

**Mieczysław MIECZYŃSKI**

**EGZERGIA W TERMODYNAMICE  
TEORIA I ZASTOSOWANIA**



**Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej  
Wrocław 2013**

## Recenzenci

Zbigniew GNUTEK  
Kazimierz MACZEK

## Opracowanie redakcyjne

Hanna JUREK

## Korekta

Alina KACZAK

## Projekt okładki

Marcin ZAWADZKI

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: [oficwyd@pwr.wroc.pl](mailto:oficwyd@pwr.wroc.pl)

[zamawianie.książek@pwr.wroc.pl](mailto:zamawianie.książek@pwr.wroc.pl)

ISBN 978-83-7493-748-1

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 287/2013.

## Spis treści

Przedmowa .....	7
1. Wprowadzenie .....	9
1.1. Ciśnienie, temperatura, zerowa zasada termodynamiki .....	9
1.2. Oddziaływanie mechaniczne i termiczne, pierwsza zasada termodynamiki .....	10
1.3. Formuła Plancka pierwszej zasady termodynamiki .....	12
1.4. Praca techniczna w formułach pierwszej zasady .....	13
2. Druga zasada termodynamiki .....	17
2.1. Zasada Carnota .....	17
2.2. Entropia i twierdzenie o jej istnieniu .....	18
2.3. Zasada wzrostu entropii .....	19
2.4. Przyrost entropii systemu realizującego obieg prawobieżny .....	20
2.5. Przyrost entropii systemu realizującego obieg lewobieżny .....	22
2.6. Entropia ciał i ich systemów .....	24
2.7. Prigogine’a podstawowe równanie różniczkowe procesów nieodwracalnych .....	25
3. Istnienie i niezachowawczość egzergii .....	29
3.1. Twierdzenie o istnieniu egzergii procesów odwracalnych .....	29
3.2. Podstawowe równanie egzergii procesów odwracalnych .....	33
3.3. Egzergia i nieodwracalność .....	34
3.4. Strata egzergii a strata na pracy maksymalnej i relacja Gouya–Stodoli .....	36
3.5. Niezachowawczość egzergii .....	37
3.6. Podstawowe równanie różniczkowe egzergii (typu Prigogine’a) .....	38
4. Egzergia w zbiorze funkcji termodynamicznych .....	41
4.1. Tożsamość termodynamiczna .....	41
4.2. Dowodzenie istnienia funkcji termodynamicznych .....	42
4.3. Symetryczne tabele symboli i formuł definicyjnych funkcji termodynamicznych ...	47
4.4. Sprawność obiegu T. Afanasjewej-Ehrenfest i Carnota w strukturze równań różniczkowych funkcji .....	49
5. Sprawność egzergetyczna obiegu .....	51
5.1. Sprawność egzergetyczna obiegu prawobieżnego i lewobieżnego .....	51
5.2. Sprawność egzergetyczna obiegu Rankine’a i Lindego .....	53
5.3. Bilansowanie intensywności zmian egzergii .....	55
6. Sprawność egzergetyczna systemu przepływowego .....	59
6.1. Bilans intensywności zmian .....	59
6.2. Sprawność egzergetyczna funkcją intensywności zmian .....	60

7. Egzergia w oddziaływaniu mechanicznym .....	63
7.1. Egzergia w rzeczywistym oddziaływaniu mechanicznym .....	63
7.2. Sprawność egzergetyczna w oddziaływaniach mechanicznych .....	65
7.3. Przekształcanie energii w doświadczeniu Joule'a .....	68
8. Egzergia w oddziaływaniach elektrycznych .....	69
8.1. Transformacje oddziaływań .....	69
8.2. Podstawowe równanie egzergii w oddziaływaniach elektrycznych .....	71
9. Egzergia paliw, ciepło maksymalne .....	75
9.1. Pierwsza zasada termodynamiki w procesie spalania .....	75
9.2. Ciepło procesu termodynamicznego znajdującego się w kontakcie mechanicznym z atmosferą .....	75
9.3. Analiza stanów nierównowagi czynnika termodynamicznego z atmosferą pod względem pracy i ciepła maksymalnego .....	77
9.4. Ciepło maksymalne spalania paliwa .....	80
9.5. Porównanie wpływu mechanicznego i termicznego oddziaływania z atmosferą na ciepło i pracę procesu spalania paliw .....	84
9.6. Praktyczne znaczenie oddziaływań z atmosferą .....	84
10. Nierównowaga termodynamiczna i chemiczna .....	87
10.1. System paliwo–otoczenie .....	87
10.2. Konsekwencje wzrostu entropii i objętości .....	90
10.3. Straty ekstremii wskutek gradientu ciśnienia .....	92
10.4. Druga zasada termodynamiki w procesach spalania .....	94
11. Egzergia paliw .....	97
11.1. Definiowanie egzergii paliwa [8] .....	97
11.2. Formuły obliczeniowe egzergii paliw .....	98
11.3. Formuły obliczeniowe egzergii paliw oparte na ich składzie elementarnym .....	101
11.4. Egzergia spalin .....	102
12. Siłownia parowa .....	105
12.1. Sprawność energetyczna i egzergetyczna siłowni parowej .....	105
12.2. Egzergetyczna sprawność siłowni .....	106
12.3. Idealny obieg siłowni [25] .....	109
12.4. Sprawność egzergetyczna obiegu siłowni .....	114
12.5. Sprawność egzergetyczna w kontekście sprawności energetycznych siłowni parowej [11] .....	117
12.6. Sprawność egzergetyczna systemu siłowni parowej z przegrzewem międzystopniowym .....	119
12.7. Egzergia w podgrzewie rekuperacyjnym .....	121
12.8. Egzergia i anergia .....	123
13. Egzergia w teorii pomp ciepła i urządzeń ziębnych .....	129
13.1. Egzergia w analizie pompy ciepła .....	129
13.2. Egzergia w procesie ogrzewania elektrycznego .....	130
14. Analiza egzergetyczna systemów urządzeń ziębnych .....	133
15. Egzergetyczna sprawność parowej ziębiarki sprężarkowej .....	137
15.1. Egzergia w rekuperacji wewnętrznej sprężarkowego obiegu ziębnego .....	139

15.2. Sprawność egzergetyczna sprężarkowej ziębiarki dwustopniowej .....	141
15.3. Ziębiarka gazowa i jej sprawność egzergetyczna .....	143
15.4. Nieodwracalny wewnętrznie i zewnętrznie gazowy obieg ziębiarki .....	145
15.5. Proces skraplania powietrza i jego sprawność egzergetyczna .....	146
16. Obieg i sprawność egzergetyczna ziębiarki absorpcyjnej .....	149
16.1. Idealny obieg absorpcyjny opraty na izotermicznych źródłach ciepła .....	150
16.2. Absorpcyjny ziębniczy obieg idealny w systemie źródeł o zmiennych temperaturach .....	154
17. Bilansowanie egzergii systemu termodynamicznego .....	157
17.1. Sprawność egzergetyczna systemu funkcją sprawności jego elementów .....	158
Zakończenie .....	161
Literatura .....	163



## Przedmowa

Dominacja metody projektowania urządzeń cieplnych i oceny pracy istniejących, opartej na pierwszej zasadzie termodynamiki i zasadzie zachowania energii była powszechną do lat 50. XX w. Stan taki usprawiedliwiał ciągły rozwój badań drugiej zasady sformułowanej w postaci klasycznej w drugiej połowie XIX w. przez Clausiusa, Kelvina, Plancka wraz ze statyczną i informacyjną jej interpretacją, zapoczątkowaną odpowiednio przez Boltzmanna i Shanona w XX w.

Identyfikacja istniejącego wpływu kryteriów drugiej zasady termodynamiki na jakość urządzeń zarówno na etapie projektowania, jak i eksploatacji pod względem techniczno-ekonomicznym oraz potrzeb oszczędnego wykorzystania zasobów źródeł energii, zainicjowała wprowadzenie funkcyjnego kryterium w postaci „egzergii”, wynikającego ze skojarzenia pierwszej i drugiej zasady. Nazwę funkcji „egzergia” wprowadził słoweński uczony Z. Rant w 1956 r. zamiast dotychczas stosowanych terminów *Arbeitsfähigkeit*, *availability*, *rabatosposobnosť* w innych językach.

W chronologicznym przeglądzie najbardziej aktywnych twórców podstaw teoretycznych egzergii należy wymienić: M. Gouy [2], A. Stodola [3], J.H. Keenan [4], F. Bošnjakovic [5], Z. Rant [6], St. Ochęduszko [7], D.B. Buimowič [8], P. Grasmann [9], W. Fratzscher [10], J. Szargut [11–16, 21, 24, 26], A. Ziębik, J. Szargut, W. Stanek [26], G.D. Ber [19], N. Elsner [20], A.G. München [22], M. Mieczyski [23, 25].

Na uwagę zasługuje polska szkoła badań nad teorią i zastosowaniami egzergii, aktywnie rozwijająca się od lat 50. XX w. pod kierownictwem prof. dra J. Szarguta, która wniosła wiele publikacji do literatury naukowej również o zasięgu światowym.

Badania teoretyczne nad związkami egzergii z formułami matematycznymi zasad termodynamiki stanowiły bazę identyfikacji symetrii formalizmu analitycznych i werbalnych zapisów drugiej zasady opracowanego przez autora [25].

*Egzergia w termodynamice* jako monografia mogła się ukazać dzięki pomocy i wspieraniu autora przez dyrektora Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów prof. Z. Gnutka oraz dziekana Wydziału Mechaniczno-Energetycznego prof. M. Chorowskiego, którym wyrażam podziękowania.





# 1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój teorii i zastosowań pojęcia egzergii w drugiej połowie XX w., zapoczątkowany przez Z. Ranta w projektowaniu optymalnym i badaniu cieplnych urządzeń przemysłowych, pobudził do badań podstaw tej funkcji, a w szczególności jej rodowodu i związku ze znanymi funkcjami termodynamicznymi. Rozmaitość wywodów równań różniczkowych i definicyjnych formuł funkcji termodynamicznych, opartych zwykle na myślowych eksperymentach pierwszych twórców, nie ułatwia ich systematyzacji, która stanowi podstawę poznania ich struktury i wzajemnych związków.

Metoda funkcji termodynamicznych najbardziej rozwinięta przez W. Gobbsa była równoczesna z zastosowaniem metody obiegów, wcześniej wprowadzonej przez Carnota, Clausiusa, Rankine'a, Nernsta i in., będąc niezastąpioną w projektowaniu i badaniach procesów obiegowych i przepływowych urządzeń termodynamicznych. Konieczność spełnienia podstawowych równań pierwszej i drugiej zasady termodynamiki przez poszczególne funkcje oraz metoda zmiany zmiennych Legendre'a, umożliwiają zarówno jednolity wywód wszystkich znanych funkcji, jak i wykrycie nowych, uzupełniających ich symetryczny układ [25].

Znacząca znajomość funkcji egzergii wśród specjalistów uzasadnia wprowadzenie jej teorii do dydaktyki na wydziałach z przedmiotem termodynamiki; do wydziałów tych należą: mechaniczno-energetyczne, mechaniczne, elektryczne, inżynierii środowiska. Przystępne i dedukcyjne wprowadzenie egzergii do termodynamiki pogłębia jej znajomość tak dla analiz teoretycznych, jak i zastosowań praktycznych zarówno w projektowaniu, jak i w badaniach urządzeń cieplnych, mechanicznych i elektrycznych.

## 1.1. Ciśnienie, temperatura, zerowa zasada termodynamiki

Istotną właściwością funkcji termodynamicznych jest dedukcyjne dowodzenie ich istnienia oparte na przesłankach sformułowanych werbalnie i matematycznie na pod-

stawie obserwacji doświadczenia. Postrzeganie oddziaływania mechanicznego stanowi podstawę pojęcia ciśnienia i jego matematycznej formuły definiującej oraz struktury przyrządów pomiarowych. Postrzeganie termicznego (cieplnego) oddziaływania jest doświadczalną podstawą pojęcia i wyrazu matematycznego temperatury.

Matematycznym wyrazem istnienia i jednoznaczności ciśnienia i temperatury w stanach równowagi są odpowiednie całki krzywoliniowe

$$\oint dp = 0; \quad \oint dt = 0 \quad (1.1)$$

Ciśnienie i temperatura spełniają relacje tranzytywności o postaci, jeżeli:

$$p_1 = p_3 \quad \text{i} \quad p_2 = p_3, \quad \text{to} \quad p_1 = p_2 = p \quad (1.2)$$

jeżeli

$$t_1 = t_3 \quad \text{i} \quad t_2 = t_3, \quad \text{to} \quad t_1 = t_2 = t \quad (1.3)$$

Symbole  $p$  i  $t$  oznaczają odpowiednio: empiryczne ciśnienie i empiryczną temperaturę. Ciśnienie absolutne i absolutna temperatura są liniowymi funkcjami wielkości empirycznych wyrażanymi odpowiednio relacjami

$$P = P_0 + p; \quad T = T_0 + t \quad (1.4)$$

w których  $P_0$  jest symbolem ciśnienia absolutnego, a  $T_0$  temperaturą absolutną bliską temperatury otoczenia mierzoną w skali Kelvina wynoszącą  $T = 273,16$  K, odpowiadającą zerowej wartości temperatury w skali Celsjusza ( $0^\circ\text{C}$ ).

## 1.2. Oddziaływanie mechaniczne i termiczne, pierwsza zasada termodynamiki

Najbardziej podstawowym faktem postrzegania w świecie fizyki są oddziaływania jako skutki nierównowagi ciał i ich systemów. Do podstawowych oddziaływań w dziedzinie termodynamiki należą mechaniczne i termiczne (cieplne).

Zarówno ciała fizyczne, jak i podlegające oddziaływaniom biernie realizują procesy charakteryzujące się ciągłością w czasie i przestrzeni. Procesy termodynamiczne są więc fizycznymi reprezentacjami czasu i przestrzeni. Tylko procesy są rzeczywistością fizyczną, stany równowagi natomiast teoretyczną abstrakcją spełniającą pomocniczą rolę w budowie teorii.

Postrzegalność oddziaływań umożliwia identyfikację ścisłego współlistnienia przestrzeni i czasu. Innymi słowy oddziaływania identyfikują się z genezą czasoprzestrzeni, tzn. początek oddziaływań jest równoznaczny z początkiem „upływu” czasu i rozwoju przestrzeni dla ciał oddziaływających.

Specyfika oddziaływań termodynamicznych polega na tym, że termiczne są nierozłączne z mechanicznymi. Istniejąca nierozłączność oddziaływań termicznych z mechanicznymi i odwrotnie mechanicznych z termicznymi stanowi istotę pierwszej zasady termodynamiki. W konsekwencji równoczesność obu oddziaływań oraz ich skutków ułatwia konstrukcję bezczasowych modeli matematycznych jako miar ilościowych.

Wprowadzony na podstawie doświadczeń w kalorymetrii model matematyczny oddziaływań termicznych

$$d'Q = nCdT \quad (1.5)$$

oraz model matematyczny oddziaływań mechanicznych w termodynamice

$$d'W = PdV \quad (1.6)$$

spełniają nierówności:

$$\oint d'Q \neq 0 \quad (1.7)$$

$$\oint d'W \neq 0 \quad (1.8)$$

które są matematycznym wyrazem zasady mechanicznej teorii ciepła sformułowanej przez Clausiusa.

Doświadczenie wskazuje, że relacje (1.7) i (1.8) spełniają równanie

$$\oint d'Q = \oint d'W \quad (1.9)$$

które można zapisać

$$\oint d'Q - d'W = 0 \quad (1.10)$$

Zgodnie z właściwością całki po krzywej zamkniętej, jeżeli z wyrażenia różniczkowego jest równa zero, to wyrażenie jest różniczką funkcji. Jeżeli zatem

$$\oint d'Q - d'W = 0$$

to

$$d'Q - d'W = 0 \quad (1.11)$$

lub

$$d'Q = dU + d'W \quad (1.12)$$

Ostatnie równanie (1.12) jest różniczkową formułą pierwszej zasady termodynamiki, metodą dedukcji wprowadzoną przez Kelvina i Poincarégo. Równanie to było sformułowane w pierwotnej formie metodą indukcji przez Clausiusa

$$Q_{1\sim 2} = U_2 - U_1 + W_{1\sim 2} \quad (1.13)$$

W równaniu (1.13) ciepło procesu jest całką liniowego wyrażenia różniczkowego (1.5)

$$Q_{1\sim 2} = \int_{1\sim 2} nCdT = nC(T_2 - T_1) \quad (1.14)$$

w którym  $C$  jest stałym współczynnikiem dla procesów politropowych.

Pracę  $W_{1\sim 2}$ , nazywaną zewnętrzną lub objętościową dowolnego procesu, wyraża całka krzywoliniowa

$$W_{1\sim 2} = \int_{1\sim 2} PdV \quad (1.15)$$

w której  $P = P(V)$  jest charakterystyczną funkcją dla danego procesu. Praca objętościowa przyjmuje wartości dodatnie podczas ekspansji ( $dV > 0$ ) i odwrotnie – wartości ujemne przy kompresji ( $dV < 0$ ). Taka umowa o znaku pracy wynikająca z Clausiusa formuły pierwszej zasady (1.13) jest również nazywana techniczną.

Całką krzywoliniową z  $dU$  nie zależy od procesu, lecz od wartości skrajnych

$$\int_{1\sim 2} dU = U_2 - U_1 \quad (1.16)$$

funkcji stanu  $U$  nazywanej energią wewnętrzną. Energia wewnętrzna jest funkcją abstrakcyjną powołaną do istnienia w teorii dedukcyjnie, w przeciwieństwie do ciepła i pracy, które są miarami oddziaływań rzeczywistych (bezpośrednio postrzegalnych).

### 1.3. Formuła Plancka pierwszej zasady termodynamiki

Przyjęcie sumowania całek (1.9) prowadzi do dedukcji formuły wprowadzonej przez Plancka. Jeżeli

$$\oint d'Q + \oint d'W = 0 \quad (1.17)$$

czyli

$$\oint (d'Q + d'W) = 0$$

to

$$d'Q + d'W = dU \quad (1.18)$$

Całka krzywoliniowa równania (1.18) dla dowolnego procesu między stanami (1, 2) przyjmuje postać

$$Q_{1\sim 2} + W_{1\sim 2} = U_2 - U_1 \quad (1.19)$$

W tym zapisie pracę objętościową wyraża całka

$$W_{1\sim 2} = - \int_{1\sim 2} PdV \quad (1.20)$$

z której wynika, że praca podczas ekspansji ( $dV > 0$ ) przyjmuje wartość ujemną i odwrotnie – dodatnią podczas kompresji ( $dV < 0$ ). Wprowadzona w ten sposób umowa o znaku pracy przez Plancka nosi nazwę fizycznej. Dla procesów zamkniętych (obiegów), zgodnie z formułami (1.13) i (1.19), praca obiegu wyrazi się:

- według umowy technicznej:

$$W_{\text{ob}} = Q_{\text{ob}} \quad (1.21)$$

- według umowy fizycznej:

$$W_{\text{ob}} = -Q_{\text{ob}} \quad (1.22)$$

W przypadku obiegów złożonych z wielu procesów typowych zarówno praca, jak i ciepło obiegu wyraża się odpowiednią sumą algebraiczną

$$W_{\text{ob}} = \sum_i W_i \quad (1.23)$$

$$Q_{\text{ob}} = \sum_i Q_i \quad (1.24)$$

Praca obiegów motorycznych (prawobieżnych) jest dodatnia według umowy technicznej, natomiast ujemna według umowy fizycznej. Praca obiegów lewobieżnych (chłodniczych i pomp ciepła) przyjmuje wartości ujemne według umowy technicznej, a dodatnie według umowy fizycznej. W ujęciu teorii maszyn cieplnych (silników) wygodniej jest posługiwać się umową techniczną, natomiast w wypadku maszyn chłodniczych i pomp ciepła umową fizyczną.

## 1.4. Praca techniczna w formułach pierwszej zasady

Przekształcenie podstawowej formuły pierwszej zasady (1.12) przez zmianę zmiennych niezależnych prowadzi do formuły szczególnie wygodnej w opisie procesów realizowanych w maszynach cieplnych przepływowych i obiegowych

$$d'Q = dU + PdV$$

$$PdV = d(PV) - VdP$$

$$d'Q = dU = d(PV) - VdP$$

$$d'Q = d(U + PV) - VdP$$

Oznaczając różniczkę  $d(U + PV) = dH$ , otrzymuje się zapis różniczkowy pierwszej zasady o zmiennych niezależnych  $(H, P)$ , zamiast  $(U, V)$

$$d'Q = dH - VdP \quad (1.25)$$

$$H = U + PV + c \quad (1.26)$$

Funkcja  $H$  jest nazywana entalpią.

Całka równania (1.25) wyraża nowy zapis pierwszej zasady o postaci

$$Q_{1\sim 2} = H_2 - H_1 + W_{t1\sim 2} \quad (1.27)$$

w którym

$$W_{t1\sim 2} = - \int_{1\sim 2} VdP \quad (1.28)$$

nazywana jest pracą techniczną dowolnego procesu ( $\sim$ ) realizowanego między stanami 1, 2. Praca ta przyjmuje wartości dodatnie przy rozprężaniu ( $dP < 0$ ) i ujemne przy sprężaniu ( $dP > 0$ ), spełniając techniczną umowę o znaku pracy. Dla procesów zamkniętych (obiegów) związek pomiędzy ciepłem obiegu a pracą techniczną obiegu przyjmuje postać (zgodnie z równaniem (1.27))

$$Q_{ob} = W_{tob} \quad (1.29)$$

Porównanie wzorów (1.21) i (1.29) wskazuje, że praca absolutna obiegu jest równa jego pracy technicznej. Dla obiegów złożonych z wielu procesów typowych praca techniczna jest sumą algebraiczną prac technicznych tworzących obieg

$$W_{tob} = \sum_i W_{ti} \quad (1.30)$$

Uporządkowanie równania różniczkowego (1.25), zgodnie z fizyczną umową o znaku pracy, czyli

$$d'Q + VdP = dH \quad (1.31)$$

tworzy po scałkowaniu nowy zapis pierwszej zasady

$$Q_{1\sim 2} + W_{t1\sim 2} = H_2 - H_1 \quad (1.32)$$

$$W_{t1\sim 2} = \int_{1\sim 2} VdP \quad (1.33)$$

W tym zapisie praca techniczna przyjmuje znak dodatni podczas sprężania ( $dP > 0$ ) oraz ujemny podczas rozprężania ( $dP < 0$ ). Entalpia  $H$ , jako funkcja abstrakcyjnej funkcji energii wewnętrznej  $U$ , jest również funkcją abstrakcyjną określoną na zmiennych bezpośrednio mierzalnych na ciałach rzeczywistych i niezwykle pożyteczną w opisie procesów realizowanych w maszynach cieplnych. Związek pracy technicznej obiegu z ciepłem obiegu wyraża się zgodnie z równaniem (1.32) relacją

$$W_{\text{rob}} = -Q_{\text{ob}} \quad (1.34)$$

Widać więc, że praca techniczna obiegu według umowy fizycznej ma przeciwny znak niż praca obiegu określona na podstawie umowy technicznej.





## 2. Druga zasada termodynamiki

### 2.1. Zasada Carnota

Formuła nazywana zasadą Carnota, o przybliżonym do treści oryginalnej brzmieniu: *sila napędowa nie zależy od rodzaju ciała roboczego, lecz jedynie od wartości temperatury ciał, z którymi zachodzi oddziaływanie cieplne*, jest w istocie twierdzeniem podstawowym tworzącym przesłankę dla dowodu istnienia entropii.

Zasada mechanicznej teorii ciepła, sformułowana przez Clausiusa, wyrażająca związek pracy obiegu:

$$W_{\text{ob}} = Q + Q_0; \quad Q > 0, \quad Q_0 < 0 \quad (2.1)$$

z odpowiednio dodatnim i ujemnym ciepłem dla obiegu, umożliwiła zdefiniowanie jego sprawności (Kelvin, Rankine) o postaci

$$\frac{W_{\text{ob}}}{Q} = \frac{Q + Q_0}{Q} = \frac{T - T_0}{T} \quad (2.2)$$

w którym

$$\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T} \quad (2.3)$$

jest sprawnością obiegu Carnota z wartościami temperatury izoterm  $T$ ,  $T_0$ . Wartości te są odpowiednio równe wartościom temperatury źródła górnego i dolnego przy quasi-statycznym przekazywaniu ciepła pomiędzy źródłami i czynnikiem obiegowym. W takim przypadku sprawność ta jest maksymalna dla zadanych wartości temperatury  $T$ ,  $T_0$ . Praca obiegu jest maksymalna przy zadanym ciepłe dodatnim  $Q$  dla obiegu.

Z równania (2.2) wynika relacja:

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \quad (2.4)$$

Dedukowalność formuły (2.4) z zasady Carnota ma szczególne znaczenie, jeśli chodzi o podstawy w procedurze wprowadzenia pojęcia entropii.

Stosunki wartości ciepła do temperatury absolutnej stanowią pośredniczące ogniwo pomiędzy ciepłem i temperaturą a pojęciem entropii. Obiegi złożone z wielu procesów uogólniają równanie Clausiusa (2.4) do sumy

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (2.5)$$

Dalszym krokiem Clausiusa jest podział dowolnego obiegu na elementarne obiegi Carnota prowadzące do uzasadnienia przejścia od sumy (2.5) do operacji całkowania po krzywej zamkniętej:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (2.6)$$

Równanie (2.6) skonstruowane w 1854 roku przez Clausiusa było przez niego uznane za bardzo wygodny wyraz matematyczny drugiej zasady termodynamiki, dotyczący obiegów odwracalnych. Wyrażenie różniczkowe  $d'Q$  przyjmuje wartości dodatnie, gdy czynnik obiegowy ciepło przyjmuje i ujemny, gdy ciepło przekazuje. Symbol  $T$  oznacza temperaturę czynnika obiegowego w czasie przyjmowania lub przekazywania ciepła.

## 2.2. Entropia i twierdzenie o jej istnieniu

Podstawowym pojęciem w dowodzie twierdzenia o istnieniu entropii jest oddziaływanie termiczne, którego matematycznym modelem jest wyrażenie różniczkowe

$$d'Q = nCdT \quad (2.7)$$

Wyrażenie to ogólnie nie jest różniczką funkcji, czyli nie jest całkowne przed określeniem współczynnika  $C$  charakteryzującego proces.

Zgodnie z matematyczną regułą wnioskowania zastosowaną przez Clausiusa *jeżeli całka krzywoliniowa po krzywej zamkniętej z ilorazu wyrażenia (2.7) i temperatury absolutnej  $T$  jest równa zeru, to iloraz ten jest różniczką funkcji*, jeżeli

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (2.8)$$

to

$$\frac{d'Q}{T} = dS \quad (2.9)$$

czyli

$$d'Q = TdS \quad (2.10)$$

Funkcję tę oznaczył Clausius symbolem  $S$  i nazwał entropią (zmianą), z języka greckiego, 1865 r.

Mimo bogatej i złożonej treści [1] zakodowanej w całce (2.6) nie jest ona prawem przyrody, gdyż jako zapis symboliczny nie charakteryzuje zachowania się ciał fizycznych w powszechnym doświadczeniu. Całka (2.6) spełniająca wartość zerową tylko dla obiegów odwracalnych, które nigdy w rzeczywistości nie występują, definiuje pojęcie abstrakcyjne umożliwiające jednak charakteryzowanie procesów otwartych i obiegów rzeczywistych.

### 2.3. Zasada wzrostu entropii

Wykorzystując procedurę indukcji (identyfikacji zachowania się entropii w odniesieniu do rzeczywistego obiegu nieodwracalnego), Clausius wyraża zasadę wzrostu entropii: *całka po krzywej zamkniętej reprezentującej obieg nieodwracalny jest mniejsza od zera*

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (2.11)$$

Jednoznaczność entropii jako funkcji stanu spełniającej równanie

$$\oint dS = 0 \quad (2.12)$$

wskazuje, że nierówność (2.11) świadczy o istnieniu również innej przyczyny niż zewnętrzne oddziaływanie termiczne, określone symbolicznie przez  $d'Q \neq 0$ , powodującej zmiany entropii. Całka w równaniu (2.6) i nierówności (2.11) jest bilansem zmian entropii tylko wskutek zewnętrznego oddziaływania, stąd jej wartość bezwzględna określa przyrost entropii czynnika obiegowego wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności (np. tarcie, reakcje chemiczne, wewnętrzne oddziaływania cieplne wskutek różnic wartości temperatury itp.).

Syntetyczne wyrażenie matematyczne obejmujące równanie (2.6) i nierówność (2.11), przyjmujące postać

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (2.13)$$

reprezentuje twierdzenie o istnieniu entropii (równość), dowodzone dedukcyjnie oraz zasadę wzrostu entropii uzasadnioną na podstawie doświadczenia realizującego obiegowy proces nieodwracalny.

Jeżeli w polu oddziaływania dwu źródeł ciepła (przekazującego i przyjmującego ciepło) znajduje się czynnik obiegowy realizujący obieg termodynamiczny, to dodatnie ciepło dla obiegu równe jest bezwzględnej wartości ciepła procesu źródła górnego, natomiast bezwzględna wartość ciepła ujemnego dla obiegu – ciepła procesu źródła

dolnego. Suma obu wartości ciepła (dodatniego i ujemnego) jest równa pracy obiegu zarówno odwracalnego, jak i nieodwracalnego. Praca obiegu jest przekazywana do odbiornika pracy (w obiegach prawobieżnych). Zgodnie z zasadą mechanicznej teorii ciepła Clausiusa zawsze spełnione jest równanie

$$Q_{zg} + Q_{zd} - W_{ob} = 0 \quad (2.14)$$

Według zasady zachowania energii spełnione zawsze jest równanie bilansu energetycznego

$$\Delta U_{zg} + \Delta U_{zd} + \Delta E_{odb} = 0 \quad (2.15)$$

Doświadczenie wskazuje, że motoryczne obiegi rzeczywiste (nieodwracalne) charakteryzują się mniejszą pracą niż obiegi idealne (odwracalne) w zadanym przedziale wartości temperatury źródeł ciepła, stąd przy zadanej wartości ciepła dodatniego dla obiegu ciepło ujemne jest większe (co do wartości bezwzględnej) o stratę pracy wskutek przyczyn nieodwracalności. W konsekwencji zmiana entropii czynnika obiegowego w procesie przekazywania ciepła do źródła dolnego jest większa co do bezwzględnej wartości od przyrostu entropii w procesie przyjmowania ciepła (od źródła górnego), czyli

$$\left| \int_{2 \cup 1} \frac{d'Q}{T_0} \right| > \int_{1 \cup 2} \frac{d'Q}{T} \quad (2.16)$$

## 2.4. Przyrost entropii systemu realizującego obieg prawobieżny

Całka Clausiusa dla przypadku obiegu odwracalnego 1, 2, 3, 1 wyniesie

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{3 \rightarrow 1} \frac{d'Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 3} \frac{d'Q}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \quad (2.17)$$

Całka Clausiusa dla obiegu nieodwracalnego przyjmuje wartość ujemną

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{3 \rightarrow 1} \frac{d'Q}{T} + \int_{2' \rightarrow 3} \frac{d'Q}{T} = \Delta S_{1'} + \Delta S_{2'} < 0 \quad (2.18)$$

$$\oint_{(1,2,3,1)} dS = \oint_{(1,2',3,1)} dS = 0 \quad (2.19)$$

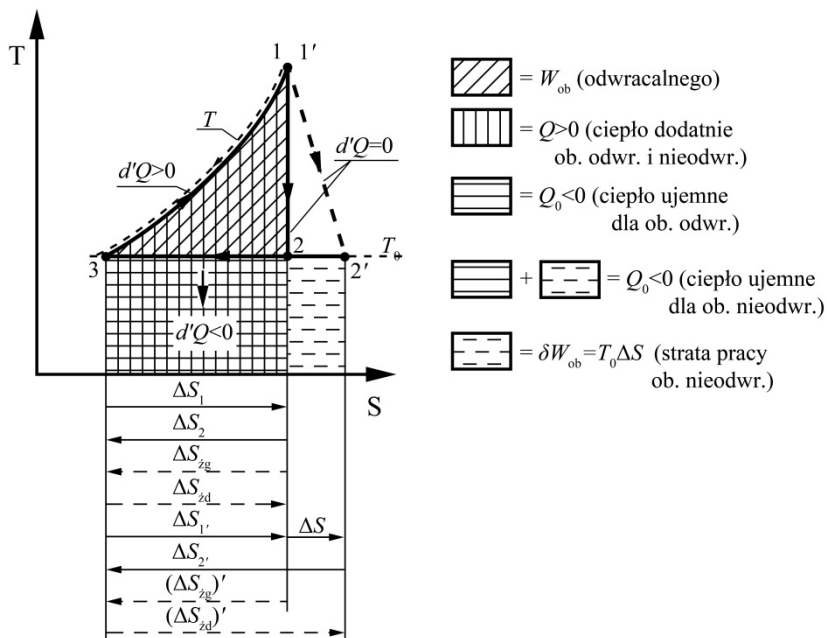
Bilans zmian entropii systemu realizującego obieg nieodwracalny (wskutek nieodwracalności procesu 1, 2') jest dodatni

$$\Delta S_s = (\Delta S_{zg})' = (\Delta S_{zd})' = \Delta S > 0 \quad (2.20)$$

Z relacji (2.17)–(2.20) widać, że bilans zmian entropii czynnika obiegowego, wskutek oddziaływania zewnętrznego  $d'Q \neq 0$  jest zerowy dla obiegu odwracalnego (2.17), ujemny dla obiegu nieodwracalnego, zawsze zerowy wskutek zewnętrznego oddziaływania i wewnętrznych przyczyn nieodwracalności (2.19) oraz dodatni dla systemu ciał (czynnik obiegowy i źródła ciepła) realizującego obieg nieodwracalny (2.20). Równocześnie widać (wykres na rysunku 2.1), że strata pracy obiegu spowodowana nieodwracalnością procesu (1, 2') określa iloczyn przyrostu entropii systemu  $\Delta S_s$  i temperatury źródła dolnego  $T_0$

$$\delta W_{ob} = T_0 \Delta S_s \quad (2.21)$$

Równanie (2.21) ilustruje na przykładzie szczególnego przypadku ogólną prawidłowość określającą straty pracy, nazywaną relacją Gouya–Stodoli.



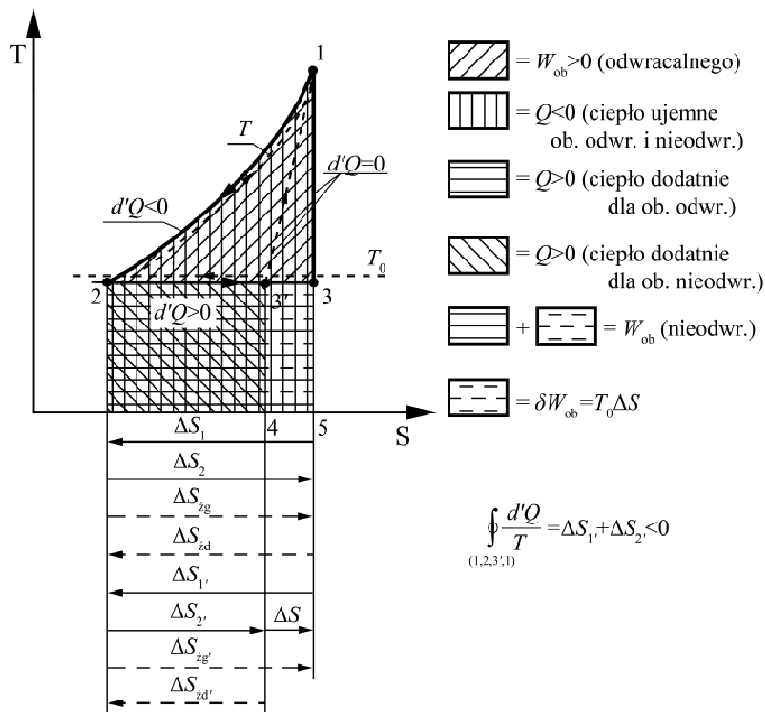
Rys. 2.1. Odwracalny (1, 2, 3, 1) i nieodwracalny obieg prawobieżny (1, 2', 3, 1)

## 2.5. Przyrost entropii systemu realizującego obieg lewobieżny

Urządzenia realizujące obiegi lewobieżne w przedziale wartości powyżej temperatury otoczenia nazywane są pompami ciepła. Podobnie jak w przypadku obiegu prawobieżnego (motorycznego) nieodwracalne procesy tworzące obieg powodują wzrost entropii czynnika obiegowego (z powodu wewnętrznych przyczyn nieodwracalności) i w konsekwencji wzrost entropii systemu.

