях и возможности осуществления процессов трансформации энергии в установке, поэтому он не может быть методом для поиска наиболее перспективных направлений интенсификации.

Экономический анализ позволяет привести к единой шкале все затраты и прибыль. Но определяющую роль в нем играет текущая цена

на материалы, рабочую силу и конечный продукт. Поэтому возможность оценки здесь зависит от правильности предсказания экономической ситуации и оценки стоимости промежуточных продуктов.

Эксергетический анализ учитывает реальные условия протекания процессов, характеризует эффективность процессов и позволяет привести стоимость всех видов энергии и материалов к единой энергетической шкале, которая, в отличие от экономической, не зависит от текущей конъюнктуры рынка. Также эксергетический анализ позволяет по эксергии входных и выходных потоков оценивать эффективность процессов внутри установки.

Область применения эксергетического анализа – процессы, подчиняющиеся второму закону термодинамики, то есть те, в которых происходят энергетические превращения и теплоиспользование. Эксергетический анализ применяется в следующих случаях:

- для установок, вырабатывающих энергоресурсы (котлы, ТЭС, ТЭЦ и др.)

- в установках трансформации теплоты (тепловые насосы, холодильные установки, установки кондиционирования воздуха);

- при использовании в установке энергии нескольких видов, например электроэнергии и топлива;

- при выработки нескольких продуктов в одной установке или одновременной выработке продукта и электроэнергии;

- при использовании энергии для проведения агрегатных и химических превращений в технологических материалах.

Оптимизация по эксергетическим критериям не всегда приводит к оптимально конструкции, так как эффективность работы может потребовать больших материальных затрат. Например, оптимальный с термодинамической точки зрения теплообменник имеет высокую стоимость из-за большой поверхности теплообмена. Поэтому часто применяют термоэкономический метод анализа, в котором определяется стоимость удельных приведенных затрат [8]:

$$K_{т.-э.0пт.} = \frac{\sum c_{вх\ i} E_{вх\ i} + \sum S_{пост}}{\sum N_{эx}}, \text{ руб/Дж}, \quad (61)$$

где  $\sum c_{0i} E_i$  – сумма произведений стоимости поступающей в каждую зону внешней эксергии (с потоками энергии и рабочего тела) на соответствующие количество эксергии;  $\sum S_{пост}$  – постоянная часть приве-

денных затрат (неэнергетические затраты);  $\Sigma N_{\text{эx}}$  – эксергетическая производительность (эксергия получаемой продукции).

Выражение (61) может быть упрощено. Например, если энергетическое сырье подается только на вход установки и вырабатывается только один продукт постоянного качества с производительностью  $G$ , выражение принимает вид:

$$K_{\text{т.-э.0пт.}} = \frac{c_{\text{вх}} E_{\text{вх}} + \Sigma S_{\text{п0ст}}}{G}, \text{ руб/Дж}, \quad (62)$$

Целью термоэкономического анализа является нахождение минимального значения критерия  $K_{\text{т.-э.0пт.}}$ .

Также, как и для эксергетических методов анализа, термоэкономическая оптимизация может производиться для совокупности отдельных процессов внутри установки (обычно это выполняется построение диаграммы потоков стоимости эксергии и анализируют их изменение), так и на основании балансового метода с учетом только входных и выходных потоков.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Чем отличаются упорядоченная и неупорядоченная эксергия.
2. Что такое эксергия, отличие эксергии от энергии.
3. Что такое окружающая среда и какими параметрами она характеризуется. Как окружающая среда влияет на значение эксергии.
4. Общий вид эксергетического баланса, его отличия от теплового баланса.
5. Какие значения имеют эксергетический КПД и эксергетические потери для обратимых и необратимых процессов.
6. Виды эксергетических потерь.
7. Чем отличаются энтропийный и балансовый методы эксергетического анализа.
8. Возможности и области применения эксергетического анализа.
9. Сравнение эксергетического, теплового и экономических методов анализа.
10. В чем цель термоэкономического анализа.

### 3. ВИДЫ ЭКСЕРГИИ И ЕЁ РАСЧЕТ

#### 3.1. Виды ЭКСЕРГИИ

В работах [8, 23] для систематизации и упрощения расчетов предлагается эксергию разделять на виды.

1. Эксергия для энергии и веществ, не характеризующейся энтропией (то есть для упорядоченной или организованной энергии). В этом случае вся энергия, заключенная в рассматриваемой форме, может быть использована, и эксергия равна энергии. К этому виду относятся:

- а) эксергия механической работы;
- б) эксергия электрической энергии.

2. Эксергия веществ и потоков энергии, характеризующихся энтропией (то есть для неупорядоченной энергии, при преобразовании которой происходит изменение энтропии). Эта эксергия всегда меньше энергии вещества, и для ее расчета существуют специальные. К этой категории относятся:

а) *термомеханическая* (или термодформационная) эксергия вещества, обусловленная различием температуры и давления вещества и среды. Она состоит из термомеханической эксергии вещества в *замкнутом объеме* и в *потоке*. Эксергия вещества в замкнутом объеме рассматривается для закрытых систем, отдельных от окружающей среды неподвижной, но способной проводить теплоту оболочкой. Обычно эти технологические установки периодического действия. Термомеханическая эксергия вещества в потоке рассматривается для установок непрерывного действия.

б) *химическая* (или нулевая) эксергия, связанная с разностью составов вещества или системы и окружающей среды. Химическая эксергия делится на *реакционную*, связанную с химическими соединениями, входящими в вещество, и *концентрационную*, связанную с наличием смеси нескольких веществ или с разной концентрацией соединений в системе и в окружающей среде.

в) *эксергия потоков энергии*, не связанных с веществом, делится на эксергию *теплого потока* и эксергию *излучения*. К этим видам эксергии относится тепло, передаваемое теплопроводностью, конвекцией и излучением, но не теплота технологических материалов, газов и жидкостей (эксергия последних характеризуется термомеханической составляющей).

Приведенную классификацию видов эксергии можно представить в виде схемы (рис. 7).



**Рис. 7. Классификация эксергии [8]**

Обычно для замкнутых систем (установок периодического действия) учитывается термомеханическая эксергия вещества в замкнутом объеме. Для потоков вещества, входящих или выходящих из установки, может быть учтена, при наличии разности параметра потоков и окружающей среды, термомеханическая эксергия вещества в потоке и химическая эксергия. Эксергия потоков энергии учитывается для потерь тепла, происходящих через стенки печи и потерь теплоты излучением через неплотности и отверстия в установке. Далее все виды эксергии рассмотрены подробно.

### **3.2. ЭКСЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЁМЕ**

Эксергия вещества в замкнутом объеме рассматривается для случая отделения системы от окружающей среды неподвижной замкнутой оболочкой, которая препятствует массообмену, но позволяет осуществлять теплообмен. Поэтому при расчете эксергии вещества в замкнутом объёме в качестве параметров окружающей среды необходимо знать только её температуру и давление, а состав роли не играет. Таким образом вещество в замкнутом объеме характеризуется только термомеханической эксергией.



Значение термомеханической эксергии вещества в замкнутом объеме всегда больше или равно нулю и не может принимать отрицательное значение, так как при любых давлениях и температурах система всегда может совершить работу (сжатия или расширения).

Эксергия в рассматриваемом случае равна максимальной работе, которое вещество с параметрами  $p, v, T, u, i, S$  может совершить при переходе в равновесие с окружающей средой, параметры которой  $p_0, v_0, T_0, u_0, i_0, S_0$  (где  $p$  – давление;  $v$  – удельный объем, величина, обратная плотности,  $T$  – температура;  $u$  – внутренняя энергия;  $i$  – энтальпия;  $S$  – энтропия).

Согласно первому закону термодинамики подводимая к системе теплота  $dq$  тратится на изменение внутренней энергии  $du$  и совершенные механической работы  $dl$ , таким образом

$$du = dq - dl. \quad (63)$$

Изменение теплоты в обратимом процессе осуществляется при температуре  $T_0$ :

$$dq = T_0 dS. \quad (64)$$

Эксергия (полезная работа)  $de_v$  равна совершаемой работе  $dl$  за вычетом работы, затрачиваемой на преодоление давления окружающей среды:

$$de_v = dl - p_0 dv. \quad (65)$$

С учетом (63) и (64) получаем:

$$de_v = T_0 dS - du - p_0 dv. \quad (66)$$

Проинтегрировав выражение (66) относительно процесса перехода в состояние равновесия с окружающей средой получаем

$$e_v = T_0 \int_S^{S_0} dS - \int_u^{u_0} du - p_0 \int_v^{v_0} dv = T_0(S_0 - S) - (u_0 - u) - p_0(v_0 - v). \quad (67)$$

Окончательно формула для расчета термомеханической эксергии вещества в замкнутом объеме имеет вид

$$e_v = (u - u_0) - T_0(S - S_0) + p_0(v - v_0). \quad (68)$$

Так как параметры окружающей среды постоянны, выражение (68) представляют в следующем виде:

$$e_v = u - T_0 + p_0 v + C, \quad (69)$$

где  $C$  – эксергетическая функция, постоянная для заданной окружающей среды:

$$C = T_0 S_0 - u_0 - p_0 v_0 = \text{const.} \quad (70)$$

**Пример.** Рассчитаем эксергию воздуха в замкнутом объёме при температурах  $-50$ ,  $0$ ,  $500$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Параметры окружающей среды  $p_0 = 101,396$  кПа,  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  ( $273\text{K}$ ).

*Решение*

По таблице термодинамических данных воздуха находим свойства при заданных температурах (табл. 3)

Эксергетическая функция

$$C = 273 \cdot 6,6080 - 194,84 + 101,396 \cdot 0,77 = 1531 \text{ кДж/кг.}$$

Таблица 3

**Свойства воздуха**

$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$S, \text{кДж/кг}\cdot\text{K}$	$u, \text{кДж/кг}$	$v = 1/\rho, \text{м}^3/\text{кг}$	$h, \text{кДж/кг}$
-50	223	6,4054	159,07	0,63	223,11
0	273	6,6080	194,84	0,77	273,23
500	773	7,6805	570,54	2,19	792,43
1000	1273	8,2487	998,58	3,61	1363,97

Эксергия воздуха в замкнутом объёме

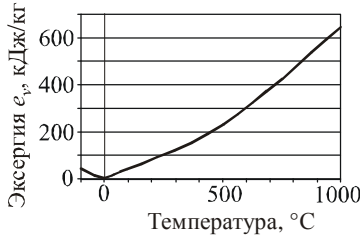
$$e_v(-50^\circ\text{C}) = 159,07 - 273 \cdot 6,4054 + 101,396 \cdot 0,63 + 1531 = 5,2 \text{ кДж/кг;}$$

$$e_v(0^\circ\text{C}) = 0;$$

$$e_v(500^\circ\text{C}) = 570,54 - 273 \cdot 7,6805 + 101,396 \cdot 2,19 = 226,5 \text{ кДж/кг;}$$

$$e_v(1000^\circ\text{C}) = 998,58 - 273 \cdot 8,2487 + 101,396 \cdot 3,61 = 643,1 \text{ кДж/кг.}$$

Изменение эксергии представлено на рис.8. Как видно из примера,  $e_v$  всегда больше 0.



**Рис. 8. Термомеханическая эксергия воздуха в замкнутом объеме**

Изменение термомеханической эксергии  $\Delta e_v$  вещества в замкнутом объеме при переходе из одного состояния в другое также определяется по выражению (66), но не включает эксергетическую функцию  $C$  и определяется через разность свойств веществ в начальном (точка 1) и конечном (точка 2) состоянии:

$$\begin{aligned} \Delta e_v &= e_{v1} - e_{v2} = (u_2 - u_1) - T_0(S_2 - S_1) + p_0(v_2 - v_1) = \\ &= \Delta u - T_0\Delta S + p_0\Delta v. \end{aligned} \quad (71)$$

### 3.3. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОТОКЕ

Термомеханическая эксергия вещества в потоке  $e$  отличается от эксергии вещества в замкнутом объеме  $e_v$  на величину работы, связанной с перемещением потока  $l$

$$l = pv - p_0v = v(p - p_0), \quad (72)$$

где  $p_0v$  – работа на преодоление сопротивление среды.

Таким образом,

$$\begin{aligned} e_t &= e_v + v(p - p_0) = (u - u_0) - T_0(S - S_0) + p_0(v - v_0) + pv - p_0v = \\ &= (u - u_0) + (pv - p_0v_0) - T_0(S - S_0). \end{aligned}$$

Так как  $U + pv = h$ , то

$$e_t = (h - h_0) - T_0(S - S_0), \quad (73)$$

или

$$e_t = h - T_0S + C, \text{ где } C = T_0S_0 - h_0.$$

**Пример.** Используем данные приведенные выше. Рассчитаем эксергию воздуха в потоке при температурах  $-50$ ,  $500$  и  $1000^\circ\text{C}$ . Параметры окружающей среды  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  ( $273\text{K}$ ),  $h_0 = 273$  кДж/кг,  $S_0 = 6,61$  кДж/кг·К.

*Решение*

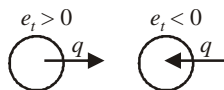
По таблице термодинамических данных воздуха находим свойства при заданных температурах (табл. 3) и определяем эксергию

$$e_t(-50^\circ\text{C}) = (223,11 - 273) - 273(6,41 - 6,61) = 4,71 \text{ кДж/кг}$$

$$e_t(500^\circ\text{C}) = (792,43 - 273) - 273(7,68 - 6,61) = 227,32 \text{ кДж/кг}$$

$$e_t(1000^\circ\text{C}) = (1363,97 - 273) - 273(8,25 - 6,61) = 643,25 \text{ кДж/кг}$$

Для изобарных процессов термомеханическая эксергия вещества в потоке и замкнутом объёме равны. Но термомеханическая эксергия вещества в потоке, в отличие от  $e_v$ , может быть и отрицательной. Знак показывает направление переноса энергии – эксергия больше нуля, если теплота передается от потока в окружающую среду и меньше нуля, если от окружающей среды к потоку (рис. 9).



**Рис. 9.** Характеристика термомеханической эксергии вещества в потоке

Для идеального газа выражение (73) можно записать в виде:

$$e_t = c_0(T - T_0) - T_0 \left[ c_0 \ln \frac{T}{T_0} - R \frac{p}{p_0} \right], \quad (74)$$

где  $c_0$  – изобарная теплоемкость;  $R$  – газовая постоянная. Размерность  $c_0$  и  $R$  одинаковая. Поэтому, если используется молярная теплоемкость  $c_0$  с размерностью Дж/моль·К, в качестве  $R$  используют универсальную газовую постоянную  $8,314$  Дж/моль·К. Если  $c_0$  – массовая теплоемкость (Дж/кг·К), то в качестве  $R$  применяют газовую постоянную  $R = 8,314/M$ , где  $M$  – молярная масса газа, кг/моль.

В изменение эксергии при переходе из одного состояния в другое эксергетическая функция  $C$  не входит, оно определяется разностью свойств веществ в начальной (1) и конечной (2) точке:

$$\Delta e_t = e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_0(S_2 - S_1). \quad (75)$$

---

**Пример.** Рассчитать удельные потери эксергии и эксергетический КПД при дросселировании насыщенного водяного пара от давления  $p_1 = 1$  МПа до давления  $p_2 = 300$  кПа.

*Решение*

Параметры насыщенного водяного пара:

а) при давлении  $p_1 = 1$  МПа (по таблицам свойств насыщенного водяного пара)

$$h_1 = 2777,0 \text{ кДж/кг}; s_1 = 6,585 \text{ кДж/(кг·К)};$$

б) при давлении 300 кПа

$$h_2 = h_1 = 2777,0 \text{ кДж/кг}; s_2 = 7,110 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

в) при параметрах окружающей среды  $p_0 = 100$  кПа,  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ :

$$h_0 = 84,0 \text{ кДж/кг}, s_0 = 0,296 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Удельные эксергии потока пара до и после дросселирования определяем как термомеханическую эксергию вещества в потоке:

$$e_{t1} = (2777,0 - 84,0) - (273 + 20) \cdot (6,585 - 0,296) = 850,3 \text{ кДж/кг}$$

$$e_{t2} = (2777,0 - 84,0) - (273 + 20) \cdot (7,110 - 0,296) = 696,5 \text{ кДж/кг}.$$

Потери эксергии при дросселировании

$$\Delta e_t = 850,3 - 696,5 = 153,8 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергетический КПД процесса  $\eta_e = 696,5 / 850,3 = 0,82$  (82%).

---

Если уравнение истинной теплоемкости представлено в виде

$$c_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (76)$$

то изменение энтальпии и энтропии уравнения (73) может быть определено следующим образом:

$$H - H_0 = \int_{T_0}^T c_p dT = a(T - T_0) + 0,5b(T^2 - T_0^2) - c \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right); \quad (77)$$

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) - 0,5c \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right). \quad (78)$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для ряда химических соединений представлены в прил. 1.

### 3.4. ЭКСЕРГИЯ ТЕПЛООВОГО ПОТОКА

Эксергия теплового потока  $e_q$  равна максимальной работе, которую можно получить в обратимом цикле Карно между источником теплоты с температурой  $T$  и приёмником теплоты с температурой  $T_0$ :

$$e_q = q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (79)$$

где  $q$  – тепловой поток.

**Пример:** Рассчитаем эксергию теплового потока, проходящего через прямоугольную стенку теплообменника по следующим данным (рис. 10): толщина стенки  $\delta = 24 \text{ мм} = 0,024 \text{ м}$ ; коэффициенты теплоотдачи  $\alpha_1 = 300$ ;  $\alpha_2 = 100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ; температуры среды  $t_1 = 500^\circ\text{C} = 773 \text{ К}$ ;  $t_2 = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ К}$ ; коэффициент теплопроводности стенки  $\lambda = 20 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ .

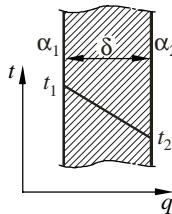


Рис. 10. Тепловой поток через стенку

Источником теплоты является жидкость с одной стороны стенки с температурой  $t_1$ , а приёмником – жидкость с другой стороны стенки с температурой  $t_2$ . Вычислим удельный тепловой поток через стенку  $q$  ( $k$  – коэффициент теплопередачи):

$$q = k(t_1 - t_2) = \frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{500 - 100}{\frac{1}{300} + \frac{0,024}{20} + \frac{1}{100}} = \frac{400}{0,0033 + 0,0012 + 0,01} =$$

$$= 27586 \text{ Вт/м}^2 = 27,586 \text{ кВт/м}^2.$$

Эксергия теплового потока равна:

$$e_q = 27,586 \left( 1 - \frac{373}{773} \right) = 14,3 \text{ кВт/м}^2.$$

Величину термического КПД цикла Карно называют эксергетической температурой:

$$\tau_e = 1 - \frac{T_0}{T}. \quad (80)$$

Таким образом

$$e_q = q \tau_e. \quad (81)$$

На рис. 11 приведено сравнение величины теплового потока и его эксергии, а на рис. 12 – эксергетическая температура (в обоих случаях  $T_0 = 273\text{К}$ ). Как видно из графиков, эксергетическая температура равна нулю при температуре окружающей среды и стремится к единице при повышении температуры. Таким образом чем выше температура теплового потока, тем большая часть теплоты в нем является полезной, то есть тем выше доля эксергии в нем.

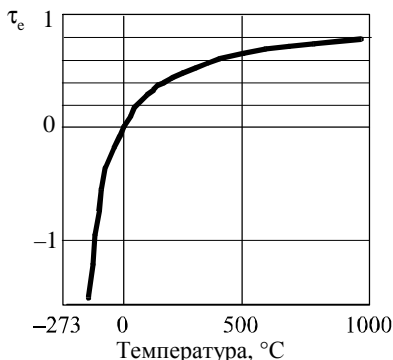


Рис. 11. Эксергетическая температура

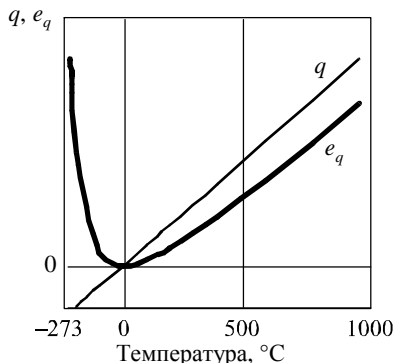


Рис. 12. Сравнение теплового потока и его эксергии

Если температура источника меняется от  $T_1$  до  $T_2$  то изменение эксергии теплового потока будет иметь вид

$$de_q = dq \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) = dq - T_0 \frac{dq}{T} = dq - T_0 dS,$$

или

$$e_q = \int_{T_1}^{T_2} de_q = \int_{T_1}^{T_2} dq - T_0 \int_{T_1}^{T_2} dS = q - T_0 \Delta S$$

Термомеханическая эксергия вещества имеет связь с величиной эксергии теплового потока, который переносится этим веществом. Рассмотрим изменение термомеханической эксергии:

$$\Delta e = \Delta h - T_0 \Delta S.$$

Разделив уравнение на  $\Delta h$ , получаем:

$$\frac{\Delta e}{\Delta h} = 1 - T_0 \frac{\Delta S}{\Delta h}.$$

Так как в изобарном процессе подведенная теплота равна изменению энтальпии системы, то есть  $\Delta h = q$ , то можно записать

$$\frac{\Delta e}{\Delta q} = 1 - T_0 \frac{\Delta S}{\Delta q} = 1 - \frac{T_0}{T} = \tau_e,$$

или

$$\Delta e = q \tau_e = e_q. \quad (82)$$

Таким образом, при изобарном процессе изменение термомеханической эксергии равно эксергии теплового потока, подведенного к веществу или отведенного от него. Это даёт альтернативный способ расчета эксергии теплового потока, когда процесс передачи теплоты происходит в изобарных или близких к ним условиях, например в теплообменниках, а для прямого расчета величины  $e_q$  нет достаточных данных или расчет характеризуется большой трудоемкостью, например при изменении температур теплоносителей.



### 3.5. ЭКСЕРГИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Эксергия излучения  $e_\epsilon$  определяется из выражения:

$$de_\epsilon = dq_{\text{изл}} - T_0 dS,$$

или для серого тела

$$e_\epsilon = \epsilon \sigma \frac{3T^4 + T_0^4 - 4T_0T^3}{3}, \quad (83)$$

где  $\epsilon$  – степень черноты источника излучения;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/К<sup>4</sup> – постоянная Стефана–Больцмана.

**Пример.** Рассчитаем эксергию излучения стенки химического реактора, выполненной из полированного алюминия (степень черноты которого  $\epsilon = 0,04$ ) и окисленной стали ( $\epsilon = 0,85$ ), нагретых до температуры 50 °С и 500°С. Температура окружающей среды  $T_0 = 273$  К.

При температуре 50°С (323 К):

– для стенки из алюминия

$$e_\epsilon = 0,04 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{3 \cdot 323^4 + 273^4 - 4 \cdot 273 \cdot 323^3}{3} = 1,07 \text{ Вт};$$

– для стенки из стали  $e_\epsilon = 22,65$  Вт.

При температуре 500°С (823 К):

– для стенки из алюминия  $e_\epsilon = 584,5$  Вт;

– для стенки из стали  $e_\epsilon = 12\,420$  Вт.

На рис. 13 приведено сравнение излучения серого тела и эксергии этого излучения.

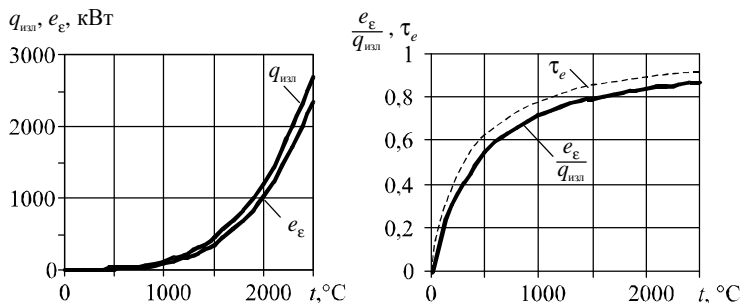


Рис. 13. Излучение серого тела  $q_{\text{изл}}$  и эксергия этого излучения  $e_\epsilon$  ( $\epsilon=0,8$ )

Видно, что как и для теплового потока, при с повышением температуры различие между энергией и эксергии уменьшается. Соотношение между эксергией и энергией излучения несколько меньше, чем эксергетическая температура тела.

### 3.6. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ

Химическая эксергия равна работе, совершаемой системой при ее обратимом переходе в состояние равновесия с окружающей средой, то есть в устойчивое состояние, при котором отсутствуют химические реакции между веществами и они бесконечное время могут находиться без химических и фазовых изменений. Химическая эксергия  $e_x$  делится на реакциюную составляющую  $e_r$ , равную тепловому эффекту реакции разложения химических соединений до веществ, составляющих окружающую среду, и концентрационную  $e_k$ , равную энергии, которая необходима для выделения из смеси вещества в чистом виде. Реакционную составляющую химической эксергии необходимо учитывать, если в системе идут химические реакции, а концентрационную – если происходит смешение веществ или разделение смесей.

Для расчета химической эксергии необходимо выбрать вещества отчета, находящиеся в равновесии с окружающей средой, то есть не изменяющиеся (не разлагающиеся и не окисляющиеся) в течении долгого промежутка времени. Обычно веществами отчета являются высшие оксиды, карбонаты, силикаты, то есть вещества, наиболее распространенные в природе.

Согласно методике Я. Шаргута, химическая эксергия представляется как работа реакции девальвации (разложения рассматриваемого соединения и дополнительных веществ отчета до результирующих веществ отчета). Дополнительные вещества отчета необходимы, если продукты разложения рассматриваемого соединения включают не только вещества отчета, но и другие. Таким образом, уравнение для расчета химической эксергии  $e_x$  имеет вид

$$e_x = \left( \sum h_2 - \sum h_1 \right) - T_0 \left( \sum S_2 - \sum S_1 \right) - e_{k1}, \quad (84)$$

где  $h_1$ ,  $S_1$  – энтальпия и энтропия рассматриваемого соединения и дополнительных веществ отчета при температуре окружающей среды;  $h_2$ ,  $S_2$  – энтальпия и энтропия результирующих веществ отчета при температуре окружающей среды;  $T_0$  – температура окружающей среды;  $e_{k1}$  – концентрационная эксергия дополнительных веществ отчета,

если они содержатся в окружающей среде как компонент раствора или газовой смеси (воздуха).

В работе [9] предлагается реакциюную эксергию  $e_r$  соединения  $A_aB_bC_c$  рассчитывать по выражению

$$e_r = \Delta G + a e_A + b e_B + c e_C, \quad (85)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) соединения;  $a, b, c$  – стехиометрические коэффициенты;  $e_A, e_B, e_C$  – эксергия химических элементов (табл. (19)); А, В, С – химические элементы, входящие в соединение.

Выражение (85) может быть получено из выражения (84) путем выделения эксергии химических элементов.

**Пример.** Рассчитать химическую эксергию  $MgCO_3$ .

*Решение*

По прил. 1 для  $MgCO_3$  находим  $-\Delta Z_{298}^0 = 1028,87$  кДж/моль. По табл. (19) находим эксергию элементов  $e_{Mg} = 618,671$ ;  $e_C = 410,828$ ;  $e_O = 1,968$  кДж/моль. Химическая эксергия  $MgCO_3$

$$e_r = -1028,87 + 618,671 + 410,828 + 3 \cdot 1,968 = 32,597 \text{ кДж/моль.}$$

Концентрационная составляющая химической эксергии определяется работой, необходимой для получения вещества в чистом виде:

$$e_k = \Delta H_0 + T_0(S_0 - S) = T_0(S_0 - S) = RT_0 \ln p_0/p \quad (86)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $p_0$  – нормальное давление,  $p$  – парциальное давление газа.

Концентрационная эксергия  $e_k$ , Дж/кг, для жидкой и газообразной смеси может быть определена по выражению

$$e_k = -RT_0 \sum \frac{\ln x_i}{M_i} = -RT_0 \sum \frac{1}{M_i} \ln \frac{p_i}{p_0}, \quad (87)$$

где  $R = 8,314$  Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная;  $T_0$  – температура окружающей среды, К;  $x_i$  – концентрация компонента;  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го соединения, кг/моль;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента;  $p_0$  – давление окружающей среды.

Эксергия

Группы		I	II	III	IV
I	1	<b>H</b> 1,00797 117,697 (H <sub>2</sub> O пар)			
II	2	<b>Li</b> 6,939 186,740 (LiCl)	<b>Be</b> 9,0122 594,680 (BeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>B</b> 10,811 610,716 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	<b>C</b> 12,01115 410,828 (CO <sub>2</sub> )
III	3	<b>Na</b> 22,9898 328,345 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	<b>Mg</b> 24,312 618,671 (CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> )	<b>Al</b> 26,9815 788,789 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Si</b> 28,086 853,352 (SiO <sub>2</sub> )
IV	4	<b>K</b> 39,102 352,504 (KCl)	<b>Ca</b> 40,08 712,879 (CaCO <sub>3</sub> )	<b>Sc</b> 44,956 907,407 (Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Ti</b> 47,90 886,220 (TiO <sub>2</sub> )
	5	<b>Cu</b> 63,546 101,618 (CuCO <sub>3</sub> )	<b>Zn</b> 65,37 315,155 (ZnCO <sub>3</sub> )	<b>Ga</b> 69,72 496,536 (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Ge</b> 72,59 493,480 (GeO <sub>2</sub> )
V	6	<b>Rb</b> 85,47 325,160 (RbCl)	<b>Sr</b> 87,62 721,718 (SrCO <sub>3</sub> )	<b>Y</b> 88,905 933,115 (Y(OH) <sub>3</sub> )	<b>Zr</b> 91,22 1019,367 (ZrO <sub>2</sub> )
	7	<b>Ag</b> 107,868 86,503 (AgCl)	<b>Cd</b> 112,40 254,025 (CdCO <sub>3</sub> )	<b>In</b> 114,82 412,713 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Sn</b> 116,69 516,090 (SnO <sub>2</sub> )
VI	8	<b>Cs</b> 132,905 345,680 (CsCl)	<b>Ba</b> 137,34 722,969 (BaCO <sub>3</sub> )	<b>La</b> 138,81 983,610 (LaCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	<b>Hf</b> 178,49 667,457 (HfCl <sub>2</sub> )
	9	<b>Au</b> 196,967 0 (Au)	<b>Hg</b> 200,59 132,016 (HgCl <sub>2</sub> )	<b>Tl</b> 204,37 315,658 (Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Pb</b> 207,19 210,062 (PbCO <sub>3</sub> )

Таблица 4

элементов [8, 24]

V	VI	VII	VIII			
			Химический элемент →			<b>He</b>
			Молярная масса, г/моль →			4,0026
			Эксергия, кДж/моль →			30,146
			Вещество отсчета →			(He)
<b>N</b> 14,0067 0,335 (N <sub>2</sub> )	<b>O</b> 15,9994 1,968 (O <sub>2</sub> )	<b>F</b> 18,9984 308,247 (Ca <sub>10</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub> F <sub>2</sub> )				<b>Ne</b> 20,183 27,090 (Ne)
<b>P</b> 30,9738 866,583 (Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	<b>S</b> 32,064 603,221 (CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O)	<b>Cl</b> 35,453 56,106 (NaCl)				<b>Ar</b> 39,948 11,682 (Ar)
<b>V</b> 50,942 705,384 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<b>Cr</b> 51,996 520,863 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Mn</b> 54,938 461,575 (MnO <sub>2</sub> )	<b>Fe</b> 55,847 368,414 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Co</b> 58,9332 222,960 (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	<b>Ni</b> 58,71 214,500 (NiO)	
<b>As</b> 74,9216 381,561 (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<b>Se</b> 78,96 167,438 (SeO <sub>2</sub> )	<b>Br</b> 79,904 26,964 (KBr)				<b>Kr</b> 83,80 34,279 (Kr)
<b>Nb</b> 92,908 878,726 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<b>Mo</b> 95,94 672,181 (MoO <sub>3</sub> )	<b>Tc</b> [99] –	<b>Ru</b> 101,07 0 (Ru)	<b>Rh</b> 102,905 0 (Rh)	<b>Pd</b> 106,4 0 (Pd)	
<b>Sb</b> 121,75 409,991 (Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<b>Te</b> 127,60 266,544 (TeO <sub>2</sub> )	<b>I</b> 126,9044 60,293 (KIO <sub>3</sub> )				<b>Xe</b> 131,30 40,250 (Xe)
<b>Ta</b> 180,948 951,370 (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<b>W</b> 183,85 818,810 (CaWO <sub>4</sub> )	<b>Re</b> 186,2 392,615 (ReO <sub>2</sub> )	<b>Os</b> 190,2 297,361 (OsO <sub>4</sub> )	<b>Ir</b> 192,2 184,647 (IrO <sub>2</sub> )	<b>Pt</b> 195,09 0 (Pt)	
<b>Bi</b> 206,980 245,568 (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Po</b> [210] –	<b>At</b> 210 –				<b>Rn</b> [222] –

---

**Пример.** Рассчитаем химическую эксергию азота, содержащегося в природном воздухе, при  $T_0 = 298\text{K}$ .

*Решение*

Так как азот обычно является веществом отсчета, реакционная составляющая эксергии равна нулю. Концентрационная составляющая определяется содержанием азота в воздухе, которое равно 79%. Таким образом

$$e_k = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{1}{0,79} = 584 \text{ Дж/моль.}$$

---

Значение химической эксергии будет зависеть от выбора веществ отсчета, то есть химического состава окружающей среды. Химическая эксергия веществ отсчета равна нулю для веществ, находящихся в литосфере, и концентрационной эксергии для веществ, находящихся в атмосфере [9].

В качестве веществ отсчета удобно принимать сырьевые материалы, перерабатываемые в теплотехнологическом процессе, тогда их химическая эксергия на входе в систему будет равна нулю.

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Для каких видов энергии ее величина равна эксергии, а для каких видов величина энергии от эксергии отличается.
2. Какими параметрами определяется эксергия вещества в замкнутом объеме. Может ли она быть меньше нуля и почему.
3. Какими параметрами определяется термомеханическая эксергия вещества в потоке. Может ли она быть меньше нуля и почему.
4. Что такое эксергетическая температура, ее связь с эксергией теплового потока.
5. Что такое вещества отсчета, как они влияют на химическую эксергию.
6. Из каких составляющих состоит химическая эксергия, в каких случаях эти составляющие необходимо учитывать.

## 4. РАСЧЕТ ЭКСЕРГИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

### 4.1. ЭКСЕРГИЯ ТОПЛИВА

В основном эксергия топлива состоит из химической составляющей и равна той энергии, которая выделяется при сгорании топлива и последующем переходе продуктов сгорания в равновесие с окружающей средой. Термомеханическую составляющую необходимо учитывать, если топливо подогревается, как, например, мазут.

Эксергию газообразного топлива можно рассчитать как сумму химической эксергии газов, составляющих топливо, где

$$e_x = 0,01 \sum e_{xi} v_i, \quad (88)$$

где  $v_i$  – объемная или мольная доля газа в топливе, %;  $e_{xi}$  – эксергия газа (табл. 3, эксергия рассчитана по выражению (85)), причем размерность получаемой эксергии топлива  $e_x$  соответствует размерности эксергии  $e_{xi}$ .