Teoretyczny obieg pompy ciepła złożony jest z trzech procesów: izobarycznej kompresji (1, 2), izotermicznej ekspansji odwracalnej (2, 3) lub nieodwracalnej (2, 3'), adiabatycznego sprężania odwracalnego (3, 1) lub nieodwracalnego (3', 1).

Ciepło ujemne dla obiegu (1, 2) jest sumą ciepła przejętego od otoczenia (2, 3) lub (2, 3') i pracy (napędowej) obiegu (1, 2, 3, 1) lub (1, 2, 3', 4, 5, 3, 1) w obiegu nieodwracalnym. Stratę pracy obiegu (napędowej) przedstawia pole pod izotermią (3', 3), czyli jest iloczynem temperatury otoczenia  $T_0$  i przyrostu entropii  $\Delta S$ . Przyrost entropii



Rys. 2.2. Obieg pompy ciepła odwracalny (1, 2, 3, 1) i nieodwracalny (1, 2', 3, 1)

$\Delta S$  jest tożsamy z przyrostem entropii systemu  $\Delta S_s$ . W rzeczywistych obiegach wystąpią dodatkowe przyrosty entropii spowodowane niequasi-statycznym przekazywaniem ciepła pomiędzy czynnikiem obiegowym a odbiornikiem ciepła w procesie 1, 2, przekazywaniem ciepła od otoczenia do czynnika obiegowego w procesie 2, 3' oraz w procesie dławienia.

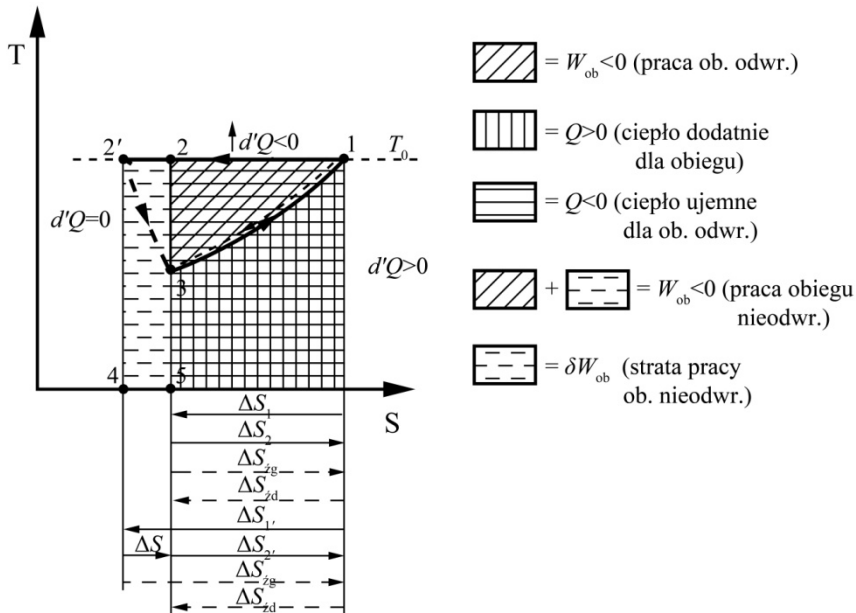
Lewobieżny obieg termodynamiczny realizuje się również w urządzeniach chłodniczych. Przykładem teoretycznym jest obieg Nesselmana odwracalny z izentropowym rozprężaniem lub nieodwracalny z procesem adiabatycznego dławienia 2', 3.

Celem obiegu na rysunku 2.3 jest oziębianie (np. produktów) od temperatury otoczenia  $T_0$  do temperatury  $T_3$ . Całka Clausiusa dla obiegu odwracalnego (1, 2, 3, 1) wyraża bilans zmian entropii czynnika obiegowego wskutek cieplnego oddziaływania zewnętrznego

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{1T_0,2} \frac{d'Q}{T} + \int_{3P1} \frac{d'Q}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Całka Clausiusa dla obiegu nieodwracalnego (1, 2, 2', 3, 1) wyraża nierówność

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{1T_0,2'} \frac{d'Q}{T_0} + \int_{3P1} \frac{d'Q}{T} = \Delta S_{1'} + \Delta S_{2'} < 0$$



Rys. 2.3. Odwracalny (1, 2, 3, 1) i nieodwracalny (1, 2', 3, 1) obieg Nesselmana

Przyrost entropii systemu dla przypadku obiegu odwracalnego jest równy sumie przyrostów entropii źródeł ciepła

$$\Delta S_s = \Delta S_{zg} + \Delta S_{zd} = 0$$

Przyrost entropii systemu w przypadku obiegu nieodwracalnego jest dodatni i wynosi:

$$\Delta S_s = \Delta S_{zg} + \Delta S_{zd} = \Delta S > 0$$

Dla uproszczenia ilustracji w opisanych obiegach przyjęto odwracalne (quasi-statyczne) przekazywanie ciepła pomiędzy źródłami a czynnikiem obiegowym. Jedynym procesem nieodwracalnym jest dławienie adiabatyczne (2', 3). Stratę pracy określa iloczyn

$$\delta W = T_0 \Delta S = T_0 \Delta S_s$$

Niestatyczne oddziaływanie cieplne (nieodwracalne) powoduje zarówno gradient temperatury w czynniku obiegowym, jak i w źródłach ciepła, co jest przyczyną dodatnich przyrostów entropii tych ciał. Przyrost entropii systemu będzie sumą przyrostów spowodowanych zewnętrznymi oddziaływaniami cieplnymi, wewnętrznymi przyczynami nieodwracalności, np. gradientami temperatury oraz pokonywaniem oporów tarcia wewnętrznego i zewnętrznego (np. w procesie dławienia).

## 2.6. Entropia ciał i ich systemów

Entropia jako abstrakcyjna funkcja przyporządkowana ciałom materialnym przyjmuje tylko wartości dodatnie w polu temperatur dodatnich  $T > 0$

$$S_k > 0 \quad (2.22)$$

Zmiana entropii ciała w systemie ciał oddziaływających może przyjmować wszystkie znaki, czyli

$$dS_k \geq 0 \quad (2.23)$$

Entropia systemu ciał jest addytywną funkcją, czyli

$$S_s = \sum_k S_k \quad (2.24)$$

Różniczka entropii systemu wielu ciał oddziaływających nieodwracalnie może przyjmować tylko wartości dodatnie

$$dS_s = \sum_k dS_k > 0 \quad (2.25)$$



Nierozłączność oddziaływań przestrzeni i czasu warunkuje realizację procesu w świecie fizycznym. Zgodność znaku przyrostu entropii systemu oddziaływających ciał ze znakiem czasu, jako charakterystycznej zmiennej niezależnej dla systemu, stanowi istotę wyznaczenia kierunku jego upływu (tzw. strzałki czasu).

Tak pojmowany czas jest tłem dla zmiennej czasowej ciał i podsystemów zależnej od intensywności oddziaływań. Pochodna entropii systemu względem czasu systemu jest matematycznym wyrazem drugiej zasady termodynamiki

$$\dot{S}_s \geq 0 \quad (2.26)$$

w którym równość dotyczy przypadku granicznego – procesu odwracalnego. Entropia ciała w systemie złożonym z wielu elementów może rosnać, maleć lub pozostawać stała (w czasie)

$$\dot{S}_k \leq 0 \quad (2.27)$$

zależnie od intensywności i kierunku oddziaływań z wymianą substancji włącznie.

## 2.7. Prigogine'a podstawowe równanie różniczkowe procesów nieodwracalnych

Indukcyjnie wprowadzone do teorii równanie różniczkowe przez Prigogine'a (1947 r.) rozwinęło zapis i interpretację zasady wzrostu entropii szczególnie na obszar termodynamiki procesów nieodwracalnych. Równanie to stało się bazą w dziedzinie najszerszych zastosowań metody termodynamicznej zarówno w technice, przyrodzie nieożywionej, jak i w badaniach organizmów żywych.

Zgodność równania Prigogine'a z formułami Clausiusa drugiej zasady wynika z możliwości jego dedukcji z nierówności, jeżeli:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

oraz

$$\oint dS = 0$$

to

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq \oint dS$$

czyli

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS$$

natomiast

$$TdS \geq d'Q \quad (2.28)$$

Po wprowadzeniu oznaczenia Prigogine'a

$$\frac{d'Q}{T} = d_e S \quad (2.29)$$

otrzymuje się

$$dS - d_e S \geq 0 \quad (2.30)$$

Lewa strona nierówności jest nową różniczką entropii reprezentującą jej zmiany na skutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności (opory tarcia, ciepłne, elektryczne, dyfuzji, reakcje chemiczne).

Oznaczając lewą stronę nierówności (2.30) symbolem różniczki

$$d_i S \geq 0 \quad (2.31)$$

otrzymuje się równanie

$$dS = d_e S + d_i S \quad (2.32)$$

Równanie (2.32) jest równaniem różniczkowym Prigogine'a.

Różniczka  $d_e S$ , analogicznie  $d'Q$  przyjmuje wszystkie znaki

$$d_e S \geq \leq 0 \quad (2.33)$$

Różniczka  $d_i S$  przyjmuje wartości tylko dodatnie dla ciał realizujących procesy rzeczywiste (nieodwracalne), natomiast zero przyjęłaby w przypadku procesu odwracalnego.

Podczas ciepłnego oddziaływania dwu ciał o różnych wartościach temperatury  $T_1 > T_2$  wystąpi na dzielącej je powierzchni kontaktu wspólna wartość temperatury  $T$ . Odpowiednie wyrażenia różniczkowe:  $d'Q_1$  i  $d'Q_2$  będą się różnić tylko znakami

$$|d'Q_1| = d'Q_2 \quad (2.34)$$

Odpowiednie im różniczki entropii będą się różnić również tylko znakami

$$|d_e S_1| = \frac{|d'Q_1|}{T} = \frac{d'Q_2}{T} = d_e S_2 \quad (2.35)$$

W obu ciałach wystąpią różne od zera gradienty temperatury wskutek ich oporów ciepłnych, powodujące różne od zera wartości różniczek entropii

$$d_i S_1 > 0; \quad d_i S_2 > 0 \quad (2.36)$$

Różniczka entropii systemu tworzonego przez oba ciała będzie zgodna z (2.35) i (2.36)

$$dS_s = dS_1 + dS_2 = d_e S_1 + d_i S_1 + d_e S_2 + d_i S_2 = d_i S_1 + d_i S_2 > 0$$

Ekstrapolując te zależności na system wielu ciał oddziaływających, otrzymuje się:

$$\begin{aligned} dS_s &= \sum_k dS_k = \sum_k d_e S_k + \sum_k d_i S_k \\ dS_s &= \sum_k d_i S_k > 0 \end{aligned} \quad (2.37)$$

ponieważ

$$\sum_k d_e S_k = 0 \quad (2.38)$$

Widać więc, że nieodwracalny proces przekazywania ciepła pomiędzy ciałami o różnych wartościach temperatury charakteryzuje się dodatnią wartością różniczki entropii systemu (2.37). Całka równania (2.37) określa przyrost entropii systemu

$$\Delta S_s = \sum_k \Delta_i S_k > 0 \quad (2.39)$$

*Przyrost entropii systemu oddziaływających ciał jest sumą przyrostów entropii poszczególnych ciał spowodowanych ich wewnętrznymi przyczynami nieodwracalności. Zmiany entropii poszczególnych ciał wskutek zewnętrznego wzajemnego oddziaływania redukują się (2.38).*



## 3. Istnienie i niezachowawczość egzergii

### 3.1. Twierdzenie o istnieniu egzergii procesów nieodwracalnych

Dedukcja istnienia egzergii jako termodynamicznej funkcji stanu z równań Clausiusa pierwszej i drugiej zasady termodynamiki ukazuje jej związek z pojęciem pracy maksymalnej procesów odwracalnych ciał oddziaływających z aktywnym otoczeniem. Wpływy przyczyn nieodwracalności procesów rzeczywistych na straty egzergii identyfikują się w związkach z całkową nierównością Clausiusa i relacją Gouya–Stodoli.

Procedura bilansowania zmian egzergii czynnika obiegowego umożliwia dedukcję równania analogicznego do różniczkowego równania Prigogine'a oraz wyrażenia całki Clausiusa i drugiej zasady za pomocą egzergii. Określenie strat egzergii wskutek przyczyn nieodwracalności procesów umożliwia zdefiniowanie sprawności egzergetycznej obiegów oraz złożonych systemów przemysłowych. Akceptacja egzergii, jako funkcji stanu ciał materialnych w rodzinie funkcji termodynamicznych, jest równoznaczna z matematycznym dowodem jej istnienia oraz identyfikacji jej właściwości w odniesieniu do termodynamicznych procesów rzeczywistych.

Zgodnie z techniczną umową o znaku pracy wprowadzoną przez Clausiusa równania pierwszej zasady mają postać

$$d'Q = dU + d'W$$

$$d'Q = dH + d'W_t$$

Całka krzywoliniowa po krzywej zamkniętej tych równań przedstawia związek ciepła obiegu z pracą absolutną i techniczną obiegu

$$\oint d'Q = \oint d'W$$

$$Q_{\text{ob}} = W_{\text{ob}} = \oint PdV \quad (3.1)$$

$$\oint d'Q = \oint d'W_t$$

$$Q_{\text{ob}} = W_{\text{tob}} = -\oint VdP \quad (3.2)$$

Według umowy fizycznej wprowadzonej przez Plancka równania pierwszej zasady mają postać

$$d'Q + d'W = dU$$

$$d'Q + d'W_t = dH$$

Odpowiednie całki po krzywych zamkniętych dają następujące zależności

$$\oint d'Q + \oint d'W = 0$$

$$Q_{\text{ob}} = -W_{\text{ob}} = -\oint PdV \quad (3.3)$$

$$\oint d'Q + \oint d'W_t = 0$$

$$Q_{\text{ob}} = -W_{t\text{ob}} = \oint VdP \quad (3.4)$$

Równania (3.1)–(3.4) wskazują, że praca absolutna i techniczna obiegu prawobieżnych jest dodatnia w umowie technicznej, natomiast ujemna dla obiegu lewobieżnych. Według umowy fizycznej odpowiednie prace przyjmują znaki przeciwne (prawobieżne – ujemne, lewobieżne – dodatnie).

Podobnie jak nierozłączność oddziaływań cieplnych i mechanicznych stanowi istotę pierwszej zasady i dowodu istnienia energii wewnętrznej, zasada Carnota i relacja mechanicznej teorii ciepła Clausiusa oraz odwracalność podstawy dowodu istnienia entropii, tak pojęcie entropii i zasada pracy optymalnej obiegu stanowią wyjściowe przesłanki dla dowodu istnienia egzergii jako funkcji termodynamicznej.

Według zasady pracy optymalnej *praca obiegu odwracalnego przyjmuje wartość maksymalną (dodatnią) w przypadku obiegu prawobieżnych i (ujemną) lewobieżnych według umowy technicznej Clausiusa oraz minimalną według umowy fizycznej Plancka*.

Wyrażenie różniczkowe dla dowodu istnienia egzergii jest wynikiem syntezy pierwszej zasady dla obiegu realizowanych podczas oddziaływania cieplnego z otoczeniem jako dolnym źródłem ciepła o postaci

$$W_{\text{ob}} = W_{t\text{ob}} = Q_{\text{ob}} = Q + Q_0 \quad (3.5)$$

i całki Clausiusa dla obiegu odwracalnych o postaci

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (3.6)$$

Założenie termicznego oddziaływania z otoczeniem jako źródłem ciepła (np. ujemnego dla obiegu) umożliwia wyrażenie całki (3.6)

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{1\rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} + \int_{2\rightarrow 1} \frac{d'Q_0}{T_0} = \int_{1\rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \quad (3.7)$$

a z równania (3.7)

$$Q_0 = -T_0 \int_{1 \curvearrowright 2} \frac{d'Q}{T} \quad (3.8)$$

Podstawiając wyrażenie (3.8) do równania (3.5), spełnianego przez obieg dowolny (odwracalny lub nieodwracalny), otrzymuje się

$$W_{\text{ob}} = Q - T_0 \int_{1 \curvearrowright 2} \frac{d'Q}{T} \quad (3.9)$$

Jeżeli w szczególnym wypadku temperatura źródła ciepła dodatniego dla obiegu  $T$  jest stała, to wzór (3.9) przedstawia pracę obiegu Carnota

$$W_{\text{obC}} = Q - \frac{T_0}{T} Q = Q \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.10)$$

Z procedury dedukcji widać, że formuła (3.10) jest szczególnym przypadkiem formuły (3.9), gdy źródła ciepła o wartościach temperatury  $T$ ,  $T_0$  są izotermiczne. Zarówno formuła (3.9), jak i (3.10) spełnia warunek (3.6) (odwracalności obiegu) i tym samym warunek zasady pracy maksymalnej (odwracalności procesu obiegowego).

Formuła (3.9) określa pracę maksymalną obiegu oddziaływającego odwracalnie z górnym źródłem ciepła o wartości temperatury  $T$  (zmiennej) i dolnym źródłem ciepła o wartości  $T_0$  (stałej).

Obieg odwracalny Carnota jest obiegiem pracy maksymalnej wtedy, gdy źródła ciepła są izotermiczne.

Równanie (3.9) jest przekształcalne do postaci

$$W_{\text{obmax}} = Q - T_0 \int_{1 \curvearrowright 2} \frac{d'Q}{T} = \int_{1 \curvearrowright 2} d'Q - T_0 \int_{1 \curvearrowright 2} \frac{d'Q}{T} = \int_{1 \curvearrowright 2} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q \quad (3.11)$$

$$\oint \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q = \int_{1 \curvearrowright 2} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q + \int_{2 \curvearrowleft 1} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q \quad (3.12)$$

Zerowa wartość drugiej całki prawej strony (3.12) ułatwia równanie (3.11) zapisać

$$W_{\text{obmax}} = \oint \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q \quad (3.13)$$

ponieważ

$$W_{\text{obmax}} = \oint PdV = -\oint VdP \quad (3.14)$$

natomiast

$$\oint \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q = \oint PdV$$

lub

$$\oint \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) d'Q - PdV = 0 \quad (3.15)$$

Zgodnie z właściwością całki krzywoliniowej, jeżeli po krzywej zamkniętej jest ona równa zeru, to podcałkowe wyrażenie różniczkowe jest różniczką funkcji.

Natomiast

$$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - PdV = dB \quad (3.16)$$

Analogicznie, podstawiając drugą całkę z równania (3.14) do równania (3.13), otrzymuje się, jeżeli

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q + VdP = 0 \quad (3.17)$$

to

$$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q + VdP = dB_t \quad (3.18)$$

Podstawienia:  $d'Q = TdS$ ;  $PdV = TdS - dU$ ;  $VdP = dH - TdS$  zmieniają równania (3.16) i (3.18) do postaci

$$dB = dU - T_0 dS \quad (3.19)$$

$$dB_t = dH - T_0 dS \quad (3.20)$$

Całkę równań (3.19) i (3.20) wyrażają równania

$$B = U - T_0 S + c \quad (3.21)$$

$$B_t = H - T_0 S + c \quad (3.22)$$

Stałe całkowania określa się z warunku brzegowego

$$B = B_0 = U_0 - T_0 S_0 + c = 0$$

$$c = -U_0 + T_0 S_0$$

$$B_t = B_{t0} = H_0 - T_0 S_0 + c = 0$$

$$c = -H_0 + T_0 S_0$$

czyli

$$B = (U - U_0) - T_0 (S - S_0) \quad (3.23)$$

$$B_t = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \quad (3.24)$$



Formuły egzergii właściwej przyjmują postać

$$b = (u - u_0) - T_0(s - s_0) \quad (3.25)$$

$$b_t = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (3.26)$$

Ostatnie równania odpowiednio egzergii absolutnej i technicznej są znane w literaturze termodynamicznej.

### 3.2. Podstawowe równanie egzergii procesów odwracalnych

Całki równań różniczkowych egzergii (3.16) i (3.18) określają związki egzergetycznej wartości ciepła, pracy absolutnej i technicznej procesu odwracalnego z przyrostami egzergii  $B$  i  $B_t$  (wg um. tech.)

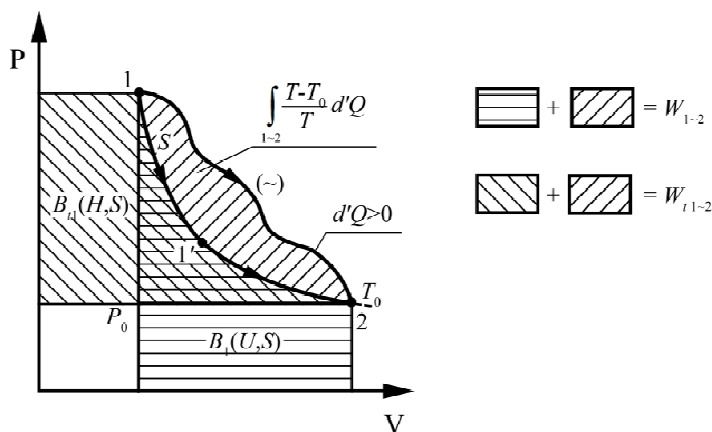
$$\int_{1 \sim 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = B_2 - B_1 + W_{1 \sim 2} \quad (3.27)$$

czyli

$$\int_{1 \sim 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = dB_{t2} - B_{t1} + W_{t1 \sim 2} \quad (3.28)$$

Ilustracja graficzna równań (3.27) i (3.28) jest przedstawiona na rysunku 3.1.

Praca absolutna lub techniczna procesu ( $\sim$ ) odwracalnego między stanem 1 a stanem równowagi 2 jest równa spadkowi egzergii absolutnej (lub technicznej) powięk-



Rys. 3.1. Egzergia jako funkcja  $U, S$  i  $H, S$  w układzie  $P, V$

szanej o egzergetyczną wartość ciepła przyjętego quasi-statycznie określonego wyrazem całkowym (wg um. tech.).

*Egzergia jest jednoznaczłą funkcją stanu ciała określającą jego pracę maksymalną procesu, które realizowałoby odwracalnie do stanu równowagi z otoczeniem.*

Równania (3.27) i (3.28) wskazują, że praca absolutna i techniczna są równe spadkowi egzergii absolutnej lub odpowiednio technicznej w przypadku odwracalnego procesu adiabatycznego ( $d'Q = 0$ ), lub izotermicznego (przy  $T = T_0$ ), lub ich kombinacji.

### 3.3. Egzergia i nieodwracalność

Dotychczasowe formuły matematyczne egzergii, wynikające z formuł pierwszej zasady i całki Clausiusa (zerowej wartości), nie charakteryzują ilościowego wpływu nieodwracalności procesów na zachowanie się egzergii i w konsekwencji na wartość zewnętrznej pracy użytecznej. Podstawowe równanie egzergii ujawniające jej straty wskutek przyczyn nieodwracalności procesów jest syntezą pierwszej zasady i wzrostu entropii wyrażonej przez nierówność Clausiusa (ujemną wartość całki).

Nierówność Clausiusa, wyrażająca wzrost entropii charakteryzująca procesy nieodwracalne

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0$$

była również zapisywana przez jej autora w postaci równania

$$\oint \frac{d'Q}{T} + N = 0 \quad (3.29)$$

gdzie  $N$  jest przyrostem entropii wskutek przyczyn nieodwracalności (opory cieplne, opory tarcia itd.) w obszarze czynnika obiegowego. Dla obiegu przekazującego ujemne ciepło do otoczenia przy wartości temperatury  $T_0$  w ilości  $Q_0$  równanie (3.29) można zapisać

$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{d'Q_0}{T_0} + N = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} + \oint dN = 0$$

$$Q_0 = -T_0 \int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} - T_0 \oint dN$$

Podstawiając  $Q_0$  do równania pierwszej zasady dla obiegu

$$W_{\text{ob}} = Q_{\text{ob}} = Q + Q_0$$

otrzymuje się

$$W_{\text{ob}} = Q - T_0 \int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} - T_0 \oint d_i S \quad (3.30)$$

gdzie  $d_i S$  – różniczka reprezentująca zmiany entropii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności, tożsama z  $dN$ .

$$W_{\text{ob}} = \int_{1 \rightarrow 2} d'Q - T_0 \int_{1 \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} - T_0 \oint d_i S$$

lub

$$W_{\text{ob}} = \int_{1 \rightarrow 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - T_0 \oint d_i S \quad (3.31)$$

ponieważ (wg 3.12)

$$\int_{1 \rightarrow 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = \oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q$$

Podstawienie do równania (3.31) pracy absolutnej obiegu, czyli

$$W_{\text{ob}} = \oint d'W = \oint PdV$$

tworzy równanie

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = \oint PdV + T_0 \oint d_i S \quad (3.32)$$

jeżeli

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - \oint PdV - T_0 \oint d_i S = 0$$

to wyrażenie podcałkowe jest różniczką funkcji – egzergii absolutnej

$$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - PdV - T_0 d_i S = dB \quad (3.33)$$

a jego całka

$$\int_{1 \rightarrow 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = B_2 - B_1 + W_{1 \rightarrow 2} + T_0 \Delta_i S \quad (3.34)$$

podstawowym równaniem (3.34) egzergii absolutnej dla procesów nieodwracalnych.

Podstawienie do równania (3.31) wzoru na pracę techniczną obiegu

$$W_{\text{ob}t} = \oint d'W_t = -\oint VdP$$

daje w wyniku

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - \oint d'W_t - T_0 \oint d_i S = 0 \quad (3.35)$$

czyli

$$\oint \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - d'W_t - T_0 d_i S = 0 \quad (3.36)$$

Podobnie jak wcześniej, zgodnie z właściwością całki po krzywej zamkniętej, zerowa jej wartość dowodzi, że wyrażenie podcałkowe jest różniczką funkcji

$$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q - d'W_t - T_0 d_i S = dB_t \quad (3.37)$$

Pierwsze dwa wyrazy równania (3.37) reprezentują różniczkę egzergii technicznej tożsamą z różniczką charakterystyczną dla procesów odwracalnych (3.18), wyraz ostatni natomiast stratę egzergii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności.

Podstawowe równanie egzergii dla procesów nieodwracalnych jest całką równania (3.37) o postaci

$$\int_{1 \rightarrow 2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = B_{t2} - B_{t1} + W_{t1 \rightarrow 2} + T_0 \Delta_i S \quad (3.38)$$

Z równania (3.38) wynika, że praca techniczna procesu jest równa spadkowi egzergii technicznej ( $B_{t1} - B_{t2}$ ) powiększonemu o egzergetyczną wartość ciepła procesu i pomniejszonemu o stratę egzergii wyrażoną iloczynem temperatury otoczenia  $T_0$  i przyrostu entropii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności  $\Delta_i S$ .

### 3.4. Strata egzergii a strata na pracy maksymalnej i relacja Gouya–Stodoli

Dotychczasowa analiza zgodna jest z milczącym założeniem Clausiusa, według którego cały opór cieplny oddziaływania termicznego występuje tylko po stronie czynnika obiegowego, a źródła ciepła są traktowane jako idealnie przewodzące. Ponieważ przyrost entropii  $\Delta_i S$  czynnika obiegowego przenosi się do bilansu pozostałych ciał oddziaływających, tj. źródeł ciepła, stąd o taką wartość wzrasta entropia systemu

$$\Delta_i S + \Delta_i S_z = \Delta S_s$$

Uwzględnienie oporów cieplnych źródeł ciepła zwiększa w ogólnym bilansie przyrost entropii systemu. Przyrosty entropii obu źródeł spowodowane oporami, wywołują

jącymi różne od zera gradienty temperatury, są dodatnie i również zwiększają stratę pracy maksymalnej systemu.

$$\delta W = T_0 \Delta S_s \quad (3.39)$$

Relacja (3.39) Gouya–Stodoli ujmująca przyrost entropii wszystkich ciał systemu  $\Delta S_s$  uczestniczących w procesie wykonywanie pracy zarówno jako jego produktu, jak i napędu stała się postępowem względem sformułowań Clausiusa.

### 3.5. Niezachowawczość egzergii

Zmniejszanie się dyspozycyjnego spadku egzergii wskutek pokonywania oporów wszelkiego rodzaju i w wyniku wzrastania entropii zarówno podczas nieodwracalnych procesów otwartych, jak i obiegów jest ogólną prawidłowością spełniania się drugiej zasady w świecie zjawisk rzeczywistych. Równanie (3.38) dla ciała realizującego obieg przyjmuje postać

$$W_{obr} = \oint \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) d'Q - T_0 \oint d_i S \quad (3.40)$$

Ostatnie wyrazy równań (3.38), (3.40) przyjmują tylko dodatnie wartości w systemach realizujących procesy nieodwracalne ciał, stąd w bilansowaniu zmian egzergii przyjmują tylko wartości ujemne. Dla systemów ( $k$ ) ciał można różniczkę egzergii wyrazić

$$dB_{ts} = \sum_k dB_{tk} \leq 0 \quad (3.41)$$

W konsekwencji suma zmian egzergii ciał oddziaływających ma postać

$$\Delta B_{ts} = \sum_k \Delta B_{tk} \leq 0 \quad (3.42)$$

Pochodna względem czasu egzergii systemu ciał oddziaływających wyraża nierówność

$$\dot{B}_{ts} \leq 0 \quad (3.43)$$

którą można wyrazić werbalnie: *Egzergia systemu oddziaływających ciał rzeczywistych jest malejącą funkcją czasu.*

Znak równości byłby spełniony w przypadku procesu odwracalnego lub w stanach równowagi. Nierówność (3.43) jest wyrazem drugiej zasady termodynamiki za pomocą pojęcia egzergii.

### 3.6. Podstawowe równanie różniczkowe egzergii (typu Prigogine'a)

Równanie różniczkowe (3.37) przepisane w nowym porządku

$$dB_t = \frac{T - T_0}{T} d'Q - d'W_t - T_0 d_t S \quad (3.44)$$

wskazuje, że różniczka egzergii  $dB_t$  jest sumą wyrażen reprezentujących zewnętrzne oddziaływanie termiczne i mechaniczne oraz wyrażenia określającego zmianę egzergii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności. Zewnętrzne oddziaływanie termiczne ma wpływ dodatni na wartość egzergii, gdy przyjmowanie ciepła  $d'Q > 0$  zachodzi w temperaturze  $T > T_0$  lub przekazywanie  $d'Q < 0$  w  $T < T_0$ . Zarówno przyjmowane ciepło, jak i przekazywane w  $T = T_0$  nie ma wpływu na wartość egzergii ciała.

Zewnętrzne oddziaływanie termiczne ma ujemny wpływ na wartość egzergii, gdy ciepło jest przekazywane  $d'Q < 0$  w  $T > T_0$  lub przyjmowane  $d'Q > 0$  w  $T < T_0$ . Oddziaływanie mechaniczne ma dodatni wpływ na wartość egzergii podczas sprężania  $dP > 0$  oraz ujemny przy rozprężaniu  $dP < 0$ .

Pierwsze dwa składniki prawej strony równania (3.44) oddzielnie nie są różniczkami, natomiast ich suma stanowi różniczkę egzergii reprezentującą ogólnie oddziaływanie zewnętrzne.

Oznaczając dwa pierwsze składniki przez  $d_e B_t$ , natomiast ostatni przez  $d_i B_t$ , otrzymuje się

$$dB_t = d_e B_t + d_i B_t \quad (3.45)$$

Różniczka  $d_e B_t$  reprezentująca zmiany egzergii wskutek oddziaływań zewnętrznych może przyjmować wszystkie znaki

$$d_e B_t = \geq \leq 0 \quad (3.46)$$

Różniczka reprezentująca zmiany egzergii z przyczyn wewnętrznych przyjmuje wartości ujemne

$$d_i B_t \leq 0 \quad (3.47)$$

Nierówność (3.47) jest spełniona przez procesy nieodwracalne, a równość przez odwracalne lub w stanach równowagi.

Różniczki równania (3.45) spełniają następujące wartości całkowite

$$\oint dB_t = 0 \quad (3.48)$$

Całka (3.48) jest kryterium jednoznaczności egzergii jako funkcji stanu

$$\oint d_e B_t \geq 0 \quad (3.49)$$

Całka (3.49) charakteryzuje cykliczne (obiegowe) procesy nieodwracalne, gdy spełnia nierówność. Jej wartość liczbową jest miarą straty egzergii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności czynnika obiegowego. Znak równości spełniłaby dla obiegu odwracalnego. Innymi słowy wartość zera oznacza, że przyrost egzergii czynnika obiegowego wskutek oddziaływań termicznych jest równy spadkowi egzergii wskutek oddziaływań mechanicznych (wykonania pracy zewnętrznej). Całka (3.49) jest również wyrazem całki Clausiusa za pomocą egzergii. Sprawność egzergetyczna obiegu dąży do jedności, gdy całka (3.49) dąży do zera.

Całka (3.50) określa sumę strat egzergii czynnika obiegowego spowodowanych przyczynami nieodwracalności realizowanych przez niego procesów

$$\oint d_i B_i \leq 0 \quad (3.50)$$

W przypadku obiegu odwracalnego całka (3.50) przyjęłaby wartość zero. Wzajemna zależność całek (3.48)–(3.50) ma postać

$$\oint dB_i = \oint d_e B_i + \oint d_i B_i = 0 \quad (3.51)$$

Bezwzględna wartość całki (3.50) jest równa wartości całki (3.49).





## 4. Egzergia w zbiorze funkcji termodynamicznych

### 4.1. Tożsamość termodynamiczna

Podstawowe równanie termodynamiki, nazywane również tożsamością termodynamiczną, syntetyzujące pierwszą i drugą zasadę, utworzone przez Clausiusa stanowi wyjściową formułę przekształceń wymienioną metodą

$$(1854) \quad d'Q = dU + PdV$$

$$(1865) \quad d'Q = TdS$$

$$(1866) \quad TdS = dU + PdV \quad (4.1)$$

Równanie (4.1) dotyczy tzw. prostych systemów zamkniętych, podlegających quasi-statycznym procesom pod wpływem termicznych i mechanicznych oddziaływań zewnętrznych. Złożone z dwu wyrażen różniczkowych i jednej różniczki  $dU$  wiąże pięć wielkości termodynamicznych

$$P, T, V, S, U$$

tworzących dziesięć par

$$PT, PV, PS, PU, TV, TS, TU, UV, US, VS$$

z których cztery występują jako zmienne niezależne funkcji nazywanych charakterystycznymi dla tych zmiennych

$$U = U(V, S) \text{ – energia wewnętrzna,}$$

$$H = H(P, S) \text{ – entalpia,}$$

$$F = F(T, V) \text{ – potencjał Helmholtza,}$$

$$G = G(P, T) \text{ – potencjał Gibbsa.}$$

Pierwsza systematyka tych funkcji była utworzona przez M. Borna (1929) i jest powtarzana w literaturze.