Так как почти вся энергия, выделяемая при горении горючих газов используется, то их химическая эксергия близка по значению к теплоте сгорания (см. табл. 3). Поэтому на основании расчета эксергии ряда топлив, Я. Шаргут предложил следующие соотношения для химической эксергии:

– коксовый газ

$$e_x = Q_B^P; \quad (89)$$

– колосниковый газ

$$e_x = 0,98 Q_B^P; \quad (90)$$

– генераторный газ

$$e_x = 0,97 Q_B^P; \quad (91)$$

– природный газ

$$e_x = 1,04 Q_B^P; \quad (92)$$

– природный газ с тяжелыми фракциями

$$e_x = 0,95 Q_B^P; \quad (93)$$

Таблица 5

## Химическая эксергия и теплота сгорания горючих газов

Газ	Молярная масса, г/моль	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Химическая эксергия $e_r$ , кДж/моль (кДж/м <sup>3</sup> )	Теплота сгорания высшая $Q_B^p$ и низшая $Q_H^p$ , кДж/моль (кДж/м <sup>3</sup> ), и отношение химической эксергии к теплоте сгорания			
				$Q_B^p$	$\frac{e_r}{Q_B^p}$	$Q_H^p$	$\frac{e_r}{Q_H^p}$
CH <sub>4</sub>	16,04	0,717	830,5442 (37126,0)	886,56 (39630)	0,94	801,33 (35820)	1,04
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	1,342	1494,486 (66697,7)	1562,9 (39630)	0,96	1428,4 (63750)	1,05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	1,967	2150,013 (95919,2)	2225,8 (99300)	0,97	2048,7 (91400)	1,05
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	2,598	2802,401 (125269)	2863,5 (128000)	0,98	2639,8 (118000)	1,06
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	3,219	3457,259 (154247)	3545,9 (158200)	0,98	3272,4 (146000)	1,06
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,05	1,260	1360,283 (61103,6)	1402,5 (63000)	0,97	1315,0 (59070)	1,03
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,09	1,915	2000,908 (91036,8)	2024,3 (92100)	0,99	1890,4 (86010)	1,06
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,04	1,173	1266,1 (57032,9)	1287,6 (58000)	0,98	1243,2 (56000)	1,02
CO	28,01	1,250	275,644 (12301,1)	281,89 (12580)	0,98	283,24 (12640)	0,97
H <sub>2</sub>	2,02	0,090	238,35 (10619,6)	285,49 (12720)	0,83	242,4 (10800)	0,98

3. Рантом получены следующие соотношения:

– для твердого топлива

$$e_x = (1 - W)Q_B^p, \quad (94)$$

где  $W$  – влажность топлива;

– для газообразного топлива

$$e_x = 0,975Q_B^p, \quad (95)$$



Для твердого топлива Я. Шаргут рассчитал эскергию на основании своей методики, взяв за точку отсчета газы из атмосферного воздуха, а для серы – гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для сухих топлив без серы эскергия близка к высшей теплоте сгорания:

$$e'_x = \left( 1,0437 + \frac{0,1896\text{H}^{\text{P}} + 0,0617\text{O}^{\text{P}} + 0,0428\text{N}^{\text{P}}}{\text{C}^{\text{P}}} \right) Q_{\text{B}}^{\text{P}}$$

Для серы эскергия  $(e_r)_S$  значительно отличается от теплоты горения  $q_S$ , поэтому ее химическая эскергия учитывается в виде поправки  $\Delta s$ :

$$\Delta s = (e_r)_S - q_S = \frac{608,27 \text{ кДж/моль} - 296,90 \text{ кДж/моль}}{0,032066 \text{ кг/моль}} = 9710 \text{ кДж/кг.}$$

Таким образом получаем:

$$e_x = Q_{\text{B}}^{\text{P}} \left( 1,0437 + \frac{0,1896\text{H}^{\text{P}} + 0,0617\text{O}^{\text{P}} + 0,0428\text{N}^{\text{P}}}{\text{C}^{\text{P}}} \right) + 97,1\text{S}^{\text{P}}. \quad (96)$$

Для жидкого топлива формула, полученная Шаргутом, имеет вид:

$$e_x = Q_{\text{B}}^{\text{P}} \left( 1,0401 + \frac{0,1728\text{H}^{\text{P}} + 0,0432\text{O}^{\text{P}} + 0,2169\text{S}^{\text{P}}}{\text{C}^{\text{P}}} \right) \times \\ \times \left( 1 - 2,0622 \frac{\text{H}^{\text{P}}}{\text{C}^{\text{P}}} \right) + 97,1\text{S}^{\text{P}}. \quad (97)$$

в обеих формулах  $Q_{\text{H}}^{\text{P}}$  и  $e'$ , имеют размерность кДж/кг; состав топлива  $\text{C}^{\text{P}}$ ,  $\text{H}^{\text{P}}$ ,  $\text{O}^{\text{P}}$ ,  $\text{N}^{\text{P}}$ ,  $\text{S}^{\text{P}}$ ,  $\text{W}^{\text{P}}$  задается в процентах.

Так как часто для углей известна низшая теплота сгорания  $Q_{\text{H}}^{\text{P}}$ , не учитывающая теплоту конденсации  $r$ , высшая теплота сгорания может быть определена следующим образом

$$Q_{\text{B}}^{\text{P}} = Q_{\text{H}}^{\text{P}} + 0,01rW = Q_{\text{H}}^{\text{P}} + 24,1W^{\text{P}}. \quad (98)$$

**Пример.** Рассчитаем по методике Шаргута эскергию угля следующего состава:

$$\text{C}^{\text{P}} = 65\%; \text{H}^{\text{P}} = 5\%; \text{O}^{\text{P}} = 12\%; \text{N}^{\text{P}} = 1\%; \text{S}^{\text{P}} = 1\%; \text{W}^{\text{P}} = 10\%; \text{A}^{\text{P}} = 6\%.$$

Теплота сгорания топлива

$$Q_B^P = 339C^P + 1226H^P - 108,5(O^P - S^P) = \\ = 339 \cdot 65 + 1226 \cdot 5 - 108,5(12 - 1) = 27\,188 \text{ кДж/кг.}$$

Химическая эксергия топлива

$$e_x = 27\,188 \left( 1,0437 + \frac{0,1896 \cdot 5 + 0,0617 \cdot 12 + 0,0428 \cdot 1}{65} \right) + 97,1 \cdot 1 = 29\,179 \text{ кДж/кг.}$$

Отношение эксергии к теплоте сгорания в этом случае  $\frac{29\,179}{27\,188} = 1,07$ .

---

## 4.2. ЭКСЕРГИЯ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ И ПЕЧНЫХ ГАЗОВ

Продукты сгорания топлива состоят из углекислого газа  $\text{CO}_2$ , водяных паров  $\text{H}_2\text{O}$ , азота  $\text{N}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$ , входящего в избыточный воздух. При сжигании сернистого топлива, а так же при термообработке сернистого сырья в газах может содержаться  $\text{SO}_3$ . В промышленных печах и котлах поддерживается, как правило, полное сгорание топлива, поэтому продуктов недожога, обычно представленных угарным газом  $\text{CO}$  и несгоревшими горючими газами  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , в отходящих газах этих агрегатов нет.

Эксергия смеси газов включает две составляющие:

- 1) химическую эксергию;
- 2) термомеханическую эксергию.

Основные продукты сгорания обычно являются веществами отсчета, поэтому химическая эксергия компонента газовой смеси состоит только из концентрационной составляющей  $e_{ki}$ , определяемой разницей парциального давления газов в рассматриваемой смеси  $p_i$  и в окружающей среде  $p_{0i}$ .

$$e_{ki} = (e_{ki})_0 - (e_{ki})_{п.г} = RT_0 \ln \frac{p_0}{p_{0i}} - RT_0 \ln \frac{p_0}{p_i} = \\ = RT_0 \ln \frac{p_0}{p_{0i}} \cdot \frac{p_i}{p_0} = RT_0 \ln \frac{p_i}{p_{0i}}, \quad (99)$$

где  $(e_{ki})_0$  – концентрационная эксергия газового компонента в окружающей среде;  $(e_{ki})_{п.г}$  – концентрационная эксергия газового компонента в смеси;  $p_0$  – давление окружающей среды;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_0$  – температура окружающей среды, К.

Концентрационная эксергия всех компонентов смеси определится через сумму эксергии отдельных компонентов

$$e_{\kappa} = RT_0 \sum \ln \frac{p_i}{p_{0i}}. \quad (100)$$

Для смеси газов парциальное давление компонента может быть определено через его объемную долю в смеси  $v_i$

$$p_i = v_i p_0,$$

поэтому

$$e_{\kappa} = RT_0 \sum \ln \frac{v_i}{v_{0i}}, \quad (101)$$

где  $v_i$  – объемная доля (процентное содержание) компонента в рассматриваемой смеси;  $v_{0i}$  – объемная доля (процентное содержание) компонента в воздухе.

---

**Пример:** Продукты сгорания природного газа состоят из азота  $V_{N_2} = 8$ ; углекислого газа  $V_{CO_2} = 1$ ; водяных паров  $V_{H_2O} = 2$ ; кислорода  $V_{O_2} = 0,2 \text{ м}^3/\text{м}^3$  топлива. Температура окружающей среды  $T_0 = 273 \text{ К}$ . Определим концентрационную эксергию азота.

Объем газов

$$V_{\Sigma} = V_{N_2} + V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{O_2} = 8 + 1 + 2 + 0,2 = 11,2 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ топлива.}$$

Объемная доля азота в газах  $v_{N_2} = 8/11,23 = 0,714$ . Объемная доля азота в воздухе 0,7898. Концентрационная эксергия азота

$$e_{\kappa} = 8,314 \cdot 273 \ln \frac{0,714}{0,7898} = -229 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

---

Если в газах имеется сера, или некоторые продукты сгорания не относятся к веществам отсчета (например, в качестве вещества отсчета для  $H_2O$  может быть выбраны вода или водяной пар), для этих компонентов будет добавляться реакционная составляющая химической эксергии, а их концентрационная составляющая будет учитывать выделение чистого газа, то есть изменение парциального давления до давления окружающей среды. Таким образом для серы получаем выражение:

$$e'_x = [e_r - RT_0 \ln V_{SO_2}] V_{SO_2}, \text{ Дж/моль}, \quad (102)$$

где  $V_{SO_2}$  – объемная доля (молярная доля)  $SO_2$  в газах;  $e_r$  – реакционная составляющая для  $SO_2$ , 306,963 Дж/моль.

Химическая эксергия серосодержащих печных газов при условии, что  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  и водяной пар входят в вещества отсчета, будет иметь вид:

$$e_x = RT_0 \sum V_i \ln \frac{V_i}{V_{0i}} + (306,963 - RT_0 \ln V_{SO_2}) V_{SO_2}, \text{ Дж/моль}, \quad (103)$$

где  $V_i$ ,  $V_{0i}$  – объемные (молярные) доли газов во влажном воздухе и окружающей среде.

### 4.3. СОСТАВ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

Если в качестве вещества окружающей среды принят влажный воздух, для расчета концентрационной составляющей необходимо определить его состав. Состав сухого воздуха может быть принят следующим:

$N_2$  ..... 78,98%;  
 $O_2$  ..... 20,99%;  
 $CO_2$  ..... 0,03%.

Для определения процентного содержания влажного воздуха необходимо знать его влажность, обычно задаваемую в виде влагосодержания  $d$ , кг/кг.

Через эту величину можно определить массовое и объемное соотношение сухого воздуха и влаги, приняв плотность сухого воздуха  $1,293 \text{ кг/м}^3$ , а плотность водяных паров  $0,806 \text{ кг/м}^3$  (рис. 14).

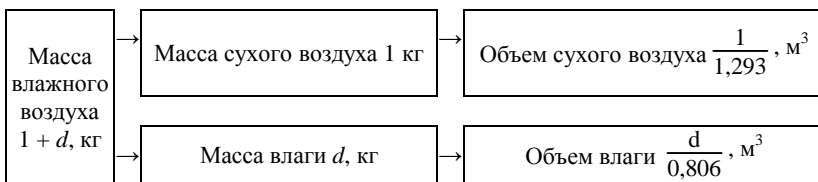


Рис. 14. Соотношение влаги и сухого воздуха во влажном воздухе

Общий объем влажного воздуха

$$v_{\text{вл. в}} = \frac{1}{1,293} + \frac{d}{0,806}, \text{ м}^3. \quad (104)$$

Если объемная доля компонента в сухом воздухе  $v_{\text{с.и}}$ , то его доля во влажном воздухе  $v_{\text{вл.и}}$  имеет вид

$$v_{\text{вл.и}} = \frac{v_{\text{с.и}}}{v_{\text{вл. в}}} = \frac{v_{\text{с.и}}}{\frac{1}{1,293} + \frac{d}{0,806}}, \quad (105)$$

а процентное содержание газа во влажном воздухе  $X_{\text{вл}}$  определяться по его процентному содержанию в сухом воздухе  $X_{\text{с}}$  следующим образом:

$$X_{\text{вл}} = \frac{\frac{X_{\text{с}}}{1,293}}{\frac{1}{1,293} + \frac{d}{0,806}} = \frac{X_{\text{с}}}{1 + \frac{1,293}{0,806}d} = \frac{X_{\text{с}}}{1 + 1,6d}. \quad (106)$$

Процентное содержание влаги во влажном воздухе выразится следующим образом

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{вл}} = \frac{\frac{d}{0,806}}{\frac{1}{1,293} + \frac{d}{0,806}} \cdot 100 = \frac{100d}{0,623 + d}. \quad (107)$$

---

**Пример.** Определим процентный состав влажного воздуха при влагосодержании  $d = 0,016$  кг/кг.

$$\text{N}_{2\text{вл}} = \frac{78,98}{1 + 1,6 \cdot 0,016} = 78,98 \cdot 0,975 = 77,01\%.$$

$$\text{O}_{2\text{вл}} = 20,99 \cdot 0,975 = 20,46\%.$$

$$\text{CO}_{2\text{вл}} = 0,03 \cdot 0,9746 = 0,03\%.$$

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{вл}} = \frac{0,016 \cdot 100}{0,623 + 0,016} = 2,5\%.$$

$$\text{Проверка: } \text{N}_{2\text{вл}} + \text{O}_{2\text{вл}} + \text{CO}_{2\text{вл}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{вл}} = 100\%.$$

---

#### 4.4. ЭКСЕРГИЯ ВОДЯНОГО ПАРА И ВОДЫ

Если в рассматриваемой системе отсутствуют процессы испарения или конденсации, то для потоков воды и водяного пара учитывается только термическая эксергия. Теплоемкость воды  $c$  можно принять за константу, и термическая эксергия воды примет вид:

$$e = (H - H_0) + T_0(S - S_0) = c(T - T_0) - T_0 c \ln \frac{T}{T_0}. \quad (108)$$

Теплоемкость водяного пара зависит от его температуры и давления, поэтому его термомеханическая эксергия определяется по выражению (73) как разность с параметрами насыщенного пара при температуре и давлении окружающей среды.

При наличии процесса испарения необходимо учитывать химическую эксергию:

а) реакцию эксергию для одного из веществ (воды или водяного пара), не относящегося к веществам отсчета;

б) концентрационную эксергию, если в качестве вещества отсчета принят водяной пар. Концентрационная составляющая учитывает неполное насыщение атмосферного воздуха водяным паром. Для насыщенной воды или водяного пара относительная влажность составляет 100%, относительная влажность атмосферного воздуха  $\varphi_0$ , %. Таким образом для насыщенных воды или водяного пара концентрационная составляющая :

$$e_k = RT_0 \ln \left( \frac{100}{\varphi_0} \right), \quad (109)$$

где  $\varphi_0$  – относительная влажность, %. Размерность величины  $e_k$  определяется размерность газовой постоянной  $R$ .

---

**Пример:** Определим эксергию воды при 20°C и 60°C. В качестве вещества отсчета примем водяной пар в воздухе. Параметры окружающей среды  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $\varphi_0 = 70\%$ .

Примем теплоемкость воды в виде постоянной  $c = 4,19$  кДж/кг.

Термомеханическая эксергия согласно выражению (108):

$$e_{20} = 4,19 (20 - 0) - 273 \cdot 4,19 \ln 293/273 = 2,9 \text{ кДж/кг};$$

$$e_{60} = 4,19 (60 - 0) - 273 \cdot 4,19 \ln 333/273 = 24,1 \text{ кДж/кг};$$

Концентрационная составляющая:

$$e_k = \frac{8,319}{18} \cdot 273 \cdot \ln 100/700 = 45,0 \text{ кДж/кг}.$$

Полная эксергия составит соответственно 47,9 и 69,1 кДж.кг.

**Пример:** Определить изменение эксергии при конденсации пара с избыточным давлением  $p_{изб} = 0,9 \text{ МПа}$ . Температура окружающей среды  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ .

По таблицам термодинамических свойств насыщенного пара и воды при заданном давлении  $p_{изб}$  находим:

$$t = 175,36 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$h' = 724,6 \text{ кДж/кг}; S' = 2,0941 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K};$$

$$h'' = 2773,0 \text{ кДж/кг}; S'' = 6,6212 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K};$$

$$\Delta h = h'' - h' = 2773,0 - 724,6 = 2030,4 \text{ кДж/кг};$$

$$\Delta S = S'' - S' = 6,6212 - 2,0941 = 4,5271 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K};$$

$$\Delta e = \Delta h - T_0 \Delta S = 2030,4 - 273,15 \cdot 4,5271 = 793,82 \text{ кДж/кг}.$$

Концентрационную составляющую не учитываем, так как для воды и водяного пара она будет одинаковой.

Заметим, что изменение эксергии при конденсации водяного пара равно эксергии теплового потока, выделяющегося при конденсации:

$$e_q = \Delta h \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) = 2030,4 \left( 1 - \frac{273,15}{175,36 + 273,15} \right) = 793,85 \text{ кДж/кг}.$$

Это соотношение справедливо и при конденсации насыщенного пара при других давлениях.