## 4.2. Dowodzenie istnienia funkcji termodynamicznych

Jednolity wywód równań różniczkowych i definicyjnych funkcji wymienioną metodą Legendre'a i analiza struktury formuł wynikowych prowadzi do konstrukcji symetrycznej tabeli z wyznaczeniem w niej miejsca dla egzergii. Zagadnienie miejsca funkcji egzergii wśród pozostałych funkcji było wstępnym zadaniem w konstrukcji i identyfikacji istnienia przedstawionej symetrii formalizmu termodynamiki [25].

Tożsamość termodynamiczna (4.1) przepisana w nowym porządku

$$dU = TdS - PdV$$

wskazuje, że energia wewnętrzna jest funkcją charakterystyczną dla  $V$  i  $S$ , jako zmiennych niezależnych. Wykorzystywanie tego równania do matematycznego definiowania temperatury absolutnej i ciśnienia przez teoretyków podkreśla jego podstawowe znaczenie w termodynamice

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

W ogólnym zarysie jednolity dedukcyjny wywód formuł definicyjnych funkcji różni się od spotykanego w literaturze operacją całkowania wprowadzającą stałą dowolną ( $c$ ). Pierwszym badaczem, który zauważył, że zmiana zmiennych niezależnych prowadzi do nowej funkcji pod znakiem różniczki w tożsamości (4.1) był F. Massieu (1869 r.). Kolejna w systematyce funkcja – entalpia, przyjmuje znaną postać z przekształceń tożsamości

$$dU = TdS - PdV$$

jeżeli podstawić za

$$PdV = d(PV) - VdP$$

to

$$dU + d(PV) = TdS - VdP$$

oznaczając

$$d(U + PV) = dH$$

wtedy

$$dH = TdS - VdP \tag{4.2}$$

oraz

$$H = U + PV + c \tag{4.3}$$

Potencjał Helmholtza wynika po podstawieniu

$$dU = TdS - PdV$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

$$dU - d(TS) = -PdV - SdT$$

$$d(U - TS) = dF$$

$$\mathbf{dF = -PdV - SdT} \quad (4.4)$$

$$\mathbf{F = U - TS + c} \quad (4.5)$$

Potencjał Gibbsa wymaga podstawień za oba wyrażenia różniczkowe

$$dU = TdS - PdV$$

$$TdS = d(TS) - SdT$$

$$PdV = d(PV) - VdP$$

$$d(U + PV - TS) = -SdT + VdP$$

$$d(U + PV - TS) = dG$$

$$\mathbf{dG = -SdT + VdP} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{G = U + PV - TS + c} \quad (4.7)$$

Funkcja  $K$  i funkcja  $\Psi$  Massieu tworzą symetryczną parę i niezależnych zmiennych, odpowiednio  $(P, S)$  i  $(T, V)$ :

$$PdV = -dU + TdS$$

$$dV = -\frac{dU}{P} + \frac{T}{P}dS$$

$$\frac{dU}{P} = d\left(\frac{U}{P}\right) + \frac{U}{P^2}dP$$

$$dV + d\left(\frac{U}{P}\right) = -\frac{U}{P^2}dP + \frac{T}{P}dS$$

$$d\left(V + \frac{U}{P}\right) = dK$$

$$\mathbf{dK = -\frac{1}{P}\left(\frac{U}{P}dP - TdS\right)} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{K = V + \frac{U}{P} + c} \quad (4.9)$$

Analogiczny wywód funkcji  $\Psi(T, V)$  ma postać

$$\begin{aligned}
 TdS &= dU + PdV \\
 dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \\
 \frac{dU}{T} &= d\left(\frac{U}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT \\
 d\left(S - \frac{U}{T}\right) &= \frac{U}{T^2}dT + \frac{P}{T}dV \\
 d\left(S - \frac{U}{T}\right) &= d\Psi \\
 d\Psi &= \frac{1}{T}\left(\frac{U}{T}dT + PdV\right) \tag{4.10}
 \end{aligned}$$

$$\Psi = S - \frac{U}{T} + c \tag{4.11}$$

Podobnie symetryczną parę tworzą funkcje o zmiennych niezależnych  $(P, T)$  funkcja  $L$  i Plancka  $\Phi$ :

$$\begin{aligned}
 PdV &= -dU + TdS \\
 dV &= -\frac{dU}{P} + \frac{T}{P}dS \\
 dV &= -\frac{dU}{P} + \frac{d(TS)}{P} - \frac{S}{P}dT \\
 dV &= -\frac{d(U + TS)}{P} - \frac{S}{P}dT \\
 dV &= -\frac{dF}{P} - \frac{S}{P}dT \\
 \frac{dF}{P} &= d\left(\frac{F}{P}\right) + \frac{F}{P^2}dP \\
 dV + d\left(\frac{F}{P}\right) &= -\frac{1}{P}\left(\frac{F}{P}dP + SdT\right) \\
 d\left(V + \frac{F}{P}\right) &= dL
 \end{aligned}$$

$$dL = -\frac{1}{P} \left( \frac{F}{P} dP + SdT \right) \quad (4.12)$$

$$L = V + \frac{F}{P} + c \quad (4.13)$$

Istnienie funkcji Plancka  $\Phi$  dowodzi się identycznie:

$$TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{d(PV)}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$dS = \frac{d(U + PV)}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$$

$$\frac{dH}{T} = d\left(\frac{H}{T}\right) + \frac{H}{T^2} dT$$

$$dS - d\left(\frac{H}{T}\right) = \frac{1}{T} \left( \frac{H}{T} dT - VdP \right)$$

$$d\left(S - \frac{H}{T}\right) = d\Phi$$

$$d\Phi = \frac{1}{T} \left( \frac{H}{T} dT - VdP \right) \quad (4.14)$$

$$\Phi = S - \frac{H}{T} + c \quad (4.15)$$

Funkcja  $\Phi$  domyka rodzinę funkcji Massieu–Plancka. Procedura systematyki funkcji termodynamicznych obejmuje ostatnią rodzinę, którą można nazwać egzergetyczną służącą do jawnego opisu procesów z aktywnym oddziaływaniem otoczenia mechanicznymi i termicznymi. Charakterystycznym w dowodzeniu tej rodziny funkcji jest podział wartości intensywnych  $P$  i  $T$  na część równą odpowiednio ciśnieniu absolutnemu otoczenia (atmosfery)  $P_0$  i temperatury absolutnej  $T_0$  oraz nadwyżki tych wielkości odpowiednio  $(P-P_0)$  i  $(T-T_0)$ .

Symetryczną funkcję względem egzergii absolutnej  $B$  oznacza się symbolem  $D$

$$PdV = -dU + TdS$$

$$\begin{aligned}
 P &= P_0 + (P - P_0) \\
 P_0 dV + dU &= -(P - P_0) dV + T dS \\
 d(U + P_0 V) &= dD \\
 dD &= -\frac{P - P_0}{P} P dV + T dS
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

$$D = U + P_0 V + c \tag{4.17}$$

Egzergia absolutna  $B$  ma strukturę dowodu analogiczną

$$\begin{aligned}
 T dS &= dU + P dV \\
 T &= T_0 + (T - T_0) \\
 dU - T_0 dS &= (T - T_0) dS - P dV \\
 d(U + T_0 S) &= dB \\
 dB &= \frac{T - T_0}{T} T dS - P dV
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

$$B = U + T_0 S + c \tag{4.19}$$

Równoczesne podstawienie rozdzielonych wartości ciśnienia i temperatury umożliwia dowód istnienia funkcji oznaczanej symbolem  $R$  [55]

$$\begin{aligned}
 T dS &= dU + P dV \\
 T &= T_0 + (T - T_0) \\
 P &= P_0 + (P - P_0) \\
 dU - T_0 dS + P_0 dV &= (T - T_0) dS - (P - P_0) dV \\
 d(U + P_0 V - T_0 dS) &= dR \\
 dR &= \frac{T - T_0}{T} T dS - \frac{P - P_0}{P} P dV
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

$$R = U + P_0 V - T_0 S + c \tag{4.21}$$

Symetryczna względem egzergii technicznej  $B_t$ , oznaczona symbolem  $D_t$ , funkcja ma dowód

$$\begin{aligned}
 T dS &= dU + P dV \\
 P &= P_0 + (P - P_0) \\
 T dS &= d(TS) - S dT
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dU - d(TS) + P_0 dV &= -SdT - (P - P_0)dV \\
 d(U - TS + P_0V) &= dD_t \\
 d(TS) - SdT &= dU + PdV \\
 dU - d(TS) &= -SdT - PdV \\
 dD_t &= -SdT - \frac{P - P_0}{P} PdV \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

$$D_t = F + P_0V + c \quad (4.23)$$

Egzergia techniczna zamyka symetryczny układ funkcji:

$$\begin{aligned}
 TdS &= dU + PdV \\
 T &= T_0 + (T - T_0) \\
 PdV &= d(PV) - VdP \\
 dU + d(PV) - T_0 dS &= VdP + (T - T_0)dS \\
 d(U + PV - T_0S) &= dB_t \\
 dB_t &= VdP + \frac{T - T_0}{T} TdS \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

$$B_t = U + PV - T_0S + c \quad (4.25)$$

Dedukcyjnie wyprowadzone funkcje termodynamiczne z podstawowego równania (tożsamości termodynamicznej) tworzą symetryczną tabelę, w której nowe  $K$ ,  $L$ ,  $D$ ,  $D_t$ , ujawnione przez jednolity wywód, uzupełniają odpowiednio rodzinę funkcji Massieu-Plancka i egzergii  $B_t$ . Rodzina funkcji Helmholtza-Gibbsa wraz z intensywnymi i ekstensywnymi wielkościami, występującymi jako zmienne niezależne w równaniach różniczkowych, stanowią podstawową część tabeli 4.1.

### 4.3. Symetryczne tabele symboli i formuł definicyjnych funkcji termodynamicznych

W tabeli 4.1 symbol  $n$  oznacza ilość substancji ciała stanowiącą podstawową zmienną niezależną wszystkich funkcji ekstensywnych. Stosunek funkcji do  $n$  wyrażonego w kg lub kmol określa odpowiednie wartości właściwe funkcji. Funkcje  $K$ ,  $L$ ,  $D$ ,  $D_t$  są nowymi, wprowadzonymi jako uzupełniające symetryczną tabelę. Funkcje pozostałe znane są w literaturze. Funkcja  $D$  określa pojęcie ciepła maksymalnego procesu systemu termodynamicznie niezrównoważonego (tab. 4.1).

Tabela 4.1. Symbole definicyjne funkcji termodynamicznych

$P$	$n$	$T$
$V$		$S$
	$U$	
$H$	$G$	$F$
$K$		$\Psi$
$L$		$\Phi$
$D$		$B$
	$R$	
$D_t$		$B_t$

Symetryczna tabela formuł definicyjnych funkcji (tab. 4.2).

Tabela 4.2. Formuły definicyjne funkcji dynamicznych

$P$	$n$	$T$
$V = V(nPT)$		$S = S(nPT)$
	$U = U(V, S)$	
$H = U + PV + c$	$G = U + PV - TS + c$	$F = U - TS + c$
$K = V + \frac{U}{P} + c$		$\Psi = S - \frac{U}{T} + c$
$L = V + \frac{F}{P} + c$		$\Phi = S - \frac{H}{T} + c$
$D = U + P_0V + c$		$B = U + T_0S + c$
	$R = U + P_0V - T_0S + c$	
$D_t = F + P_0V + c$		$B_t = U + PV - T_0S + c$

Charakterystyczną cechą tabeli jest rozmieszczenie symboli ciśnienia i objętości po lewej stronie, temperatury i entropii po prawej w definicyjnych formułach funkcji.



Podobnie zawsze po lewej stronie tabeli występuje znak plus, z prawej natomiast znak minus. W środkowej kolumnie występują równocześnie ciśnienie i objętość, a także temperatura i entropia oraz oba znaki.

## 4.4. Sprawność obiegu T. Afanasjewej-Ehrenfest i Carnota w strukturze równań różniczkowych funkcji

Analiza struktury równań różniczkowych funkcji termodynamicznych ujawniła istnienie sprawności obiegu lewobieźnego zbudowanego z izobar i izochor, który okazał się obiegiem T. Afanasjewej-Ehrenfest. Równania różniczkowe funkcji przedstawia tabela 4.3.

Tabela 4.3. Równania różniczkowe

$dU = TdS - PdV$	
$dH = TdS - VdP$	$dF = -SdT - PdV$
$dG = VdP - SdT$	
$dK = -\frac{1}{P} \left( \frac{U}{P} dP - TdS \right)$	$d\Psi = \frac{1}{T} \left( \frac{U}{T} dT + PdV \right)$
$dL = -\frac{1}{P} \left( \frac{F}{P} dP + SdT \right)$	$d\Phi = \frac{1}{T} \left( \frac{H}{T} dT - VdP \right)$
$dD = -\frac{P - P_0}{P} PdV + TdS$	$dB = \frac{T - T_0}{T} TdS - PdV$
$dR = -\frac{P - P_0}{P} PdV + \frac{T - T_0}{T} TdS$	
$dD_t = -SdT - \frac{P - P_0}{P} PdV$	$dB_t = VdP + \frac{T - T_0}{T} TdS$

Symetrię dopełniają analogie równań różniczkowych funkcji  $D$  i  $B$  oraz  $D_t$  i  $B_t$  w szczególności czynnikami o postaci sprawności prawobieźnego obiegu Carnota  $(T - T_0)/T$  i lewobieźnego  $(P - P_0)/P$ , który został zidentyfikowany jako obieg T. Afanasjewej-Ehrenfest. Fakt ten zapoczątkował badania przekształcalności pracy w ciepło i zupełności formuł drugiej zasady termodynamiki w ujęciu klasycznym i współczesnym.



## 5. Sprawność egzergetyczna obiegu

### 5.1. Sprawność egzergetyczna obiegu prawobieżnego i lewobieżnego

Poprzednia analiza zmienności egzergii, jako funkcji czynnika obiegowego, z jej dodatnimi i ujemnymi przyrostami podczas realizacji obiegu, wskutek termicznych i mechanicznych oddziaływań zewnętrznych, oraz straty wynikające z przyczyn nieodwracalności procesów stanowią dostateczną podstawę dedukcji pojęć sprawności egzergetycznej obiegów, jak również procesów otwartych zachodzących w prostych i złożonych systemach przepływowych.

Zerowa wartość całki (3.49), którą w jawnej postaci przedstawia równanie (5.1)

$$\oint d'_e B_t = \oint \frac{T - T_0}{T} d'Q - \oint d'W_t = 0 \quad (5.1)$$

jest sprzężona z zerową wartością całki (3.50) o postaci

$$\oint d_i B_t = \oint T_0 d_i S = 0 \quad (5.2)$$

Zerowa wartość równania (5.1) oznacza, że przyrost egzergii spowodowany zewnętrznym oddziaływaniem termicznym jest równy spadkowi (ujemnemu przyrostowi) egzergii spowodowanym wykonaniem pracy zewnętrznej, czyli

$$\oint d'W_t = \oint \frac{T - T_0}{T} d'Q \quad (5.3)$$

Dodatnia wartość (5.1) oznacza, że obieg jest nieodwracalny (rzeczywisty) z całką (5.2) mniejszą od zera i w konsekwencji ze sprawnością egzergetyczną mniejszą od jedności. Sprawność egzergetyczna obiegu prawobieżnego będzie określona zależnością

$$\zeta_{\text{obp}} = \frac{\oint d'W_i}{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q} = \frac{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q - T_0 \oint d_i S}{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q} \leq 1 \quad (5.4)$$

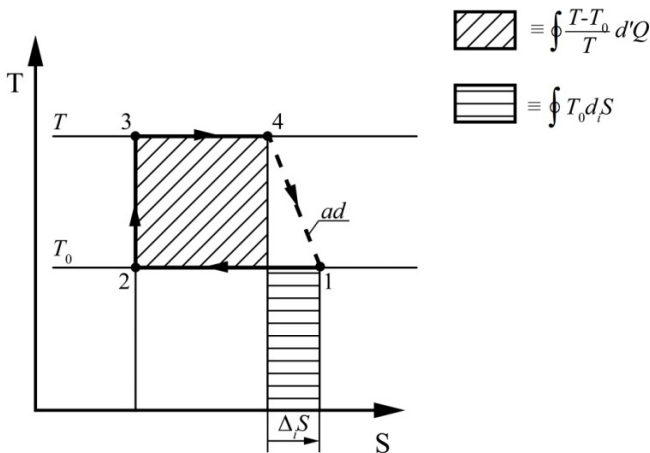
Innymi słowy przyrost egzergii spowodowany oddziaływaniem termicznym jest w idealnym przypadku całkowicie wykorzystany do wykonania pracy, którą reprezentuje całość w liczniku równania (5.4), zgodną z techniczną umową o znaku pracy.

Sprawność egzergetyczną obiegu lewobieżnego będzie wyrażał stosunek bilansu zmian egzergii spowodowanych działaniem termicznym do bilansu zmian egzergii spowodowanych działaniem mechanicznym, czyli

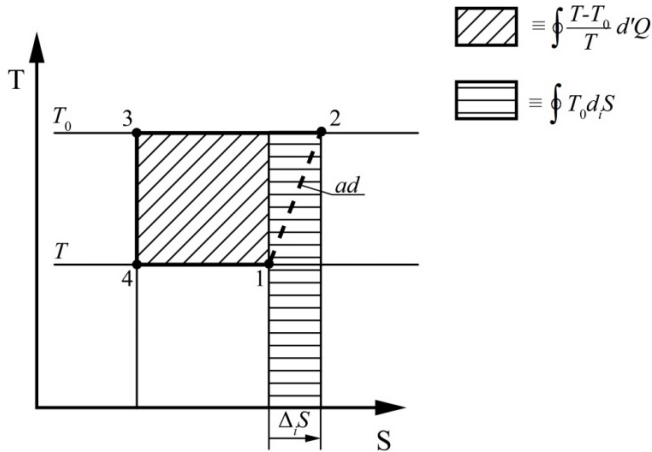
$$\zeta_{\text{obl}} = \frac{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q}{\oint d'W_i} = \frac{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q}{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q - T_0 \oint d_i S} \leq 1 \quad (5.5)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu prawobieżnego jest stosunkiem wartości dodatnich (5.4), natomiast obiegu lewobieżnego wartości ujemnych (5.5). Z wyrażen (5.4) i (5.5) widać, że wartość maksymalna sprawności egzergetycznej równa jedności jest osiągalna dla modelowych obiegów odwracalnych. Ilustrację graficzną przedstawiono na rysunkach 5.1 i 5.2.

Nieodwracalność ekspansji adiabatycznej (5, 1) w obiegu prawobieżnym i kompresji (1, 2) w obiegu lewobieżnym scharakteryzowana dodatnim przyrostem entropii  $\Delta_i S$ , decyduje o zmniejszeniu sprawności egzergetycznej.



Rys. 5.1. Odwracalny i nieodwracalny obieg prawobieżny



Rys. 5.2. Odwracalny i nieodwracalny obieg lewobieżny

## 5.2. Sprawność egzergetyczna obiegu Rankine'a i Lindego

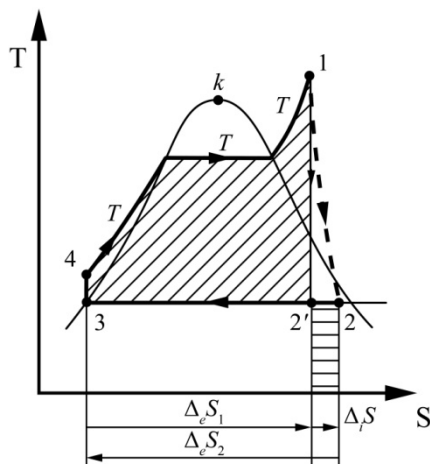
Sprawność egzergetyczna technicznie podstawowych obiegów, Rankine'a i Lindego, ograniczonych w modelowych przedstawieniach do odpowiednio nieodwracalnej ekspansji adiabatycznej i adiabatycznego dławienia, zilustrowano na rysunkach 5.3 i 5.4 łącznie z odpowiednimi formułami analitycznymi.

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \oint d_e S = \sum \Delta_e S < 0$$

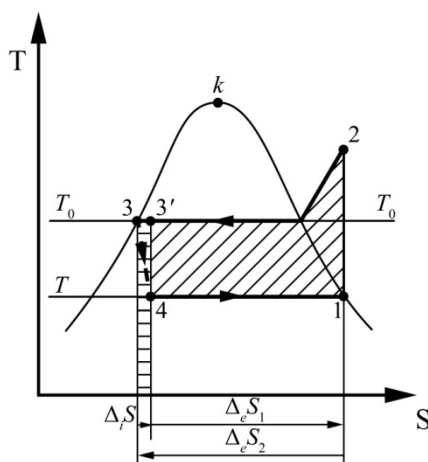
$$\zeta_{\text{ob.R.}} = \frac{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q - T_0 \oint d_i S}{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q} = \frac{\int (T-T_0) d_e S - T_0 \int d_i S}{\int (T-T_0) d_e S}$$

$$= 1 - \frac{T_0 \Delta_i S}{(H_1 - H_2) + (H_3 - H_4)} = 1 - \frac{(H_2 - H_2')}{(H_1 - H_2') + (H_3 - H_4)}$$

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \oint d_e S = \sum \Delta_e S < 0$$



Rys. 5.3. Obieg Rankine'a i jego sprawność egzergetyczna



Rys. 5.4. Obieg Lindego i jego sprawność egzergetyczna

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{ob.L.}} &= \frac{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q}{\oint \frac{T-T_0}{T} d'Q - T_0 \oint d_i S} = \frac{(H_{3'} - H_2) + (H_1 - H_4)}{(H_{3'} - H_2) + (H_1 - H_4) + (H_3 - H_{3'})} \\ &= \frac{(H_1 - H_2) + (H_{3'} - H_3)}{H_1 - H_2} = 1 - \frac{(H_{3'} - H_3)}{(H_2 - H_1)} \end{aligned}$$

W obliczeniu sprawności egzergetycznej obiegu siłowni parowej przyjęto, że nieodwracalny jest tylko proces adiabatycznej ekspansji w turbinie. W obiegu rzeczywi-

stym nieodwracalne są wszystkie procesy tworzące obieg. Przyczyną nieodwracalności procesów są opory cieplne i opory mechaniczne wywołujące odpowiednie gradienty temperatury i ciśnienia. Podobnie przyjęcie za nieodwracalny tylko proces dławienia adiabatycznego w obiegu Lindego jest uproszczeniem dla ilustracji obliczeń obiegu modelowego.

Gradientsy temperatury w procesach wrzenia i kondensacji czynnika obiegowego są znacznie mniejsze od gradientów po stronie przekazującej ciepło kondensacji do powietrza. Uwzględnienie tylko gradientu temperatury po stronie spalin lub powietrza w przybliżonych obliczeniach strat egzergii wszystkich oddziałujących ciał jest dopuszczalnym uproszczeniem obliczeniowym. Procesy izobaryczne, współtworzące obieg, są więc traktowane jako quasi-statyczne.

### 5.3. Bilansowanie intensywności zmian egzergii

Definicyjne równanie różniczkowe egzergii (3.44) oraz podstawowe (3.45) wskazuje proporcjonalność różniczki egzergii do wyrażeń różniczkowych reprezentujących zewnętrzne oddziaływanie termiczne i mechaniczne. Różniczkę egzergii, reprezentującą zewnętrzne oddziaływanie  $d_e B_i$ , można formalnie rozdzielić na dwie różniczki, z których pierwsza  $d_e B_{iQ}$  będzie reprezentować zmiany egzergii wskutek oddziaływania termicznego oraz  $d_e B_{iW}$  zmiany egzergii wskutek oddziaływania mechanicznego.

Każda z tych różniczek może przyjmować wszystkie wartości

$$d_e B_{iQ} \geq 0 \quad i \quad d_e B_{iW} \geq 0 \quad (5.6)$$

Całka ich sumy, zgodnie z (3.49) dla obiegu, może przyjmować tylko wartości dodatnie lub zero, czyli

$$\oint d_e B_i = \oint (d_e B_{iQ} + d_e B_{iW}) \geq 0 \quad (5.7)$$

Poszczególne różniczki można wyrazić za pomocą intensywności zmian egzergii następująco

$$d_e B_{iQ} = \dot{B}_{iQ} d\tau; \quad d_e B_{iW} = \dot{B}_{iW} d\tau; \quad d_i B_i = \dot{B}_{ii} d\tau$$

Całka podstawowego równania różniczkowego przyjmuje postać

$$\oint \dot{B}_i d\tau = \oint \dot{B}_{iQ} d\tau + \oint \dot{B}_{iW} d\tau + \oint \dot{B}_{ii} d\tau = 0 \quad (5.8)$$

Równanie (5.8) jest bilansem zmian egzergii czynnika obiegowego wyrażonym za pomocą intensywności zmian w wyniku oddziaływań zewnętrznych i intensywności strat wskutek przyczyn nieodwracalności.

Nieograniczone wydłużanie czasu realizacji obiegu prowadzi do quasi-stacyzności procesów i znikania całki ostatniej równania (5.8), czyli

$$\oint \dot{B}_{ii} d\tau \leq 0 \quad (5.9)$$

oraz do zbliżenia i w granicy zrównoważenia się całek pozostałych równania (5.8)

$$\oint \dot{B}_{iQ} d\tau + \oint \dot{B}_{iW} d\tau \geq 0 \quad (5.10)$$

Dla procesu obiegowego z krążeniem czynnika w systemie zamkniętym całkowanie w równaniu (5.8) może być zastąpione sumowaniem algebraicznym.

Dzieląc równocześnie równanie bilansu przez czas realizacji cyklu, otrzymamy

$$\sum \dot{B}_{iQ} + \sum \dot{B}_{iW} + \sum \dot{B}_{ii} = 0 \quad (5.11)$$

gdzie:  $\sum \dot{B}_{iQ}$  – algebraiczna suma mocy zmian egzergii czynnika wskutek zewnętrznego oddziaływania termicznego podczas realizacji obiegu,  $\sum \dot{B}_{iW}$  – algebraiczna suma mocy zmian egzergii czynnika wskutek zewnętrznego oddziaływania mechanicznego,  $\sum \dot{B}_{ii}$  – algebraiczna suma mocy zmian egzergii czynnika wskutek nieodwracalności procesów tworzących obieg.

Sprawność egzergetyczną obiegu prawobieźnego można również wyrazić następująco

$$\zeta_{\text{obp}} = \frac{-\sum \dot{B}_{iW}}{\sum \dot{B}_{iQ}} = \frac{\sum \dot{B}_{iQ} + \sum \dot{B}_{ii}}{\sum \dot{B}_{iQ}} = 1 - \frac{\sum |\dot{B}_{ii}|}{\sum \dot{B}_{iQ}} \quad (5.12)$$

Wartość liczbowa sprawności egzergetycznej  $\zeta$  zawarta jest w przedziale

$$0 \leq \zeta \leq 1 \quad (5.13)$$

Wartość zero przyjmuje sprawność w przypadku spełnienia się równości

$$\sum |\dot{B}_{ii}| = \sum \dot{B}_{iQ} \quad (5.14)$$

co oznacza, że całą moc zmiany egzergii czynnika wskutek termicznych działań wewnętrznych jest stracona w pokonywaniu wewnętrznych przyczyn nieodwracalności. Wartość jeden przyjąłaby sprawność egzergetyczna w przypadku obiegu odwracalnego. Sprawność egzergetyczną obiegu lewobieźnego wyraża się wzorem

$$\zeta_{\text{obl}} = \frac{-\sum |\dot{B}_{iQ}|}{\underbrace{\sum \dot{B}_{iW}}_{\text{um. techn.}}} = \frac{\sum |\dot{B}_{iQ}|}{\underbrace{\sum |\dot{B}_{iQ}| - \sum \dot{B}_{ii}}_{\text{um. fiz.}}} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{\sum \dot{B}_{ii}}{\sum |\dot{B}_{iQ}|}} \leq 1 \quad (5.15)$$



Ujemna wartość wyrazu  $\sum \dot{B}_{iQ}$  wynika ze zmniejszenia się egzergii czynnika obiegowego wskutek doprowadzania ciepła poniżej temperatury  $T_0$  w obiegu chłodniczym oraz odprowadzania ciepła powyżej temperatury  $T_0$  w obiegu pompy ciepła.



## 6. Sprawność egzergetyczna systemu przepływowego

Przemysłowe systemy przepływowe, zwykle złożone z wielu elementów realizujących częściowe zadania z różną zarówno sprawnością energetyczną, jak i egzergetyczną, spełniają cel ogólny systemu. Potrzeba oceny sprawności egzergetycznej systemów istniejących i projektowanych wymaga sformułowania procedury określającej wzorem analitycznym sprawność egzergetyczna systemu jako funkcję sprawności egzergetycznych jego elementów. Ogólnie można twierdzić, że doskonałość systemu jako całości, pod tym względem, jest zależna od doskonałości poszczególnych elementów. Charakterystyka egzergetyczna elementu systemu jest wygodnym krokiem w badaniu i projektowaniu systemu złożonego.

### 6.1. Bilans intensywności zmian

Intensywność wzrostu egzergii na wejściu do systemu zsumowana z intensywnościami jej użytecznego wykorzystania i znikania jako strat wynikających z nieodwracalności procesów oraz intensywności strat zewnętrznych (intensywności termicznych i mechanicznych oddziaływań zewnętrznych z odpływem substancji o różnej od zera egzergii do otoczenia), zamyka się bilansem zerowym pracy systemu, czyli

$$\dot{B}_{i1S} - \dot{B}_{uS} - \dot{B}_{iS} - \dot{B}_{t2S} = 0 \quad (6.1)$$

gdzie:  $\dot{B}_{i1S}$  – intensywność wzrostu egzergii systemu na wejściu,  $\dot{B}_{uS}$  – intensywność użytecznego wykorzystania egzergii w systemie,  $\dot{B}_{iS}$  – intensywność znikania egzergii jako strat wewnętrznej w systemie,  $\dot{B}_{t2S}$  – intensywność spadku egzergii systemu wskutek strat zewnętrznych i odpływów substancji o niezerowej egzergii do otoczenia.

## 6.2. Sprawność egzergetyczna funkcją intensywności zmian

Dzieląc równanie bilansowe przez intensywność wejściową  $\dot{B}_{t1S}$ , otrzymamy

$$1 - \frac{\dot{B}_{tuS}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{tiS}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{t2S}}{\dot{B}_{t1S}} = 0 \quad (6.2)$$

Sprawność egzergetyczna wyrazi się wzorem

$$\zeta_s = \frac{\dot{B}_{tuS}}{\dot{B}_{t1S}} = 1 - \frac{\dot{B}_{tiS}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{t2S}}{\dot{B}_{t1S}} = 1 - \left( \sum_k \frac{\dot{B}_{tik}}{\dot{B}_{t1S}} + \sum_k \frac{\dot{B}_{t2k}}{\dot{B}_{t1S}} \right) \quad (6.3)$$

Bilans egzergetyczny  $k$ -tego elementu systemu przyjmie postać

$$\dot{B}_{t1k} - \dot{B}_{tuk} - \dot{B}_{tik} - \dot{B}_{t2k} = 0 \quad (6.4)$$

gdzie:  $\dot{B}_{t1k}$  – intensywność wzrostu egzergii na wejściu elementu,  $\dot{B}_{tuk}$  – intensywność użytecznego wykorzystania egzergii w elemencie,  $\dot{B}_{tik}$  – intensywność znikania egzergii, czyli strata wewnętrzna w elemencie,  $\dot{B}_{t2k}$  – intensywność spadku egzergii wskutek strat zewnętrznych i odpływu substancji z elementu systemu.

Dzieląc ostatni bilans przez  $\dot{B}_{t1S}$ , otrzymamy

$$\frac{\dot{B}_{t1k}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{tuk}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{tik}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{t2k}}{\dot{B}_{t1S}} = 0$$

Mnożąc i dzieląc drugi składnik przez  $\dot{B}_{t1k}$  oraz porządkując odpowiednio wyrazy, otrzymamy

$$\frac{\dot{B}_{tik}}{\dot{B}_{t1S}} + \frac{\dot{B}_{t2k}}{\dot{B}_{t1S}} = \frac{\dot{B}_{t1k}}{\dot{B}_{t1S}} - \frac{\dot{B}_{tuk}}{\dot{B}_{t1S}} \cdot \frac{\dot{B}_{t1k}}{\dot{B}_{t1S}} = \mu_k - \zeta_k \mu_k \quad (6.5)$$

Wyrażenie (6.5) dla systemu złożonego z  $k$ -elementów wyrazi się sumą

$$\sum_k \frac{\dot{B}_{tik}}{\dot{B}_{t1S}} + \frac{\dot{B}_{t2k}}{\dot{B}_{t1S}} = \sum_k \mu_k - \zeta_k \mu_k = \sum_k \mu_k (1 - \zeta_k) \quad (6.6)$$

Po podstawieniu wyrażenia (6.6) do (6.3) otrzymuje się

$$\zeta_s = 1 - \sum_k \mu_k (1 - \zeta_k) \quad (6.7)$$

gdzie:  $\zeta_s$  – sprawność egzergetyczna systemu złożonego z  $k$ -elementów,  $\mu_k = \frac{\dot{B}_{tik}}{\dot{B}_{t1s}}$  – udział egzergetycznej mocy wejściowej elementu w mocy egzergetycznej wejściowej całego systemu,  $\zeta_k = \frac{\dot{B}_{tuk}}{\dot{B}_{t1k}}$  – sprawność egzergetyczna elementu systemu.

Formuła (6.7) umożliwia obliczenie sprawności egzergetycznej dowolnie złożonego systemu. Współczynnik  $\mu$  może przyjmować wartości dodatnie, mniejsze od 1. Sprawności egzergetyczne elementów systemu  $\zeta_k$  przyjmują wartości z przedziału (0–1). Sprawność egzergetyczna systemu przyjmuje wartości również z przedziału

$$1 \geq \zeta_s \geq 0 \quad (6.8)$$

Obliczenie sprawności egzergetycznej systemu złożonego z wielu elementów wymaga znajomości sprawności egzergetycznych elementów systemu z pomiaru lub projektu oraz egzergetycznych mocy napędowych poszczególnych elementów i całego systemu. Metoda określania sprawności egzergetycznej systemu, jako funkcji sprawności egzergetycznej poszczególnych jego elementów, jest nową w porównaniu z metodą sumowania przyrostów entropii spowodowanych nieodwracalnością. Zastosowanie metody funkcji będzie zilustrowane na przykładach obliczeniowych.



## 7. Egzergia w oddziaływaniu mechanicznym

Egzergia w oddziaływaniach termodynamicznych – obejmujących termiczne (cieplne) i mechaniczne wskutek zmian objętości (ekspansja, kompresja) oraz przepływów płynów (gazy, ciecze) – jest funkcją wywodzącą się z matematycznych formuł pierwszej i drugiej zasady. Egzergia w oddziaływaniach mechanicznych jest funkcją określoną przez zasady mechaniki klasycznej z uwzględnieniem oddziaływań w polach grawitacyjnych ciał i oporów ruchu: płynów względem ciał stałych, ruchu względnego ciał stałych oraz ciał stałych względem płynów.

Przyrost egzergii w oddziaływaniach mechanicznych występuje kosztem spadków egzergii termodynamicznej czynników obiegowych lub przepływowych w silnikach spalinowych, turbinach gazowych, silnikach odrzutowych i raketowych. Przyrost egzergii czynników roboczych, np.: pary lub produktów spalania, zachodzi kosztem spadku egzergii chemicznej substratów (paliw i powietrza).

### 7.1. Egzergia w rzeczywistym oddziaływaniu mechanicznym

Wyrażenia różniczkowe określające zmiany ruchu, położenia i stanu termicznego ciał mają odpowiednio postać

$$mvdv, \quad mgdh, \quad mcdT \quad (7.1)$$

Całka sumy wyrażen w procesie cyklicznym przyjmuje postać

$$\oint mvdv + \oint mgdh + \oint mcdT = 0 \quad (7.2)$$

Powrót ciała (lub aparatu) do stanu początkowego w procesie wzajemnego przekształcania się energii kinetycznej potencjalnej i wewnętrznej z równoczesnym mechanicznym oddziaływaniem z otoczeniem, stanowiącym układ odniesienia, umożliwia traktować sumę całek (7.2) jako warunek i dowód istnienia egzergii w oddziaływaniach mechanicznych

$$\oint mvdv + mgdh + mcdT = 0 \quad (7.3)$$

zerowa wartość całki oznacza, że wyrażenie podcałkowe jest różniczką funkcji egzergii mechanicznej, czyli

$$mvdv + mgdh + mcdT = dB_m$$

natomiast

$$B_m = \frac{mv^2}{2} + mgh + mcT + c \quad (7.4)$$

Z warunku  $B_m = B_{m0} = 0$  wynika wartość stałej  $c$ , gdy

$$v = v_0 = 0, \quad h = h_0 = 0, \quad T = T_0$$

wtedy

$$B_m = B_{m0} = \frac{mv_0^2}{2} + mgh_0 + mcT_0 + c = 0$$

stąd

$$c = -\frac{mv_0^2}{2} - mgh_0 - mcT_0$$

Ostatecznie

$$B_m = \frac{m}{2}(v^2 - v_0^2) + mg(h - h_0) + mc(T - T_0) \quad (7.5)$$

Przyrost egzergii ruchu i położenia może odbywać się kosztem spadku egzergii termodynamicznej (np. spalin). Człon ostatni w równaniu (7.5) określa przyrost egzergii termodynamicznej ciała (lub aparatu) wskutek mechanicznego oddziaływania (tarcia) z ośrodkiem. W warunkach rzeczywistych praca pokonywania mechanicznego oporu tarcia w ośrodku przekształca się w efekt cieplny zarówno ciała w ruchu, jak i ośrodka (powietrza, wody). Osiągnięcie stanu końcowego pokrywającego się ze stanem początkowym  $v = v_0 = 0$ ,  $h = h_0 = 0$ ,  $T = T_0$  wskazuje, że spadek egzergii mechanicznej (ruchu i położenia) podlega dyssypacji wywołującej przyrost entropii ośrodka (otoczenia) i ciała zgodnie z drugą zasadą termodynamiki

$$-\Delta B_m = T_0 \Delta S_s \quad (7.6)$$

Przyrost entropii systemu  $\Delta S_s$  (ciała lub aparatu i ośrodka) pomnożony przez temperaturę otoczenia  $T_0$  jest miarą dyssypacji energii lub stratą egzergii mechanicznej wszelkich środków komunikacji powracających do stanu początkowego. Pełna strata egzergii powinna obejmować również efekt mechanicznej destrukcji ciał uczestniczą-



cych w procesie tarcia. W podanym opisie założono stałość ładunku transportu od startu do stanu powrotu lub uwzględnienie tylko masy środka komunikacji. Cały spadek egzergii substratów (paliwo, powietrze) podlega dyssypacji w całym „łańcuchu” przekształceń, w wyniku nieodwracalności procesów wszystkich ogniów pośrednich, ujawniający się wzrostem entropii wszystkich ciał uczestniczących z otoczeniem jako ostatecznym odbiornikiem skutków oddziaływań. Egzergia ujawnia się jako funkcja zanikająca w rytmie zmian entropii, jako funkcji wzrastającej z równoczesnym spełnianiem się zachowania energii jako abstrakcyjnej funkcji stanu ciał i ich systemów.

Postrzeganie egzergii jako funkcji o charakterze potencjalnej miary oddziaływań w procesach idealnych i jej strat w wyniku pokonywania oporów wszelkiego rodzaju w procesach rzeczywistych umożliwia identyfikowanie i zmniejszanie przyczyn niedoskonałości urządzeń technicznych.

## 7.2. Sprawność egzergetyczna w oddziaływaniach mechanicznych

Stosunek wartości egzergii na wyjściu z ogniwa przekształcenia energii do wartości egzergii na wejściu jest sprawnością egzergetyczną ogólnie pojmowanego procesu transformacji.

Przekształcanie egzergii ruchu (mechanicznej) w egzergię położenia (potencjalną) w ośrodku jest zawsze związane z dyssypacją (energii) wyrażającą się efektem cieplnym

$$d'Q = mcdT = TdS_s = T_0dS_s \quad (7.7)$$

Efekt cieplny, wynikający z mechanicznego oddziaływania ciał w pokonywaniu oporów tarcia, ostatecznie lokalizuje się w otoczeniu o temperaturze  $T_0$ .

Egzergetyczna sprawność przekształcania egzergii ruchu w egzergię położenia (potencjalną) określa zależność wyrażoną stosunkiem przyrostu egzergii położenia do spadku egzergii ruchu.

Bilans zmian egzergii w rzeczywistym procesie przekształcania energii kinetycznej w potencjalną wyraża się równaniem

$$\Delta B_r + \Delta B_p + T_0\Delta S_s = 0 \quad (7.8)$$

Sprawność egzergetyczna przekształcenia wyrazi się zależnością

$$\zeta_p = \frac{\Delta B_p}{-\Delta B_r} = \frac{-\Delta B_r - T_0\Delta S_s}{-\Delta B_r} = 1 - \frac{T_0\Delta S_s}{-\Delta B_r} \quad (7.9)$$

Sprawność  $\zeta_p$  osiągnęłaby wartość 1, gdyby w procesie przekształcania energii kinetycznej w potencjalną nie było oporów tarcia. W warunkach rzeczywistych osiąga wartości z przedziału (0, 1)

$$0 \leq \zeta_p \leq 1 \quad (7.10)$$

Zależności (7.7)–(7.10) opisują najprostszy przypadek przekształcania energii kinetycznej w energię potencjalną podczas wznoszenia się ciała w polu grawitacyjnym (np.: Ziemi) Przyrost energii potencjalnej, a tym samym egzergii położenia, zależy również od początkowego kierunku ruchu i największy osiąga podczas wznoszenia się pionowego. W początkowym ruchu poziomym energia potencjalna będzie maleć przy maksymalnym wzroście członu dyssypacji. Cały spadek egzergii ruchu przekształci się w efekt cieplny i sprawność egzergetyczna  $\zeta_p$  osiągnie wartość zerową.

Przekształcenie energii potencjalnej w energię kinetyczną odbywa się podczas spadania ciał w polu grawitacji. Bardziej złożony proces zachodzi wtedy, gdy ciało ma również prędkość orbitalną. Egzergia ruchu orbitalnego i położenia w czasie spadania w polu grawitacyjnym przekształca się w egzergię ruchu z pokonywaniem oporu tarcia w atmosferze. Sprawność egzergetyczna procesu przekształcania energii potencjalnej w energię kinetyczną wyrazi zależność

$$\zeta_r = \frac{\Delta B_r}{-\Delta B_p} = \frac{-\Delta B_p - T_0 \Delta S_s}{-\Delta B_p} = 1 - \frac{T_0 \Delta S_s}{-\Delta B_p}$$

Sprawność ta osiągnęłaby wartość 1 w ośrodku bez oporów tarcia ( $\Delta S_s = 0$ ), natomiast wartość zerową, jeśli cały spadek ( $-\Delta B_p$ ) egzergii położenia przekształci się w efekt cieplny ( $-\Delta B_p = T_0 \Delta S_s$ ), który jest ostatecznie przekazywany do otoczenia o temperaturze  $T_0$  z efektem wzrostu entropii ciała i otoczenia o wartość  $\Delta S_s$ .

Praktyka kosmicznych eksperymentów zainteresowana jest przekształceniem energii położenia (potencjalnej) i kinetycznej (orbitalnej) oraz kinetycznej opadania w polu grawitacyjnym w efekt cieplny przez kontrolowany opór w celu osiągnięcia zerowej sprawności egzergetycznej  $\zeta_r = 0$  i tzw. miękkiego lądowania.

Ujemna wartość sprawności egzergetycznej  $\zeta_r < 0$  osiąga się wtedy, gdy ciało opadające w ośrodku (powietrzu) ulegnie zapłonowi i spaleni, wówczas efekt cieplny jest większy od wartości spadku egzergii położenia (i ewentualnie spadku egzergii ruchu orbitalnego) o ciepło spalania ciała (aparatu).

Przekształcenie energii kinetycznej w potencjalną i odwrotnie przy ruchu środków komunikacji po powierzchni ziemi zależy od ukształtowania terenu. Analogicznie przekształcają się wzajemnie przyrosty egzergii ruchu i położenia względem środka Ziemi. Racjonalnym postępowaniem jest minimalizacja strat egzergii zarówno ruchu, jak i położenia w środkach komunikacji naziemnej przez zmniejszanie dyssypacji, czyli przekształcania w efekt cieplny.

Magazynowanie nadmiarowych spadków egzergii ruchu i położenia jest najbardziej wygodne za pośrednictwem oddziaływań elektrycznych w akumulatorach. Zmagazynowane nadwyżki egzergii mogą być wykorzystywane do przyśpieszania i pokonywania oporów ruchu, co prowadzi do oszczędności spadków egzergii termodynamicznej produktów spalania paliw napędowych.

Energia kinetyczna i potencjalna jako funkcje stanu w danym układzie odniesienia są odpowiednio równe egzergii ruchu i położenia. Zgodnie z zasadą zachowania energii zmiany energii kinetycznej w procesie przekształcania jej w energię potencjalną w obecności ośrodka (otoczenia) suma wszystkich przyrostów energii ciał oddziaływających jest równa zero

$$\sum_i \Delta E_k + \sum_j \Delta E_p + \sum_k \Delta E_0 = 0 \quad (7.11)$$

czyli

$$\sum_n \Delta E = 0 \quad (7.12)$$

Suma zmian odpowiednich przyrostów egzergii w warunkach rzeczywistych jest mniejsza od zera

$$\sum_i \Delta B_r + \sum_j \Delta B_p < 0 \quad (7.13)$$

co oznacza, że

$$\left| \sum_i \Delta B_r \right| > \sum_j \Delta B_p \quad (7.14)$$

Werbalnie – suma spadków egzergii ruchu jest mniejsza od sumy przyrostów egzergii położenia po przekształceniu energii kinetycznej w energię potencjalną. Różnica tych sum jest równa stracie egzergii, która ujawnia się przyrostem energii otoczenia wskutek przyjęcia odpowiednich efektów cieplnych równoważnych iloczynowi temperatury otoczenia  $T_0$  i przyrostu jego entropii. Ogólnie

$$\sum_i \Delta B_m + \sum_j \Delta B_{\text{str}} = 0 \quad (7.15)$$

$$\sum_i \Delta B_m < 0 \quad (7.16)$$

$$\sum_i \Delta B_{\text{str}} > 0 \quad (7.17)$$

Strata egzergii procesu transformacji energii wyrazi się

$$\sum_k \Delta B_{\text{str}} = T_0 \sum_k \Delta S_k \quad (7.18)$$

lub

$$T_0 \sum_k \Delta S_k > 0 \quad (7.19)$$

### 7.3. Przekształcanie energii w doświadczeniu Joule'a

Proces przekształcania energii potencjalnej w energię kinetyczną i ostatecznie w efekt cieplny najwyraźniej ilustruje doświadczenie Joule'a. Energia potencjalna w istocie niezrównoważonego systemu ciężar-ziemia jest równa egzergii położenia ciała w polu grawitacyjnym ziemi. Podczas doświadczenia egzergia położenia przekształcała się w egzergię ruchu mieszadła i cieczy w kalorymetrze, która ostatecznie powoduje przyrost jego entropii.

Doświadczenie Joule'a spełnia równanie

$$\Delta B_p + T_0 \Delta S_s = 0 \quad (7.20)$$

w którym  $\Delta B_p$  jest ujemnym przyrostem egzergii położenia (dodatnim spadkiem egzergii położenia lub dodatnim przyrostem egzergii ruchu). Należy zauważyć, że praca siły oddziaływania grawitacyjnego jest pracą niezrównoważonego systemu (ciężar, ziemia) całkowicie przekształcalną w efekt cieplny, z pominięciem pracy destrukcji mechanicznie oddziaływujących elementów. Doświadczenie Joule'a było w historii rozwoju termodynamiki traktowane jako eksperyment wskazujący przekształcalność pracy mechanicznej (siły) w efekt cieplny bez ograniczeń. Istotnie, praca siły mechanicznej jest całkowicie przekształcalna w efekt cieplny, ale tylko dlatego, że jest pracą niezrównoważonego (np. grawitacyjnego) systemu. Pracy jedyne go ciała (np. występującej w podstawowej formule pierwszej zasady termodynamiki) nie można przekształcić w rzeczywistych warunkach w efekt cieplny (bez ograniczeń).

## 8. Egzergia w oddziaływaniach elektrycznych

Oddziaływania elektryczne i magnetyczne są skutkiem procesu przekształcania energii wewnętrznej nierównoważonego systemu termodynamicznego za pośrednictwem turbiny i generatora elektrycznego. Tworzenie stałych lub przemiennej wartości potencjałów elektrycznych jest w istocie tworzeniem stanu nierównowagi elektrycznej w energetycznym systemie elektrycznym. Elektrycznie nierównoważony system jest wykorzystywany do przekształcenia jego pracy (elektrycznej) w efekt cieplny lub m.in. do wykonywania pracy mechanicznej.

### 8.1. Transformacje oddziaływań

We wszystkich procesach wykorzystania nierównowagi systemów elektrycznych występuje nierozłącznie efekt cieplny jako skutek pokonywania oporów. Efekt cieplny urządzeń elektrycznych jest źródłem cieplnych oddziaływań z otoczeniem. Ciepłe oddziaływanie zachodzące pomiędzy rzeczywistymi elementami urządzeń elektrycznych i otoczeniem tworzy różne od zera gradienty temperatury zarówno w elementach, jak i w otoczeniu. Gradienty te są ilościową przyczyną wzrostu entropii i otoczenia. Przyrosty entropii określone ilością przekazanego ciepła wzajemnie się redukują.

Przyrosty entropii elementów elektrycznych i otoczenia spowodowane różnymi od zera gradientami temperatury, jako wewnętrznymi przyczynami nieodwracalności procesu cieplnego oddziaływania ciał, są dodatnie. Suma ich przyrostów określa przyrost entropii systemu urządzeń elektrycznych i otoczenia.

Analogia sprzężenia oddziaływań elektrycznych i cieplnych w teorii elektryczności do sprzężenia oddziaływań mechanicznych i cieplnych w termodynamice prowadzi do analogii dowodu istnienia energii elektrycznej jako pojęcia podobnego do pojęcia energii wewnętrznej.

Przyjmując podstawowe założenie o identyfikacji istnienia danej postaci energii przez charakterystyczne dla niej miary oddziaływań, można utworzyć model matematyczny dla energii elektrycznej.

Oznaczając wyrażenie różniczkowe jako miarę oddziaływań cieplnych  $d'Q$  nieodłącznie sprzężonych z oddziaływaniami elektrycznymi, mierzonymi pracą elektryczną

reprezentowaną symbolem  $d'W_{el}$ , równanie dla obwodu elektrycznego przyjmuje postać

$$\oint d'Q + d'W + dd'W_{el} = 0 \quad (8.1)$$

gdzie

$$\oint d'Q \leq 0, \quad \oint d'W \leq 0, \quad \oint d'W_{el} \geq 0$$

Należy zauważyć, że całka cieplna w obwodzie elektrycznym przyjmuje wartości ujemne, zwłaszcza w zwykłych obwodach elektrycznych. Druga całka określa bilans pracy objętościowej elementów obwodu w wyniku ich rozszerzalności cieplnej. W wypadku stałych przewodników prądu przyjmuje zanedbywalnie małe wartości. W wypadkach płynnych przewodników (cieczy lub gazów) wartość tej całki może przybierać znaczące wartości ujemne. Trzecia całka, która jest bilansem pracy potencjału elektrycznego  $V_{el}$ , tworzonego dopływem lub odpływem ładunku elektrycznego  $Q_{el}$ , przyjmuje wartości dodatnie.

Jawne postacie wyrażen różniczkowych, jako matematycznych modeli miar odpowiednich oddziaływań, przyjmują formuły

$$d'Q_J = TdS, \quad d'W_{el} = V_{el}d'Q_{el}, \quad d'W = PdV \quad (8.2)$$

Ponieważ bilans pracy potencjału elektrycznego i oddziaływań termodynamicznych elementów obwodu reprezentowanych różniczką energii wewnętrznej spełnia równanie

$$\oint d'W_{el} - dU = 0 \quad (8.3)$$

stąd zgodnie z właściwością całki określonej dla obwodu wyrażenie podcałkowe jest różniczką funkcji–energii elektrycznej

$$d'W_{el} - dU = dE_{el} \quad (8.4)$$

$$V_{el}dQ_{el} - TdS + PdV = dE_{el} \quad (8.5)$$

Praca potencjału elektrycznego (elektryczna) zwiększa energię wewnętrzną elementów obwodu oraz energię elektryczną. Energia wewnętrzna ulega zmianie z powodu cieplnych i mechanicznych oddziaływań zewnętrznych, elektryczna natomiast wskutek oddziaływań elektrycznych (np. tworzeniem pola elektrycznego).

Energia elektryczna  $E_{el}$  jest funkcją stanu elementów układu elektrycznego jako zespołu przewodników tworzących obwód ładunków elektrycznych i pola elektrycznego. Będąc zarówno funkcją ilości substancji elementów obwodu, jak i ilości ładunku elektrycznego zgromadzonego w przewodnikach, stąd w konsekwencji jest wielkością ekstensywną.

Związek potencjału elektrycznego z pracą elektryczną i ładunkiem można wyrazić analogicznie do związku pomiędzy temperaturą absolutną ciepłem i entropią oraz związkiem pomiędzy ciśnieniem absolutnym pracą objętościową i objętością termodynamiczną

$$\oint \frac{d'Q_J}{T} = \oint d_i S > 0, \quad \oint \frac{d'W}{P} = \oint d_i V > 0, \quad \oint \frac{d'W_{\text{el}}}{V_{\text{el}}} = \oint dQ_{\text{el}} = 0$$

Pierwsze wyrażenia całkowite są matematycznym wyrazem wzrostu entropii i objętości wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności, trzecie natomiast wyraża zasadę zachowania ładunku elektrycznego.

Traktując formułę (8.5) za podstawowe równanie oddziaływań elektrycznych z ich skutkami, widać, że wiąże ono pracę elektryczną ze sprzężonym z nią efektem cieplnym i mechanicznym (ekspansja przewodnika). Równanie (8.5) ułatwia wyrażenie ścisłego związku pomiędzy energią elektryczną a potencjałem elektrycznym

$$V_{\text{el}} = \left( \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial Q_{\text{el}}} \right)_{s,v} \quad (8.6)$$

W wypadku przewodników stałych praca objętościowa w wyniku ekspansji elementów obwodu jest pomijalnie mała. Dodatnia wartość różniczki entropii  $dS_s > 0$  wystąpi w stanach stacjonarnych obwodu, tzn. wówczas, gdy przyrost jego entropii wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności (pokonywania oporu elektrycznego, cieplnego) będzie zawsze dodatni, gdyż będzie sumą przyrostów spowodowanych efektami cieplnymi wynikającymi z pokonywania oporów elektrycznych, oporów cieplnych elementów obwodu i otoczenia w procesie przekazywania ciepła.

$$dS_s = \sum_k d_i S_k > 0 \quad (8.7)$$

Potencjał elektryczny spełnia warunki wielkości intensywnej, będącej funkcją intensywności elektrycznego oddziaływania i podobnie jak ciśnienie i temperatura nie zależy od ilości substancji. Równanie (8.4) wyraża w istocie związek różniczki energii elektrycznej i energii wewnętrznej z pracą elektryczną.

## 8.2. Podstawowe równanie egzergii w oddziaływaniach elektrycznych

Z równania (8.5) praca elektryczna wyraża się

$$V_{\text{el}} dQ_{\text{el}} = TdS + PdV + dE_{\text{el}} \quad (8.8)$$

podstawiając tożsamość (8.9)

$$V_{\text{el}} = V_{0\text{el}} + (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}}) \quad (8.9)$$

$$V_{0\text{el}}dQ_{\text{el}} + (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})dQ_{\text{el}} = dU + dE_{\text{el}}$$

$$dB_{\text{el}} = d(U + E_{\text{el}} - V_{0\text{el}}Q_{\text{el}}) = (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})dQ_{\text{el}} \quad (8.10)$$

$$B_{\text{el}} = U + E_{\text{el}} - V_{0\text{el}}Q_{\text{el}} + c \quad (8.11)$$

$$dB_{\text{el}} = (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})dQ_{\text{el}} \quad (8.12)$$

Przyrost potencjału elektrycznego jest nazywany napięciem elektrycznym  $U_{\text{el}}$

$$V_{\text{el}} - V_{0\text{el}} = U_{\text{el}} \quad (8.13)$$

Różniczka ładunku elektrycznego wyraża się natężeniem prądu i różniczką czasu

$$dQ_{\text{el}} = Id\tau$$

$$dB_{\text{el}} = U_{\text{el}}Id\tau \quad (8.14)$$

lub

$$dB_{\text{el}} = I^2 R d\tau \quad (8.15)$$

Ostatnie równania różniczkowe wskazują tożsamość różniczki egzergii oddziaływań elektrycznych z różniczkowym wyrażeniem pracy elektrycznej.

Ciepłne i mechaniczne oddziaływanie obwodu z otoczeniem o temperaturze  $T > T_0$  i ciśnieniem  $P > P_0$  wyrazi równanie po przekształceniu równania do postaci

$$V_{0\text{el}}dQ_{\text{el}} + (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})dQ_{\text{el}} = dE_{\text{el}} + TdS - PdV \quad (8.16)$$

Podstawienie tożsamości temperaturowej i ciśnieniowej

$$T = T_0 + (T - T_0) \quad P = P_0 + (P - P_0)$$

daje nową postać równania podstawowego egzergii oddziaływań elektrycznych

$$d(E_{\text{el}} - V_{0\text{el}}dQ_{\text{el}}) = (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})dQ_{\text{el}} - (T - T_0)dS + (P - P_0)dV - T_0dS + P_0dV \quad (8.17)$$

Całki wyrazów równania mają postać

$$B_{\text{el}} = E_{\text{el}} - V_{0\text{el}}Q_{\text{el}} + c \quad (8.18)$$

$$W_{\text{el}} = (V_{\text{el}} - V_{0\text{el}})Q_{\text{el}} = U_{\text{el}}I\tau = I^2 R\tau \quad (8.19)$$

$$\int_{1-2} (T - T_0)dS = \int_{1-2} \frac{T - T_0}{T} TdS, \quad \int_{1-2} T_0dS = T_0\Delta S$$

$$\int_{1-2} (P - P_0)dV = \int_{1-2} \frac{P - P_0}{P} PdV, \quad \int_{1-2} P_0dV = P_0\Delta V$$



W stacjonarnym procesie pracy obwodu elektrycznego przyrost entropii jego elementów zachodzący wskutek pokonywania oporów elektrycznych jest redukowany oddziaływaniami cieplnymi z odpowiednimi odbiornikami ciepła lub otoczeniem. Zgodnie z równaniem różniczkowym drugiej zasady dla stanu stacjonarnego

$$dS = d_e S + d_i S, \quad dS = 0 \quad (8.20)$$

stąd

$$d_i S = -d_e S \quad (8.21)$$

gdzie  $d_i S$  – różniczka entropii układu elektrycznego reprezentująca jej zmiany wynikające z pokonywania oporów elektrycznych i cieplnych.

Równanie wyrażające zmiany objętości ma postać analogiczną

$$dV = d_e V + d_i V, \quad dV = 0 \quad d_i V = -d_e V \quad (8.22)$$

gdzie:  $d_e V$  – różniczka reprezentująca jej zmiany wskutek zewnętrznych oddziaływań mechanicznych (ekspansja, kompresja). Różniczka  $d_i V$  reprezentuje zmiany objętości wskutek wewnętrznych przyczyn nieodwracalności.

Uwzględniając równanie entropii i objętości (8.21), (8.22), równanie (8.17) przyjmuje postać

$$W_{el} = B_{el2} - B_{el1} - \int_{1-2} \frac{T - T_0}{T} T d_e S + \int_{1-2} \frac{P - P_0}{P} P d_e V + T_0 \Delta_i S - P_0 \Delta_i V \quad (8.23)$$

Równanie (8.23) wskazuje możliwość wykorzystania pracy elektrycznej do zwiększenia egzergii oddziaływań elektrycznych  $\Delta B_{el} > 0$ , do tworzenia egzergetycznego oddziaływania cieplnego i mechanicznego ( $d_e S < 0$ ,  $d_e V > 0$ ) lub straty spowodowanej wzrostem entropii ( $\Delta_i S > 0$ ) i objętości ( $\Delta_i V > 0$ ) wskutek pokonywania wewnętrznych przyczyn nieodwracalności.



## 9. Egzergia paliw, ciepło maksymalne

### 9.1. Pierwsza zasada termodynamiki w procesie spalania

Współzależność sprawności energetycznej i egzergetycznej urządzeń przepływowych od jakości procesów spalania, realizowanych przemian termodynamicznych i przekazywania ciepła przez spaliny skłaniają do analizy tego zagadnienia za pomocą pojęcia ciepła maksymalnego procesu, opartego na pierwszej zasadzie termodynamiki. Uwzględnia się mechaniczne oddziaływanie badanego systemu z atmosferą. Oddziaływanie to jest zwykle niestatyczne (procesy ekspansji i kompresji realizują się ze skończonymi prędkościami). Niestatyczność oddziaływania przynosi w konsekwencji straty na ciepło przekazywanym przez czynnik (np. produkty spalania). W tym rozdziale rozpatrzony będzie model uproszczony z założeniem quasi-statyczności oddziaływania.

Badania te mogą posłużyć do sformułowania podstaw analizy porównawczej przepływowych systemów o spalaniu nad- i podciśnieniowym z perspektywy najefektywniejszego wykorzystania energii paliw.

### 9.2. Ciepło procesu termodynamicznego znajdującego się w kontakcie mechanicznym z atmosferą

Wyrażając pracę objętościową (absolutną) dowolnej przemiany czynnika termodynamicznego w postaci sumy pracy użytecznej i pracy otaczającej atmosfery o ciśnieniu  $P_0$

$$\int_{1 \sim 2} P dV = \int_{1 \sim 2} (P - P_0) dV + \int_{1 \sim 2} P_0 dV \quad (9.1)$$

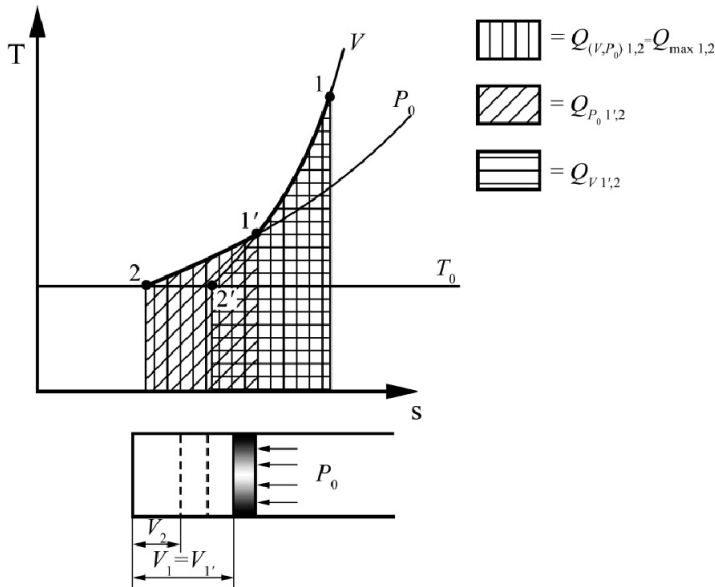
a następnie podstawiając to wyrażenie do równania pierwszej zasady termodynamiki, otrzymuje się

$$Q_{1\sim 2} = (U_2 + P_0 V_2) - (U_1 + P_0 V_1) + \int_{1\sim 2} (P - P_0) dV \quad (9.2)$$

lub

$$Q_{1\sim 2} = (U_2 + P_0 V_2) - (U_1 + P_0 V_1) + \int_{1\sim 2} \frac{P - P_0}{P} (P dV) \quad (9.3)$$

W równaniu tym funkcję stanu  $U + P_0 V + c$  przez analogię jej znaczenia do egzergii proponowano nazwać ekstermią. Tak rozpisana pierwsza zasada wskazuje wpływ otaczającej atmosfery o ciśnieniu  $P_0$  na ciepło przemian czynnika termodynamicznego o energii  $U_1$  i ewentualnie innego źródła pracy o ciśnieniu  $P$ , mogącego współdziałać z atmosferą na czynnik przekazujący ciepło. Widać, że gdy istnieje zewnętrzne źródło pracy objętościowej o ciśnieniu  $P$ , wówczas jego praca może być w quasi-statycznym procesie wykorzystana do zwiększenia ciepła procesu zgodnie z całą w równaniu (9.3) ze sprawnością. Praca użyteczna zatem może być wykorzystywana całkowicie do zwiększenia ciepła przemiany 1~2 (rys. 9.1).



Rys. 9.1. Graficzne przedstawienie ciepła maksymalnego w układzie  $T, s$  oraz model urządzenia do jego realizacji

Ciepło procesu zostaje pomniejszone (co do wartości bezwzględnej), gdy czynnik wykonuje pracę na korzyść innego systemu lub atmosfery. Stąd wynika, że gdy nie występuje zewnętrzne źródło pracy (oprócz atmosfery), wtedy ciepło przekazane

w trakcie przemiany 1~2 jest maksymalne, gdy czynnik w czasie ochładzania nie wykonuje pracy na korzyść innych systemów, przez co wzór (9.3) upraszcza się do postaci

$$Q_{1-2\max} = (U_2 + P_0V_2) - (U_1 + P_0V_1) \quad (9.4)$$

i określa ciepło optymalnej przemiany czynnika w aktywnie oddziałującym otoczeniu o ciśnieniu  $P_0$ .

Ze wzoru widać, że mechaniczne oddziaływanie z otoczeniem może powiększyć ciepło przemiany izochorycznej

$$Q_{v1,2'} = U_{2'} - U_1 \quad (9.5)$$

o wartość:  $P_0(V_2 - V_1)$ .

Model urządzenia do realizacji ciepła optymalnej przemiany oraz przebieg procesu w układzie  $T, s$ , przedstawiono na rysunku 9.1. Ciepło przemiany izochorycznej 1, 2' (przy unieruchomionym tłoku) zakreskowano poziomo. Praca atmosfery jest wykonywana na przemianie izobarycznej 1', 2 (po uruchomieniu tłoka) i jest przedstawiona obszarem zakreskowanym ukośnie. Zgodnie z tym, pojęcie optymalnej przemiany określa graniczne możliwości procesu pod względem ciepła przemiany i odbywa się według przemian  $V, P_0$ .

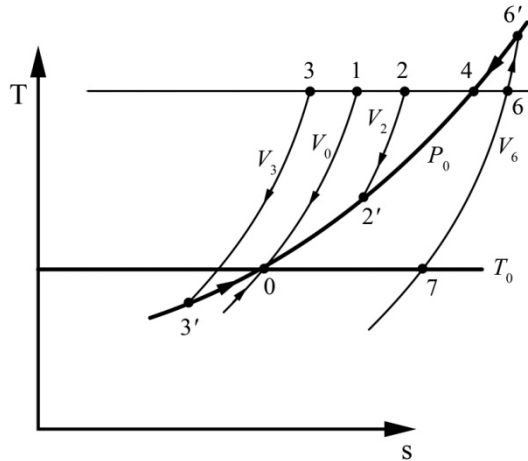
### **9.3. Analiza stanów nierównowagi czynnika termodynamicznego z atmosferą pod względem pracy i ciepła maksymalnego**

Zależnie od parametrów początkowych czynnika termodynamicznego różny może być wpływ mechanicznego oddziaływania z atmosferą na ciepło procesu realizowanego przez czynnik. Ogólnie można stwierdzić, że oddziaływanie to może powiększać lub pomniejszać ciepło przemian termodynamicznego czynnika. Szczególne przypadki stanów tego czynnika w tym ujęciu przedstawiono na rysunku 9.2.

Jeśli stan początkowy 1 znajduje się na izochorze przechodzącej przez stan równowagi z atmosferą 0, to „ciepło optymalne” jest równe przyrostowi energii  $\Delta U$  na przemianie izochorycznej (mechaniczne oddziaływanie w tym przypadku nie występuje).

Gdy stan początkowy 4 znajduje się na izobarze  $P_0$ , wtedy ciepło maksymalne jest równe przyrostowi entalpii  $\Delta H$  na przemianie izobarycznej

$$Q_{\max} = Q_{P_0,4,0} = H_0 - H_4 \quad (9.6)$$



Rys. 9.2. Szczególne stany czynnika termodynamicznego powyżej izoterm  $T_0$  w procesach realizacji ciepła maksymalnego w układzie  $T, s$

Wpływ atmosfery na ciepło takiej przemiany jest największy dla możliwych stanów początkowych o tej samej temperaturze.

Stany pomiędzy izochorą 1 a izobarą 4 na tej samej izotermie są stanami pośrednimi w stosunku do wcześniej opisanych, np. stan 2. Udział atmosfery powiększa tu ciepło przemian (co do wartości bezwzględnej) w granicach

$$0 < W_{ot} < P_0 (V_0 - V_4)$$

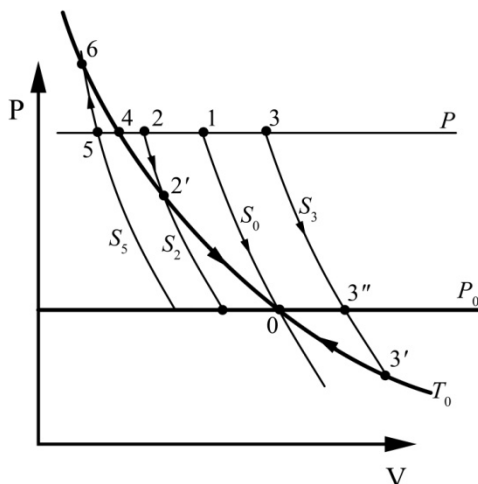
O ile w dwóch poprzednich przypadkach ciepło przemian czynnika jest określone za pomocą przyrostu energii termodynamicznej lub odpowiednio entalpii, o tyle w tym przypadku ciepło przemiany quasi-statycznej czynnika od stanu początkowego aż do stanu równowagi z atmosferą jest wyrażone przyrostem ekstermii (9.4) i stanowi zależność ogólną ujmującą wszystkie możliwe przypadki.

Stany po lewej stronie izochory  $V_0$ , np. stan 3, charakteryzują się tym, że oddziaływanie z atmosferą  $3', 0$  nie powiększa ciepła przemian izochorycznych, np.  $V_3$  od stanu 3 do  $3'$ .

Stany czynnika o ciśnieniu niższym od ciśnienia atmosfery  $P_0$ , lecz o temperaturze wyższej od  $T_0$ , np. stan 6, wymagają izochorycznego sprężenia do ciśnienia  $P_0$ , a następnie izobarycznego ochładzania do  $T_0$ . Ciepło takiej przemiany, np. 6,  $6', 0$ , jest większe co do wartości bezwzględnej niż ciepło przemiany izochorycznej, np.  $V_6$  od stanu 6 do 7.

Podobne możliwości występują, gdy temperatura czynnika jest niższa niż  $T_0$ .

Identyczne możliwości istnieją dla procesów, których celem jest „praca maksymalna” z wykorzystaniem przejścia egzergetycznego  $S, T_0$  do stanu równowagi z atmosferą.