#### 4.5. ЭКСЕРГИЯ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

Обычно для большинства технологических установок содержание влаги в воздухе незначительно и используемый воздух может рассматриваться как сухой. Влажность воздуха необходимо учитывать при сушке, в установках кондиционирования, то есть при исследовании процессов, в которых происходит испарения и конденсации влаги. В качестве вещества отсчета для  $\text{H}_2\text{O}$  при рассмотрении влажного воздуха всегда выбираются водяные пары, а не вода (если в качестве отсчета выбрана вода, то воздух в окружающей среде должен быть су-

хим, так как весь водяной пар из воздуха должен перейти в форму, принятой за стабильную).

При одном из способов расчета эксергия влажного воздуха может рассматриваться как эксергия смеси идеальных газов и определяться по методике, аналогичной продуктам горения, то есть:

- 1) рассчитывается объемный состав влажного воздуха;
- 2) рассчитывается объемный состав влажного воздуха в окружающей среде;
- 3) рассчитывается концентрационная составляющая эксергии;
- 4) рассчитывается термомеханическая составляющая эксергии.

**Пример.** Определить эксергию 1 килограмма влажного воздуха в установке с влажностью  $\varphi = 80\%$  и температурой  $t = 40^\circ\text{C}$ . Параметры окружающей среды:  $\varphi = 60\%$ ;  $t = 10^\circ\text{C}$ .

По  $h-d$  диаграмме влажного воздуха находим:

При  $\varphi = 80\%$  и  $t = 40^\circ\text{C}$  влагосодержание  $d = 0,040$  кг/кг;

При  $\varphi = 60\%$  и  $t = 10^\circ\text{C}$  влагосодержание  $d = 0,005$  кг/кг.

Объемный состав влажного воздуха в установке:

$$N_2 = \frac{78,98}{1 + 1,6 \cdot 0,04} = 78,98 \cdot 0,94 = 74,23\%;$$

$$O_2 = 20,99 \cdot 0,94 = 19,73\%;$$

$$CO_2 = 0,03 \cdot 0,94 = 0,03\%;$$

$$H_2O = \frac{0,04}{0,623 + 0,04} \cdot 100 = 6,03\%$$

Проверка расчета:  $74,23 + 19,73 + 0,03 + 6,03 = 100,02\%$ , отклонение от 100% находится в пределах погрешности округления.

Объемный состав влажного воздуха в окружающей среде:

$$N_2 = \frac{78,98}{1 + 1,6 \cdot 0,005} = 78,98 \cdot 0,992 = 78,35\%;$$

$$O_2 = 20,99 \cdot 0,992 = 20,82\%;$$

$$CO_2 = 0,03 \cdot 0,992 = 0,03\%;$$

$$H_2O = \frac{0,005 \cdot 100}{0,623 + 0,005} = 0,70\%;$$

Проверка расчета:  $78,35 + 20,82 + 0,03 + 0,70 = 99,90\%$ .

Концентрационная составляющая эксергии влажного воздуха:

$$e_x = 8,319 \cdot 283 \left( \frac{0,7423}{0,028} \ln \frac{74,23}{78,35} + \frac{0,1973}{0,032} \ln \frac{19,73}{20,82} + \frac{0,0003}{0,044} \ln \frac{0,03}{0,03} + \right.$$



$$+ \frac{0,0603}{0,018} \ln \frac{6,03}{0,8} ) = 11,8 \text{ кДж/кг влажного воздуха,}$$

где 0,028; 0,032; 0,044; 0,018 – молярная масса газов, кг/моль.

Термомеханическая составляющая:

$$e_t = q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \sum V_i c_i (t - t_0) =$$

$$= \left( 1 - \frac{283}{313} \right) (0,7423 \cdot 1,295 + 0,1973 \cdot 1,31 + 0,0003 \cdot 1,64 + 0,0603 \cdot 1,498) \times$$

$$\times (40 - 10) = 3,7 \text{ кДж/нм}^3,$$

где 1,295; 1,30; 1,64 и 1,495 – теплоемкость газов при 40°C, кДж/нм<sup>3</sup>.

Для перевода из кДж/м<sup>3</sup> в кДж/кг рассчитаем плотность воздуха:

$$\rho = \sum \rho_i V_i = 1,25 \cdot 0,7423 + 1,428 \cdot 0,1973 + 1,977 \cdot 0,0003 +$$

$$+ 0,0603 \cdot 0,806 = 1,26 \text{ кг/м}^3$$

Термомеханическая эксергия

$$e_t = 3,7 / 1,26 = 2,66 \text{ кДж/кг.}$$

Общая эксергия воздуха:

$$e = e_x + e_t = 11,8 + 2,66 = 14,5 \text{ кДж/кг.}$$

Если давление изменяется, то термическую эксергию вещества можно рассчитать, рассматривая воздух как идеальный газ:

$$e_t = (h - h_0) - T_0(S - S_0) = c_p(T - T_0) - T_0 \left( c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right).$$

Так как  $TdS = dh - vdp$ , а  $dh = c_p dT$ , то для обратимого процесса

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - v \frac{dp}{T}.$$

Используя уравнение  $pv = RT$ , получаем  $dS = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{T}$ .

Отсюда термомеханическая эксергия влажного воздуха, Дж/кг:

$$e_t = c_{\text{в.л.в}} (T - T_0) - T_0 \left( c_{\text{в.л.в}} \ln \frac{T}{T_0} - m_{\text{в}} \frac{R}{M_{\text{в}}} \ln \frac{p_{\text{в}}}{p_{\text{в}0}} - m_{\text{п}} \frac{R}{M_{\text{п}}} \ln \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{п}0}} \right), \quad (110)$$

где  $c_{\text{в.л.в}}$  – теплоемкость влажного воздуха, Дж/кг;  $p_{\text{в}}$ ,  $p_{\text{в}0}$  – парциальное давление воздуха в рассматриваемых условиях и окружающей среде;

$p_{п}, p_{п0}$  – парциальное давление водяного пара в рассматриваемых условиях и окружающей среде;  $M_{в}, M_{п}$  – молярные массы воздуха и пара;  $m_{в}, m_{п}$  – массовая доля воздуха и пара в рассматриваемых условиях.

Парциальные давление определяются следующим образом:

$$p_{п} = v_{п}P = \frac{d}{0,623 + d} P,$$

$$p_{п0} = v_{п0}P_0 = \frac{d_0}{0,623 + d_0} \cdot P_0$$

$$p_{в} = v_{в}P = (1 - v_{п})P = \left(1 - \frac{d}{0,623 + d}\right)P = \frac{0,623}{0,623 + d} P;$$

$$P_{в0} = \frac{0,623}{0,623 + d_0} P_0,$$

где  $v_{п}, v_{п0}$  – объемная доля водяного пара во влажном воздухе и в окружающей среде;  $p, p_0$  – давление в рассматриваемых условиях и в окружающей среде;  $d, d_0$  – влагосодержание воздуха и воздуха в окружающей среде, кг/кг.

Теплоемкость влажного воздуха может быть определена по аддитивному принципу:

$$c_{в.л.в.} = c_{сух.в.} m_{в} + c_{п} m_{п}, \quad (111)$$

где  $c_{сух.в.}, c_{п}$  – теплоемкость сухого воздуха и водяных паров.

Массовая доля сухого в воздухе и паре:

$$m_{в} = \frac{1}{1 + d}; \quad m_{п} = \frac{d}{1 + d}. \quad (112)$$

**Пример.** Рассчитаем удельную термическую эксергию влажного воздуха при  $t = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 30$  г/кг и  $p_{абс} = 180$  кПа. Нормальные условия:  $t = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 16$  г/кг и  $p_{абс} = 101,3$  кПа.

Массовые доли сухого воздуха и паров при рассматриваемых условиях:

$$m_{в} = \frac{1}{1 + 0,03} = 0,971 \text{ кг/кг};$$

$$m_{п} = \frac{0,03}{1 + 0,03} = 0,029 \text{ кг/кг}.$$

Так как теплоемкость газов при изменении давления практически не изменяется, теплоемкость влажного воздуха определяем по теплоемкости составляющих при 90°C и нормальном давлении:

$$c_{\text{вл.в}} = 1 \cdot 0,971 + 1,87 \cdot 0,029 = 1,030 \text{ кДж/кг} = 1030 \text{ Дж/кг.}$$

Парциальное давление сухого воздуха и паров.

а) в рассматриваемых условиях:

$$p_{\text{п}} = \frac{0,03}{0,623 + 0,03} 180 = 8,27 \text{ кПа}$$

$$p_{\text{в}} = \frac{0,623}{0,623 + 0,03} 180 = 171,73 \text{ кПа}$$

б) в окружающей среде:

$$p_{\text{п0}} = \frac{0,016}{0,623 + 0,016} 101,3 = 2,54 \text{ кПа}$$

$$p_{\text{в0}} = \frac{0,623}{0,623 + 0,016} 101,3 = 98,76 \text{ кПа}$$

Термомеханическая эксергия влажного воздуха:

$$e_t = 1030(90 - 0) - 273 \left( 1030 \ln \frac{363}{273} - 0,971 \frac{8,319}{0,029} \ln \frac{171,73}{98,76} - 0,029 \frac{8,319}{0,018} \times \right. \\ \left. \times \ln \frac{8,27}{2,54} \right) = 92,6 \text{ Дж/кг.}$$

Термомеханическую эксергию влажного воздуха также можно рассматривать как сумму эксергии сухого воздуха и влаги:

$$e_{\text{вл.в.}} = e_{\text{в}} + d e_{\text{п}},$$

где  $e_{\text{в}}$ ,  $e_{\text{п}}$  – эксергия сухого воздуха и водяных паров, кДж/кг.

Для влажного воздуха в состоянии насыщения ( $\varphi = 100\%$ ) эксергию можно рассчитать как эксергию идеального газа:

$$e_{\text{в}} = c_{\text{в}} (T - T_0) - T_0 \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \frac{R}{M_{\text{в}}} \ln \frac{p - p_{\text{s}}}{p_0 - p_{\text{s0}}} \right]; \quad (113)$$

$$e_{\text{п}} = (h_{\text{п}} - h_{\text{п0}}) - T_0 (s_{\text{п}} - s_{\text{п0}}), \quad (114)$$

где  $p_{\text{s}}$  и  $p_{\text{s0}}$  – давление насыщенного пара в рассматриваемых условиях и окружающей среде;  $h_{\text{п}}$ ,  $h_{\text{п0}}$ ,  $s_{\text{п}}$ ,  $s_{\text{п0}}$  – энтальпия и энтропия насыщенного пара в рассматриваемых условиях и окружающей среде;  $R$  –

универсальная газовая постоянная;  $M_B$  – молярная масса сухого воздуха.

Для ненасыщенного влажного воздуха

$$e_v = c_v (T - T_0) - T_0 \left[ \ln \frac{T}{T_0} - \frac{R}{M_B} \ln \frac{p - \varphi p_s}{p_0 - \varphi_0 p_{s0}} \right], \quad (115)$$

где  $\varphi$  и  $\varphi_0$  – относительная влажность воздуха (в долях) в рассматриваемых условиях и окружающей среде.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан принцип расчета термической эксергии топлива, предложенный Я. Шаргутом и З. Рантом?
2. Какие составляющие включает эксергия продуктов горения и печных газов?
3. Почему при расчете эксергии топлива и печных газов необходимо отдельно учитывать содержание сернистых газов?
4. Как определяется процентный состав влажного воздуха?
5. Какие составляющие включает эксергия потоков воды и водяного пара?
6. Какие существуют методы расчета эксергии влажного воздуха.
7. Какое вещество отсчета для  $H_2O$  необходимо выбирать при расчете эксергии влажного воздуха.

## 5. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТИПОВЫХ ПРОЦЕССОВ

### 5.1. АНАЛИЗ ТЕПЛОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

При передаче теплоты  $dq$  эксергетические потери от необратимости процесса теплообмена определяются снижением эксергетической температуры:

$$dE_{т.о} = dE_{г} - dE_{х} = d\tau_{г}q - d\tau_{х}q = dq\Delta\tau, \quad (116)$$

где  $dE_{т.о}$  – эксергетические потери, вызванные разницей температур теплоносителей;  $dE_{г}$  – эксергия, отдаваемая горячим теплоносителем;  $dE_{х}$  – эксергия, получаемая холодным теплоносителем;  $\tau_{г}$  и  $\tau_{х}$  – средние эксергетические температуры горячих и холодных теплоносителей/

Таким образом эксергетические потери определяют разностью термодинамических температур  $\Delta\tau$ :

$$\Delta\tau = \left(1 - \frac{T_0}{T_{г}}\right) - \left(1 - \frac{T_0}{T_{х}}\right) = \frac{T_{г} - T_{х}}{T_{г} T_{х}} T_0, \quad (117)$$

где  $T_{г}$ ,  $T_{х}$  – средние температуры горячего и холодного теплоносителей.

При одинаковой разнице температур  $T_{г} - T_{х}$  эксергетические потери будут тем ниже, чем больше абсолютное значение  $T_{г}$  и  $T_{х}$ .

Например, рассмотрим разницу термодинамических температур в горячей и холодной части противоточной печи при одинаковом температурном напоре  $T_{г} - T_{х} = 200^{\circ}\text{C}$ .

В горячей части печи

$$T_{г} = 1500; T_{х} = 1300; \Delta\tau = \frac{200}{1500 \cdot 1300} \cdot 273 = 0,028;$$

в холодной части

$$T_{г} = 500; T_{х} = 300; \Delta\tau = \frac{200}{500 \cdot 300} \cdot 273 = 0,364,$$

то есть отличие в термодинамических температурах, а значит и в потерях эксергии, более чем в 13 раз.

Эксергетические потери от необратимости процесса теплообмена снижаются при уменьшении разности температур между теплоносителями.

лями. При неизменном количестве передаваемой теплоты это соответствует интенсификации теплообмена.

При теплообмене кроме снижения эксергии  $\Delta E_{т.о}$  из-за необратимости теплообмена потери могут быть вызваны снижением давления из-за гидрогазодинамического сопротивления движению потока  $\Delta E_{сопр}$  и потерями теплоты и материала в окружающую среду  $\Delta E_{о.с}$ :

$$\Delta E = \Delta E_{т.о} + \Delta E_{сопр} + \Delta E_{о.с} \quad (118)$$

Для отдельного определения потерь  $\Delta E_{т.о}$ ,  $\Delta E_{сопр}$ ,  $\Delta E_{о.с}$  требуется проведение теплового и гидравлического расчета. Все три величины потерь взаимосвязаны. Например, при увеличении потерь в окружающую среду  $\Delta E_{о.с}$  происходит ухудшение теплообмена (так как часть теплоты теряется), и увеличение разности температур, поэтому увеличивается и  $\Delta E_{т.о}$ . При увеличении поверхности теплообмена  $F$  увеличивается  $\Delta E_{сопр}$  из-за увеличения гидравлического сопротивления и  $\Delta E_{т.о}$  из-за увеличения размеров установки, но улучшается теплообмен и уменьшаются  $\Delta E_{т.о}$  (рис. 15). Как правило, имеется оптимальное значение параметров, соответствующее минимуму  $\Delta E$ .

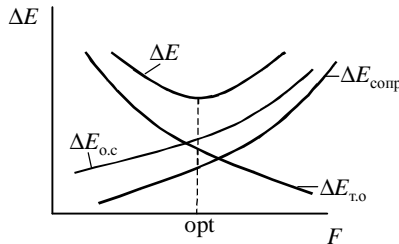


Рис. 15. Составляющие потерь эксергии при теплообмене

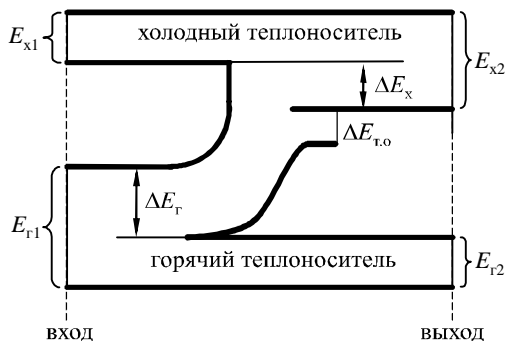
Если в определении отдельных видов потерь нет необходимости, общие эксергетические потери  $\Delta E$  и эксергетический КПД необходимо определять по характеристикам входных и выходных потоков (рис. 16).

Эксергетический баланс процесса теплообмена

$$E_{x1} + E_{r1} = E_{x2} + E_{r2} + \Delta E, \quad (119)$$

или, обозначив  $\Delta E_r = E_{r1} - E_{r2}$ ;  $\Delta E_x = E_{x2} - E_{x1}$ , получаем

$$\Delta E_r = \Delta E_x + \Delta E. \quad (120)$$



**Рис. 16. Потoki эксергии при теплообмене:**

$E_{x1}, E_{x2}, E_{r1}, E_{r2}$  – эксергия теплоносителей на входе и выходе;  
 $\Delta E_x, \Delta E_r$  – изменения эксергии теплоносителей;  $\Delta E_{т.о}$  – поэтриэксергии от необратимости теплообмена

Эксергетический КПД процесса теплообмена

$$\eta_{\text{э}} = \frac{E_{\text{ВЫХ}}}{E_{\text{ВХОД}}} = \frac{E_{r2} + E_{x2}}{E_{r1} + E_{x1}}. \quad (121)$$

**Пример:** В рекуператоре отходящие газы, выходящие из печи с температурой  $t_{r1} = 1300^\circ\text{C}$ , нагревают воздух от  $t_{в1} = 0$  до  $t_{в2} = 1000^\circ\text{C}$ . Расход воздуха  $V_{\text{в}} = 10 \text{ м}^3/\text{с}$ , газов  $V_{\text{г}} = 14 \text{ м}^3/\text{с}$ . Теплоемкости газов  $c_{\text{г}}$  и воздуха  $c_{\text{в}} = 1 \text{ кДж/м}^3$ . Потери в окружающую среду  $q_{\text{о.с}} = 2000 \text{ кВт}$ . Необходимо определить эксергетические потери.

*Решение*

Определяем температуру газов на выходе:

$$\Delta q = V_{\text{в}} c_{\text{в}} (t_{\text{в2}} - t_{\text{в1}}) = 10 \cdot 1 \cdot 1000 = 10\,000 \text{ кВт}.$$

$$q_{r2} = q_{r1} - \Delta q_{\text{в}} - q_{\text{о.с}} = 14 \cdot 1300 - 10\,000 - 2000 = 6200 \text{ кВт}.$$

$$t_{r2} = \frac{\Delta q_{r2}}{V_{\text{г}} c_{\text{г}}} = \frac{6200}{14 \cdot 1} = 443^\circ\text{C}.$$

Изменение эксергии:

$$\begin{aligned} \Delta E_r &= [c_{\text{г}}(t_{r1} - t_{r2}) - T_0 c_{\text{г}} \ln \frac{T_{r1}}{T_{r2}}] V_{\text{г}} = [1(1300 - 433) - 273 \cdot 1 \cdot \ln \frac{273+1300}{273+433}] \cdot 14 = \\ &= 8988 \text{ кВт} \end{aligned}$$

$$\Delta E_{\text{в}} = [c_{\text{в}}(t_{\text{в}1} - t_{\text{в}2}) - T_0 c_{\text{в}} \ln \frac{T_{\text{в}2}}{T_{\text{в}1}}] V_{\text{в}} = [1(1000 - 0) - 273 \cdot 1 \cdot \ln \frac{1273}{273}] \cdot 10 = 5800 \text{ кВт}$$

Эксергетические потери

$$\Delta E = 8988 - 5800 = 3188 \text{ кВт.}$$

## 5.2. ПРОЦЕСС СУШКИ

При сушке происходят процессы теплообмена, массообмена и фазовые превращения. Эксергетический баланс процесса сушки имеет вид:

$$E'_{\text{с.а}} + E'_{\text{м}} = E''_{\text{с.а}} + E''_{\text{м}} + \Delta E, \quad (122)$$

где  $E_{\text{с.а}}$  – эксергия сушильного агента;  $E_{\text{м}}$  – эксергия материала (на входе – влажного, на выходе – сухого);  $\Delta E$  – потери эксергии.

Эксергия сушильного агента рассматривается как эксергия влажного газа:

$$E_{\text{с.а}} = E_{\text{х}} + E_{\text{т}}, \quad (123)$$

$$E_{\text{х}} = RT_0 \sum \frac{v_i}{M_i} \ln \frac{v_i}{v_{0i}} + E_{ri}, \text{ КДж/кг}, \quad (124)$$

$$E_{\text{т}} = (H - H_0) - T_0(S - S_0), \quad (125)$$

где  $E_{\text{х}}$  – химическая эксергия;  $v_i$ ,  $p_{0i}$  – объемная доля газовой составляющей в газе и в воздухе окружающей среды;  $E_{ri}$  – реакционная составляющая химической эксергии;

Эксергия материала состоит из химической эксергии и термической эксергии. Если при сушке не происходит химических реакции, то химическая эксергия сухого материала не учитывается. Таким образом необходимо учитывать химическую эксергию испаряющейся влаги на входе  $e_{\text{рвл}}$  (на выходе испарившаяся влага будет учтена в составе сушильного агента) и термическую эксергию материала  $e_t$ :

$$E'_{\text{м}} = E_t + E_{\text{рвл}}. \quad (126)$$



$$E''_m = E_{t'} \quad (127)$$

Потери эксергии  $\Delta E$  включают потери при теплообмене и потери в окружающую среду.

**Пример:** составить эксергетический баланс и рассчитать эксергетический КПД процесса сушки мела отходящими из печи газами. Производительность печи  $G_m = 10$  т/ч, влажность мела до и после сушки  $W' = 15\%$ ,  $W'' = 2\%$ ; температура мела до и после сушки  $t' = t_0$ ,  $t'' = 50^\circ\text{C}$ .

Состав газов:  $\text{CO}_2 = 12\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 18\%$ ,  $\text{O}_2 = 3\%$ ,  $\text{N}_2 = 67\%$ . Температура газов  $t'_g = 400^\circ\text{C}$ . Расход газов  $V_g = 20\,000$  м<sup>3</sup>/ч при н.у.

Потери в окружающую среду в сушилке 400 кВт.

Параметры окружающего воздуха:  $t_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $d = 10$  кг/кг.

#### *Решение*

Порядок расчетов:

- 1) составление материального баланса сушки;
- 2) расчет теплового баланса сушки и определение температуры газов на выходе;
- 3) составление эксергетического баланса и определение КПД.

#### *Материальный баланс*

Расход сухого материала

$$G_{\text{сух.м}} = \frac{100 - W'}{100} G'_m = \frac{100 - 15}{100} 10 = 8,5 \text{ т/ч} = 2,36 \text{ кг/с.}$$

Расход влажного материала на выходе

$$G''_m = \frac{100}{100 - W''} G'_{\text{см}} = \frac{100}{100 - 2} 2,36 \text{ т/ч} = 2,41 \text{ кг/с}$$

Расход и объем испаренной влаги

$$G_{\text{исп. вл}} = G'_m - G''_m = 2,78 - 2,41 \text{ т/ч} = 0,37 \text{ кг/с.}$$

$$V_{\text{исп. вл.}} = 0,37 / 0,805 = 0,46 \text{ м}^3/\text{с}$$

Объем газов на входе

$$V'_g = 20\,000 \text{ м}^3/\text{ч} = 5,56 \text{ м}^3/\text{с.}$$

$$V_{\text{CO}_2} = V'_g \cdot x_{\text{CO}_2} = 5,56 \cdot 0,12 = 0,67 \text{ м}^3/\text{с};$$

$$V'_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ м}^3/\text{с}; V_{\text{O}_2} = 0,17 \text{ м}^3/\text{с}; V_{\text{N}_2} = 3,72 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Объем газов на выходе

$$V'_g = V'_g + V_{\text{исп. вл.}} = 5,56 + 0,46 = 6,02 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Состав газов на выходе

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{V''_{\text{CO}_2} + V_{\text{исп. вл.}}}{V''_{\text{r}}} = \frac{1,0 + 0,46}{6,02} = 24,3 \%$$

$$\text{CO}''_2 = \frac{V''_{\text{CO}_2}}{V''_{\text{r}}} = 0,67/6,02 = 11,1\%; \text{N}''_2 = 61,8 \%; \text{O}''_2 = 2,8\%.$$

#### *Тепловой баланс*

Теплосодержание газов на входе

$$\begin{aligned} Q'_{\text{r}} = \sum V_i c_i t'_{\text{r}} &= (0,67 \cdot 1,293 + 1 \cdot 1,565 + 3,72 \cdot 1,316 + 0,17 \cdot 1,378) \cdot 400 = \\ &= 3194,5 \text{ кВт}. \end{aligned}$$

Теплосодержание материала на входе и выходе:

$$Q_{\text{м}} = (G_{\text{сух.м}} c_{\text{см}} + (G_{\text{м}} - G_{\text{сух.м}}) c_{\text{в}}) t,$$

где  $c_{\text{см}}$ ,  $c_{\text{в}}$  – удельная теплоемкость сухого материала и воды.

$$Q'_{\text{м}} = (2,36 \cdot 0,21 \cdot 4,19 + (2,78 - 2,36) 4,19) 20 = 35 \text{ кВт}.$$

$$Q''_{\text{м}} = (2,36 \cdot 0,21 \cdot 4,19 + (2,41 - 2,36) 4,19) 50 = 114 \text{ кВт}.$$

Теплота испарения воды

$$Q_{\text{исп}} = r G_{\text{исп вл}} = 2500 \cdot 0,37 = 925 \text{ кВт}$$

Из теплового баланса

$$Q'_{\text{r}} + Q'_{\text{м}} = Q''_{\text{r}} + Q''_{\text{м}} + Q_{\text{о.с}} + Q_{\text{исп}}$$

определяем теплосодержание газов на выходе

$$Q''_{\text{r}} = 3194,5 + 35 - 925 - 114 - 400 = 1879,5 \text{ кВт}$$

Температура газов на выходе определяется из уравнения

$$Q''_{\text{r}} = \sum V_i c_i t''_{\text{r}}$$

По отношению  $\frac{Q''_{\text{r}}}{Q'_{\text{r}}} = \frac{1879}{3194,5} = 0,6$  определяем первое приближение:

$$t''_{\text{r}} = 0,6 \cdot 1000 = 240^\circ\text{C}.$$

Уточнение температуры

$$t''_{\text{r}} = \frac{1879,5}{0,67 \cdot 1,825 \cdot (1+0,46) \cdot 1,532 + 0,17 \cdot 1,345 + 3,72 \cdot 1,304} = 220^\circ\text{C}.$$

#### *Эксергетический баланс*

Состав влажного воздуха окружающей среды:

$$\text{N}_2 = \frac{78,98}{1+1,6 \cdot 0,01} = 77,73\%; \text{O}_2 = 20,66\%; \text{CO}_2 = 0,03\%; \text{H}_2\text{O} = 1,58\%.$$

Концентрационная эксергия газов до и после сушки:

$$e_x = RT_0 \sum \frac{v_i}{M_i} \rho \ln \frac{v_i}{v_{0i}} = 8,314 \cdot 293 \left( \frac{0,12}{0,044} \cdot 1,977 \ln \frac{12}{0,03} + \frac{0,18}{0,018} \cdot 0,804 \ln \frac{18}{1,58} + \frac{0,03}{0,032} \cdot 1,428 \ln \frac{3}{20,66} + \frac{0,67}{0,028} \cdot 1,25 \ln \frac{67}{77,73} \right) =$$

$$= 109 \text{ кДж/м}^3.$$

$$E'_x = 5,56 \cdot 109 = 607 \text{ кВт.}$$

$$e''_x = 8,314 \cdot 293 \left( \frac{0,111}{0,044} \cdot 1,977 \ln \frac{11,1}{0,03} + \frac{0,243}{0,018} \cdot 0,805 \ln \frac{24,3}{1,58} + \frac{0,028}{0,032} \cdot 1,428 \ln \frac{2,8}{20,66} + \frac{0,618}{0,028} \cdot 1,25 \ln \frac{61,8}{77,73} \right) + = 122,1 \text{ кДж/м}^3$$

$$E''_x = 122, - 6,02 = 737,5 \text{ кВт}$$

Термомеханическая эксергия материала до и после сушки определяется как эксергия  $\text{CaCO}_3$  и воды. Изменения энтальпии и энтропии определяем по выражениям (77), (78).

До сушки термомеханическая эксергия равна 0, так как  $t' = t_0$ .

Термомеханическая эксергия после сушки ( $t' = 50^\circ\text{C}$ ).

– расчет для  $\text{CaCO}_3$ :

$$H - H_0 = 104,59 (323 - 293) + 0,5 \cdot 21,94 \cdot 10^{-3} \cdot (323^2 - 293^2) +$$

$$+ 25,959 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{293} \right) = 4401,7 \text{ Дж/моль};$$

$$S - S_0 = 104,59 \ln \frac{323}{293} + 21,94 \cdot 10^{-3} \cdot (323 - 293) +$$

$$+ 0,5 \cdot 25,959 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{323^2} - \frac{1}{293^2} \right) = 7,846 \text{ Дж/моль.}$$

$$e_t = 4401,7 - 293 \cdot 7,846 = 2102 \text{ Дж/моль} = 21,0 \text{ кДж/кг.}$$

– расчет для  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$H - H_0 = 52,96 (323 - 293) + 0,5 \cdot 47,65 \cdot 10^{-3} \cdot (323^2 - 293^2) +$$

$$+ 7,24 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{293} \right) = 6349,3 \text{ Дж/моль};$$

$$S - S_0 = 52,96 \ln \frac{323}{293} + 47,65 \cdot 10^{-3} \cdot (323 - 293) +$$

$$+ 0,5 \cdot 7,24 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{323^2} - \frac{1}{293^2} \right) = 6,624 \text{ Дж/моль.}$$

$$e_i = 6349,3 - 293 \cdot 6,624 = 4408 \text{ Дж/моль} = 244,7 \text{ кДж/кг.}$$

Эксергия материального потока:

$$E''_m = 2,36 \cdot 21,0 + (2,41 - 2,36) \cdot 6,624 = 49,9 \text{ кВт.}$$

Термомеханическую эксергию газов также определяем с использованием выражений (73), (77), (78), рассчитав удельную термомеханическую эксергию для отдельных газов.

Термомеханическая эксергия газов на входе в сушилку ( $t'_r = 400^\circ\text{C}$ ):

$$e'_{\text{CO}_2} = 170,2 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{H}_2\text{O}} = 353,5 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{O}_2} = 152,9 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{N}_2} = 167,0 \text{ кДж/кг;}$$

$$E'_r = 170,2 \cdot 0,67 \cdot 1,977 + 353,5 \cdot 1 \cdot 0,805 + 152,9 \cdot 0,17 \cdot 1,428 + 167,0 \cdot 3,72 \cdot 1,25$$

$$=$$

$$= 1323,7 \text{ кВт.}$$

Термомеханическая эксергия газов на выходе из сушилки ( $t''_r = 220^\circ\text{C}$ ):

$$e'_{\text{CO}_2} = 70,0 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{H}_2\text{O}} = 157,9 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{O}_2} = 60,8 \text{ кДж/кг;}$$

$$e'_{\text{N}_2} = 66,2 \text{ кДж/кг;}$$

$$E''_r = 70,2 \cdot 0,67 \cdot 1,977 + 157,9 \cdot 1,46 \cdot 0,805 + 60,8 \cdot 0,17 \cdot 1,428 + 66,2 \cdot 3,72 \cdot 1,25$$

$$=$$

$$= 601,2 \text{ кВт.}$$

Эксергетические потери

$$\Delta E = E'_r - E''_r - E''_m = 1323,7 - 601,2 - 49,9 = 672,6 \text{ кВт.}$$

Эксергетический КПД

$$\eta = 1 - 672,6/1323,7 = 0,49.$$

### 5.3. АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Эксергетический баланс и эксергетический КПД химических реакций, учитывающий эксергию входных и выходных потоков и эксергию теплоты, выделяющейся или поглощающейся в процессе реакции, имеет вид:

– для экзотермических реакций

$$E' = E'' + E_q Q_0 \frac{T - T_0}{T} + \Delta E; \quad \eta = 1 - \frac{\Delta E}{E'},$$

– для эндотермических реакций

$$E' + E_q = E'' + \Delta E; \quad \eta = 1 - \frac{\Delta E}{E_q + E'};$$

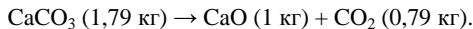
где  $E'$  и  $E''$  – эксергия исходных и полученных веществ,  $E_q$  – эксергия теплового потока

$$E_q = Q_0 \frac{T - T_0}{T},$$

$Q_0$  – положительный тепловой эффект реакций при температуре реакции  $T$ .

**Пример:** Рассчитаем баланс изотермического процесса декарбонизации при  $T_p = 900$  °С и температуре окружающей среды  $t_0 = 0$  °С

Уравнение реакции



Химическая эксергия веществ:

$$e_{x, \text{CaCO}_3} = 110,411 \text{ кДж/моль} = 1104,1 \text{ кДж/кг}$$

$$e_{x, \text{CaO}} = 110,803 \text{ кДж/моль} = 1979 \text{ кДж/кг}$$

$$e_{x, \text{CO}_2} = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Термическую эксергию веществ определяем по выражениям (73), (77), (78):

$$e_{t, \text{CaCO}_3} = 60244 \text{ кДж/моль} = 601,9 \text{ кДж/кг}$$

$$e_{t, \text{CaO}} = 25234 \text{ кДж/моль} = 450,0 \text{ кДж/кг}$$

$$e_{t, \text{CO}_2} = 125539 \text{ кДж/кг} = 580,3 \text{ кДж/кг}$$

Концентрационную эксергию  $\text{CO}_2$  не учитываем.

Эксергия веществ на входе:

$$E' = 1,79 \cdot (1104,1 + 601,9) = 3053,7 \text{ кДж.}$$

Эксергия подводимой теплоты

$$E_q = 1658 \frac{1173 - 273}{1173} = 1272,1 \text{ кДж.}$$

Эксергия веществ на выходе:

$$E'' = 1979 + 450,0 + 0,79 \cdot 580,3 = 2887,4 \text{ кДж.}$$

Химический эффект реакций декарбонизации при 900°C – 1658 кДж/кг. Таким образом эксергетический баланс имеет вид:

$$3053,7 + = 2887,4 + \Delta E$$

Отсюда

$$\Delta E = 1438,4 \text{ кДж,}$$

$$\eta = 1 - 1438,4 / (3053,7 + 1272,1) = 0,67.$$

В реальных условиях процесс неизотермичен, что определяет изменение температуры исходных веществ и получаемых продуктов, кроме того существуют потери в окружающую среду (это определяется увеличением теплоты  $Q_0$ ), а у  $\text{CO}_2$  появляется концентрационная составляющая. Поэтому химические реакции необходимо анализировать в конкретных условиях их проведения, то есть проводить эксергетический анализ агрегата, а не отдельных реакций.

Частные случаи химической реакции – горение топлива. Здесь происходит выделение теплоты, смешение компонентов горения и потери теплоты в окружающую среду. Поэтому эксергетический баланс горения топлива будет иметь вид:

$$E_{\text{возд}} + E_{\text{топл}} = E_{\text{п.г}} + \Delta E,$$

где  $E_{\text{возд}}$ ,  $E_{\text{топл}}$ ,  $E_{\text{п.г}}$  – эксергия воздуха, топлива и продуктов горения, составляющие для которых приведены в табл. 6;  $\Delta E$  – эксергетические потери.

Таблица 6

Учет видов эксергии для процесса горения

Наименование	Вид эксергии		
	Концентрационная	Реакционная	Термическая
$E_{\text{возд}}$	–	–	×
$E_{\text{топл}}$	–	×	×
$E_{\text{п.г}}$	×	–	×

Потери эксергии при горении включают эксергию, теряемую в окружающую среду и потери вследствие необратимости химических реакций горения.