Rys. 9.3. Szczególne stany czynnika termodynamicznego powyżej izobary  $P_0$  w procesach realizacji pracy maksymalnej (przemiany egzergetycznej) w układzie  $P, V$

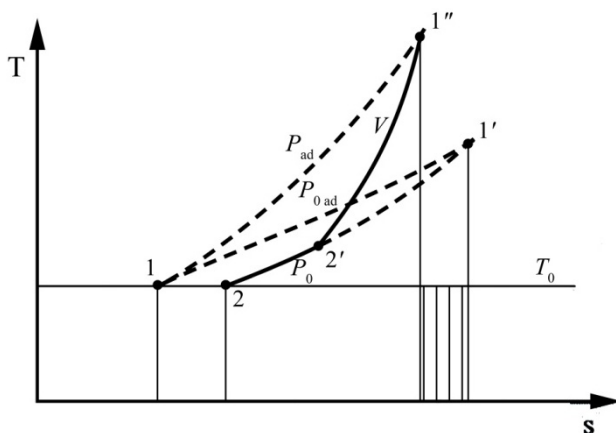
Pracę maksymalną określa się dla niezrównoważonego systemu termodynamicznego składającego się z czynnika o parametrach  $P, T$  i otoczenia o parametrach  $P_0, T_0$ . W szczególnym przypadku, gdy w cylindrze znajduje się czynnik o stanie 2 (rys. 9.3), wtedy dla zapewnienia pracy maksymalnej należy prowadzić izentropową ekspansję aż do temperatury otoczenia  $T_0$ , a następnie przemianę izotermiczną  $2'-0$  do równowagi termodynamicznej z atmosferą. Na izotermie  $T_0$  atmosfera przekazuje czynnikowi ciepło, które pozwala wykonać dodatkową pracę absolutną. Stan 2 charakteryzuje się tym, że oddziaływanie z atmosferą powiększa pracę absolutną, którą może wykonać czynnik na korzyść innych ciał. Udział atmosfery rośnie w miarę zmniejszania się entropii początkowej czynnika w stałej temperaturze  $T$ , np. stan 4 i 5 na rysunku 9.3. Dla przypadku stanu 4, w celu uzyskania pracy maksymalnej, należy dokonać ekspansji izotermicznej do ciśnienia otoczenia  $P_0$ . Stan 1, leżący na izentropie  $S_0$  przechodzącej przez  $P_0, T_0$ , wymaga przemiany izentropowej  $1-0$ . Stany początkowe o entropii większej od  $S_0$  charakteryzują się tym, że oddziaływanie z atmosferą pomniejsza pracę absolutną, jaką można by uzyskać podczas ekspansji izentropowej do ciśnienia  $P_0$ . W miarę wzrostu entropii powyżej  $S_0$  ujemny wpływ atmosfery jako źródła ciepła na pracę absolutną rośnie.

Przeprowadzona analiza służy wyjaśnieniu istoty obliczania nadwyżek egzergii substancji w stosunku do otaczającej atmosfery. Podobnie jak w przypadku ciepła, oddziaływanie termiczne z atmosferą wywiera dodatni wpływ lub ujemny na pracę maksymalną czynnika termodynamicznego i zależy od jego stanu początkowego.

## 9.4. Ciepło maksymalne spalania paliwa

Analiza wykazuje, że jeśli są możliwe stany czynnika  $1'$ ,  $1''$  na rysunku 9.4, np. w wyniku reakcji spalania, to dla osiągnięcia ciepła maksymalnego należy produkty spalania sprowadzić do równowagi z otoczeniem według przemian  $V$ ,  $P_0$ . Taki proces ochładzania spalin zapewnia również maksymalną egzergię przekazywanego ciepła, co widać na rysunku 9.4.

Dla zapewnienia maksymalnej „egzergii ciepła” spalania paliwa reakcja spalania powinna być adiabatyczna. Realizacja przejścia  $V$ ,  $P_0$  wymaga izochorycznego spalania  $1$ ,  $1''$ , a następnie ochładzania spalin według przemian  $V$ ,  $P_0$   $1''$ ,  $2'$ ,  $2$ . Podczas spalania  $1$ ,  $1''$  oraz izochorycznego ochładzania spalin  $1''$ ,  $2'$  nie jest wykonywana praca absolutna. Dalsze izobaryczne ochładzanie spalin  $2'$ ,  $2$  przy ciśnieniu atmosferycznym  $P_0$  jest związane z wykonywaniem pracy absolutnej przez atmosferę na korzyść czynnika lub odwrotnie, w zależności od kontrakcji chemicznej i fizycznej reakcji spalania paliwa.



Rys. 9.4. Przedstawienie w układzie  $T, s$  spalania izobaryczno-adiabatycznego oraz izochoryczno-adiabatycznego z ochładzaniem spalin według przemian  $V, P_0$

Spalanie izobaryczne  $1, 1'$  (rys. 9.4) przebiega z wykonaniem pracy absolutnej przez spaliny (na tej przemianie) na korzyść atmosfery. Sprowadzenie produktów do stanu równowagi z atmosferą w celu zapewnienia ciepła maksymalnego wymaga również izobarycznego ich ochłodzenia. W tym czasie atmosfera wykonuje pracę izobarycznej kompresji czynnika. Tak więc w całym bilansie reakcji prace przemian  $1, 1'$  i  $1', 2$  (rys. 9.4) znoszą się prawie zupełnie. Pozostaje jedynie niekompensowana praca przemiany izobarycznej



$$P_0(V_2 - V_1) = P_0\Delta V \quad (9.7)$$

będąca wynikiem kontrakcji chemicznej  $\Delta V_{\text{ch}}$  i fizycznej  $\Delta V_{\text{f}}$

$$\Delta V = \Delta V_{\text{ch}} + \Delta V_{\text{f}}$$

Gdy nie występuje kondensacja pary wodnej w spalinach, wówczas praca współdziałania z atmosferą zależy jedynie od kontrakcji chemicznej i wynosi  $P_0\Delta V_{\text{ch}}$ . Jest ona uwzględniona w wartości opałowej paliwa  $w_d$  oraz w ciepłe maksymalnym spalania przez entalpię  $h = u + Pv$ , gdyż

$$w_d = h_1 - h_2$$

Kondensacja pary wodnej powoduje zmniejszanie objętości produktów o  $\Delta V_{\text{f}}$  przez co atmosfera wykonuje pracę  $P_0\Delta V_{\text{f}}$  na korzyść systemu, w którym zachodzi reakcja. Stąd kontrakcja fizyczna powoduje zawsze powiększenie ciepła procesu spalania paliwa. W czasie kontrakcji fizycznej występuje również dodatkowy efekt cieplny, dzięki przemianom fazowej pary wodnej w wodę, zwany ciepłem kondensacji. Podane oddziaływania uwzględnia ogólnie znane pojęcie ciepła spalania paliwa

$$w_g = h_1 - h_{2k} = \Delta h_k$$

gdzie  $h_{2k}$  – entalpia spalin ze skondensowaną parą wodną.

Praca przemiany 1, 1' jest przyczyną większej straty egzergii ciepła niż w procesie izochoryczno-adiabatyicznego spalania, co przedstawiono polem zakreskowanym na rysunku 9.4.

Ze względu na równość stanów końcowych i początkowych 1, 2 – reakcji z przejściem  $V, P_0$  oraz reakcji izobarycznej (rys. 9.4) – zgodnie z prawem Hessa zachodzi równość ciepła tych reakcji

$$Q_{R_{0,1,2}} = Q_{(V,P_0),1,2} \quad (9.8)$$

Obydwa opisane procesy ( $V, P_0$  oraz  $P_0$ ) przebiegają zgodnie z mechanicznym oddziaływaniem z atmosferą.

Przez analogię do pojęcia pracy maksymalnej, która w istocie dotyczy czynnika termodynamicznego i otoczenia (systemu złożonego z dwóch ciał), można by rozumieć ciepło maksymalne systemu złożonego z reagentów i atmosfery jako ciepło, które można przekazać odbiornikowi ciepła przy takim stopniu kondensacji pary wodnej w spalinach, jaką dopuszcza stan równowagi termodynamicznej  $P_0, T_0$ . Powszechnie stosowane ciepło spalania jest większe, natomiast wartość opałowa (dolna) mniejsza od tak określonego ciepła maksymalnego.

W tabeli 9.1 zestawiono dla różnych paliw gazowych oraz grafitu omawiane wcześniej wielkości przy normalnych parametrach otoczenia. Wpływ mechanicznego

oddziaływania systemu (w którym zachodzi reakcja spalania) z atmosferą jest widoczny jako różnica pomiędzy ciepłem izochorycznego spalania (kol. 4) oraz izobarycznego spalania (kol. 5) tego samego paliwa. Różnica ta jest spowodowana kontrakcją chemiczną, której udział w stosunku do ciepła izochorycznego spalania przedstawia kolumna 6. Dla wartości w kolumnach 4–6 przyjęto, że woda w produktach jest w stanie pary. Jak widać, zależnie od rodzaju, mechaniczne oddziaływanie z atmosferą, wynikające z kontrakcji chemicznej, powoduje zmianę ciepła reakcji izochorycznego spalania w granicach  $0 \dots \pm 0,5\%$ , np. dla wodoru czy tlenku węgla mechaniczne oddziaływanie z atmosferą powiększa ciepło izochorycznego spalania (co do wartości bezwzględnej) o  $\sim 0,5\%$ . Dla paliw o zerowej kontrakcji chemicznej – np. dla grafitu, metanu i etanu – mechaniczne, quasi-statyczne oddziaływanie z atmosferą nie wpływa na zmianę ciepła izochorycznego spalania paliwa, więc gdy  $\Delta V_{\text{ch}} = 0$ , wtedy  $q_{P_0} = q_v$ . Spośród przebadanych paliw, mechaniczne oddziaływanie z atmosferą powiększa co do bezwzględnej wartości ciepło izochorycznego spalania i ochłodzenia spalin do temperatury otoczenia dla wodoru, tlenku węgla, acetyleny i gazu koksowniczego, a pomniejsza nieznacznie dla węglowodorów cięższych ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) w granicach do  $-0,2\%$ . Ogólnie oddziaływanie z atmosferą wywołane kontrakcją chemiczną powoduje zmianę ciepła reakcji izochorycznego spalania w zakresie  $-1239 \dots +5000$  kJ/kmol pal. W kolumnie 9 podano pracę atmosfery na korzyść systemu z reakcją spalania wykonaną dzięki kondensacji pary wodnej w produktach, a w kolumnie 10 udział tej pracy w stosunku do ciepła izochorycznego spalania paliwa i ochłodzenia spalin. Praca atmosfery jest tym większa, im więcej wodoru zawiera cząsteczka paliwa. Dla paliw zawierających w swej cząsteczce 2 atomy wodoru, jak  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , praca atmosfery podczas kondensacji  $\text{H}_2\text{O}$  wynosi 2,479 kJ/(mol paliwa). Proporcjonalnie do ilości atomów wodoru w cząsteczce paliwa rośnie również praca atmosfery, więc dla  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  wynosi 19,83 kJ/mol, co stanowi 8-krotnie więcej niż dla  $\text{H}_2$ . W przebadanych paliwach udział pracy atmosfery podczas kontrakcji fizycznej jest największy dla wodoru i wynosi około 1% jego ciepła izochorycznego spalania. Całkowity wpływ mechanicznego oddziaływania systemu z atmosferą, wynikający z kontrakcji fizycznej i chemicznej, podaje kolumna 11. Widać, że całkowite mechaniczne oddziaływanie z atmosferą powiększa ciepło procesu w zakresie 0 (dla grafitu) do 1,5% (dla  $\text{H}_2$ ). Oprócz wodoru, dla innych paliw gazowych wpływ ten wynosi około 0,5%.

W kolumnie 12 podano stosunek całkowitego przyrostu entalpii  $\Delta h_k$ , w wyniku reakcji spalania paliw wraz z zupełną kondensacją pary wodnej w spalinach, do ciepła izochorycznego spalania bez kondensacji pary. Wartość tego przyrostu jest co do bezwzględnej wartości równa ciepłu spalania  $w_g$ , które uwzględnia wpływ mechanicznego oddziaływania z atmosferą oraz przyrost energii związany z przemianą fazową pary w wodę. Widać, że przyrost  $\Delta h_k$  jest większy w granicach 0–18,8% od  $\Delta u$ . Największa wartość dotyczy spalania wodoru.

Tabela 9.1. Porównanie wpływu mechanicznego i termicznego oddziaływania systemu z atmosferą na pracę i ciepło procesu spalania paliwa w  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ;  $P_0 = 0,101325 \text{ MPa}$

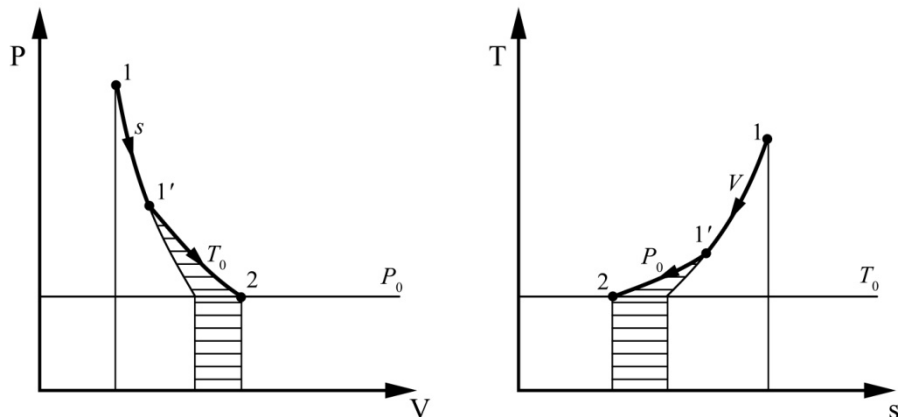
Nazwa paliwa	Wzór chem. paliwa	Stan	$\Delta u$	$\Delta h$	$\frac{P_0 \Delta v_{ch}}{\Delta u}$	$\frac{T_0 \Delta s}{\Delta u}$	$\Delta h_k$	$P_0 \Delta v_f$	$\frac{P_0 \Delta v_c}{\Delta u}$	$\frac{\Delta h_k}{\Delta u}$	
			$\frac{\text{kJ}}{\text{mol pal.}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol pal.}}$	%	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol pal.}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol pal.}}$	%	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol pal.}}$	%	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Grafit	C	s	-293,51	-393,51	0,00	0,21	-393,51	0,000	0,00	0,00	100,00
Tlenek węgla	CO	g	-281,76	-283,00	0,44	-9,14	-283,00	0,000	0,00	0,44	100,44
Wodór	H <sub>2</sub>	g	-140,59	-241,83	0,50	-5,54	-285,90	-2,479	1,03	1,53	118,80
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	g	-1254,46	-1255,60	0,10	-2,33	-1300,00	-2,479	0,20	0,30	103,63
Metan	CH <sub>4</sub>	g	-802,39	-802,32	0,00	-0,19	-890,50	-4,958	0,60	0,60	110,98
Eten	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g	-1323,08	-1322,96	0,00	-0,69	-1411,00	-4,958	0,37	0,37	106,65
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	-1430,02	-1428,78	-0,09	0,96	-1560,00	-7,437	0,52	0,43	109,09
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	g	-1961,88	-1930,64	-0,06	0,70	-	-7,437	0,38	0,32	-
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	g	-2662,55	-2658,83	-0,14	1,74	-2879,00	-12,935	0,47	0,45	108,13
Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	g	-3279,25	-3274,29	-0,15	1,92	-	-14,874	0,45	0,30	-
Okten	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	g	-5007,34	-4999,54	-0,15	2,53	-	-19,830	0,40	0,25	-

## 9.5. Porównanie wpływu mechanicznego i termicznego oddziaływania z atmosferą na ciepło i pracę procesu spalania paliw

W związku z symetryczną rolą ciepła i pracy maksymalnej, porównywano wcześniej wymienione wielkości dla poprzednio badanych paliw. Sens porównania wyjaśniono na rysunku 9.5. W kolumnie 7 zestawienia przedstawiono stosunek pracy wynikłej z termicznego współdziałania z atmosferą (bez uwzględniania kondensacji  $H_2O$  oraz ekspansji resztkowej) do ciepła izochorycznego spalania paliwa (równego pracy absolutnej dla przemiany izentropowej).

Termiczne oddziaływanie z atmosferą jest często o rząd większe niż mechaniczne, co widać z porównania kolumny 7 i 11. Udział termicznego oddziaływania z atmosferą wynosi 0–10% wartości opałowej paliwa, np. dla tlenku węgla termiczne oddziaływanie z atmosferą pomniejsza pracę przemiany izentropowej o 9,13%, podobnie dla wodoru o 5,5% oraz dla acetylenu o 2,3%. Korzystne oddziaływanie atmosfery, jeżeli chodzi o pracę, występuje dla węglowodorów cięższych, np. dla  $C_8H_{16}$  o 2,5%.

Kondensacja pary wodnej obniża zdolność spalin do wykonania pracy, należy więc przeciwdziałać jej występowaniu.



Rys. 9.5. Graficzne porównanie mechanicznego (w układzie  $T, s$ ) i termicznego (w układzie  $P, V$ ) wpływu otoczenia na ciepło i pracę maksymalną

## 9.6. Praktyczne znaczenie oddziaływań z atmosferą

Rozwinięta w ostatnich dziesięcioleciach analiza egzergetyczna jest oparta na bilansowaniu egzergii, która umożliwia wykrywanie strat na pracy maksymalnej. Anali-

za egzergetyczna dotyczy termicznego oddziaływania systemu i atmosfery. W stosunku do ciepła wpływ mechanicznego oddziaływania z atmosferą jest niemal o rząd wielkości mniejszy niż w przypadku pracy, dlatego praktyczne znaczenie tego problemu jest niewielkie. Ważniejsza jest wartość poznawcza i dydaktyczna. Analiza uświadamia, że każdy system jest zanurzony w atmosferze, która nie pozostaje bez wpływu na przebieg procesu w jego wnętrzu. Z analizy również wynika, że dla bilansu energetycznego, bez względu na rodzaj wewnątrz realizowanej przemiany (izochora, izobara, politropa itp.), za punkt odniesienia w ścisłych obliczeniach należałoby używać ciepła maksymalnego spalania paliwa, gdyż obiektywnie istniejąca atmosfera zawsze oddziałuje na system (np. silnik spalinowy, kocioł parowy, piec hutniczy itp.). Stosowane niekiedy w takich przypadkach jako poziom odniesienia ciepło izochorycznego spalania paliwa jest nieściśle. Wprowadzone w analizie nazwy pojęć mają charakter propozycji, które mogą być przedmiotem dyskusji wśród zainteresowanych czytelników.



## 10. Nierównowaga termodynamiczna i chemiczna

Pojęcie egzergii, dotyczące wszelkiego rodzaju stanów nierównowagi systemów, obejmuje również stan nierównowagi chemicznej systemu paliwo–otoczenie. Potencjalną możliwość wykonywania pracy maksymalnej takiego systemu określa egzergetyczna wartość ciepła reakcji spalania adiabatyczno-izochorycznego, jak wykazano w poprzedzającej analizie. Spalanie paliwa w procesie adiabatyczno-izochorycznym ze stechiometryczną ilością powietrza zapewnia maksymalną temperaturę i ciśnienie stanu końcowego przy minimalnym przyroście entropii produktów.

### 10.1. System paliwo–otoczenie

Proces spalania adiabatyczno-izobaryczny, który jest zwykle przedmiotem analiz, charakteryzuje niższa temperatura maksymalna produktów oraz większy przyrost ich entropii. Ciepło reakcji spalania dla takiej samej wartości opałowej paliwa charakteryzuje mniejsza wartość egzergetyczna. Analizowane procesy adiabatyczno-izobaryczne są jednak bliższe procesom rzeczywistym.

Trudność w obliczaniu egzergii paliw akcentowana w literaturze spowodowała dużą różnorodność metod i formuł jej obliczania. Ograniczenie wykorzystywania egzergii ruchu do prędkości względnej w stosunku do otoczenia (przestrzeni związanej z powierzchnią ziemi) oraz destrukcyjne oddziaływanie atmosfery (z powodu zjawiska tarcia), ograniczenie w wykorzystywaniu egzergii oddziaływania grawitacyjnego poziomem powierzchni ziemi i destrukcją tarcia w atmosferze, ograniczenie wykorzystania egzergii oddziaływań termodynamicznych parametrami otoczenia ( $P_0$ ,  $T_0$ ) oraz tarciami wewnętrznym i zewnętrznym wyraźnie różnią wymienione rodzaje egzergii od egzergii nierównowagi chemicznej paliw z otoczeniem.

Wykorzystywanie egzergii nierównowagi chemicznej, czyli w istocie oddziaływań międzyatomowych związków chemicznych (paliw) i otoczenia na tym samym mikro-poziomie charakteryzuje złożoność polegającą na przekształceniu mikrooddziaływań

w oddziaływania makroskopowe termodynamiczne. Proces reakcji chemicznej (spalania) powoduje wzrost entropii produktów w minimalnym zakresie, jeżeli realizuje się w układzie mechanicznie i adiabatycznie izolowanym. Wzrost entropii jest spowodowany mieszaniami się substratów (paliwa i powietrza) i nieodwracalnością reakcji spalania oraz ogrzewaniem się produktów.

Egzergetyczna wartość ciepła produktów spalania jest w ogólnym przypadku równa sumie egzergetycznej wartości ciepła izochorycznego schładzania do osiągnięcia ciśnienia otoczenia ( $P_0$ ) i egzergetycznej wartości ciepła izobarycznej kompresji za pomocą atmosfery do osiągnięcia temperatury otoczenia ( $T_0$ ). Jest to w istocie egzergetyczna wartość ciepła maksymalnego produktów spalania.

Produkty spalania, po przekazaniu ciepła procesowi i osiągnięciu parametrów  $P_0$ ,  $T_0$ , nie osiągają stanu pełnej równowagi z otoczeniem ze względu na różny ich skład w stosunku do otaczającej atmosfery. Resztkowa egzergia produktów równoważna pracy izotermicznej ekspansji poszczególnych składników od ciśnień parcyjnych w spalinach do ciśnień parcyjnych w otaczającej atmosferze jest niewykorzystywana w procesach maszyn cieplnych, natomiast mogłaby mieć znaczenie w biotechnologiach. Istnienie otoczenia o temperaturze absolutnej  $T_0$  warunkuje ograniczone wykorzystanie efektu cieplnego reakcji spalania do wykonania pracy maksymalnej równoważnej egzergii termodynamicznej produktów. Egzergetyczna wartość ciepła produktów spalania, które może przebiegać przy nadciśnieniu, wyraża równanie podstawowe powstające z przekształcenia tożsamości termodynamicznej dla procesów odwracalnych

$$TdS = dU + PdV \quad (10.1)$$

Podstawienie równania Prigogine'a i równania względem niego symetrycznego umożliwia wyrażenie równania (10.1) dla procesów nieodwracalnych

$$dS = d_e S + d_i S, \quad dV = d_e V + d_i V \quad (10.2)$$

w postaci

$$Td_e S = dU + Pd_e V$$

z podstawienia tożsamości

$$T = T_0 + (T - T_0), \quad P = P_0 + (P - P_0)$$

wynika

$$(T - T_0)d_e S + T_0 dS - T_0 d_i S = dU + (P - P_0)d_e V + P_0 dV - P_0 d_i V$$

lub

$$\frac{T - T_0}{T} Td_e S = dU + P_0 dV - T_0 dS + \frac{P - P_0}{P} Pd_e V - P_0 d_i V + T_0 d_i S \quad (10.3)$$



Pierwsze trzy wyrazy prawej strony równania (10.3) są różniczką funkcji  $R$ .

$$dR = dU + P_0 dV - T_0 dS \quad (10.4)$$

$$R = U + P_0 V - T_0 S + c \quad (10.5)$$

Wyrażenia różniczkowe przedstawiają odpowiednio zewnętrzne ciepło procesu i objętościową zewnętrzną pracę procesu. Całka

$$\int_{1-2} \frac{T - T_0}{T} d'_e S = B_Q \quad (10.6)$$

wyraża egzergetyczną wartość ciepła procesu, natomiast całka

$$\int_{1-2} \frac{P - P_0}{P} d'_e V = D_W \quad (10.7)$$

wyraża ekstermiczną wartość pracy procesu lub pracę użyteczną, całkowicie przekształcalną w efekt cieplny.

Całka równania (10.3) wyraża związek egzergetycznej wartości ciepła procesu ekstermicznej wartości pracy objętościowej z przyrostem funkcji stanu  $R$  oraz wyrażeniami określającymi straty pracy i ciepła procesu wskutek przyczyn nieodwracalności.

$$\int_{1-2} \frac{T - T_0}{T} d'Q = R_2 - R_1 + \int_{1-2} \frac{P - P_0}{P} d'_e V + T_0 \Delta_i S - P_0 \Delta_i V \quad (10.8)$$

Równanie (10.8) dla rzeczywistych procesów zamkniętych (obiegów) przyjmuje postać

$$\int_{1-2} \frac{T - T_0}{T} d'Q - \int_{1-2} \frac{P - P_0}{P} d'_e V = 0 \quad (10.9)$$

oraz

$$T_0 \Delta_i S - P_0 \Delta_i V = 0 \quad (10.10)$$

Równanie (10.10) wskazuje związek pomiędzy wzrostem entropii i objętości termodynamicznej a temperaturą i ciśnieniem otoczenia, z którym zachodzi oddziaływanie podczas procesów nieodwracalnych

$$\frac{\Delta_i V}{\Delta_i S} = \frac{T_0}{P_0} \quad (10.11)$$

lub

$$\frac{d_i V}{d_i S} = \frac{T_0}{P_0} \quad (10.12)$$

dotadnie i różne od zera wartości  $P_0$ ,  $T_0$  – warunkując przy wzroście entropii ( $d_i S > 0$ ) wskutek przyczyn nieodwracalności zajmującą przestrzeń – będą zwiększać zajmowaną objętość geometryczną podlegającą bezpośredniemu postrzeganiu.

Równanie (10.8) wskazuje, że egzergetyczna wartość ciepła procesu (1–2) wyraża się przyrostem funkcji  $R$  między stanami, pracą użyteczną i iloczynami odpowiednio przyrostu entropii i temperatury, objętości i ciśnienia otoczenia spowodowanymi przyczynami nieodwracalności. W odniesieniu do produktów spalania (spalin) spadek funkcji ( $R_1 - R_2$ ) jest równy sumie egzergetycznej wartości przekazanego ciepła i jej straty określonej iloczynem ( $T_0 \Delta_i S$ ) oraz sumie pracy użytecznej i jej straty określonej iloczynem ( $P_0 \Delta_i V$ ).

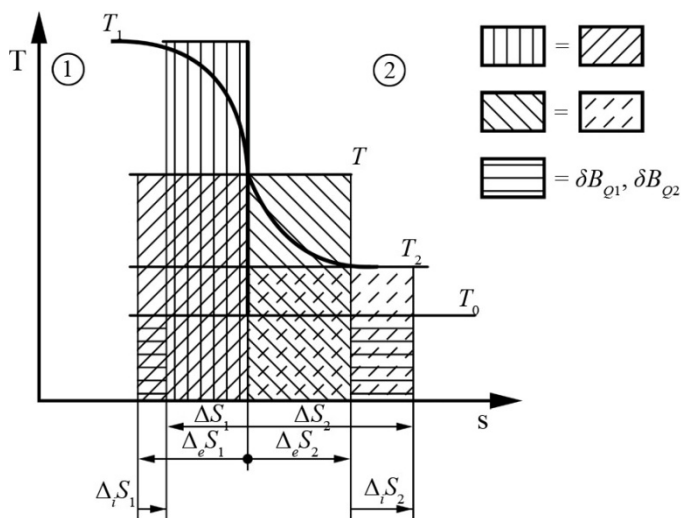
Graficzne przedstawienie wpływu gradientu temperatury na straty egzergetycznej wartości przekazywanego ciepła oraz gradientu ciśnienia na wartość wykonywanej pracy użytecznej widać na rysunkach 10.1 i 10.2.

## 10.2. Konsekwencje wzrostu entropii i objętości

Bilans zmian egzergetycznych wartości ciepła przekazywanego od płynu o temperaturze  $T_1$  i do płynu o temperaturze  $T_2$  przez przegrodę o temperaturze  $T$  przedstawia rysunek 10.1.

Bilans różniczkowy ciepła wyraża równanie

$$d'Q_1 + d'Q_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0$$



Rys. 10.1. Strata egzergii w procesie przekazywania ciepła

czyli

$$Td_eS_1 + Td_eS_2 = T(d_eS_1 + d_eS_2) = 0 \quad (10.13)$$

Potencjalna wartość egzergetyczna ciepła do przekazania wynosi

$$dB'_{Q1} = (T_1 - T_0)dS_1$$

Egzergetyczna wartość ciepła przekazanego

$$dB''_{Q1} = (T - T_0)d_eS_1$$

Strata egzergii wskutek gradientu temperatury płynu przekazującego wyniesie

$$dB_{Q1} = dB''_{Q1} - dB'_{Q1} = (T - T_0)d_eS_1 - (T_1 - T_0)dS_1$$

podstawiając

$$dS_1 = d_eS_1 + d_iS_1 \quad (10.14)$$

oraz

$$T_1dS_1 = T_1(d_eS_1 + d_iS_1) = Td_eS_1$$

$$T_0dS_1 = T_0(d_eS_1 + d_iS_1)$$

będzie

$$dB_{Q1} = (T - T_0)d_eS_1 - Td_eS_1 + T_0d_eS_1 + T_0d_iS_1 = T_0d_iS_1$$

$$dB_{Q1} = T_0d_iS_1 \quad (10.15)$$

Potencjalna wartość egzergetyczna ciepła przyjmowanego przez płyn o temperaturze  $T_2$  wynosi

$$dB'_{Q2} = (T - T_0)d_eS_2$$

Egzergetyczna wartość ciepła przyjętego wyniesie

$$dB''_{Q2} = (T_2 - T_0)dS_2$$

Strata egzergii wskutek gradientu temperatury płynu przyjmującego ciepło wynosi

$$dB_{Q2} = dB'_{Q2} - dB''_{Q2} = (T - T_0)d_eS_2 - (T_2 - T_0)dS_2$$

$$dS_2 = d_eS_2 + d_iS_2$$

$$T_2dS_2 = T_2(d_eS_2 + d_iS_2) = Td_eS_2$$

$$dB_{Q2} = Td_eS_2 - T_0d_eS_2 - T_2dS_2 + T_0dS_2$$

$$= Td_eS_2 - T_0d_eS_2 - Td_eS_2 + T_0d_eS_2 + T_0d_iS_2$$

$$dB_{Q2} = T_0 d_i S_2 \quad (10.16)$$

Strata egzergii systemu z oddziaływaniem cieplnym wyniesie

$$\begin{aligned} dB_{QS} &= dB_{Q1} + dB_{Q2} = T_0 d_i S_1 = T_0 d_i S_2 \\ dB_{QS} &= T_0 (d_i S_1 + d_i S_2) \end{aligned} \quad (10.17)$$

Stratą egzergii jest jej spadek ( $-dB_{QS}$ ), który jest całką równania (10.17)

$$-\Delta dB_{QS} = T_0 (\Delta_i S_1 + \Delta_i S_2) \quad (10.18)$$

zgodnie z relacją Gouya–Stodoli.

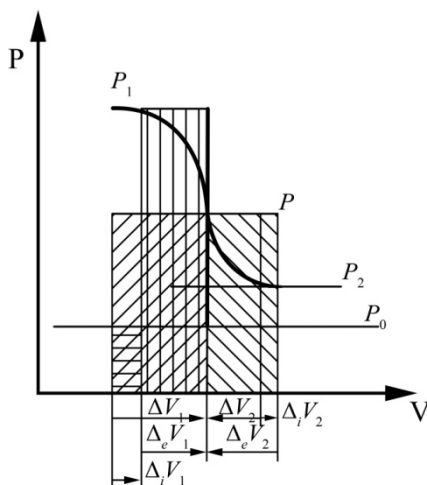
### 10.3. Straty ekstermii wskutek gradientu ciśnienia

Bilans zmian ekstermicznych wartości pracy objętościowej wykonywanej przez płyn o ciśnieniu  $P_1$  przez ruchomą przegrodę na korzyść płynu o ciśnieniu  $P_2$  przedstawiono na rysunku 10.2

$$Pd_e V_1 + Pd_e V_2 = P(d_e V_1 + d_e V_2) = 0 \quad (10.19)$$

$$P_1 d_e V_1 = Pd_e V_1$$

$$-(P - P_0) dV_1 + (P_1 - P_0) d_e V_1 > 0 \quad (10.20)$$



Rys. 10.2. Strata ekstermii w procesie wykonywania pracy

$$\begin{aligned}
& -[P(d_e V_1 + d_i V_1) - P_0 d_e V_1 - P_0 d_i V_1] + (P d V_1 - P_0 d_e V_1) \\
& = -P d_e V_1 - P d_i V_1 + P_0 d_e V_1 + P_0 d_i V_1 + P d_e V_1 + P d_i V_1 - P_0 d_e V_1 \\
& = P_0 d_i V_1
\end{aligned}$$

$$P_2 d_e V_2 = P d V_2$$

$$-(P - P_0) d V_2 + (P_2 - P_0) d_e V_2 > 0 \quad (10.21)$$

$$\begin{aligned}
& -[P(d_e V_2 + d_i V_2) - P_0 d_e V_2 - P_0 d_i V_2] + P d V_2 - P_0 d_e V_2 \\
& = -P d_e V_2 - P d_i V_2 + P_0 d_e V_2 + P_0 d_i V_2 + P d_e V_2 + P d_i V_2 - P_0 d_e V_2 \\
& = P_0 d_i V_2
\end{aligned}$$

Przez analogię do pojęcia i strat egzergii w procesach nieodwracalnych wyrażonych relacją Gouya–Stodoli, stratę spowodowaną nieodwracalnością w oddziaływaniach mechanicznych można wyrazić relacją symetryczną

$$dD_{WS} = P_0 d_i V_1 + P_0 d_i V_2 = P_0 (d_i V_1 + d_i V_2)$$

ponieważ

$$dV_s = \sum_k d_i V_k$$

stąd

$$\Delta V_s = \sum_k \Delta_i V_k \quad (10.22)$$

Przyrost objętości systemu spowodowany przyczynami nieodwracalności niestacycznie oddziałujących ciał jest czynnikiem w symetrycznej relacji względem relacji Gouya–Stodoli i jest współmiarą straty na ciepłe maksymalnym systemu

$$\delta Q_s = P_0 \Delta V_s \quad (10.23)$$

Relacja symetryczna w zestawieniu z relacją Gouya–Stodoli ma postać

$$\delta Q_s = P_0 \Delta V_s \geq 0 \leq T_0 \Delta S_s = \delta W_s \quad (10.24)$$

W wyniku widać, że przyczyny nieodwracalności oddziaływań ciał w systemie, którego celem jest wykonywanie pracy, współmiarą strat na pracy maksymalnej jest przyrost entropii systemu, natomiast współmiarą strat na ciepłe maksymalnym jest przyrost objętości. Typowym przykładem takiego systemu są spaliny oddziałujące z otaczającą atmosferą. Zsymetryzowana relacja Gouya–Stodoli (10.24) jest konsekwencją zidentyfikowanej symetrii drugiej zasady termodynamiki [25].

## 10.4. Druga zasada termodynamiki w procesach spalania

W każdym procesie spalania zachodzi przekształcenie energii oddziaływań międzyatomowych (tzw. energii wiązań) w energię wewnętrzną produktów reakcji charakteryzującą się ich temperaturą i ciśnieniem. Zgodnie z pierwszą zasadą przyrost entalpii produktów spalania w wyniku reakcji może być wykorzystany do wykonania pracy i oddziaływań cieplnych. Druga zasada termodynamiki określa skutki nieodwracalności procesu spalania wyrażone stratą pracy maksymalnej i maksymalnym ciepłem procesu, czyli ostatecznie odpowiednimi zmianami funkcji stanu egzergii i ekstermii.