### 5.4. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ЦИКЛОВ

Как отмечалось в подразделе 3.4 эксергия теплового потока является работой, получаемой в цикле Карно, если приемник теплоты – окружающая среда. Определение эффективности тепловых циклов на основе эксергии, а не работы, позволяет сравнивать установки, работающие в разных условиях окружающей среды. Если принять, что наиболее эффективная работа тепловой машины будет, когда температура теплоприемника равна температуре окружающей среды (то есть отводится вся имеющиеся эксергия), то эксергетический КПД  $\eta_e$  цикла Карно будет иметь вид:

$$\eta_e = \frac{\eta_{it}}{\tau_e} = \frac{\frac{T_2 - T_1}{T_2}}{\frac{T_2 - T_{o,c}}{T_{o,c}}}, \quad (128)$$

где  $T_2$  – температура теплоисточника;  $T_1$  – температура теплоприемника;  $T_{o,c}$  – температура окружающей среды.

Для обратного холодильного цикла эксергетический КПД имеет вид

$$\eta_e = \varepsilon \tau_e = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \frac{T_2 - T_{o,c}}{T_{o,c}}, \quad (129)$$

Как видно из выражений (17.27), (17.28) если в цикле Карно  $T_2 = T_{o,c}$ , а в обратном холодильном цикле  $T_1 = T_{o,c}$ , то  $\eta_e = 1$ .

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем определяются эксергетические потери при теплообмене?
2. Чем определяются эксергетические потери при сушке?
3. Что входит в эксергетический баланс химических реакций?
4. Что входит в эксергетический баланс процесса горения топлива?
5. Тепловой и эксергетический КПД цикла Карно.
6. Когда в цикле Карно нет необратимых потерь?

## 6. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

### 6.1. ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Эксергетический балансы промышленных установок составляют на основе их тепловых и материальных балансов.

1. Установки периодического действия. Их особенности состоят в том, что параметры процесса изменяются. Поэтому работу установки разбивают на периоды. Эксергию веществ, находящихся в установке (например, эксергию нагреваемого материала), рассчитывают как эксергию в начальной и конечной точке времени. Эксергия потоков, проходящих через установку, рассматривают на входе и выходе по их усредненным параметрам.

Например, в печи обжигаются изделия от 0 до 1000 °С газами, выходящими из топочной камеры. Температура газов на входе постоянна и равна 1200 °С, на выходе она меняется в зависимости от степени прогрева материала с 400 °С до 600 °С.

Для расчета эксергетического баланса используют температуры:

– вход: материал с температурой 0°С; продукты горения с температурой 1200 °С;

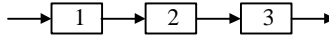
– выход: материал с температурой 1000°С; продукты горения с температурой  $(400 + 600)/2 = 500$  °С.

2. Установки непрерывного действия. Они характеризуются постоянством параметров на входе и выходе, баланс для них составляется с использованием температур и параметров входных и выходных потоков.

3. Установки с рециклом. Если часть теплоносителей или материала циркулирует в установке, их изменение эксергии  $\Delta E$  равно 0. Поэтому в общем эксергетический баланс установки они не присутствуют. Для анализа эффективности работу установки её надо разбить на несколько частей, где рециркулирующие потоки являются входами или выходами, и анализировать эти части.

Большинство промышленных установок представляют последовательным преобразованием материальных потоков в различных агрегатах или в разных частях одного агрегата. Поэтому их можно представить в виде последовательно соединенных элементов (рис. 17).





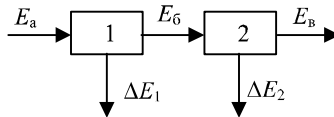
**Рис. 17. Последовательная схема установки**

Определим общий КПД последовательной схемы. Рассмотрим два элемента (рис. 18), эксергетические КПД которых  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и имеют вид:

$$\eta_1 = \frac{E_6}{E_a}, \quad \eta_2 = \frac{E_b}{E_6}.$$

Эксергетический КПД установки  $\eta$  таким образом составит

$$\eta = \frac{E_b}{E_a} = \eta_1 \cdot \eta_2$$



**Рис. 18. Потери эксергии в схеме из двух элементов:**  
 $E_a, E_6, E_b$  – эксергия потоков;  $\Delta E_1, \Delta E_2$  – эксергетические потери

Аналогично для  $n$  элементов общий КПД установки составляет:

$$\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \dots \eta_n \quad (130)$$

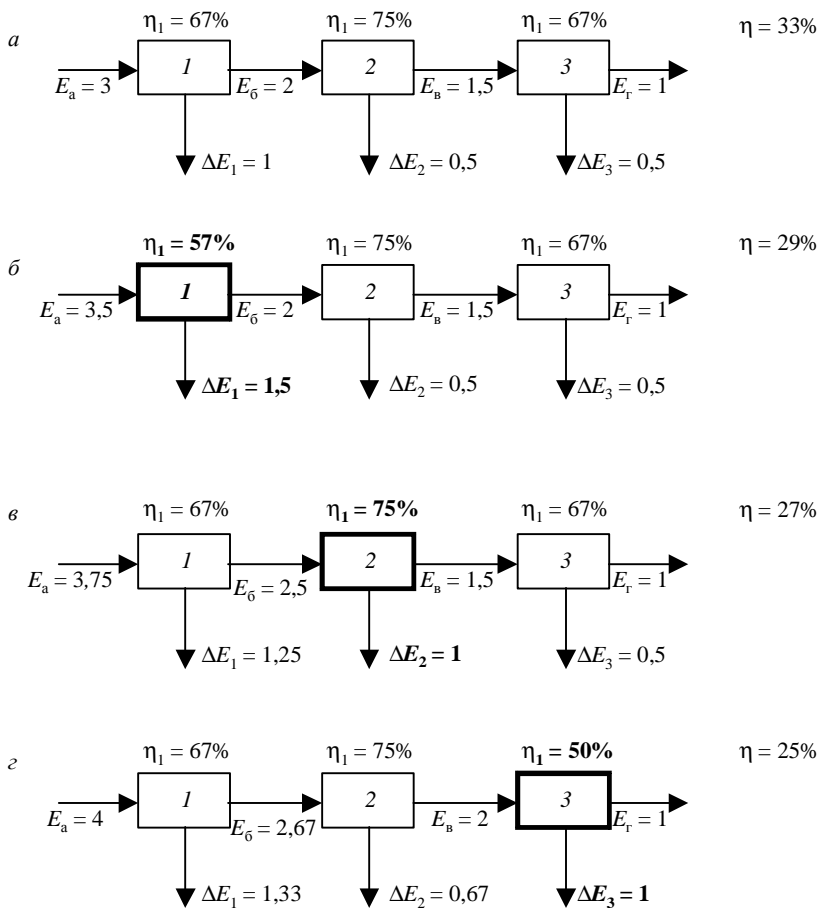
Потери эксергии в различных элементах установок с последовательными схемами неравнозначны.

Рассмотрим 3 элемента. Пусть на выходе необходимо обеспечить параметры потока с эксергией  $E_f = 1$ . Первоначальная схема представлена на рис. 19а. Рассмотрим снижение эффективности одного из элементов (увеличение эксергетических потерь на 0,5) при сохранении эксергетических КПД двух остальных элементов постоянными и определим, насколько необходимо увеличить эксергию на входе, чтобы компенсировать дополнительные потери в элементе.

Если в первом элементе потери  $\Delta E_1$  увеличиваются на 0,5, а КПД второго и третьего элемента остаются постоянными, то эксергию на входе необходимо увеличить на 0,5 (рис. 19б).

Если во втором элементе потери  $\Delta E_2$  увеличиваются на 0,5, а КПД первого и третьего элемента остаются постоянными, то эксергию на входе необходимо увеличить на 0,75 (рис. 19в).

Если в третьем элементе потери  $\Delta E_3$  увеличиваются на 0,5, а КПД первого и второго элемента остаются постоянными, то эксергию на входе необходимо увеличить на 1 (рис. 19з).



**Рис. 19. Влияние эффективности последовательных элементов на эффективность установки**

Можно сделать вывод, что наиболее сильно на необходимые затраты эксергии влияют последние элементы, которые необходимо оптимизировать. Потери эксергии в конце цепочки требуют большего увеличения затрат первичной эксергии, чем потери в конце цепочки.

Например, в топливных печах первыми элементами является зона горения (так называемая горячая часть печи, где температура газа наибольшая), последними – зоны теплообмена от газов к материалу в конце печи (холодная часть печи, температура газов в которой наименьшая). Потери теплоты в холодной части печи требуют большего увеличения расхода топлива для их компенсации, чем такие же по величине потери, но произошедшие в горячей части печи. Поэтому в печах наиболее эффективно интенсифицировать теплообмен и процессы именно в высокотемпературных зонах.

## 6.2. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛООБМЕННИКА

При эксергетическом анализе критериями оптимизации могут быть эксергетические потери (должны быть минимальной величиной) или эксергетический КПД (максимальная величина).

Рассмотрим вывод целевой функции для противоточного теплообменника (рис 20).

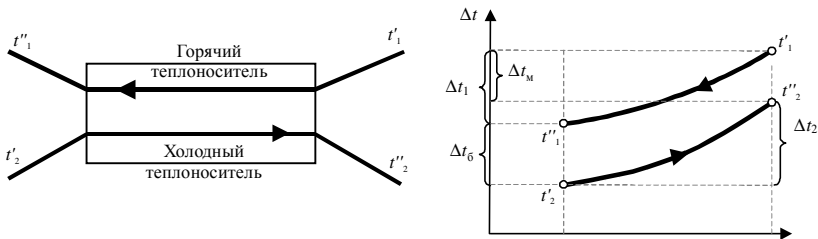


Рис. 20. Схема теплообменника

Пусть заданы температуры первого и второго теплоносителей на входе  $t'_1$ ,  $t'_2$ , выходе  $t''_1$ ,  $t''_2$ , расход холодного теплоносителя  $G_2$ . Критерием оптимизации здесь может служить  $E$ , оптимизационными факторами – температуры теплоносителей на выходе и (или) расход одного из теплоносителей. Таким образом, выражение для расчета эксергии имеет вид:

$$\Delta E = f(G_1, G_2, t''_1, t''_2) \quad (131)$$

Минимум этой функции может быть найден двумя способами: аналитическим или численным.

Найдем минимум функции (131) дифференцированием:

$$\Delta E = G_1 c_1 (T'_1 - T''_1) - G_2 c_2 (T''_2 - T'_2) + G_1 c_1 T_0 \left( \ln \frac{T''_1}{T_0} - \ln \frac{T'_1}{T_0} \right) + G_2 c_2 T_0 \left( \ln \frac{T''_2}{T_0} - \ln \frac{T'_2}{T_0} \right),$$

где  $c_1, c_2$  – теплоемкость теплоносителей.

Если потерь теплоты нет, то

$$G_1 c_1 (T'_1 - T''_1) = G_2 c_2 (T''_2 - T'_2).$$

Таким образом

$$\Delta E = T_0 \left( G_1 c_1 \ln \frac{T''_1}{T'_1} - G_2 c_2 \ln \frac{T'_2}{T''_2} \right). \quad (132)$$

Из уравнения (132) может быть найдена одна неизвестная величина. Если необходимо определить два значения, дополнительно необходимо задать ещё одно уравнение. Это может быть уравнение теплообмена (ограничение по физическим условиям):

$$G_1 c_1 (T'_1 - T''_1) = G_2 c_2 (T''_2 - T'_2) = k \Delta t F, \quad (133)$$

где  $k$  – коэффициент теплопередачи;  $\Delta t$  – температурный напор, определяемый по входным и выходным температурам теплоносителей;  $F$  – площадь теплообмена

Из уравнения (133) можно получить:

$$G_1 = \frac{k \Delta t F}{c_1},$$

отсюда

$$\Delta E = T_0 \Delta t F \ln \frac{T''_1}{T'_1} - G_2 c_2 \ln \frac{T'_2}{T''_2}.$$

Таким образом получена функция с одной неизвестной  $T''_1$ . Задавая конкретное значение  $T''_1$ , находим  $\Delta E$ . В общем случае в теплообменнике эксергетические потери минимальны при соблюдении условий:

$$\frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_{\text{м}}} = \frac{t'_1}{t''_1}.$$

Пути повышения эффективности теплообмена являются перераспределение расходов потоков путем: 1) байпасирования; 2) дополнительным подводом или отводом теплоносителей; 3) интенсификацией теплообмена.

### 6.3. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС КОЛОСНИКОВОГО КЛИНКЕРНОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

В разделе приводится методика расчета эксергетического баланса и эксергетических потерь в клинкерном колосниковом холодильнике (рис. 21) с использованием стандартных термодинамических данных.

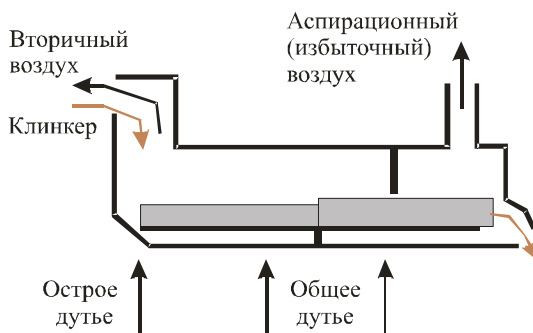


Рис. 21. Схема колосникового клинкерного холодильника

В холодильник из вращающейся печи поступает горячий клинкер. Перемещаясь по длине аппарата с помощью колосниковых решеток, он остывает благодаря холодному воздуху из окружающей среды, который подается вентиляторами под слой клинкера. Остыв до требуемой температуры, клинкер выходит из холодильника. Нагретый теплом клинкера воздух, называемый вторичным, поступает на горение во вращающуюся печь. Так как объема воздуха, который необходим для горения, недостаточно для охлаждения клинкера, в холодильник подается несколько больший объем. Лишний воздух называется избыточным (аспирационным) и выбрасывается из холодильника в окружающую среду.

В колосниковом холодильнике избыточный воздух выделяет теплоту  $q_{изб}$ , а выходящий клинкер теплоту  $q_{кл}$ . Эта теплота нигде не используется, поэтому относится к потерям. К ним также относится теп-

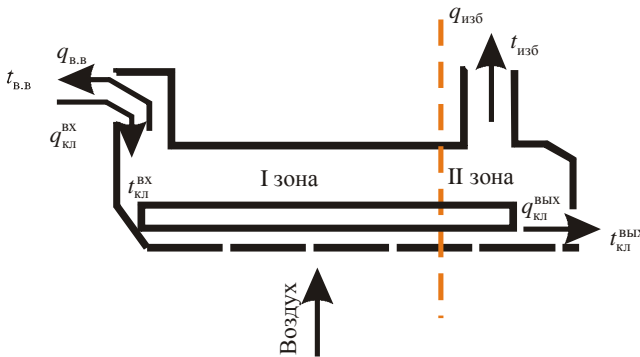
лота, теряемая через стенки холодильника в окружающую среду  $q_{о.с.}$ , но эта величина мала и обычно в расчетах ею пренебрегают.

Входящие и выходящие потоки в холодильнике характеризуются эксергией. К потерям эксергии в холодильнике можно отнести: а) потери от необратимости теплообмена  $\Delta E_{необр}$ ; б) потери с выходящими в окружающую среду потоками  $\Delta E_{пот.}$

Суммарные потери  $\Delta E$  можно представить в виде выражения:

$$\Delta E = \Delta E_{необр} + \Delta E_{пот.} \quad (134)$$

Чтобы определить потери эксергии, предлагается разделить колосниковый холодильник на две зоны (рис 22).



**Рис. 22. Схема входящих и выходящих потоков колосникового холодильника**

В I зоне происходят потери эксергии от необратимости теплообмена с поступающим клинкером и выходящим вторичным воздухом. В зоне II вся теплота, поступающая вместе с клинкером и воздухом теряется в окружающую среду с выходящими из холодильника клинкером и избыточным воздухом.

Термомеханическая эксергия потоков определяется по выражениям (73), (77), (78).

Произведем расчет эксергетического баланса колосникового холодильника по следующим данным:

Температура клинкера на входе.....	1200 °С
Температура клинкера на выходе.....	100 °С
Температура избыточного воздуха.....	100 °С
Температура подаваемого воздуха.....	0 °С
Температура окружающей среды.....	0 °С

Результаты расчетов представлены в табл. 7.

Таблица 7

**Тепловой и эксергетический баланс  
колосникового холодильника**

Рассчитанные параметры воздуха и клинкера	$t, ^\circ\text{C}$	$V, \text{м}^3/\text{кг кл}$	$Q, \text{кДж/кг кл}$	$E_{\text{ТМ}}, \text{кДж/кг кл}$
Клинкер после печи	1200	–	1314	834
Клинкер после холодильника	100	–	87	13
Воздух на входе	0	2,3	0	0
Воздух вторичный	474	1,8	1161	384
Воздух избыточный	100	0,5	66	8
Клинкер в сечении	169	–	152	35
Воздух вторичный на входе	0	1,8	0	0

Согласно этому балансу потери от необратимости теплообмена и потери от теплообмена в зоне II будут выглядеть так:

$$\Delta E_{\text{необр}} = e_{\text{кл}}^{\text{вх}} - e_{\text{вв}} - e'_{\text{кл}} = 834 - 384 - 35 = 415 \text{ кДж/кг кл},$$

$$\Delta E_{\text{пот}} = e'_{\text{кл}} = 35 \text{ кДж/кг кл},$$

где  $e_{\text{кл}}^{\text{вх}}$  – эксергия клинкера на входе в холодильник,  $e_{\text{вв}}$  – эксергия вторичного воздуха после подогрева,  $e'_{\text{кл}}$  – эксергия клинкера на границе I и II зоны. Значение  $\Delta E_{\text{необр}}$  больше, чем  $\Delta E_{\text{пот}}$ , так как во II зону клинкер поступает уже охлажденным.