Zgodnie z analizą makroskopowych oddziaływań systemów ciał niezrównoważonych, wartość liczbowa egzergii jako funkcji stanu przypisywana jest równoważnej pracy maksymalnej idealnego procesu, ciała przychodzącemu do stanu równowagi z ciałem, które w oddziaływaniu spełnia rolę jego otoczenia. W procesie reakcji chemicznej (spalania) paliwo jest traktowane jako ciało niebędące w stanie równowagi z powietrzem – utleniaczem, stąd idealny proces utleniania stanowi podstawę do określenia maksymalnego efektu oddziaływania chemicznego równoważnego pracy maksymalnej. Charakterystyczna dla pierwszej zasady nierozłączność oddziaływań cieplnych i mechanicznych ujawnia się również w transformacji oddziaływań międzyatomowych tak w czasie reakcji, jak i po jej zakończeniu.

Produkty reakcji po spalaniu izochorycznym osiągają wysoką temperaturę i ciśnienie, mogą więc wykonać pracę adiabatycznej ekspansji do ciśnienia otoczenia, a następnie przekazać ciepło izobarycznej kompresji z wykorzystaniem otaczającej atmosfery jako źródła pracy. Proces taki jest idealnym dla turbin gazowych sprzężonych z kotłem odzysknicowym. Spalanie izobaryczne o ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego umożliwia tylko przekazywanie ciepła, np. w kotle parowym. W pierwszym przypadku egzergia spalin zmienia się wskutek wykonania pracy i przekazywania ciepła, natomiast w drugim tylko dzięki oddziaływaniom cieplnym.

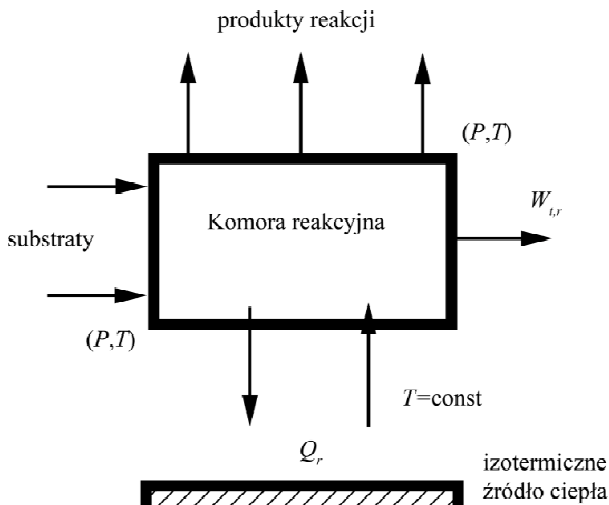
Dla określania egzergii paliwa, jak również jej strat w rzeczywistym procesie spalania, rozpatruje się w literaturze [15] odwracalny proces reakcji chemicznej. Efektem odwracalnej reakcji spalania jest praca maksymalna nazywana odwracalną pracą reakcji  $W_{t,r}$ . Przebieg reakcji odwracalnej wymaga, aby substraty i produkty reakcji dopływały oddzielnie i przy stałych parametrach  $P$ ,  $T$  do komory spalania (rys. 10.3).

System komory reakcyjnej jest przepływowym termodynamicznym systemem otwartym spełniającym równanie pierwszej zasady (wg um. fiz.) o postaci

$$Q_r + W_{t,r} = H_2 - H_1 \quad (10.25)$$

w której

$$H_2 = \sum_i n_i'' H_i''(P, T), \quad H_1 = \sum_i n_i' H_i'(P, T)$$



Rys. 10.3. Schemat komory reakcji odwracalnej

Ciepło procesu  $Q_r$  jest traktowane jak odprowadzane lub doprowadzane quasi-statycznie ze źródła o stałej temperaturze. Przyrost entalpii  $H_2 - H_1 = \Delta_R H$  nazywany jest „entalpią reakcji”. Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki dla procesów odwracalnych izotermicznych będzie

$$Q_r = \int_r T dS = T(S_2 - S_1) \quad (10.26)$$

gdzie

$$S_2 = \sum_i n_i'' S_i''(P, T), \quad S_1 = \sum_i n_i' S_i'(P, T)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_r}{T} \quad (10.27)$$

Przyrost entropii w procesie reakcji jest nazywany „entropią reakcji”  $\Delta_R S$

$$\Delta_R S = S_2 - S_1 \quad (10.28)$$

Z syntezy równania pierwszej i drugiej zasady dla izotermicznych procesów odwracalnych wynika

$$W_{t,r} = H_2 - H_1 - Q_r = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1)$$

czyli

$$W_{t,r} = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = G_2 - G_1 \quad (10.29)$$

lub

$$W_{t,r} = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (10.30)$$

albo

$$W_{t,r} = \Delta_R G$$

gdzie  $\Delta_R G$  – przyrost entalpii swobodnej (potencjału Gibbsa). Zgodnie z literaturą [8] swobodna entalpia reakcji  $\Delta_R G$  nieznacznie różni się od entalpii reakcji  $\Delta_R H$ , dlatego zmiana energii chemicznej równa ciepłu spalania może być w pierwszym przybliżeniu traktowana jako równoważna pracy użytecznej i w konsekwencji jako zmiana egzergii.



# 11. Egzergia paliw

## 11.1. Definiowanie egzergii paliwa [8]

Jedynym z trudniejszych zagadnień w teorii egzergii jest definiowanie egzergii paliwa, dlatego w historii jej rozwoju ukazało się kilka różnych propozycji. Definicja egzergii paliwa według D. Buimovici [8] ma postać: *Egzergia spalin otrzymanych po zupełnym i adiabatycznym spalaniu paliwa wyraża egzergię paliwa.*

Z. Rant [6] do definiowania egzergii paliwa wykorzystuje równanie wyrażające egzergię właściwą

$$e_u = i_1 - i_2 - T_0(s_1 - s_2)$$

gdzie:  $i$ ,  $s$  – entalpia i entropia właściwa,  $T_0$  – temperatura otoczenia.

Indeksy 1, 2 odnoszą się odpowiednio do stanu początkowego i końcowego reakcji przy stechiometrycznej ilości tlenu. Różnicę entalpii  $i_1 - i_2$  nazwał entalpią reakcji. Symbole  $s_1$  i  $s_2$  oznaczają początkową i końcową entropię. Równocześnie zwrócił uwagę na znaczną różnicę pomiędzy egzergią paliwa a egzergią produktów spalania powodowaną nieodwracalnością reakcji. Stan równowagi spalin z otoczeniem proponował przejść za określony ciśnieniem  $P_0$  i temperaturą  $T_0$  z pominięciem egzergii resztkowej wynikającej z różnej koncentracji składników spalin i otoczenia.

Profesor J. Szargut i prof. T. Styrylska [15] definiują egzergię paliwa jako: *Egzergię chemiczną substancji o parametrach  $P_0$ ,  $T_0$ .* Egzergia chemiczna paliwa jest równa pracy maksymalnej możliwej do uzyskania w procesie odwracalnym, w którym biorą udział paliwo o parametrach  $P_0$ ,  $T_0$  oraz tlen z otoczenia o własnym ciśnieniu potencjalnym. Produkty reakcji mają mieć temperaturę otoczenia i ciśnienia składników równe ciśnieniom parcjalnemu w otoczeniu.

A.D. Baehr [19] egzergię paliwa utożsamia z chemiczną energią i równoważną pracą techniczną w odwracalnym procesie przetwarzania paliwa w substancje pozbawione egzergii, znajdujące się również w równowadze chemicznej z otoczeniem.

Zdaniem V.M. Brodjanskiego [18] do określania egzergii paliw należy wykorzystać egzergię chemiczną w układzie z normalną atmosferą otoczenia. Inne metody oblicza-

nia egzergii chemicznej nie mogą być stosowane, gdyż wiedza o paliwach jest ograniczona do chemicznej analizy elementarnej.

Z wymienionych stanowisk różnych autorów wynika różnorodność stosowanych procedur przybliżonego obliczania egzergii chemicznej paliw.

## 11.2. Formuły obliczeniowe egzergii paliw

Szargut i Styrylska [15] podają następującą formułę na normalną egzergię chemiczną paliwa pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze  $P_n$ ,  $T_n$  i odpowiednich ciśnieniach parcjalnych powietrza atmosferycznego. Egzergia chemiczna paliw jest nieco większa od dolnej wartości opałowej  $W_d$  i prawie równa ciepłu spalania  $W_g$  [15]. Można obliczyć wzorami

$$b_{ch} = aW_d = bW_g$$

korzystając z tabeli 11.1 odpowiednich współczynników.

Tabela 11.1. Tabela współczynników

Paliwo	Współczynniki	
	$a$	$b$
Węgiel kamienny	1,09	1,03
Węgiel brunatny	1,17	1,04
Koks	1,06	1,06
Olej paliwowy	1,07	0,99
Benzyna	1,07	0,99
Gaz ziemny	1,04	0,99
Gaz koksowniczy	1,00	0,89
Gaz czadnicowy z węgla	0,97	0,91
Gaz wielkopiecowy	0,98	0,97

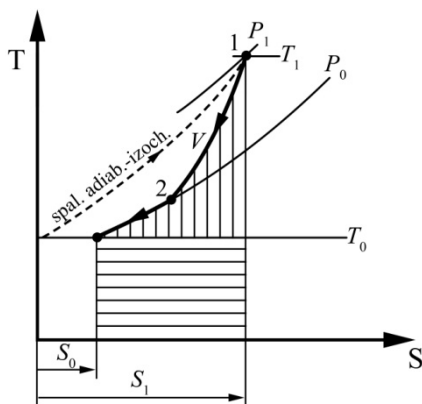
Egzergia jako funkcja stanu określona miarą nierównowagi ciała z jego otoczeniem, wyrażoną przez pracę odwracalnego procesu do stanu równowagi, jest w przypadku egzergii chemicznej uznana w przybliżeniu wartością opałową lub ciepłem spalania. Istotnie, efekt cieplny reakcji chemicznej procesu spalania jest ilościową miarą nierównowagi reagentów, nie jest on jednak w całości transformowalny w pracę mechaniczną lub elektryczną.

Zgodnie z wcześniejszą analizą, wzrost entropii wskutek mieszania substratów oraz ogrzewania produktów zmniejsza ich egzergię do egzergetycznej wartości ciepła procesu schładzania do stanu równowagi z otoczeniem. Kolejną więc możliwością po-

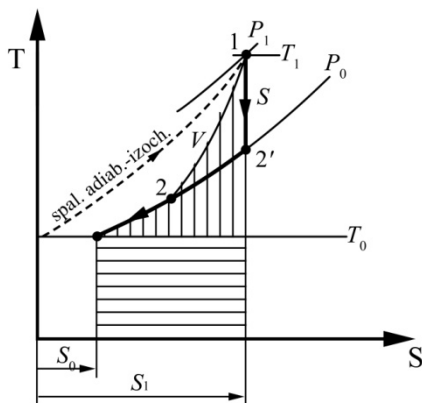
zwalającą określić egzergię reagującego systemu (paliwo powietrze) jest egzergetyczna wartość maksymalnego schładzania produktów reakcji. Proces schładzania produktów po izochoryczno-adiabaticznym spalaniu składa się z izochorycznego ochładzania do ciśnienia otoczenia  $P_0$ , a następnie z izobarycznego ochładzania z wykorzystaniem atmosfery jako źródła pracy kompresji izobarycznej do temperatury otoczenia  $T_0$ .

Egzergetyczna wartość ciepła maksymalnego ochładzania produktów reakcji można traktować jako najbardziej dyspozycyjną wielkość w procesach energetycznych.

Alternatywą izochoryczno-izobarycznego schładzania spalin, celem przekazania maksymalnej wartości egzergii, jest adiabatyczno-izentropowe rozprężanie do ciśnienia równego ciśnieniu otoczenia  $P_0$ , a następnie izobaryczne schładzanie do temperatury równej temperaturze otoczenia. Taki proces byłby modelowym dla turbin gazowych z kotłem odzysknicowym.



Rys. 11.1. Ciepło maksymalne i maksymalna wartość egzergetyczna ciepła



Rys. 11.2. Ekspansja izentropowa i izobaryczne schładzanie spalin

Ciepło maksymalne i jego wartość egzergetyczna w przedstawieniu analitycznym

$$\begin{aligned} Q_{\max} = Q_{v1,2P_0} &= (U_2 - U_1) + (H_0 - H_2) = (U_2 - U_1) + (U_0 + P_0V_0 - U_2 - P_0V_1) \\ &= U_0 - U_1 + P_0V_0 - P_0V_1 = (U_0 + P_0V_0) - (U_1 + P_0V_1) = D_0 - D_1 \end{aligned}$$

Ciepło maksymalne równe jest przyrostowi ekstermii  $D$ . Egzergetyczna wartość ciepła schładzania spalin od stanu 1 wyraża zależność

$$\begin{aligned} B_{Q1} = Q_{\max} + T_0(S_1 - S_0) &= (U_0 + P_0V_0) - (U_1 + P_0V_1) + T_0(S_1 - S_0) \\ &= (U_0 + P_0V_0 - T_0S_0) - (U_1 + P_0V_1 - T_0S_1) \end{aligned}$$

lub

$$B_{Q1} = R_0 - R_1 = \Delta R$$

Z podanych zależności widać, że egzergetyczna wartość ciepła maksymalnego ochładzania spalin z oddziaływaniem mechanicznym atmosfery jest równa przyrostowi funkcji  $R$  (Landaua). Znak przyrostu funkcji jest zgodny ze znakiem (ujemnym) ciepła maksymalnego i egzergetycznej jego wartości.

Wykorzystanie egzergii spalin otrzymanych w wyniku izochoryczno-adiabatyicznego spalania przez izentropową ekspansję i izobaryczne ochłodzenie określa zależność

$$\begin{aligned} W_{ts1,2'} + B_{Q2',0} &= (H_1 - H_{2'}) + (H_{2'} - H_0) - T_0(S_1 - S_0) \\ &= (H_1 - T_0S_1) - (H_0 - T_0S_0) = -\Delta B_{1,0} \end{aligned}$$

Suma pracy technicznej i egzergetycznej wartości ciepła schładzania jest równa spadkowi egzergii spalin pomiędzy stanem początkowym (1) i końcowym (0).

Jak już wcześniej wspomniano, proces izobarycznego spalania przy ciśnieniu  $P_0$  nie umożliwia wykorzystania egzergii bezpośrednio do wykonania pracy oraz jest obciążony stratą egzergii określoną iloczynem temperatury  $T_0$  i przyrostem entropii pomiędzy stanem końcowym spalania izobarycznego i izochorycznego.

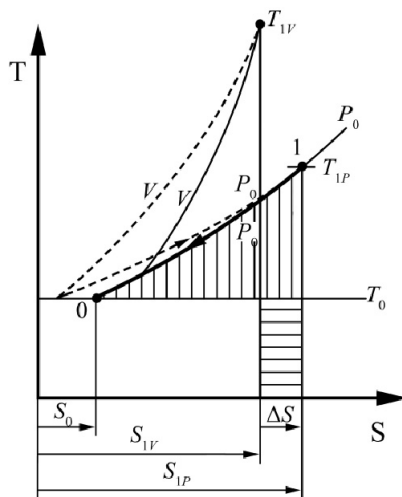
$$B_{1P} = B_{1V} - T_0\Delta S$$

$$\Delta B_P = (H_0 - H_1) + T_0(S_1 - S_0) = (H_0 - T_0S_0) - (H_1 - T_0S_1)$$

Proces izobarycznego spalania i schładzania spalin jest najbardziej zbliżony do procesów rzeczywistych w przemysłowych urządzeniach cieplnych i energetycznych ze względów technologicznych.

Egzergetyczną sprawnością procesu spalania będzie stosunek izobarycznego spadku egzergii w procesie schładzania do spadku izochoryczno-izobarycznego

$$\xi_{\text{psp}} = \frac{\Delta B_P}{\Delta B_{V,P}} = \frac{B_{1P} - B_0}{B_{1V} - B_0} = 1 - \frac{T_0\Delta S}{B_{1V} - B_0}$$



Rys. 11.3. Egzergetyczna wartość ciepła izobarycznego spalania i izobarycznego schładzania spalin

Sprawność ta przyjmuje wartość pośrednią dla procesów spalania z nadciśnieniem. Sprawność egzergetyczna energetycznego kotła parowego określa stosunek przyrostu egzergii czynnika obiegowego do spadku egzergii spalin w procesie izobarycznego schładzania. Główną przyczyną niedoskonałości kotła jest stosunkowo duży gradient temperatury w procesie przekazywania ciepła od spalin do czynnika obiegowego.

### 11.3. Formuły obliczeniowe egzergii paliw oparte na ich składzie elementarnym

Według J. Szarguta [11] paliwa techniczne stałe i ciekłe są roztworami bardzo licznych przeważnie nieznanymi związków chemicznych. Nie jest więc możliwe dokładne określenie entropii bezwzględnej tych paliw. Przyjęto więc, że stosunek egzergii chemicznej do wartości opałowej jest dla substancji palnej paliw stałych i ciekłych taki sam, jak dla czystych substancji chemicznych mających taki sam stosunek zawartości pierwiastków składowych.

Po obliczeniu stosunków  $b_{ch}/W_d$  dla jednorodnych substancji organicznych opracowano równania regresji wyrażające zależność tego stosunku od stosunków atomowych H/C, O/C, N/C i częściowo S/C. Przyjęto, że uzyskane równania obowiązują też dla substancji organicznej paliw technicznych.

Dla substancji organicznej paliw stałych zawierających C, H, O, N dla małych wartości stosunku O/C (węgiel kamienny, węgiel brunatny, koks, torf, O/C < 0,667)

$$\beta = \frac{b_{ch}}{W_{do}} = 1,0437 + 0,1896 \frac{h}{c} + 0,0617 \frac{o}{c} + 0,0428 \frac{n}{c} \quad (11.1)$$

gdzie:  $c$ ,  $h$ ,  $o$ ,  $n$  – udziały gramowe węgla, wodoru, tlenu i azotu,  $W_{do}$  – wartość opałowa suchej substancji organicznej.

Dla substancji organicznej paliw ciekłych

$$\beta = \frac{b_{ch}}{W_{do}} = 1,0401 + 0,1728 \frac{h}{c} + 0,0432 \frac{o}{c} + 0,2169 \frac{s}{c} \left( 1 - 2,0628 \frac{h}{c} \right) \quad (11.2)$$

Do wzorów tych należy wprowadzić wartość opałową tej ilości paliwa suchego, która jest zawarta w jednostce paliwa wilgotnego. Wielkość tę określa suma  $W_d + rw$ , gdzie  $r$  – przyrost entalpii parowania wody,  $w$  – udział wagowy wilgoci. W paliwach stałych należy wprowadzić poprawkę na zawartość siarki. W pierwszym przybliżeniu można pomijać egzergię wiązań chemicznych siarki, traktując ją jako wolny pierwiastek. Ponadto można pomijać egzergię chemiczną wilgoci i popiołu.

Ostateczna formuła dla określenia egzergii chemicznej paliw stałych ma postać

$$b_{ch} = (W_d + rw)\beta + (b_{chs} - W_{ds})S \quad (11.3)$$

gdzie:  $b_{chs} - W_{ds} = 9411 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  – różnica egzergii chemicznej i wartości opałowej siarki,

$S$  – udział wagowy siarki.

Dla paliw ciekłych formuła przyjmuje analogiczną postać

$$\beta = \frac{b_{ch}}{W_{do}} = 1,0401 + 0,1728 \frac{h}{c} + 0,0432 \frac{o}{c} + 0,2469 \frac{s}{c} \left( 1 - 2,0628 \frac{h}{c} \right)$$

Literatura [9] zawiera również nomogramy, tablice i wykresy ułatwiające obliczenia egzergii paliw.

## 11.4. Egzergia spalin

Znajomość składu chemicznego spalin oraz ich parametry początkowe umożliwia określenie egzergii technicznej spalin, np.

$$b_t = \sum_i g_i [(h_1 - h_0) - T_0 (s_1 - s_0)] \quad (11.4)$$

gdzie:  $g_i$  – udziały wagowe składników spalin,  $h_1$ ,  $h_0$ ,  $s_1$ ,  $s_0$  – wartości entalpii i entropii właściwej w stanie początkowym i końcowym,  $T_0$  – temperatura równowagi termicznej z otoczeniem.

Formuła nie uwzględnia wartości egzergii określanej stanem nierównowagi chemicznej z otoczeniem. Wartość egzergii określona stanem nierównowagi z otoczeniem, polegająca na różnych udziałach składników w atmosferze, jest nazywana egzergią chemiczną [15].

Egzergia chemiczna spalin, określona pracą izotermicznej ekspansji składników, od wartości ciśnień posiadanych do ciśnień tych składników znajdujących się w atmosferze, w termicznym oddziaływaniu z otoczeniem ma znaczenie tylko teoretyczne, gdyż jest w maszynach praktycznie niewykorzystywalna.

Pełna wartość egzergii spalin, którą można określić fizyczną  $b_f$  wyrazi się sumą egzergii technicznej i chemicznej

$$b_f = b_t + b_{ch} = \sum_i g_i [(h_i - h_0) - T_0 (s_i - s_0)] + T_0 \sum_i g_i R_i \ln \frac{z_i}{z_{0i}} \quad (11.5)$$

gdzie:  $g_i$  – udziały wagowe,  $h$ ,  $h_0$  – entalpia właściwa,  $s$ ,  $s_0$  – entropia właściwa,  $R_i$  – stałe gazowe składników mieszaniny,  $z_i$ ,  $z_{0i}$  – udziały molowe składników w gazie i otoczeniu,  $T_0$  – temperatura otoczenia.

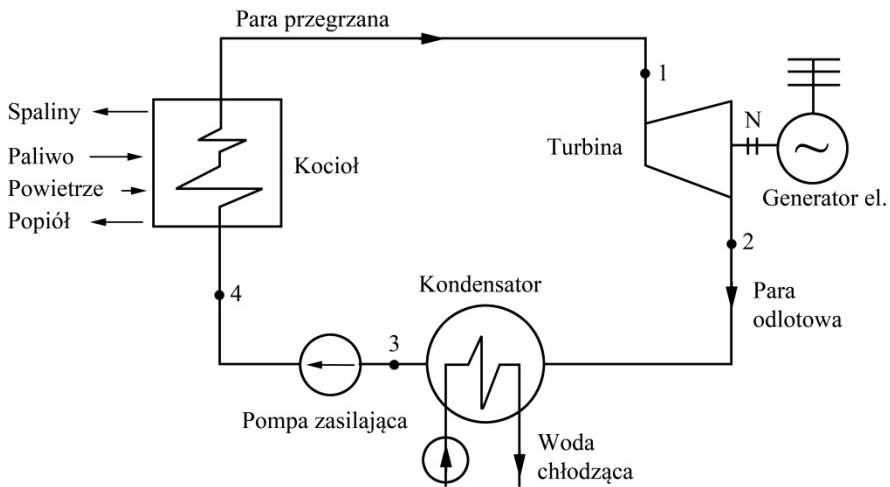




## 12. Siłownia parowa

### 12.1. Sprawność energetyczna i egzergetyczna siłowni parowej

Zadanie siłowni parowej jest realizowane w systemie urządzeń, takich jak: kocioł parowy, turbina parowa, kondensator, pompa zasilająca, generator elektryczny, rurociągi, armatura sterująco-regulacyjna. Kosztem eksploatacyjnym siłowni jest paliwo, np. węgiel, efektem natomiast jest praca elektryczna wykonywana na rzecz sieci zasilającej odbiorców. Najprostszy schemat siłowni przedstawiono na rysunku 12.1.



Rys. 12.1. Schemat siłowni parowej

Charakterystyką podstawową siłowni jest jej sprawność energetyczna określająca stosunek efektu do kosztu

$$\eta = \frac{N}{\dot{n}W_d} \quad (12.1)$$

gdzie:  $N$  – moc mechaniczna siłowni,  $\dot{n}$  – strumień paliwa doprowadzanego do kotła,  $W_d$  – dolna wartość opałowa paliwa.

Sprawność energetyczną można wyrazić iloczynem sprawności kotła  $\eta_k$  i sprawności obiegu siłowni  $\eta_{ob}$

$$\eta = \frac{N}{\dot{n}W_d} = \frac{n_p(h_1 - h_4)}{\dot{n}W_d} \cdot \frac{n_p[(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)]}{n_p(h_1 - h_4)} \quad (12.2)$$

Pierwszy czynnik w poprzednim wzorze przedstawia sprawność energetyczną kotła

$$\eta_k = \frac{n_p(h_1 - h_4)}{\dot{n}W_d} \quad (12.3)$$

Czynnik drugi przedstawia sprawność energetyczną obiegu siłowni

$$\eta_{ob} = \frac{n_p[(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)]}{n_p(h_1 - h_4)} \quad (12.4)$$

Licznik sprawności kotła przedstawia intensywność przejmowania ciepła przez czynnik obiegowy w kotle, natomiast mianownik intensywność wytwarzania ciepła w wyniku spalania paliwa.

Licznik sprawności obiegu przedstawia pracę techniczną 1 kg czynnika obiegowego w wyniku ekspansji adiabatycznej w turbinie pomniejszoną o pracę adiabatycznego włączania czynnika (wody) do kotła, natomiast mianownik ciepło przyjęte przez czynnik (1 kg) w kotle.

Opisana sprawność energetyczna siłowni nie obejmuje efektów jakościowych wielkości określanych na podstawie drugiej zasady termodynamiki. Pojęciem termodynamicznym uwzględniającym w sprawności efekty wynikające z pierwszej i drugiej zasady jest egzergia.

## 12.2. Egzergetyczna sprawność siłowni

Sprawność egzergetyczna jest definiowana stosunkiem mocy mechanicznej siłowni do intensywności egzergetycznej wartości dostarczanego paliwa

$$\zeta = \frac{N}{\dot{n}b_p} \quad (12.5)$$

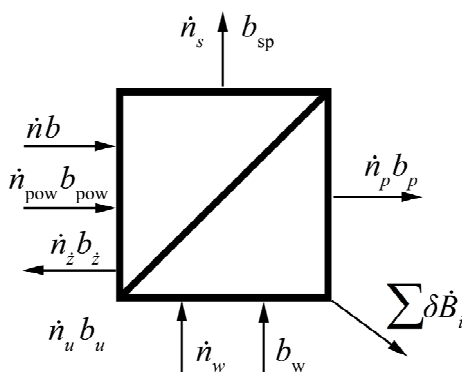
gdzie:  $N$  – moc zespołu kocioł i turbina,  $\dot{n}$  – strumień ilości doprowadzanego paliwa,  $b_p$  – egzergia właściwa paliwa.

Wzór (12.5) jest również wyrażalny za pomocą udziałów w stracie sprawności egzergetycznej siłowni następująco

$$\zeta = 1 - \sum \zeta_i = 1 - \sum \frac{\delta \dot{B}_i}{\dot{n}b_p} \quad (12.6)$$

gdzie:  $\delta \dot{B}_i$  – strata egzergii w  $i$ -tym elemencie siłowni spowodowana nieodwracalnością procesu,  $\zeta_i$  – udział w stracie sprawności egzergetycznej.

W odróżnieniu od sprawności energetycznej, sprawność egzergetyczna wskazuje, jaka część doprowadzonej egzergii w paliwie zostaje wykorzystana do wykonania pracy użytecznej. Podobnie do sprawności energetycznej, sprawność egzergetyczna siłowni jest funkcją sprawności egzergetycznej kotła i obiegu. Sprawność egzergetyczna kotła zilustrowano na rysunku 12.2.



Rys. 12.2. Schemat do bilansu egzergetycznego kotła

Równanie bilansowe egzergii dla kotła parowego ma postać

$$\dot{n}b + \dot{n}_{\text{pow}}b_{\text{pow}} + \dot{n}_wb_w + \dot{n}_ub_u - \dot{n}_{\text{sp}}b_{\text{sp}} - \dot{n}_pb_p - \dot{n}_zb_z - \sum \delta \dot{B}_i = 0$$

gdzie:  $\dot{n}b$  – strumień egzergii paliwa,  $\dot{n}_{\text{pow}}b_{\text{pow}}$  – strumień egzergii powietrza,  $\dot{n}_wb_w$  – strumień egzergii wody zasilającej,  $\dot{n}_ub_u$  – strumień egzergii wody uzupełniającej obieg,  $\dot{n}_{\text{sp}}b_{\text{sp}}$  – strumień egzergii spalin wypływających z kotła,  $\dot{n}_pb_p$  – strumień egzergii produkowanej pary,  $\dot{n}_zb_z$  – strumień egzergii żużla i popiołu,  $\sum \delta \dot{B}_i$  – suma intensywności strat wewnętrznych egzergii w kotle.

W uproszczonym równaniu bilansu strumieni egzergii można pominąć strumień  $\dot{n}_{\text{pow}}$ ,  $\dot{n}_z$  i  $\dot{n}_u$  jako bardzo małe, w porównaniu z pozostałymi

$$\dot{n}b = \dot{n}_p(b_p - b_w) + \dot{n}_{\text{sp}}b_{\text{sp}} + \sum \delta \dot{B}_i = 0 \quad (12.7)$$

Dzieląc strony równania (12.7) przez strumień egzergii paliwa, otrzymuje się

$$1 = \frac{\dot{n}_p (b_p - b_w)}{\dot{n}b} + \frac{\dot{n}_{sp} b_{sp} + \sum \delta \dot{B}_i}{\dot{n}b}$$

Sprawność egzergetyczna kotła wyraża się

$$\zeta_k = \frac{\dot{n}_p (b_p - b_w)}{\dot{n}b} \quad (12.8)$$

lub

$$\zeta_k = 1 - \frac{\dot{n}_{sp} b_{sp} + \sum \delta \dot{B}_i}{\dot{n}b} \quad (12.9)$$

Strumień egzergii paliwa doprowadzanego do kotła jest wykorzystany do podniesienia egzergii wytwarzanej pary, pokrywa straty egzergii procesu spalania i przekazywania ciepła od spalin do wody i pary, stratę egzergii wylotową spalin, stratę egzergii wskutek przekazywania ciepła przewodzeniem i promieniowaniem kotła do otoczenia, straty egzergii wskutek pokonywania oporów przepływu itd. Gdyby wpływające spaliny miały temperaturę otoczenia, kocioł był idealnie zaizolowany i wszystkie pozostałe procesy były odwracalne, wówczas sprawność egzergetyczna osiągnęłaby wartość bliską 1.

Podstawiając stosunek  $\frac{\dot{n}_p}{\dot{n}}$  ze wzoru na sprawność energetyczną kotła ze wzoru (12.3) do wzoru na sprawność egzergetyczną kotła (12.8), otrzymuje się

$$\zeta_k = \frac{\dot{n}_p (b_p - b_w)}{\dot{n}b} = \eta_k \frac{W_d}{b} \cdot \frac{b_p - b_w}{h_1 - h_4}$$

Przyrost egzergii pary od stanu wody wyraża się

$$b_p - b_w = h_1 - h_4 - T_0 (s_1 - s_4)$$

czyli ostatecznie

$$\zeta_k = \eta_k \frac{W_d}{b} \left( 1 - T_0 \frac{s_1 - s_4}{h_1 - h_4} \right) \quad (12.10)$$

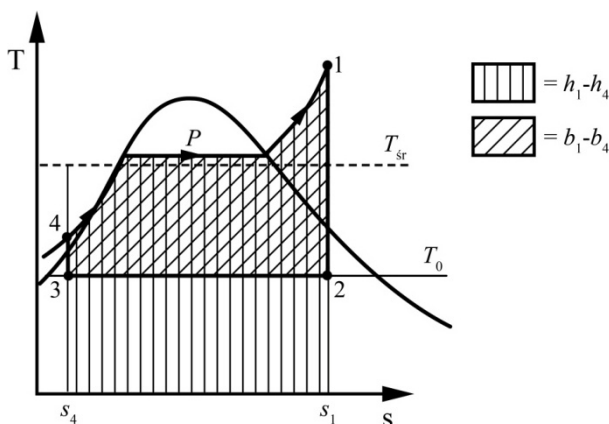
W ten sposób sprawność egzergetyczna kotła jest funkcją dwu czynników, z których pierwszy wyraża właściwości paliwa i sprawność energetyczną kotła, natomiast drugi stratę egzergii w procesie spalania i przekazywania ciepła od spalin do wody i pary, wskutek różnicy temperatury. Ponieważ stosunek przyrostu entalpii do przyrostu entropii wyraża średnią temperaturę absolutną przyjmowania ciepła

$$\frac{h_1 - h_4}{s_1 - s_4} = T_{sr}$$

stąd sprawność egzergetyczna wyraża formuła:

$$\zeta_k = \eta_k \frac{W_d}{b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_{sr}} \right) \quad (12.11)$$

Formuła (12.11) wskazuje, że sprawność egzergetyczna wzrasta ze wzrostem średniej temperatury czynnika roboczego w procesie podgrzewania wody, odparowania i przegrzewania pary (rys. 12.3).



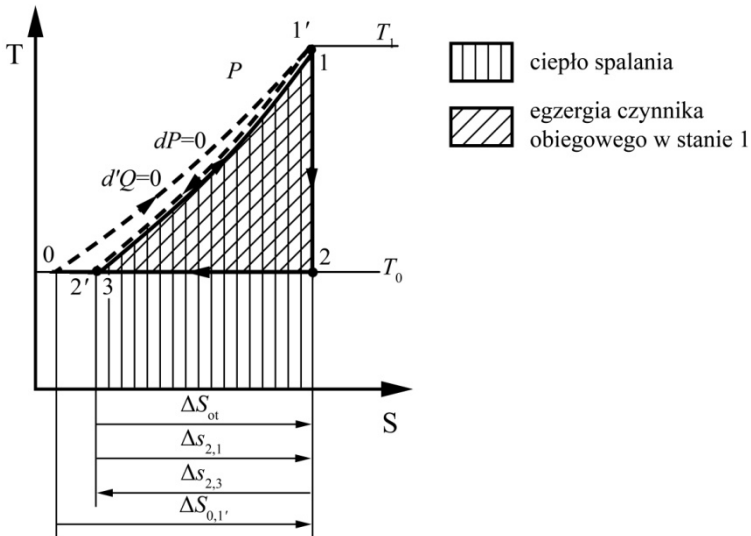
Rys. 12.3. Entalpia i egzergia w układzie  $T, s$

### 12.3. Idealny obieg siłowni [25]

Przez pojęcie idealnego obiegu siłowni rozumie się odwracalny obieg odbywający się w kontakcie ze źródłami ciepła o stałej lub zmiennej temperaturze. Zespół izotermicznych źródeł ciepła wyznacza idealny obieg Carnota. Źródła ciepła o zmiennej temperaturze wyznaczają obiegi o zmiennych wartościach temperatury quasi-statycznego przyjmowania i przekazywania ciepła.

Typowym źródłem ciepła dla obiegu rzeczywistego są spaliny produkowane w procesie izobarycznego spalania paliw. Najbardziej zbliżonym do rzeczywistości jest izobaryczny proces spalania i schładzania spalin. Dla egzergetycznej oceny procesu spalania i przekazywania ciepła najbardziej wygodny jest modelowy adiabatyczno-izobaryczny proces spalania paliwa ze stechiometryczną ilością powietrza oraz izobarycznym schładzaniem, jak na rysunku 12.4.

Ilość spalanego paliwa jest odpowiednia dla realizacji obiegu idealnego przez 1 kg czynnika roboczego. Czynnik roboczy w modelowym obiegu odbywa proces izentropowej ekspansji 1-2, izotermicznej kompresji 2-3 i izobaryczny 3-1 podczas przyjmo-



Rys. 12.4. Obieg idealny siłowni w układzie  $T, s$ : 0–1' – adiabatycznie-izobaryczne spalanie, 1–2' – izobaryczne chłodzenie spalin,  $T_1$  – temperatura maksymalna,  $T_0$  – temperatura otoczenia,  $\Delta S_{0,1'}$  – przyrost entropii produktów spalania,  $\Delta S_{1',2'}$  – ujemny przyrost entropii spalin w procesie chłodzenia, 1, 2, 3, 1 – idealny obieg siłowni

wania ciepła od spalin w procesie 1'–2. Bilans zmian entropii spalin 1'–2' oraz otoczenia podczas kompresji izotermicznej 2–3 jest równy zero. Kryterium odwracalności obiegu idealnego siłowni (rys. 12.4) jest zerowa wartość bilansu zmian entropii czynnika obiegowego i źródeł ciepła (spaliny, otoczenie).

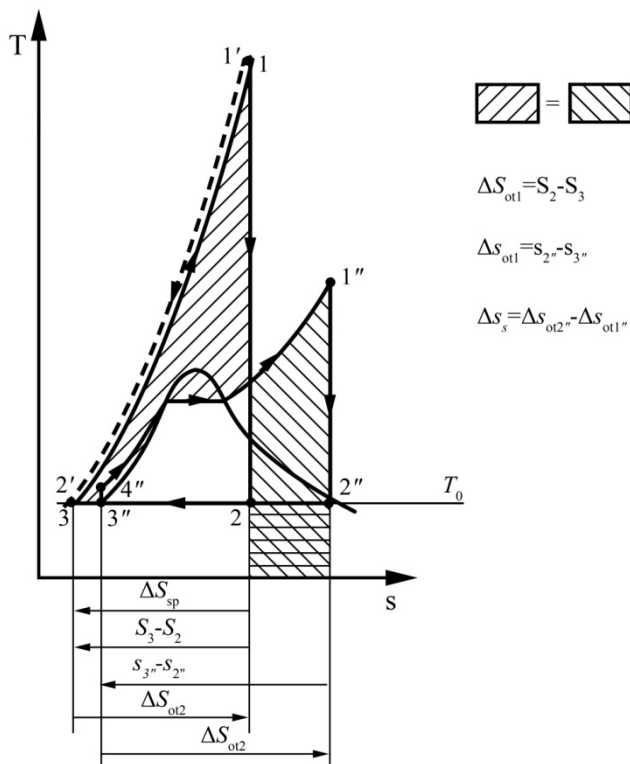
Obieg Rankine'a na tle obiegu idealnego wskazuje główną stratę egzergii w obiegu rzeczywistym spowodowaną niequasi-statycznym przekazywaniem ciepła od spalin do czynnika obiegowego (rys. 12.5). Dla obu obiegów jednakowe jest dodatnie ciepło dla obiegu

$$q_{P3,1} = q_{PA'',1''} = |Q_{sp1',2'}|$$

Ciepła te są równe ciepłu spalania, które jest ciepłem schładzania spalin między stanami 1', 2' (rys. 12.5).

Ciepło spalania dotyczy takiej ilości paliwa, które jest niezbędne przy quasi-statycznym przekazywaniu ciepła do osiągnięcia stanu 1 w obiegu idealnym (1, 2, 3, 1) lub stanu 1'' w obiegu Rankine'a. Analitycznie zachodzi równość entalpii

$$H_{1'sp} = H_1 = h_{1r}$$



Rys. 12.5. Obieg Rankine'a na tle obiegu idealnego siłowni

Obieg idealny (1, 2, 3, 1) różni się od obiegu Rankine'a (1'', 2'', 3'', 4'', 1'') pracą obiegu. Praca obiegu Rankine'a jest mniejsza o różnicę wartości ciepła ujemnych dla obiegu, czyli:

$$q_R^{(-)} = T_0 (s_{3''} - s_{2''}); \quad Q_{id}^{(-)} = T_0 (S_3 - S_2)$$

$$\Delta S_s = (s_{2''} - s_{3''}) - (S_2 - S_3) \tag{12.12}$$

Różnica tych wartości ciepła jest równa stracie pracy obiegu Rankine'a wskutek niequasi-statycznego przekazywania ciepła pomiędzy źródłem górnym (spalinami) a czynnikiem obiegowym realizującym przemianę izobaryczną (4'', 1''). Strata ta jest stratą egzergii źródła górnego reprezentowanej polem obiegu idealnego równoważnego pracy maksymalnej systemu ciał (źródeł ciepła). Pierwszą przyczyną tej straty jest niequasi-statyczna ekspansja czynnika roboczego, zewnętrznie sterowana, wywołująca gradient temperatury tak w obszarze czynnika roboczego (cieczy, pary), jak i źródła ciepła (spalin), chroniąc konstrukcję systemu przed przegrzaniem i zniszczeniem.

Przyrost entropii wyrażony relacją (12.12) jest przyrostem entropii oddziałujących ciał, stąd relacja ta jest potwierdzeniem relacji Gouya–Stodoli. Praca obiegu idealnego wyraża się wzorem

$$W_{id} = H_1 - H_2 = (H_1 - T_0 S_1) - (H_2 - T_0 S_2) = B_1 - B_2$$

Praca właściwa obiegu Rankine'a wynosi

$$\begin{aligned} w_R &= (h_{1r} - h_{2r}) - (h_{4r} - h_{3r}) \\ &= (h_{1r} - T_0 s_{1r}) - (h_{2r} - T_0 s_{2r}) - (h_{4r} - T_0 s_{4r}) - (h_{3r} - T_0 s_{3r}) \\ &= (b_{1r} - b_{2r}) - (b_{4r} - b_{3r}) \\ \delta W &= W_{id} - w_R = (B_1 - B_2) - [(b_{1r} - b_{2r}) - (b_{4r} - b_{3r})] \\ \delta W &= q_R^{(-)} - Q_{id}^{(-)} = T_0 (s_{2r} - s_{3r}) - T_0 (S_2 - S_3) = T_0 \Delta S_s \end{aligned}$$

Podana analiza przedstawia tylko stratę egzergii spalin przez niequasi-statyczne przekazywanie ciepła do czynnika obiegowego. W rzeczywistych obiegach występują straty egzergii wskutek: przekazywania ciepła do otoczenia przez niedoskonałe izolacje, oporów przepływu w rurociągach, dławienia w armaturze sterująco-regulacyjnej, nieodwracalnej ekspansji w turbinie, niequasi-statycznego przekazywania ciepła do wody chłodzącej w kondensatorze, niequasi-statycznego przekazywania ciepła w podgrzewaczach rekuperacyjnych. Znaczną pozycją w bilansie strat systemu siłowni jest strata egzergii w spalinach, których temperatura w nowoczesnych siłowniach waha się pomiędzy 140 a 200 °C.

Analiza wskazuje, że dla osiągnięcia wysokiej sprawności egzergetycznej kotła powinna być możliwie wysoka średnia temperatura termodynamiczna  $T_{sr}$ . Po założeniu, że temperatura zasilania kotła jest bliska temperatury otoczenia  $T_4 \approx T_3$  istnieje możliwość podwyższania temperatury przegrzania  $T_1$  oraz podwyższania ciśnienia odparowania w tej samej średniej temperaturze przyjmowania ciepła od spalin. Temperatura przegrzania  $T_1$  jest ograniczona wytrzymałością materiałów konstrukcyjnych kotła.

Po zastosowaniu stali ferrytowych dopuszczalna jest graniczna temperatura  $t_1 = 565$  °C, natomiast z użyciem stali austenitycznej – 600 °C. Trudności eksploatacyjne ograniczyły ostatecznie temperaturę pary przegrzanej do 550 °C. Optymalne ciśnienie pary dla tej temperatury wynosi  $P_{opt} = 373,5$  bar. Carnotowski współczynnik we wzorze na sprawność egzergetyczną kotła wyniesie

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{ot}}{T_{sr}} = 1 - \frac{288}{558,1} = 0,484$$



Dla kotła o sprawności energetycznej  $\eta_k = 0,92$  i stosunku wartości opalowej do egzergii paliwa

$$\frac{W_d}{b} = 0,95$$

sprawność egzergetyczna wyniesie

$$\zeta_k = \eta_k \frac{W_d}{b} \eta_c = 0,92 \cdot 0,95 \cdot 0,484 = 0,42 \quad (12.13)$$

Mała wartość sprawności egzergetycznej wynika z dużych strat egzergii w kotle, na które składają się:

- straty egzergii w procesie spalania  $\sim 30\%$ ,
- straty egzergii w przekazywaniu ciepła  $\sim 25\%$ ,
- straty egzergii w spalinach i wskutek promieniowania do otoczenia  $\sim 5\%$  [11].

Kocioł okazuje się, że jest źródłem największych strat egzergii w systemie siłowni, czego nie wyraża sprawność energetyczna kotła  $\eta_k$ . Wszelkie więc ulepszenia powinny zmierzać do zmniejszenia strat egzergii.

Wykreślne przedstawienie bilansowe strat egzergii w kotle parowym przedstawiono na rysunku 12.6 [19].

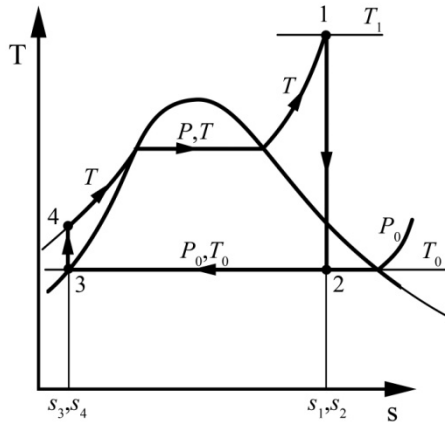
Dla określenia strat egzergii w kotle przedstawionych na rysunku 12.6 przyjęto zerowe straty ciepła promieniowania (kocioł adiabatyczny), sprawność egzergetyczna spalania 0,69, stratę egzergii z odpływającymi spalinami 4%, temperatura spalin 150 °C. Powietrze do spalania nie podlegało podgrzaniu. Znaczna strata egzergii występuje podczas przekazywania ciepła od spalin do czynnika obiegowego 25,9%.



Rys. 12.6. Straty egzergii w kotle parowym

## 12.4. Sprawność egzergetyczna obiegu siłowni

W siłowni parowej para wodna realizuje obieg prawobieżny. Przyrost jej egzergii w procesie izobarycznego podgrzania, odparowania i przegrzewania jest wykorzystywany do wykonania pracy użytecznej w procesie adiabatycznej ekspansji w turbinie. Poza wymienionymi procesami do obiegu należy izobaryczno-izotermiczna kondensacja w kondensatorze pary odlotowej z turbiny oraz adiabatyczne wtłaczanie kondensatu do kotła. Wszystkie te procesy obarczone są stratami egzergii spowodowanymi pokonywaniem oporów mechanicznych w przepływach oraz oporami cieplnymi w procesach przyjmowania i przekazywania ciepła.



Rys. 12.7. Obieg siłowni: ciepło obiegu (1, 2, 3, 4, 1) wynosi  $q_{ob} = q_{4,1} + q_{23}$ ;  
 praca obiegu:  $w_{ob} = q_{ob}$ ,  $w_{ob} = w_{1,2} + w_{3,4}$ ,  $w_{1,2} = h_1 - h_2$ ,  $w_{3,4} = h_3 - h_4$ ,  
 $w_{ob} = (h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)$

Sprawność przekształcania (ciepła w pracę) wyrazi się

$$\eta_{ob} = \frac{w_{ob}}{q_{4,1}} = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4)}{h_1 - h_4} \quad (12.14)$$

Sprawność egzergetyczną obiegu siłowni parowej wyraża formuła

$$\xi_{obp} = \frac{\oint d'w_t}{\oint \frac{T - T_0}{T} d'q} = \frac{\oint \frac{T - T_0}{T} d'q - T_0 \oint d_i s}{\oint \frac{T - T_0}{T} d'q} \leq 1$$

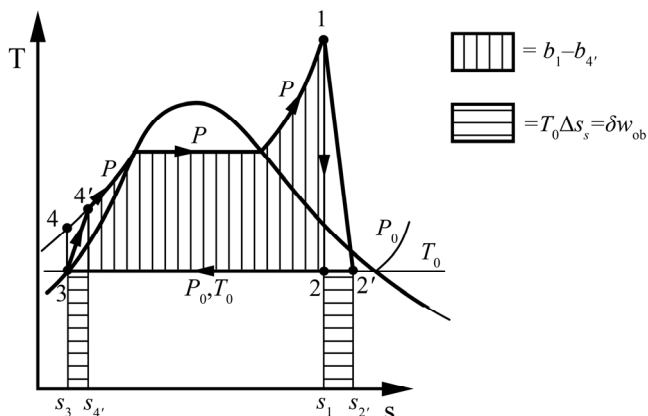
Dla obiegu siłowni złożonego z procesów quasi-statycznych będzie

$$\xi_{\text{obp}} = \frac{\int_{4,1} (T - T_0) d_e s}{\int_{4,1} (T - T_0) d_e s} = \frac{b_1 - b_4}{b_1 - b_4} = \frac{(h_1 - h_4) - T_0 (s_1 - s_4)}{(h_1 - h_4) - T_0 (s_1 - s_4)} = 1 \quad (12.15)$$

W obiegu tym przyrosty entropii spowodowane wewnętrznymi przyczynami nieodwracalności ( $d_i s$ ) są z założenia równe zero.

Przyjęcie dodatkich przyrostów ( $d_i s$ ) dla procesu adiabatycznej ekspansji (1, 2) i procesu włączania cieczy do kotła (3, 4) sprawność egzergetyczna wyrazi się

$$\begin{aligned} \xi_{\text{obp}} &= \frac{\oint \frac{T - T_0}{T} d'q - T_0 \oint d_i s}{\oint \frac{T - T_0}{T} d'q} = \frac{\int_{4',1} (T - T_0) d_e s - T_0 \int_{1,2'} d_i s - T_0 \int_{3,4'} d_i s}{\int_{4',1} (T - T_0) d_e s} \\ &= 1 - \frac{T_0 (s_{2'} - s_2) + T_0 (s_{4'} - s_3)}{b_1 - b_{4'}} \end{aligned} \quad (12.16)$$

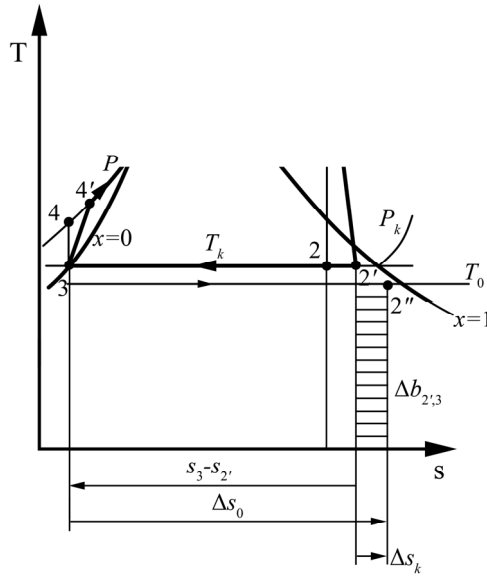


Rys. 12.8. Obieg siłowni z nieodwracalną ekspansją adiabatyczną w turbinie (1, 2") i adiabatycznym nieodwracalnym włączaniem (3, 4') cieczy do kotła

Strata egzergii w procesie przekazywania ciepła od pary do wody chłodzącej w kondensatorze jest spowodowana różnicą wartości temperatury kondensacji i otoczenia.

Zgodnie z podstawowym równaniem egzergii dla procesów nieodwracalnych (3.38) spadek egzergii wyniesie:

$$B_{12} - B_{13} = - \int_{2P3} (1 - T_k) d'Q + T_0 \Delta_i S \quad (12.17)$$



Rys. 12.9. Przyrost entropii systemu – czynnik obiegowy, woda chłodząca w kondensatorze

Dla procesu kondensacji, przy stałym ciśnieniu  $P_k$ , praca techniczna  $W_{2'P3} = 0$ .

Strata egzergii wskutek przekazania ciepła kondensacji w temperaturze wyższej niż temperatura otoczenia  $T_0$  wyraża całka w równaniu (3.38)

$$-\Delta b_{2',3} = - \int_{2'P3} \frac{T_k - T_0}{T_k} d'q_k = - \frac{T_k - T_0}{T_k} q_{k2',3} = - \frac{T_k - T_0}{T_k} (h_3 - h_{2'}) = \frac{T_k - T_0}{T_k} x_2 r_k$$

gdzie:  $r_k$  – ciepło kondensacji w temperaturze  $T_k$ ,  $x$  – stopień suchości pary.

Przyrost entropii  $\Delta s_k$  wskutek gradientu temperatury w procesie kondensacji pomnożony przez temperaturę otoczenia  $T_0$  wyraża również stratę egzergii

$$-\Delta b_{2',3} = T_0 \Delta s_k$$

Sprawność egzergetyczna obiegu siłowni uwzględniająca wszystkie straty egzergii wyniesie

$$\xi_{\text{ob}} = 1 - \frac{T_0 (s_{2'} - s_2) + T_0 (s_{4'} - s_3) + T_0 (s_{2''} - s_{2'})}{b_1 - b_{4'}} \quad (12.18)$$

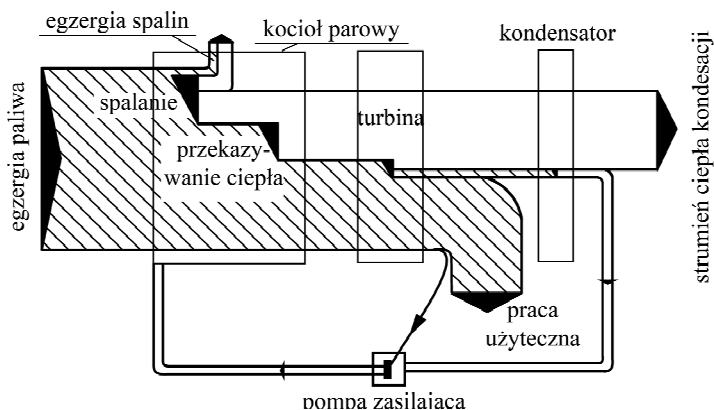
Sprawność egzergetyczna wskazuje, w jakim stopniu jest wykorzystany przyrost egzergii czynnika obiegowego w kotle parowym do wykonania pracy użytecznej przekazywanej przez turbinę parową.

Straty egzergii w kondensatorze są tym większe, im większa jest różnica temperatury kondensacji  $T_k$  i temperatury otoczenia  $T_0$ . Różnica ta zależy od powierzchni kondensatora i intensywności przepływu wody chłodzącej.

Strata egzergii w turbinie jest tym większa, im mniejsza jest sprawność wewnętrzna turbiny  $\eta_{iT}$ . Sprawność wewnętrzna turbiny osiąga wartość przeciętnie 0,8, natomiast pompy 0,75 [3].

Straty egzergii w siłowni parowej ujęte w liczbach są następujące [3], w procesie spalania 31%, z wypływem spalin 4%, w procesie przekazywania ciepła 25,9%, w procesie ekspansji w turbinie 7% w procesie kondensacji 3,1%, w pompie zasilającej 0,1%.

Straty egzergii w ujęciu graficznym dla siłowni parowej przedstawiono na rysunku 12.10.



Rys. 12.10. Wykres strumieni egzergii w siłowni parowej

Jak wskazuje główny wykres, źródłem strat egzergii jest kocioł parowy, w którym w procesie spalania sięgają one 30% w przekazywaniu ciepła do czynnika obiegowego rzędu 25% oraz w odpływie gazów spalinowych 5% [19].

## 12.5. Sprawność egzergetyczna w kontekście sprawności energetycznych siłowni parowej [11]

Na sprawność siłowni parowej mają wpływ sprawności głównych jej elementów – kotła parowego i turbiny. Sprawność energetyczna siłowni jest stosunkiem pracy elektrycznej do energii paliwa spalonego na jej wytworzenie lub stosunkiem mocy elektrycznej do strumienia energii paliwa zasilającego siłownię. Analitycznie

$$\eta_S = \frac{N_{el}}{\dot{n}W_d} = \frac{\dot{n}_e w_{el}}{\dot{n}W_d} = \eta_k \eta_{CR} \eta_i \eta_m \eta_g$$

Sprawność kotła

$$\eta_k = \frac{\dot{n}_p (h_1 - h_4)}{\dot{n}W_d}$$

Sprawność obiegu Clausiusa–Rankine’a

$$\eta_{CR} = \frac{h_1 - h_{2s}}{h_1 - h_4} = \frac{w_{CR}}{h_1 - h_4}$$

Sprawność wewnętrzna turbiny

$$\eta_i = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{w_i}{h_1 - h_{2s}}$$

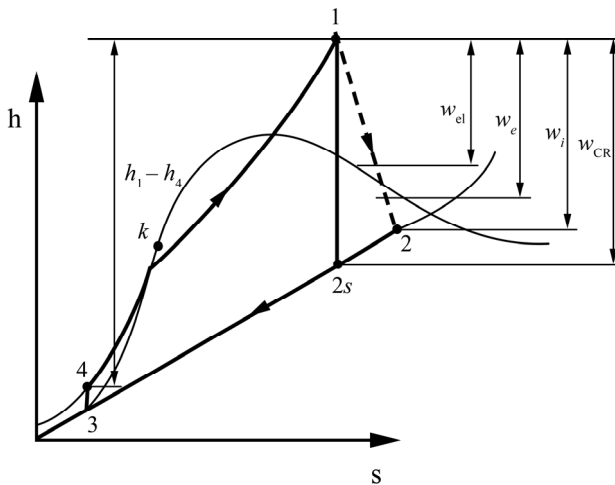
Sprawność mechaniczna

$$\eta_m = \frac{w_e}{h_1 - h_2}$$

Sprawność elektryczna generatora

$$\eta_g = \frac{w_{el}}{w_e}$$

Zależność poszczególnych sprawności w przedstawieniu graficznym w układzie współrzędnych  $h, s$  przedstawiono na rysunku 12.11.



Rys. 12.11. Wykres zmian entalpii i entropii w obiegu siłowni

Sprawność egzergetyczna siłowni cieplnej wyraża stosunek mocy elektrycznej do strumienia egzergii dostarczonej w paliwie

$$\begin{aligned}\zeta_e &= \frac{N_{el}}{\dot{n}b} = \frac{\dot{n}_p(b_p - b_w)}{\dot{n}b} \cdot \frac{N_i}{\dot{n}_p(b_p - b_w)} \cdot \frac{N_e}{N_i} \cdot \frac{N_{el}}{N_e} \\ &= \zeta_k \zeta_{ob} \eta_m \eta_g = \frac{N_{el}}{\dot{n}W_d} \cdot \frac{W_d}{b} = \eta_{tel} \frac{W_d}{b}\end{aligned}\quad (12.19)$$

Z ostatniej relacji wynika, że sprawność egzergetyczna jest nieznacznie mniejsza od sprawności energetycznej siłowni parowej, ponieważ stosunek wartości opałowej paliwa do egzergii właściwej jest mniejszy niż 1.

Jak widać z zależności (12.19), egzergetyczna sprawność siłowni zależy głównie od sprawności egzergetycznej kotła i obiegu. Przy sprawności egzergetycznej kotła  $\zeta_k = 0,4$  i obiegu  $\zeta_{ob} = 0,8$  sprawność systemu kocioł-turbina osiąga  $\zeta_s = 0,32$ . Warunkiem dużej sprawności jest możliwie wysoka średnia temperatura przyjmowania ciepła przez czynnik obiegowy oraz temperatura kondensacji bliska temperatury otoczenia i znaczna sprawność wewnętrzna turbiny.

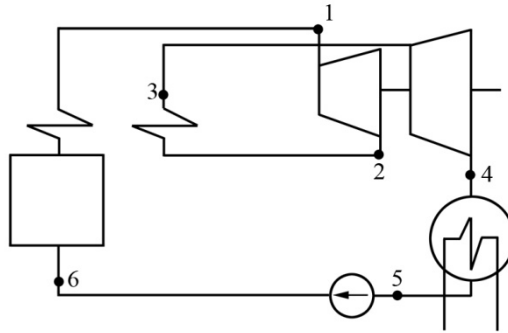
W ograniczeniu temperatury przegrzania pary przez wytrzymałość materiałów, podwyższanie średniej temperatury przyjmowania ciepła jest możliwe przez podwyższenie ciśnienia pary  $P_1$ . Zbyt wysokie ciśnienia pary świeżej powodują obniżanie stopnia suchości pary po rozprężeniu w turbinie. Obniżanie stopnia suchości pary poniżej dopuszczalnych wartości  $x = 0,98-0,90$  powoduje erozję ostatnich rzędów łopatek turbin. Problem ten rozwiązuje zastosowanie przegrzewu międzystopniowego pary.

## 12.6. Sprawność egzergetyczna systemu siłowni parowej z przegrzewem międzystopniowym

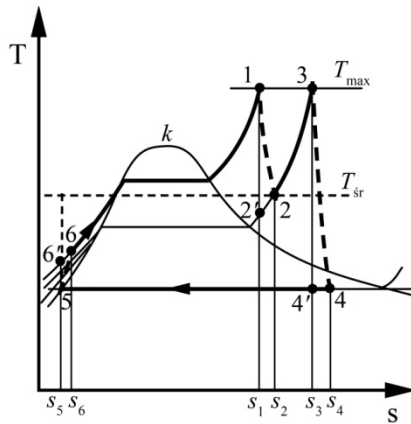
Zastosowanie przegrzewu międzystopniowego w obiegu siłowni umożliwia osiągnięcie wysokiej średniej temperatury przyjmowania ciepła przez podwyższenie ciśnienia odparowania z równoczesnym utrzymaniem w dopuszczalnych granicach stopnia suchości pary wylotowej.

Sprawność energetyczna obiegu z przegrzewem międzystopniowym wyraża się

$$\begin{aligned}\eta_{ob} &= \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)} \\ w_{twc} &= h_1 - h_2 = (h_1 - h_{2'})\eta_{iwc} \\ w_{inc} &= h_3 - h_4 = (h_3 - h_{4'})\eta_{inc}\end{aligned}\quad (12.20)$$



Rys. 12.12. Schemat siłowni parowej z przegrzewem międzystopniowym



12.13. Obieg parowy siłowni z przegrzewem międzystopniowym

$$w_{tpz} = h_6 - h_5 = (h_{6'} - h_5) \frac{1}{\eta_{pz}}$$

gdzie:  $w_{tvc}$  – praca techniczna turbiny wysokiego ciśnienia,  $w_{inc}$  – praca techniczna turbiny niskiego ciśnienia,  $w_{tpz}$  – praca techniczna napędu pompy zasilającej,  $\eta_{iwc}$  – sprawność wewnętrzna turbiny wysokiego ciśnienia,  $\eta_{inc}$  – sprawność wewnętrzna turbiny niskiego ciśnienia,  $\eta_{pz}$  – sprawność pompy zasilającej.

Sprawność energetyczna kotła z przegrzewem międzystopniowym wyraża się

$$\eta_k = \frac{\dot{n}_p [(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)]}{\dot{n} W_d} \quad (12.21)$$

Sprawność egzergetyczna kotła parowego z przegrzewem międzystopniowym wyraża się



$$\zeta_k = \frac{W_d}{b} \eta_k \left( 1 - \frac{T_0}{T_{sr}} \right) \quad (12.22)$$

Średnią temperaturę przyjmowania ciepła przez czynnik obiegowy z przegrzewem międzystopniowym wyraża zależność

$$T_{sr} = \frac{(h_1 - h_6) + (h_3 - h_2)}{(s_1 - s_6) + (s_3 - s_2)} \quad (12.23)$$

Wzrost średniej temperatury  $T_{sr}$  w procesie przyjmowania ciepła w kotle z przegrzewaczem międzystopniowym ma dodatni wpływ na sprawność egzergetyczną systemu siłowni parowej.

Sprawność egzergetyczną obiegu wyraża stosunek pracy technicznej obiegu do przyrostu egzergii w procesach przyjmowania ciepła przez czynnik obiegowy.

$$\begin{aligned} \zeta_{ob} &= \frac{w_{tob}}{-\Delta b_{wc} - \Delta b_{nc}} = \frac{(h_1 - h_2) + (h_3 - h_4) - (h_6 - h_5)}{(b_1 - b_6) + (b_3 - b_2) + (b_6 - b_5)} \\ &= \frac{(h_1 - h_2)\eta_{iwc} + (h_3 - h_4)\eta_{inc} + (h_5 - h_6)\frac{1}{\eta_{pz}}}{\overline{[(h_1 - T_0 s_1) - (h_6 - T_0 s_6)] + [(h_3 - T_0 s_3) - (h_2 - T_0 s_2)] + [(h_6 - T_0 s_6) - (h_5 - T_0 s_5)]}} \end{aligned}$$

Sprawność egzergetyczną obiegu określa wielkość strat spowodowanych nieodwracalnością rozprężenia pary w turbinie i procesu włączania kondensatu do kotła. Do strat egzergii należą również straty spowodowane przekazywaniem ciepła do otoczenia wskutek niedoskonałej izolacji elementów obiegu oraz oporów przepływu czynnika obiegowego, oraz niequasi-statycznego przekazywania ciepła kondensacji do wody chłodzącej.

Przegrzew międzystopniowy pary uzależnia możliwość zastosowania wysokiego ciśnienia pary od dopuszczalnego stopnia suchości pary wylotowej z turbiny. Podwyższenie średniej temperatury  $T_{sr}$  przyjmowania ciepła przez parę od produktów spalania zmniejsza różnicę temperatury między spalinami i parą, a tym samym obniża stratę egzergii w tym procesie.

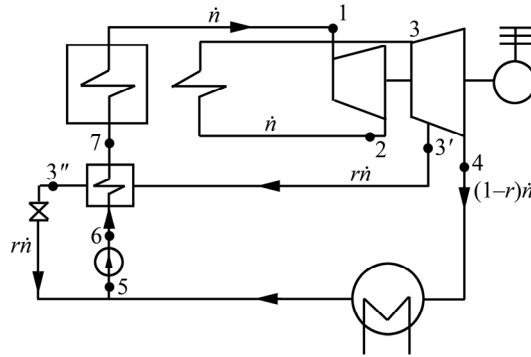
## 12.7. Egzergia w podgrzewie rekuperacyjnym

Stosowany w praktyce podgrzew powietrza do spalania od odpływających spalin zmniejsza stratę egzergii w procesie spalania i podnosi temperaturę oraz egzergię spalin w procesie przekazywania ciepła do czynnika obiegowego. Wykorzystanie tej podwyżki egzergii spalin ma znaczenie po równoczesnym podwyższeniu średniej temperatury czynnika obiegowego za pomocą przegrzewu międzystopniowego.

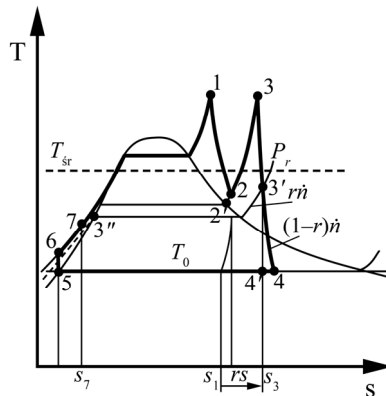
Brak podwyższenia ciśnienia i zastosowania przegrzewu międzystopniowego prowadzi do wzrostu strat egzergii spalin przez wzrostu gradientu temperatury w procesie przekazywania ciepła.

Podgrzew rekuperacyjny wody zasilającej kocioł za pomocą pary upustowej turbiny prowadzi w ogólnym zarysie do strat egzergii wskutek niewykorzystania egzergii pary upustowej do wykonania pracy oraz wskutek różnicy temperatury w procesie podgrzewania wody zasilającej. Ponadto występują straty egzergii na przewodach i rekuperacyjnych wymiennikach ciepła przez niedoskonałą izolację.

Najbardziej racjonalne wydaje się zarówno podgrzewanie wody zasilającej i powietrza do spalania za pomocą odpływających spalin. Równoczesne zastosowanie przegrzewu międzystopniowego zapewnia minimalizację strat egzergii w procesie przekazywania ciepła od spalin do pary z równoczesną możliwością zastosowania wysokiego ciśnienia odparowania.



Rys. 12.14. Schemat siłowni z przegrzewem międzystopniowym i podgrzewaczem rekuperacyjnym



Rys. 12.15. Obieg siłowni z przegrzewem międzystopniowym i podgrzewem rekuperacyjnym

Podgrzew rekuperacyjny zmniejsza ujemne ciepło dla obiegu, którego wartość egzergetyczna jest bliska zeru. Zastosowanie podgrzewu musi być uzasadnione bardzo precyzyjnymi obliczeniami.

Bilans energetyczny podgrzewacza rekuperacyjnego idealnie izolowanego (adiabaticznego) umożliwia określenie udziału pary  $r$  upustowej po przyjęciu pozostałych parametrów

$$\dot{n}(h_7 - h_6) = r\dot{n}(h_{3'} - h_{3'}) \quad (12.24)$$

Egzergetyczna sprawność kotła wyraża się wzorem

$$\zeta_k = \eta_k \frac{W_d}{b} \cdot \frac{(b_1 - b_7) + (b_3 - b_2)}{(h_1 - h_7) + (h_3 - h_2)} = \eta_k \frac{W_d}{b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_{sr}} \right)$$

$$T_{sr} = \frac{(h_1 - h_7) + (h_3 - h_2)}{(s_1 - s_7) + (s_3 - s_2)} \quad (12.25)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu z przegrzewem międzystopniowym i podgrzewem rekuperacyjnym wyraża formuła

$$\zeta_{ob} = \frac{w_i}{(b_1 - b_7) + (b_3 - b_2)} \quad (12.26)$$

$$w_i = (h_1 - h_2) + (h_3 - h_{3'}) + (1 - r)(h_{3'} - h_4) - (h_6 - h_5)$$

Jak podaje literatura [24], ze wzrostem temperatury podgrzewu rekuperacyjnego sprawność egzergetyczna kotła  $\zeta_k$  wzrosła, natomiast sprawność egzergetyczna obiegu zmniejsza się. Zmniejszanie różnicy temperatury pomiędzy podgrzewającą parą upustową a wodą zasilającą przez zwiększenie liczby podgrzewaczy wyznacza optymalną temperaturę podgrzewu, przy której sprawność egzergetyczna systemu

$$\zeta_s = \zeta_k \cdot \zeta_{ob} = \zeta_{s,opt}$$

osiąga wartość optymalną. Wzrost liczby podgrzewaczy rekuperacyjnych nawet do 9 zmniejsza stratę egzergii wskutek zmniejszenia różnicy temperatury (para upustowa – woda zasilająca), zwiększa natomiast przez oddziaływanie z otoczeniem. Dobór liczby podgrzewaczy wymaga więc bardzo dokładnych obliczeń optymalizacyjnych.

## 12.8. Egzergia i anergia

Całkowity przyrost energii czynnika obiegowego, wskutek oddziaływania ciepłego z górnym źródłem ciepła w procesie wykonywania pracy mechanicznej, został podzielony przez twórców pojęcia egzergii na część przekształcalną w pracę i w konsekwencji w przyrost innej postaci energii oraz na część przekazywaną do dolnego

źródła ciepła (otoczenia). Pierwszą część przyrostu energii nazwano egzergią, natomiast drugą anergią. Stopień wykorzystania energii, a tym samym podziału jej przyrostu na egzergię i anergię, określa druga zasada termodynamiki.

Egzergia w procesach nieodwracalnych podlega stratom na rzecz wzrostu anergii. Anergię przejętą przez otoczenie można by odzyskać tylko za pomocą perpetuum mobile drugiego rodzaju, którego zaistnienie zaprzecza druga zasada termodynamiki. Typowymi przykładami anergii są: przyrosty energii otoczenia spowodowane przekazywaniem ujemnego ciepła prawobieżnych obiegów termodynamicznych, straty ciepłne przez niedoskonałe izolacje, efekty ciepłne procesów tarcia, ciepło schładzania gazów i cieczy wydalanych do otoczenia. Bilans energii, egzergii i anergii wyraża równanie

$$\Delta U = -\Delta B - \Delta B_0 \quad (12.27)$$

Przyrost energii czynnika obiegowego jest równy spadkowi jego egzergii na wykonanie pracy i spadkowi jego anergii przekazywanej do otoczenia.