Произведем расчет теплового и эксергетического КПД колосникового холодильника

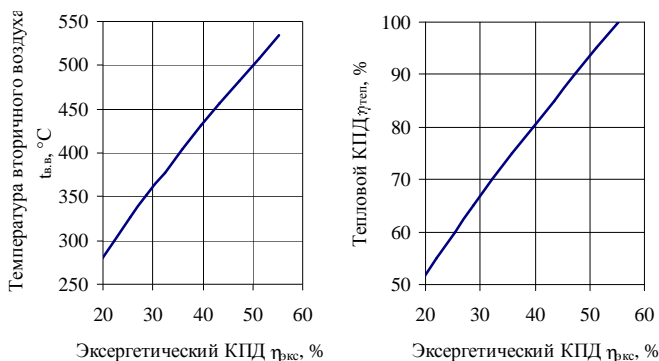
$$\eta_{\text{теп}} = \frac{Q_{\text{вв}}}{Q_{\text{кл после печи}} + Q_{\text{воз на вх}}} = 88,4 \%,$$

$$\eta_{\text{экс}} = \frac{e_{\text{вв}}}{e_{\text{кл после печи}} + e_{\text{воз на вх}}} = 50,2 \%.$$

Тепловой КПД значительно выше эксергетического, так как теплота передается от клинкера с температурой  $1200^\circ\text{C}$  к вторичному воздуху с температурой  $474^\circ\text{C}$ , то есть теряется качество теплоты.

На рис. 23 приведены зависимость между тепловым и эксергетическим КПД и зависимость температуры вторичного воздуха от эксер-

гетического КПД. Как видно из графиков, максимальное значение эксергетического КПД равно 55,3%. Между представленными величинами наблюдается линейная зависимость.

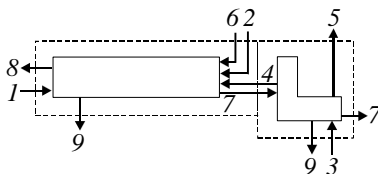


**Рис. 23. Зависимость характеристик тепловой работы холодильника от эксергетического КПД**

Можно сделать вывод, что основные потери теплоты в клинкерном холодильнике наблюдаются от необратимости теплообмена. Повышение эксергетического КПД возможно при увеличении температуры вторичного воздуха, что может быть осуществлено, например, при двойной продувке.

#### 6.4. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Классификация внешних связей системы обжига клинкера рассмотренным способом представлена на рис. 14 и в табл. 8.



**Рис. 24. Техническая система для обжига клинкера**  
(обозначения приведены в табл. 8)



Виды эксергии потоков цементной печи

Поток (нумерация согласно рис. 14)	Виды эксергии				
	Термо- механи- ческая	Химическая		Тепло- вого потока	Излу- чения
		Реакци- онная	Концент- рационная		
Сырье 1	–	–	–	–	–
Воздух первичный 2 и в холодильник 3	–	–	–	–	–
Воздух вторичный 4 и избыточный 5	+	–	–	–	–
Топливо 6	+	+	–	–	–
Клинкер 7	+	+	–	–	–
Отходящие газы 8	+	+	+	–	–
Потери теплоты че- рез корпус 9	–	–	–	+	+

Оценку эффективности высокотемпературных теплотехнологических процессов можно проводить на основании выражений (16) и (22). Эксергетический КПД  $\eta_e$  будет выражать степень совершенства процессов передачи энергии в установке, а  $\eta_{э.п}$  – эффективность использования энергии для получения конечного продукта. В последнем случае неэнергетическим сырьем, подаваемым в печь, являются дополнительные техногенные продукты, а эксергия природного сырья равна 0. Аналогом эксергетического КПД  $\eta_e$  является тепловой КПД  $\eta_{тепл}$ , а  $\eta_{э.п}$  – технологический КПД  $\eta_{техн}$ .

Сравним энергетическую эффективность следующих технологических процессов обжига клинкера во вращающихся печах:

1. Мокрый способ производства, печь с рекуператорным клинкерным холодильником.
2. Мокрый способ производства, печь с колосниковым клинкерным холодильником.
3. Мокрый способ производства, печь с колосниковым клинкерным холодильником, в печь вводится шлак ОЭМК в количестве 30% от производительности печи.

4. Мокрый способ производства, печь с колосниковым клинкерным холодильником, в печь вводится выгорающая добавка (отход угледобычи) в количестве 5% от производительности печи.

5. Комбинированный способ производства, печь с колосниковым клинкерным холодильником.

6. Сухой способ производства, печь с колосниковым клинкерным холодильником.

При расчете значения  $\eta_{э.п}$  шлак является неэнергетическим сырьем, подаваемым в печь. Состав шлака ОЭМК представлен в основном  $C_2S-\beta$  (до 60%),  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , также в нем содержится в незначительных количествах  $FeO$ ,  $C_3S \cdot CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ . Так как  $Fe_2O_3$  и  $CaCO_3$  в принятой окружающей среде являются веществами отчета, химическая эксергия шлака определяется главным образом эксергией  $C_2S$  и может быть принята равной 67,3 кДж/кг. Выгорающая добавка имеет органический состав, и ее химическая эксергия определяется как эксергия твердого топлива. В эксергетическом балансе добавка может быть отнесена к топливу, так как цель ее ввода – внести в печь дополнительную теплоту, а не изменить затраты теплоты на химические преобразования сырья. Выгорающая добавка и шлак подаются в печь при температуре окружающей среды, поэтому термомеханическая эксергия у них отсутствует.

Технологические параметры, тепловые балансы и эксергия материальных потоков рассматриваемых процессов приведены в табл. 9, а показатели энергетической эффективности – на рис. (108).



Рис. 25. Энергетическая эффективность процессов обжига клинкера

Таблица 9

Характеристики	Номер процесса					
	1	2	3	4	5	6
Влажность шлама, %	40	40	40	40	19	1
Температура, °С:						
отходящих газов	165	165	165	165	165	300
клинкера после холодильника	400	100	100	100	100	100
избыточного воздуха	–	100	100	100	100	100
Объем избыточного воздуха, нм <sup>3</sup> /кг кл.	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Расход, кг/кг кл.:						
шлама	1,534	1,534	1,409	1,528	1,534	1,534
шлака ОЭМК	–	–	0,3	–	–	–
выгорающей добавки	–	–	–	0,05	–	–
Тепловой баланс, кДж/кг кл.						
Приход:						
горение топлива	6480	5961	4517	4718	3730	2990
горение выгорающей добавки	–	–	–	1193	–	–
теплосодержание потоков на входе	113	113	99	120	63	37
Расход:						
тепловой эффект клинкерообразования	1674	1674	1193	1674	1674	1674
испарение влаги	2629	2629	1896	2541	913	39
теплосодержание отходящих газов	892	850	636	837	473	582
потери теплоты в холодильнике	368	188	213	213	147	144
потери теплоты в окружающую среду	1030	733	678	766	586	586
Эксергия потоков, кДж/кг кл.:						
топливо	6156	5663	4291	4482	3544	2840
неэнергетическое сырье	–	–	20	1193	–	–
отходящие газы	807	808	605	796	218	231
клинкер	1074	947	947	947	947	947
избыточный воздух	–	9	9	9	9	9

Состав клинкера:  $C_3S$  – 51,1;  $C_2S$  – 29,0;  $C_3A$  – 4,5;  $C_4AF$  – 14,3%; химическая эксергия клинкера 936 кДж/кг; топливо газообразное;  $\alpha = 1,1$ .

Тепловой КПД, характеризующий потери теплоты в процессе, для рассматриваемых вариантов меняется мало, причем наихудшее его значение – для сухого способа с наименьшим расходом топлива. Это объясняется наибольшими потерями в этом способе теплоты с отходящими газами и через корпус печи.

Но эксергетические КПД  $\eta_3$  и  $\eta_{э.п}$  со снижением расхода топлива растут, что связано с уменьшением эксергии топлива на входе при по-

стоянной эксергии клинкера и мало меняющейся эксергии отходящих газов на выходе. Так как затраты теплоты на химические реакции преобразования сырья в клинкер постоянны (кроме варианта с вводом шлака, снижающим эту величину), технологический КПД растёт со снижением расхода топлива.

Сравнивая варианты с вводом в печь техногенных продуктов можно отметить, что при вводе шлака (вариант 3) тепловой и технологический КПД по сравнению с вариантами 2 и 4 меньше, но оба эксергетические КПД выше. Это говорит о более высокой эффективности процессов в печи для варианта 2, несмотря на несколько более высокие потери теплоты при этом.

Это подтверждается и данными, приведенными в подразделе 4.6, а именно: при вводе в печь шлака и выгорающей добавки имеет место одинаковая экономия топлива, составляющая соответственно 24 и 21% по сравнению с базовым вариантом без ввода техногенных продуктов. Но в первом случае производительность печи возрастает на 17%, а во втором – она остается неизменной. С учетом такого изменения производительности производственная себестоимость цемента в первом случае снижается на 17%, а во втором – только на 1,5%.

Цементная вращающаяся печь представляет собой аппарат, в котором противотоком движутся нагреваемый материал и горячие газы. По происходящим процессам ее можно условно разделить на ряд технологических зон, для каждой из которых может быть рассчитан эксергетический КПД  $\eta_z$ , характеризующий степень совершенства процессов теплообмена. В отличие от аппаратов идеального вытеснения, для которых общий эксергетический КПД  $\eta$  равен произведению эксергетических КПД зон, для аппаратов с противотоком установить связь эксергетических КПД зон и установки в целом нельзя. Эксергетический КПД зон вращающейся печи представлен в табл. 10.

Наименьшее значение  $\eta_z$  получено для зон испарения, досушки, охлаждения и спекания и клинкерного холодильника. В первых двух зонах происходит значительное снижение температуры газа (с 1000...1200°С до 165°С), что заметно уменьшает их эксергетическую ценность. В остальных зонах значение  $\eta_z$  главным образом зависит от потерь теплоты через корпус печи, которые имеют наибольшее значение в зоне охлаждения и спекания. В клинкерном холодильнике потери эксергии происходят из-за снижения температурного уровня теплоносителей (теплота передается от клинкера с температурой 1200°С к вторичному воздуху, имеющему температуру 400...500°С).

Таблица 10

Эксергетический КПД  $\eta$ , технологических зон вращающейся печи, %

Номер процесса	Технологические зоны							Клинкерный холодильник
	испарения	до-сушки	дегидратации	подогрева	декарбонизации	экзотермических реакций	охлаждения и спекания	
2	43	82	96	99	93	94	80	82
3	44	81	96	98	92	92	81	81
4	44	81	98	99	93	94	74	81

Для рассматриваемых в табл. 10 процессов заметное отличие эксергетического КПД наблюдается только для зоны охлаждения и спекания, который для варианта с вводом шлака выше, чем при вводе выгорающей добавки.

Сравнивая  $\eta$ , зон можно заключить, что наибольший эффект для цементной вращающейся печи могут дать энергосберегающие мероприятия по снижению влажности шлама, оптимизации процесса горения топлива и оптимизации работы клинкерного холодильника.

Можно сделать вывод, что анализ теплотехнологических процессов по эксергетическим характеристикам более эффективен, чем по тепловым, так как оптимизация и интенсификация промышленных печей требует не только снижения потерь теплоты, но и ее более результативного использования. Но это справедливо только для аппаратов, в которых происходит химическое преобразование материалов при их термической обработке. Для теплообменников, в которых материальные потоки имеют неизменный состав, эксергетический и теплотехнический анализы равноценны. Например, тепловой и эксергетический КПД клинкерного колосникового холодильника имеют идентичный характер изменения. При постоянном тепловом КПД холодильника эксергетический КПД также не меняется, например при перераспределении тепловых потерь между выходящим клинкером и избыточным воздухом.

## **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие особенности эксергетических расчетов для установок периодического действия и с рециклом?
2. Как определяется эксергетический КПД установки из последовательных элементов?
3. Как влияют потери эксергии в отдельных последовательных элементах на общую эффективность системы?
4. Как определяется критерий оптимизации для теплообменников?
5. Какие виды эксергетических потерь имеются в клинкерном колосниковом холодильнике?
6. Как определяется тепловой и эксергетический КПД клинкерного колосникового холодильника?
7. Какие входные и выходные потоки имеются во вращающейся печи для обжига цементного клинкера? Какие виды эксергии должны учитываться для этих потоков?

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ  
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Соединение	M, г/моль	$-\Delta H_{298}^0$ ,	$-\Delta Z_{298}^0$ ,	$S_{298}^0$ ,	Коэффициенты уравнения		
		$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$c_p = a + bT + c/T^2$ , Дж/моль		
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,961	1676,89	1583,4	50,9558	114,85	12,812	-35,464
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -γ	101,961	1638,37	1542,49	–	68,541	46,476	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	119,977	1972,08	1821,35	96,9291	108,78	49,407	3,3496
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	156,007	2569,56	2290,29	140,306	61,256	419,54	–
AlF <sub>3</sub>	83,9767	1505,23	1426,09	66,4896	87,634	12,561	–
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	201,972	1155,61	820,652	117,655	–	–	–
Al(OH) <sub>3</sub>	78,0036	1273,69	1138,45	–	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (AS, андалузит)	162,046	2594,1	2446,49	93,28	172,58	26,13	-51,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (AS, кианит)	162,046	2596,2	2445,76	83,82	171,87	29,22	-52,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (AS, силлиманит)	162,046	2590,8	2444	96,17	164,54	33,67	-46,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (AS <sub>2</sub> )	222,131	3316,94	3103,03	–	229,66	36,846	-14,571
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> )	426,053	6831,59	6447,9	254,57	485,27	46,894	-154,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (AS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , каолинит)	258,161	4120,01	3799,28	203,07	240,63	147,8	-32,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (AS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , галлуазит)	258,161	4101,17	3780,44	203,488	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (AS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , диккит)	258,161	4117,91	3795,93	197,208	–	–	–
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,841	666,57	588,692	116,775	35,045	203,49	–
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	229,84	925,536	782,969	105,512	–	–	–
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	395,683	1335,65	1179,31	233,635	70,09	406,98	–
Au	196,967	–	–	47,4387	23,698	5,1919	–
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,6202	1273,69	1194,55	54,0123	57,069	73,063	-16,162
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (стекло)	69,6202	1255,43	1183,25	78,7156	9,5464	176,27	–
BaCl <sub>2</sub>	208,246	860,68	811,441	125,61	71,179	13,985	–
BaCl <sub>2</sub> (жидкость)	208,246	873,911	803,583	121,423	–	–	–
BaO	153,339	558,546	528,818	70,3416	53,342	4,3545	-8,307
BaCO <sub>3</sub>	197,349	1219,67	1139,7	112,212	86,964	48,988	-11,975
BaSO <sub>4</sub>	233,402	1466,29	1353,99	132,309	125,15	5,7362	–
Ba(OH) <sub>2</sub>	171,355	947,099	857,079	–	–	–	–

Продолжение прил. 1

Соединение	M	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
Ba(OH) <sub>2</sub> (жидкость)	171,355	998,934	875,92	8,374	–	–	–
BaO·SiO <sub>2</sub>	213,424	1629,5	1545,34	112,212	102,58	24,703	–
2BaO·SiO <sub>2</sub>	366,764	2298,79	2184,9	182,134	144,45	33,496	–
2BaO·3SiO <sub>2</sub>	486,933	4197,34	3974,59	266,293	211,57	38,437	–0,7034
3BaO·SiO <sub>2</sub>	520,103	2968,08	2824,47	252,895	186,15	45,638	–
BeO	25,0116	599,16	570,06	14,2358	35,38	16,748	–14,445
BeO·SiO <sub>2</sub>	85,0964	1540,73	1453,94	54,0123	11,724	8,709	–45,848
2BeO·SiO <sub>2</sub>	110,108	2160,28	2044,93	64,4798	103,13	15,283	–58,827
CH <sub>4</sub>	16,043	74,8636	50,8553	186,447	34,2	37	–10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,070	84,7868	33,0061	229,657	63,4	59	–27
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	103,921	23,4891	270,103	97	78	–45
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,124	126,23	17,17	310,33	129	98	–57
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,151	146,545	8,374	349,196	161	118,5	–70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26,038	–226,182	–208,626	200,976	50,788	16,078	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,054	–52,505	–68,3905	219,441	54,8	40	–22
CO	28,011	110,599	137,235	197,676	28,43	4,1	–0,46
CO <sub>2</sub>	44,01	393,777	394,644	213,82	44,17	9,04	–8,54
CaO	56,0794	635,545	604,184	39,7765	48,862	4,522	–6,5317
Ca(OH) <sub>2</sub>	74,0947	986,918	899,242	83,4469	79,846	45,22	–
CaCO <sub>3</sub>	100,089	1207,74	1129,57	92,9514	104,59	21,94	–25,959
CaCO <sub>3</sub> (арагонит)	100,089	1207,93	1128,55	88,8	84,28	42,87	–13,98
CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub>	184,411	2327,97	2154,21	0	156,3	80,516	–21,605
CaF <sub>2</sub>	78,0768	1215,49	1162,73	64,731	59,874	30,481	–1,9679
CaF <sub>2</sub> (жидкость)	78,0768	1202,09	1106,79	74,5286	–	–	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	164,09	937,888	700,762	193,439	122,97	154,08	–17,292
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (жидкость)	164,09	956,771	–	–	–	–	–
CaSO <sub>3</sub>	120,142	–	–	101,325	–	–	–
CaSO <sub>4</sub>	136,142	1433,71	1321,25	106,768	70,258	98,813	–
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	172,172	2022,57	1797,02	194,109	91,444	318,21	–
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CA)	158,041	2328,73	2209,48	114,305	150,77	41,786	–33,329
CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CA <sub>2</sub> )	260,002	3995,65	3786,3	177,948	276,72	22,945	–74,529
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> A)	270,199	3590,14	3413,87	205,582	260,77	19,176	–50,286



Соединение	M	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	b·10 <sup>3</sup>	c'·10 <sup>-5</sup>
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> )	1386,68	19428,3	18464,7	1045,49	1264,3	274,25	-231,54
4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> AF)	485,971	5083,86	4789,93	326,586	374,69	72,854	-
6CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F)	700,091	7992,4	-	-	-	-	-
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (CAS <sub>2</sub> )	278,21	4239,13	3859,7	202,651	269,73	57,362	-70,718
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (CAS <sub>2</sub> , анортит)	278,21	4204,8	3976,6	191,8	-	-	-
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (CAS <sub>2</sub> , стекло)	278,21	4171,09	3956,72	236,984	-	-	-
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> (CAS <sub>6</sub> )	518,549	7984,61	-	-	-	-	-
2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> AS)	274,205	3989,79	3787,56	198,464	266,88	33,496	-63,307
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> AS)	390,369	5559,08	-	-	-	-	-
CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125,7	2023,58	1916,39	105,094	129,88	40,865	-33,789
CaO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	195,32	3344,58	3150,3	134,821	214,96	80,223	-71,849
2CaO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	181,779	2728,25	2590,08	145,289	183,18	48,15	-44,759
2CaO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	321,019	5359,36	-	-	-	-	-
CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	215,772	1521,85	1413,74	145,289	165,05	20,056	-15,324
2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	271,851	2125,74	1986,31	188,834	248,04	48,904	-
CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (CMS <sub>2</sub> , диопсид)	216,56	3208,46	3034,19	143,195	221,37	32,826	-65,903
CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (CMS <sub>2</sub> , монтчицит)	216,56	2264,79	-	-	144,62	38,562	-28,513
2CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> MS <sub>2</sub> , аккерманит)	272,64	3880,05	3682,47	-	-	-	-
3CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> , мервинит)	328,719	4569,44	253,314	-	-	-	-
CaO·SiO <sub>2</sub> (CS, β-воласт)	116,164	1636,91	1551,49	82,0652	111,54	15,073	-27,299
CaO·SiO <sub>2</sub> (CS, α-воласт)	116,164	1631,88	1548,14	87,5083	108,23	16,497	-23,657
CaO·SiO <sub>2</sub> (CS, псевдоволластонит)	116,164	1629,5	1545,8	87,42	108,23	16,5	-23,65
2CaO·SiO <sub>2</sub> -β (C <sub>2</sub> S-β)	172,244	2310,14	2194,78	127,704	151,78	36,971	-30,314
2CaO·SiO <sub>2</sub> -γ (C <sub>2</sub> S-γ)	172,244	2314,24	2198,97	120,586	113,76	82,065	-
3CaO·SiO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> S)	228,323	2932,7	2786,32	168,736	208,72	36,092	-42,498
3CaO·2SiO <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> )	288,408	3930,42	3729,78	211,025	267,97	37,892	-69,504
CdO	128,399	258,338	228,61	54,8497	40,949	8,4577	-
CdCO <sub>3</sub>	172,409	751,148	669,92	92,5327	-	-	-

Продолжение прил. 1

Соединение	M	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CdS	144,464	157,012	153,286	71,179	54,012	3,7683	–
CdSO <sub>4</sub>	208,462	933,952	823,374	39,3997	–	–	–
CdO·SiO <sub>2</sub>	188,484	1189,95	1106,21	97,5571	–	–	–
Cl <sub>2</sub>	70,906	–	–	225,776	37,055	0,6699	–2,8472
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,99	1129,23	1047,59	81,2278	119,46	9,2114	–15,659
Cs <sub>2</sub> O	281,809	317,793	–	–	–	–	–
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	325,819	1119,6	1033,02	188,834	132,64	37,306	–32,533
Cs <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	341,894	1530,93	1439,07	184,228	113,8	74,696	–12,226
Cs <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> (жидкость)	341,894	–	–	–	194,7	–	–
Cs <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	401,979	2456,51	2310,39	226,098	185,48	65,527	–25,038
Cs <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub> (жидкость)	401,979	–	–	–	276,34	–	–
Cs <sub>2</sub> O·4SiO <sub>2</sub>	522,149	4315,96	4001,31	309,838	262,27	121,63	–22,652
Cs <sub>2</sub> O·4SiO <sub>2</sub> (жидкость)	522,149	–	–	–	389,39	–	–
CuO	79,5454	162,121	129,462	42,6655	48,276	7,8716	–7,3691
Cu <sub>2</sub> O	143,091	173,3	150,648	92,9933	58,953	24,62	–3,1821
CuSO <sub>4</sub>	159,608	771,455	662,258	109,281	107,61	18,004	–9,0021
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	249,684	2280,99	1881,22	300,627	281,37	0	0
FeO	71,8464	265	244,463	60,79	51,83	6,78	–1,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	159,692	821,95	740,136	90,0205	98,353	77,878	–14,864
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	231,539	1121,7	1014,93	146,545	167,15	78,967	–4,2289
FeCl <sub>3</sub>	162,206	405,302	336,635	130,593	–	–	–
FeCl <sub>3</sub> (жидкость)	162,206	535,517	–	–	–	–	–
FeCO <sub>3</sub>	115,856	745,286	674,358	92,9514	48,695	112,21	–
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	333,863	3016,65	2511,99	409,489	–	–	–
FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	173,808	342,078	303,264	118,032	79,302	8,709	–4,8988
FeO·SiO <sub>2</sub>	131,931	1197,02	1119,27	92,9095	108,36	21,437	–17,711
2FeO·SiO <sub>2</sub>	203,778	1485,67	1384,85	145,289	152,87	39,19	–28,053
GeO	88,589	212,2809	237,403	50,244	–	–	–
GeO <sub>2</sub>	104,589	551,4279	497,416	55,310	–	–	–
H <sub>2</sub>	36,0307	–	–	130,615	27,299	3,2659	0,5024
H <sub>2</sub> O (пар)	18,0153	241,992	228,769	188,859	30,565	10,3	–
H <sub>2</sub> O (жидкость)	18,0153	286,021	237,404	70	52,96	47,65	7,24

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	b · 10 <sup>3</sup>	c' · 10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> S	82,0781	20,935	33,8352	205,833	32,7	12,394	-1,926
K <sub>2</sub> O	94,2034	363,414	322,325	94,203	72,22	41,9	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138,213	1146,94	1061,4	149,476	80,349	109,11	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,266	1434,72	1317,31	175,687	120,46	99,651	-17,837
KCl	74,555	436,85	409,05	82,61	41,41	21,77	3,22
KMnO <sub>4</sub>	158,038	829,487	729,668	171,667	117,65	-	-
KNO <sub>3</sub>	101,107	493,061	393,411	133,188	60,921	118,91	-
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,192	2068,75	1889,05	291,415	153,5	229,45	-
K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub>	556,673	7809,59	7483,84	427,911	-	-	-
K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub>	556,673	7828,85	7406,8	522,538	-	-	-
K <sub>2</sub> O · 23CaO · 12SiO <sub>2</sub>	2105,05	27190,8	-	-	-	-	-
Li <sub>2</sub> O	29,8774	597,904	561,895	38,1017	60,879	25,457	-35,087
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,8874	1216,49	1133,25	90,4392	106,35	75,785	-66,573
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109,94	1435,43	1320,58	114,305	205,16	3,8939	-56,943
Li <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub>	89,9622	1632,93	1543,75	83,74	118,91	28,89	-20,516
Li <sub>2</sub> O · 2SiO <sub>2</sub>	150,047	2522,67	2379,89	125,61	185,07	43,545	-27,215
2Li <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub>	119,84	2313,32	2188,96	125,61	151,57	55,268	-2,0935
2Li <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub> (стекло)	119,84	3320,29	3122,66	188,415	196,79	30,146	-1,2561
MgO	40,3114	602,1	569,82	26,96	42,62	7,28	-6,2
MgCO <sub>3</sub>	84,3214	1112,43	1028,87	65,9	77,96	57,78	-17,42
MgSO <sub>4</sub>	120,374	1279,13	1174,45	91,6953	109,62	35,841	-21,27
MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MA)	142,273	2314,9	2190,1	80,68	154,07	26,79	-40,95
MgO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MF)	200,004	1465,03	1351,98	118,492	-	-	-
MgO · SiO <sub>2</sub> (MS)	100,396	1550,04	1463,12	67,78	102,79	20,24	-26,08
2MgO · SiO <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> S)	140,708	2178,24	2058,83	95,1705	149,94	27,383	-35,673
MnO	70,9374	385,204	363,432	60,2928	46,518	8,1228	-3,6846
MnO <sub>2</sub>	86,9368	520,025	465,176	53,1749	69,504	10,216	-16,246
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157,874	960,498	890,575	110,537	103,54	35,087	-13,524
N <sub>2</sub>	28,0134	-	-	191,635	28,597	3,7683	-0,5024
NO <sub>2</sub>	46,0055	-33,496	-51,5838	240,334	42,959	8,5415	-6,7411
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	108,01	-11,7236	-115,687	355,895	95,045	-	-
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	209,941	3307,73	3142,93	238,659	192,39	123,35	-11,64

Продолжение прил. 1

Соединение	M	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	b·10 <sup>3</sup>	c'·10 <sup>-5</sup>
Na <sub>2</sub> O	61,979	416,188	377,374	75,3241	65,736	22,61	–
NaCl	58,4428	411,297	384,304	72,4351	45,973	16,329	–
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,989	1131,75	1048,42	136,077	60,628	163,38	–
NaNO <sub>3</sub>	84,9947	467,018	366,153	116,608	26,546	223,25	–
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,041	1385,48	1267,74	149,602	58,367	231,96	–
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	322,195	4327,18	3646,58	588,274	587,85	–	–
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	188,056	2834,6	2555,74	214,793	–	–	–
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3SiO <sub>2</sub>	344,195	5200,25	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SiO <sub>2</sub>	404,279	6039,33	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	524,449	7905,06	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	122,064	1557,82	1470,73	49,8253	130,38	40,195	–27,09
2Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	184,043	2123,86	1993,22	113,886	162,71	74,277	0
Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	182,149	2475,98	2342	195,952	185,82	70,593	–44,675
Na <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>	242,233	3390	3207,45	164,968	202,02	112,88	–20,851
Na <sub>2</sub> O·8CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	816,498	10791,5	–	–	–	–	–
Na <sub>2</sub> O·2CaO·3SiO <sub>2</sub>	354,392	4887,07	4621,61	278,017	351,16	58,953	–68,29
Na <sub>2</sub> O·3CaO·6SiO <sub>2</sub>	590,726	8292,44	7844,05	476,816	318,92	383,03	–64,731
2Na <sub>2</sub> O·CaO·3SiO <sub>2</sub>	360,292	4766,44	4492,65	309,838	370,38	67,997	–63,014
NiO	74,7094	239,915	211,737	38,018	–20,893	157,35	16,287
Ni(OH) <sub>2</sub>	92,7247	543,891	458,686	79,9717	–	–	–
NiCO <sub>3</sub>	118,719	695,042	618,378	86,2522	86,252	–	–
NiSO <sub>4</sub>	154,772	874,12	755,963	103,921	126,03	41,535	–
O <sub>2</sub>	31,9988	–	–	205,184	29,979	4,187	–1,6748
PbO (красный)	223,189	219,399	189,462	65,3172	44,382	16,748	–
PbO (желтый)	223,189	218,017	188,624	67,4107	37,892	26,797	–
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	685,568	735,237	618,001	211,444	184,77	32,449	–46,601
PbCO <sub>3</sub>	267,199	700,485	626,794	131,053	51,877	119,75	–
PbO·SiO <sub>2</sub>	283,274	1151,3	1067,31	109,699	126,87	5,4431	–37,683
PbO·SiO <sub>2</sub> (стекло)	283,274	1143,22	1060,57	114,138	166,64	22,61	–53,594
2PbO·SiO <sub>2</sub>	506,464	1370,78	1259,87	186,74	178,78	10,049	–50,244
2PbO·SiO <sub>2</sub> (стекло)	506,464	1355,71	1247,01	194,277	229,45	22,61	–82,903
4PbO·SiO <sub>2</sub>	952,842	1806,36	1636,78	324,911	284,72	19,26	–62,805

Окончание прил. 1

Соединение	M	$-\Delta H_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	$S_{298}^0$	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
4PbO·SiO <sub>2</sub> (стекло)	952,842	1784,21	1618,48	338,017	341,03	15,073	-98,813
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	323,497	1008,23	865,369	125,191	117,7	–	–
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	339,692	157,85	156,175	181,716	101,33	55,268	–
SiO <sub>2</sub>	60,0848	911,7	857,3	41,9	67,9	14,06	-22,5
SiO <sub>2</sub> (кристобалит)	60,0848	902,885	–	–	60,293	8,5415	–
SiO <sub>2</sub> (тридимит)	60,0848	906	852,215	43,5	62,7	8	-16,7
SiO <sub>2</sub> (стекло)	60,0848	902,215	849,249	46,8944	56,022	15,408	-14,445
SnO	134,689	285,972	257,082	56,5245	39,358	15,157	–
Sn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	310,813	1647,17	1452,05	155,338	–	–	–
SO <sub>2</sub>	64,0628	297,11	300,585	248,708	43,461	10,635	-5,9455
SO <sub>3</sub>	80,0622	396,11	371,41	256,86	57,36	26,88	-13,06
SrO	103,619	590,786	581,156	54,431	51,668	4,6894	-7,5617
SrCO <sub>3</sub>	147,629	1219,25	1138,45	97,1384	89,686	35,841	-14,219
TiO <sub>2</sub>	79,8988	944,168	888,816	50,244	75,24	1,1724	-18,213
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	143,798	1519,46	1432,92	78,7156	152,83	0,4187	-51,081
ZnO	81,3694	348,526	308,547	43,6704	49,03	5,1081	-9,1277
ZnCO <sub>3</sub>	125,379	813,367	732,097	82,4839	38,939	138,17	–
ZnSO <sub>4</sub>	161,432	983,526	875,083	119,748	71,472	87,09	–

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кириллин В. А.** Техническая термодинамика: Учебник для вузов / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. – 4-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 416 с.
2. **Беляев, Н. М.** Термодинамика: Учебн. пособ. для студ. техн. вузов / Н. М. Беляев. – Киев: «Выща школа», 1987. – 344 с.
3. **Гришко Б. М.** Теоретические основы теплотехники. Часть 1. Техническая термодинамика: Учеб. пособие / Б. М. Гришко, П. А. Трубаев. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2008 – 299 с.
4. **Карапетьянц М. Х.** Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
5. **Киреев, В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – 2-е изд, испр. и доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
6. **Сажин Б. С.** Эксергетический анализ работы промышленных установок / Б. С. Сажин, А. П. Булеков, В. Б. Сажин. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2000. – 297 с.
7. **Шаргут Я.** Эксергия / Я. Шаргут, П. Петела. – М.: Энергия, 1968. – 278 с.
8. **Бродянский В. М.** Эксергетический метод и его применение / В. М. Бродянский, В. Фратшер, К. Михалек. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 288 с.
9. Эксергетические расчеты технических систем / Б. М. Бродянский, Г. П. Верховнер, Я. Я. Карчев и др. – Киев: Наукова думка, 1991. – 360 с.
10. **Бабушкин В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
11. **Лейтес И. Л.** Теория и практика химической энерготехнологии / И. Л. Лейтес., М. Х. Сосна, В. П. Семенов. – М.: Химия, 1988. – 280 с.
12. **Воробьев Х. С.** Теплотехнические расчеты цементных печей и аппаратов / Х. С. Воробьев, Д. Я. Мазуров. – М.: Высш. шк., 1962. – 352 с.

13. **Дешко Ю. И.** Наладка и теплотехнические испытания вращающихся печей на цементных заводах / Ю. И. Дешко, М. Б. Креймер, Т. А. Огаркова. – М.: Стройиздат, 1962. – 244 с.
14. **Классен В. К.** Обжиг цементного клинкера / В. К. Классен. – Красноярск: Стройиздат, 1994. – 323 с.
15. **Бутт Ю. М.** Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высш. шк, 1980. – 472 с.
16. **Дуда В.** Цемент: Пер. с нем. / В. Дуда. – М.: Стройиздат, 1981. – 270 с.
17. **Szargut J.** Bilans eksergetyczny procesow hutniczych / J. Szargut // Archiwum Hutnictwa, 6. – 1961. – № 1. – S. 23–60.
18. Новое направление в повышении энергетической эффективности цементного производства / М. А. Вердиян, В. Б. Хлусов, О. Е. Адаменко, В. Н. Третьяков // Цемент. – 1994. – № 5/6. – С. 27–29.
19. Новые принципы организации процессов приготовления и обжига комбинированной сырьевой смеси / М. А. Вердиян, В. Б. Хлусов, О. Е. Адаменко, В. Н. Третьяков // Цемент. – 1995. – № 2. – С. 20–23.
20. Эксергетический анализ при снижении энергозатрат в производстве цемента / М. А. Вердиян, Д. А. Бобров, О. Е. Адаменко и др. // Цемент. – 1995. – № 5, 6. – С. 35–44.
21. **Гохштейн Д. П.** Современные методы термодинамического анализа энергетических установок / Д. П. Гохштейн. – М.: Энергия, 1969. – 368 с.
22. **Кафаров В. В.** Принципы создания безотходных химических производств / В. В. Кафаров. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
23. **Сажин Б. С.** Эксергетические методы в химической технологии / Б. С. Сажин, А. П. Булеков. – М.: Химия, 1992. – 208 с.
24. **Янговский Е.И.** Потоки энергии и эксергии. – М.: Наука, 1988. – 144 с.

Учебное издание

**ТРУБАЕВ Павел Алексеевич**  
**БЕСЕДИН Павел Васильевич**  
**ЗАЙЦЕВ Егор Александрович**

# **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Учебное пособие для магистров и инженеров  
направления 140100 – Теплоэнергетика

Подписано в печать

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л.

Уч.-изд.л.

Тираж экз.

Заказ

Цена р. к.

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете  
им. В.Г. Шухова.

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.