Sprawnością egzergetyczną jest stosunek uzyskanej pracy do spadku egzergii

$$\zeta = \frac{-W}{-\Delta B} \quad (12.28)$$

Sprawność ta osiągnęłaby wartość 1, gdyby dyspozycyjny spadek egzergii był wykorzystany do wykonania pracy bez strat. Praca  $W$  (zgodnie z umową Plancka) oraz przyrost egzergii w procesie wykonywania pracy przyjmują znaki ujemne.

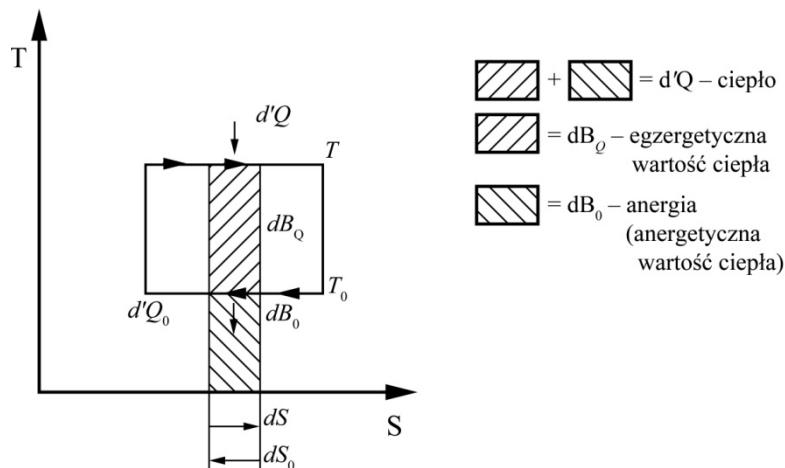
Egzergia i anergia w oddziaływaniach ciepłych spełnia zależność

$$d'Q = dB_Q + dB_0 \quad (12.29)$$

gdzie:  $dB_Q$  – różniczka egzergetycznej wartości ciepła doprowadzonego,  $dB_0$  – różniczka anergii ciepła odprowadzonego od czynnika obiegowego.

Graficzne przedstawienie tych wielkości na przykładzie obiegu Carnota podano na rysunku 12.16

$$\begin{aligned} dS &= \frac{d'Q}{T} \\ dS + dS_0 &= \frac{d'Q}{T} + \frac{dB_0}{T_0} = 0 \\ dS_0 &= \frac{d'Q_0}{T_0} = \frac{dB_0}{T_0} \\ -d'Q &= \frac{d'Q}{T} T_0 = T_0 dS \end{aligned}$$



Rys. 12.16. Graficzne przedstawienie równania (12.29)

oraz

$$dB_0 = \frac{T_0}{T} d'Q = T_0 dS$$

Ciepło przekazywane quasi-statycznie do otoczenia jest liczbowo równe anegii.

Egzergetyczna wartość ciepła jest równa pracy prawobieżnego odwracalnego obiegu realizowanego kosztem doprowadzonego ciepła. Anergia otoczenia jako funkcja wzrosła podczas przekazywania ciepła i nie może być przekształcana w egzergię. Anergia może być wykorzystana za pomocą pompy ciepła dla zwiększania energii czynnika do celów grzewczych

$$-d'W_{\text{odwr}} = d'Q + d'Q_0 = d'Q + dB_0$$

Praca obiegu odwracalnego jest równa sumie algebraicznej dodatniego ciepła dla obiegu i anegii.

$$-d'W_{\text{odwr}} = d'Q - \frac{T_0}{T} d'Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q$$

czyli

$$dB_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q$$

Egzergetyczna wartość ciepła jest równa iloczynowi odpowiedniego mnożnika Carnota (sprawności) i ciepła dodatniego obiegu.

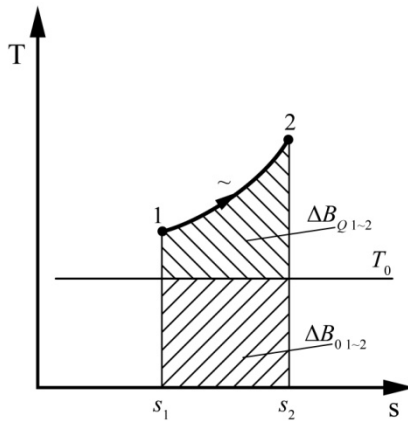
Przyrost egzergii czynnika termodynamicznego w procesie nieizotermicznym wyraża całka

$$\Delta B_{Q_{1-2}} = \int_{1-2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = Q_{1-2} - T_0 \int_{1-2} \frac{d'Q}{T} = Q_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \quad (12.30)$$

Przyrost anergii czynnika wyraża zależność

$$\Delta B_{0_{1-2}} = T_0 \int_{1-2} \frac{d'Q}{T} = T_0 \Delta S_{1-2} \quad (12.31)$$

W przedstawieniu graficznym egzergetyczną i anergiczną wartość ciepła procesu zilustrowano na rysunku 12.17.



Rys. 12.17. Graficzne przedstawienie zmian egzergii i anergii czynnika w procesie 1-2

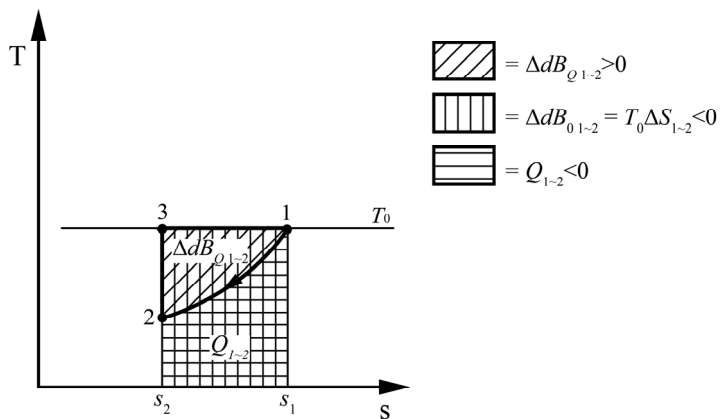
Przyrost egzergii czynnika termodynamicznego jest dodatni również podczas przekazywania ciepła poniżej temperatury otoczenia  $T < T_0$ ,  $d'Q < 0$

$$\Delta B_{Q_{1,2}} = \int_{1-2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = Q_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2}$$

W przedstawieniu graficznym przyrost egzergii pokazano na rysunku 12.18.

Egzergetyczna wartość ciepła procesu w obszarze poniżej temperatury otoczenia różnie podczas ochładzania i maleje w czasie podgrzewania:

$$-d'W_{\text{odwr}} = d'Q - \frac{T_0}{T} d'Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q \quad (12.32)$$



Rys. 12.18. Bilans egzergetyczny i anergiczny wartości ciepła procesu  $Q_{1-2}$

W procesie przekazywania ciepła  $Q_{1-2}$  zwiększa się egzergia czynnika, czyli jego potencjalna zdolność do wykonywania pracy w wyniku zamknięcia obiegu 1, 2, 3, 1 z wykorzystaniem tylko otoczenia o temperaturze  $T_{ot}$  jako źródła ciepła bezwartościowego w procesie izotermicznym 3, 1. Łatwo zauważyć, że ta potencjalna zdolność (egzergia) maleje podczas podgrzewania czynnika w procesie przeciwnym od stanu 2 do stanu 1.





## 13. Egzergia w teorii pomp ciepła i urządzeń ziębniczych

W teoretycznym przedstawieniu zarówno pompa ciepła, jak i urządzenie ziębnicze może być rozpatrywane jako odwracalne i nieodwracalne. W pierwszym przypadku pompa ciepła napędzana pracą mechaniczną zużywa jej tylko tyle, ile jest niezbędne do osiągnięcia określonej mocy grzewczej. W przypadku drugim praca napędowa jest większa o wartość konieczną do pokrycia efektów nieodwracalności przebiegu procesów.

### 13.1. Egzergia w analizie pompy ciepła

W ujęciu analitycznym

$$\dot{Q}_g = \dot{B}_0 + \dot{B}_N = \dot{B}_0 N_{id}$$

gdzie:  $\dot{B}_0$  – strumień anergii przejętej z otoczenia,  $\dot{B}_N$  – strumień egzergii napędowej równy mocy napędowej  $N_{id}$  (idealnej).

Sprawność energetyczna pompy ciepła idealnej wyraża zależność

$$\eta_g = \frac{\dot{B}_N}{N_{id}} > 1$$

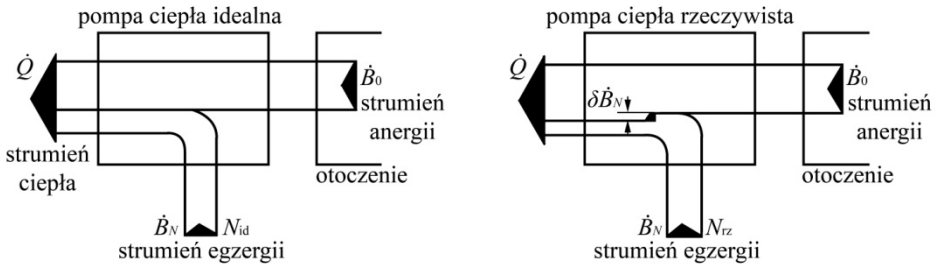
Sprawność egzergetyczna pompy ciepła idealnej wyraża zależność

$$\zeta_{pci} = \frac{\dot{B}_N}{N_{id}} = 1$$

Sprawność egzergetyczna nieodwracalnej pompy ciepła – rzeczywistej, wyraża zależność

$$\zeta_{pcn} = \frac{\dot{B}_N}{N_{rz}} = \frac{\dot{B}_N}{N_{id} + \delta\dot{B}_N} < 1$$

gdzie  $\delta\dot{B}_N$  – straty egzergii napędowej.



Rys. 13.1. Idealna (odwracalna) i rzeczywista (nieodwracalna) pompa ciepła

Bilans mocy cieplnej egzergii i anergii w odwracalnej (idealnej) i nieodwracalnej (rzeczywistej) pompie ciepła przedstawiono na rysunku 13.1.

Strumień egzergii w rzeczywistej pompie ciepła przekształca się częściowo (straty) w anergie. W rzeczywistej pompie ciepła mniej anergii dopływa z otoczenia, aby osiągnąć taką samą moc grzewczą jak w pompie idealnej.

## 13.2. Egzergia w procesie ogrzewania elektrycznego

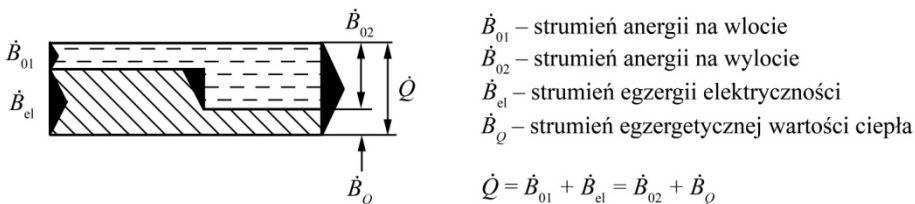
Zastosowanie grzejnika elektrycznego zamiast pompy ciepła prowadzi do przekształcenia pracy elektrycznej w efekt cieplny. Jeśli grzejnik jest przepływowy, część anergii jest pobierana z przepływającym powietrzem z otoczenia i znaczna część anergii powstaje z egzergii elektryczności napędowej.

Sprawność energetyczną wyraża stosunek

$$\eta_g = \frac{\dot{Q}}{\dot{B}_{el}} = \frac{\dot{Q}}{N_{el}} > 1 \quad (13.1)$$

Sprawność egzergetyczną

$$\zeta_{g\,el} = \frac{\dot{B}_Q}{\dot{B}_{el}} = \frac{\dot{B}_Q}{N_{el}} < 1 \quad (13.2)$$



Rys. 13.2. Bilans egzergii i anergii w przepływowym ogrzewaczu elektrycznym

Sprawność energetyczna i egzergetyczna są mniejsze w podgrzewaczu elektrycznym od sprawności pompy ciepła. Zaletą podgrzewania elektrycznego jest mały koszt inwestycyjny z powodu prostej konstrukcji (rys. 13.2).



## 14. Analiza egzergetyczna systemów urządzeń ziębniczych

Celem termodynamicznych systemów ziębniczych jest wytwarzanie i utrzymywanie temperatury poniżej temperatury otoczenia dla przechowywania w odpowiednich komorach produktów spożywczych i innych ciał w specjalnych technologiach.

W urządzeniach ziębniczych najczęściej czynnik termodynamiczny realizuje lewobieżny obieg, przejmujący z przestrzeni ziębionej strumień ciepła, który łącznie z mocą napędową stanowią strumień ciepła przekazywany do otoczenia jako odbiornika

$$\dot{Q}_0 + N + \dot{Q} = 0 \quad (14.1)$$

gdzie:  $\dot{Q}_0 > 0$  – moc ziębienia komory ziębniczej,  $N > 0$  – moc napędowa systemu ziębniczego,  $\dot{Q} < 0$  – moc ciepła przekazywana do otoczenia,  $N = \dot{B}_N$  – strumień egzergii napędowej równy mocy napędowej.

Sprawność energetyczna (efektywność) określa stosunek mocy ziębienia do mocy napędowej

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{N} = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{B}_N} \gg 1 \quad (14.2)$$

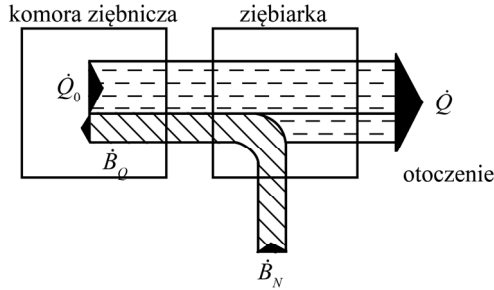
Sprawność egzergetyczna idealnej ziębiarki wyraża stosunek strumienia egzergii ziębienia  $\dot{B}_Q$  do strumienia egzergii napędowej  $\dot{B}_N$

$$\zeta_{id} = \frac{\dot{B}_Q}{\dot{B}_N} = 1 \quad (14.3)$$

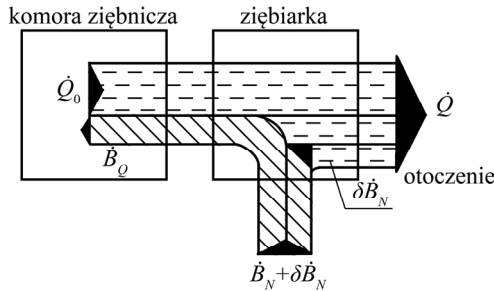
Bilans strumieni egzergii dla ziębiarki rzeczywistej wyraża równanie

$$\dot{B}_N + \delta\dot{B}_N + \dot{B}_Q = 0 \quad (14.4)$$

gdzie  $\delta\dot{B}_N$  – straty strumienia egzergii napędowej wskutek nieodwracalności procesów w ziębiarce rzeczywistej.



Rys. 14.1. Wykres pasmowy egzergii i anergii ziębiarki idealnej



Rys. 14.2. Wykres pasmowy egzergii i anergii ziębiarki rzeczywistej

Sprawność egzergetyczna ziębiarki rzeczywistej wyraża stosunek

$$\zeta_{rz} = \frac{\dot{B}_Q}{\dot{B}_N + \delta\dot{B}_N} < 1 \quad (14.5)$$

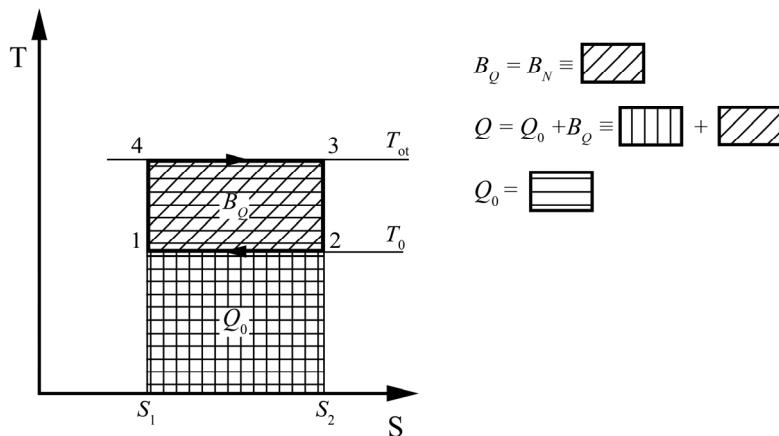
Rzeczywiste urządzenia ziębnicze charakteryzują straty egzergii  $\delta\dot{B}_N > 0$  spowodowane nieodwracalnością procesów i niedoskonałością konstrukcji. Sprawność egzergetyczna jest więc miarą doskonałości urządzenia ziębniczego.

Graficznie strumień egzergii w urządzeniu ziębniczym przedstawiono na rysunkach 14.1 i 14.2.

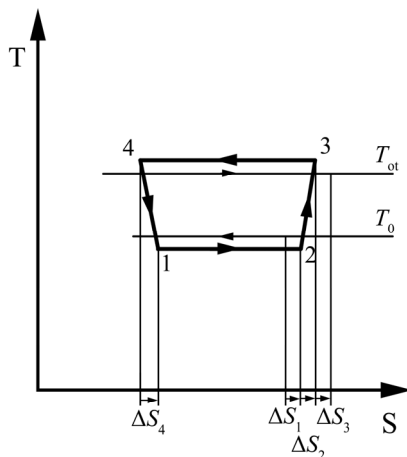
Straty egzergii zmniejszają zarówno sprawność egzergetyczną, jak i sprawność energetyczną (efektywność).

Egzergetyczna wartość mocy ziębienia po izotermicznych procesach przekazywania ciepła wyrazi się zależnością:

$$\dot{B}_Q = \frac{\dot{Q}_0}{T_0} (T_{ot} - T_0) = \dot{Q}_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right) \quad (14.6)$$



Rys. 14.3. Odwracalny obieg ziębny



Rys. 14.4. Nieodwracalny obieg ziębny:

- $\Delta S_1$  – przyrost entropii czynnika obiegowego i ciała ziębnego,
- $\Delta S_2$  – przyrost entropii czynnika w procesie sprężania,
- $\Delta S_3$  – przyrost entropii otoczenia i czynnika obiegowego,
- $\Delta S_4$  – przyrost entropii czynnika w procesie ekspansji

Strata egzergii napędowej dla obiegu rzeczywistego wynosi

$$\delta B_N = T_{ot} \sum_i \Delta S_i = T_{ot} (\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4) \quad (14.7)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu rzeczywistego ma postać

$$\zeta_{rz} = \frac{B_Q}{B_N + \delta B_N} = \frac{Q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right)}{Q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right) + T_{ot} \sum_i \Delta S_i} \quad (14.8)$$

Związek sprawności egzergetycznej  $\zeta_{rz}$  z efektywnością ziębniczą  $\varepsilon_{rz}$  przyjmuje postać

$$\zeta_{rz} = \frac{B_Q}{B_N + \delta B_N} = \frac{Q_0 B_Q}{Q_0 (B_N + \delta B_N)} = \frac{Q_0}{B_N + \delta B_N} \cdot \frac{B_Q}{Q_0} = \varepsilon_{rz} \frac{B_Q}{Q_0} = \varepsilon_{rz} \frac{Q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right)}{Q_0}$$

natomiast

$$\zeta_{rz} = \varepsilon_{rz} \frac{T_{ot} - T_0}{T_0} \quad (14.9)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu odwracalnego osiąga wartość 1, ponieważ efektywność obiegu odwracalnego wynosi

$$\varepsilon = \frac{T_0}{T_{ot} - T_0} \quad (14.10)$$

gdzie:  $B_Q$  – egzergetyczna wartość ciepła ziębienia  $Q_0$ ,  $B_N + \delta B_N$  – egzergetyczna wartość rzeczywistej pracy napędowej.



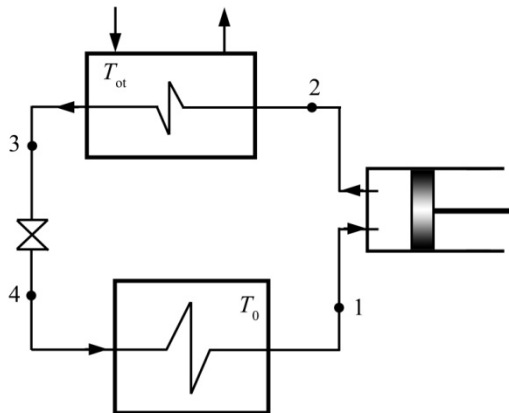
## 15. Egzergetyczna sprawność parowej ziębiarki sprężarkowej

Ziębiarki sprężarkowe, których czynnikiem obiegowym są parowe ziębniki, mają najczęstsze zastosowanie do osiągnięcia temperatury ziębnienia do  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Podstawowy schemat ziębiarki sprężarkowej i wykres obiegu przedstawiono odpowiednio na rysunkach 15.1 i 15.2.

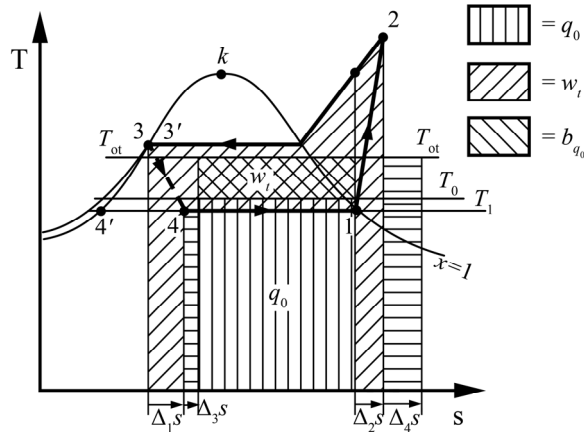
Sprawność energetyczna (efektywność) wyraża stosunek

$$\varepsilon_{\text{rz}} = \frac{q_0}{w_t} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (15.1)$$

który obejmuje nieodwracalność procesu sprężania 1, 2 procesu dławienia 3, 4 oraz procesów przekazywania ciepła z komory ziębniczej o temperaturze  $T_0$  do czynnika obiegowego w jego procesie 4, 1 i przekazywania ciepła do otoczenia 2, 3 o temperaturze  $T_{\text{ot}}$ , powodujące wzrost entropii systemu  $\Delta S_s = \sum_i \Delta_i S$  i w konsekwencji straty pracy napędowej  $w_t$ .



Rys. 15.1. Schemat ziębiarki sprężarkowej

Rys. 15.2. Obieg ziębiczny parowy w układzie współrzędnych  $T, s$ 

Sprawność egzergetyczna wyrażona stosunkiem egzergetycznej wartości ciepła ziębienia  $q_0$  do egzergetycznej wartości pracy napędowej przyjmuje wartości mniejsze od 1

$$\zeta_{rz} = \frac{b_{q_0}}{b_N + \delta b_N} = \frac{q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right)}{q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right) + T_{ot} \sum_i \Delta_i s} \quad (15.2)$$

$$= \frac{q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right)}{q_0 \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right) + T_{ot} (\Delta_1 s + \Delta_2 s + \Delta_3 s + \Delta_4 s)}$$

Sprawność egzergetyczna osiąga wartość 1, gdy wszystkie przyrosty entropii spowodowane nieodwracalnością przyjęłyby wartości zerowe, czyli obieg byłby odwracalny. Sprawność egzergetyczna stanowi kryterium doskonałości obiegu i tym samym ziębiarki oraz informuje o możliwościach jej poprawy przez doskonalenie procesów i konstrukcji.

Obliczenie poszczególnych przyrostów entropii systemu czynnik obiegowy-otoczenie łatwo dokonać, wykorzystując przedstawienie graficzne (rys. 15.2). Nieodwracalny proces adiabatycznego dławienia charakteryzuje przyrost

$$\Delta_1 s = s_4 - s_3$$

$$\begin{aligned}
 s_3 &= s'_3, & h_3 &= h_4 \\
 s_4 &= s'_4 + \frac{h'_3 - h'_4}{h''_4 - h'_4} (s''_4 - s'_4) \\
 \Delta_1 s &= \left[ s'_4 + \frac{h'_3 - h'_4}{h''_4 - h'_4} (s''_4 - s'_4) \right] - s'_3
 \end{aligned} \tag{15.3}$$

Przyrost entropii w wyniku adiabatycznego sprężania czynnika wynosi

$$\Delta_2 s = s_2 - s_1, \quad s_1 = s'_1, \quad s_2 = s(P_2 T_2) \tag{15.4}$$

Przyrost entropii w procesie odparowania (4, 1) wynika z niequasi-statycznego przekazywania ciepła do czynnika obiegowego.

$$\Delta_3 s = q_0 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \tag{15.5}$$

Przyrost entropii w procesie kondensacji (2, 3) wynika z niequasi-statycznego przekazywania ciepła do otoczenia,  $q_3 = q_{kp2,3} < 0$

$$\Delta_4 s = - \left[ q_k + T_{ot} (s_2 - s_3) \right] \frac{1}{T_{ot}} \tag{15.6}$$

Suma wszystkich przyrostów entropii pomnożona przez temperaturę otoczenia określa stratę egzergii w realizacji procesów ziębiarki sprężarkowej.

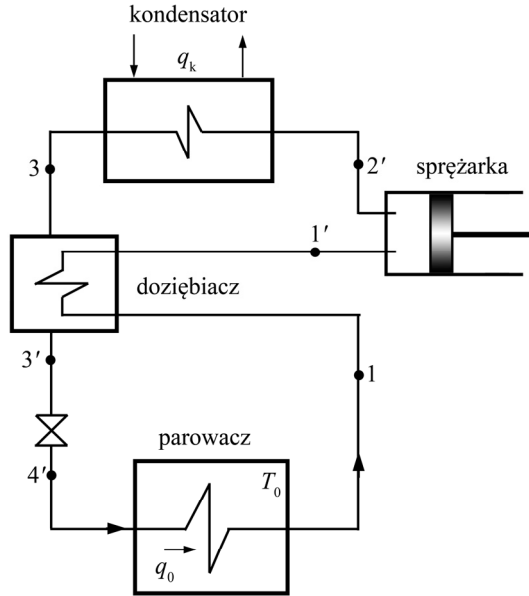
## 15.1. Egzergia w rekuperacji wewnętrznej sprężarkowego obiegu ziębniczego

Zmniejszenie strat egzergii w procesie dławienia osiąga się przez dochłodzenie czynnika obiegowego do temperatury bliskiej temperaturze otoczenia za pomocą powiększonej odpowiednio powierzchni skraplacza. Dalsze znaczące zmniejszenie strat egzergii jest możliwe przez doziębienie kondensatu za pomocą pary wyływającej z parowacza, jak na schemacie (rys. 15.3) i wykresie (rys. 15.4).

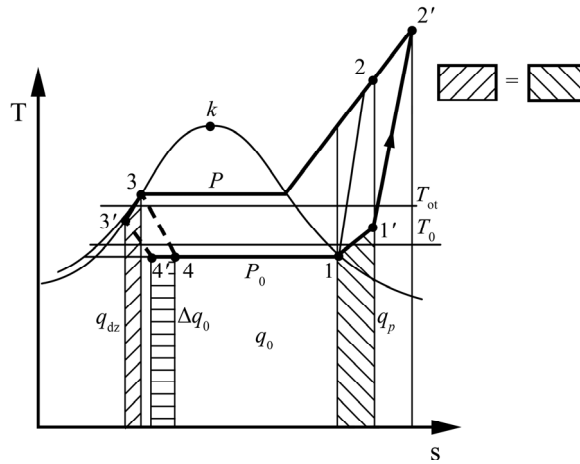
W adiabatycznym doziębiaczu spełniona jest równość

$$-q_{dz\ 3,3'} = q_{P\ 1,1'}$$

Zmniejszenie strat egzergii w procesie dławienia i wzrost ciepła ziębienia o wartość  $\Delta q_0$  jest opłacone wzrostem pracy sprężania, co powoduje np. dla  $\text{NH}_3$  zmniejsze-



Rys. 15.3. Schemat ziębiarki sprężarkowej z doziębniaczem



Rys. 15.4. Wykres obiegu ziębiarki sprężarkowej z doziębniem

nie zarówno efektywności  $\epsilon$ , jak i sprawności egzergetycznej  $\zeta$  obiegu. Wprowadzenie tej rekuperacji wewnętrznej jest w istocie wprowadzeniem dodatkowego procesu nieodwracalnego przekazywania ciepła. Dla niektórych czynników ziębniczych rekuperacja wewnętrzna przynosi korzyści eksploatacyjne, a nawet poprawia nieco sprawność.

## 15.2. Sprawność egzergetyczna sprężarkowej ziębiarki dwustopniowej

Dla uzyskania znacznie obniżonych wartości temperatury ziębienia korzystne jest stosowanie ziębiarek dwustopniowych. Konstrukcje dwustopniowe zapewniają zmniejszenie pracy napędowej i tym samym wzrost efektywności ziębienia i sprawności egzergetycznej.

Schemat i wykres parowej ziębiarki dwustopniowej przedstawiono na rysunkach 15.5 i 15.6.

Moc ziębienia ziębiarki dwustopniowej wyraża zależność

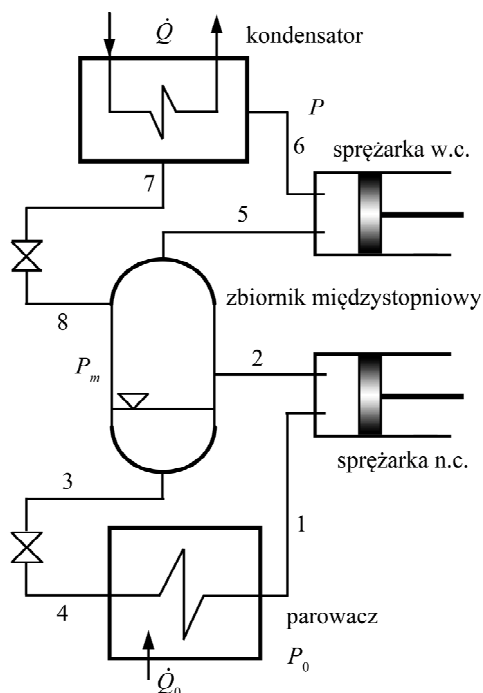
$$\dot{Q}_0 = \dot{n}_n (h_1 - h_4) \quad (15.7)$$

gdzie  $\dot{n}_n$  – strumień czynnika obiegowego niskiego ciśnienia.

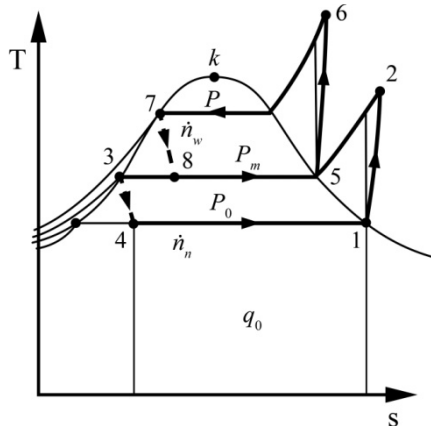
Moc napędową ziębiarki dwustopniowej określa zależność

$$N = \dot{n}_n (h_2 - h_1) + \dot{n}_w (h_6 - h_5)$$

gdzie  $\dot{n}_w$  – strumień czynnika obiegowego wysokiego ciśnienia.



Rys. 15.5. Schemat parowej ziębiarki dwustopniowej



Rys. 15.6. Obieg parowej ziębiarki dwustopniowej

Z bilansu energetycznego zbiornika międzystopniowego, pod warunkiem jego adiabatyczności, wynika

$$\begin{aligned} \dot{n}_w (h_5 - h_8) + \dot{n}_n (h_3 - h_2) &= 0 \\ \frac{\dot{n}_w}{\dot{n}_n} &= \frac{h_2 - h_3}{h_5 - h_8} > 1 \end{aligned} \quad (15.8)$$

Widać, że strumień czynnika wysokiego ciśnienia jest większy od strumienia czynnika niskiego ciśnienia. Dla pełnej konstrukcji obiegu należy wyznaczyć ciśnienie międzystopniowe  $P_m$ . Ciśnienie to jest wybierane tak, aby zarówno efektywność  $\varepsilon$ , jak i sprawność egzergetyczna  $\zeta$  były możliwie największe.

Ciśnienie to określa relacja

$$P_m = \sqrt{PP_0} \quad (15.9)$$

Przy bardzo dużych różnicach ciśnień  $P$ ,  $P_0$  wprowadza się ziębiarki kaskadowe o różnych czynnikach obiegowych. Efektywność  $\varepsilon$  obiegu dwustopniowego wyraża się

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{N_n + N_w} = \frac{\dot{Q}_0}{N} \quad (15.10)$$

Sprawność egzergetyczną wyraża zależność

$$\zeta = \left( \frac{T_{ot}}{T_0} - 1 \right) \frac{\dot{Q}_0}{N} \quad (15.11)$$

Mniejsze stosunki ciśnień w stopniach w porównaniu ze sprężaniem jednostopniowym powodują większe sprawności wewnętrzne sprężania, co prowadzi do większej sprawności egzergetycznej ziębiarki dwustopniowej.

### 15.3. Ziębiarka gazowa i jej sprawność egzergetyczna

Szczególnie niskie temperatury są konieczne podczas skraplania i rozdzielania gazów, np. w czasie uzyskiwania tlenu i azotu z powietrza. Ziębiarki parowe, nawet wielostopniowe lub kaskadowe, osiągają temperatury do  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dla niższych wartości temperatury stosuje się ziębiarki gazowe. Obieg ziębiarki gazowej jest przedstawiony na rysunku 15.7, a jej schemat na rysunku 15.8.

Nieodwracalne przekazywanie ciepła z komory ziębienia w procesie 6–7 do czynnika obiegowego w procesie 5–6 powoduje przyrost entropii systemu o wartość  $\Delta_1s$ . Przekazywanie ciepła w czasie procesu 2–3 do otoczenia powoduje przyrost entropii systemu o  $\Delta_2s$ .

W tym obiegu przyjęto quasi-statyczne przekazywanie ciepła w przeciwnym wymienniku ciepła procesów izobarycznych 3–4 i 6–1.

Stratę egzergii określają więc tylko przyrosty entropii  $\Delta_1s$  i  $\Delta_2s$  pomnożone przez temperaturę otoczenia  $T_{ot}$ . Analitycznie przyrost egzergii komory ziębienia wskutek przekazania ciepła  $q_0$  wynosi

$$\Delta b_{kz} = - \int_{5-6} \frac{T_0 - T_{ot}}{T_0} d'q_0 = \frac{q_0}{T_0} (T_0 - T_{ot}) = \Delta s_{6,7} (T_0 - T_{ot})$$

Strata egzergii wskutek nieodwracalnego przekazywania ciepła do otoczenia w procesie 2–3 wyraża się:

$$\begin{aligned} \delta b_{2,3} &= \int_{2P3} \frac{T_0 - T_{ot}}{T_0} d'q = \int_{2P3} \left( 1 - \frac{T_{ot}}{T_0} \right) c_p dT = qP_{2-3} - T_{ot} c_p \int_{2P3} \frac{dT}{T} \\ &= T_{ot} \Delta_{3,13} s_{ot} - T_{ot} \Delta_p s_{2,3} = T_{ot} (\Delta_{3,13} s - \Delta_p s_{2,3}) = T_{ot} \Delta_2 s \end{aligned}$$

Strata egzergii wskutek przekazywania ciepła nieodwracalnie przez komorę ziębienia wynosi

$$\delta b_{6,7} = T_{ot} \Delta_1 s = T_{ot} \Delta s_{9,10}$$

Całkowita strata egzergii jest sumą  $\delta b_{2,3} + \delta b_{6,7}$

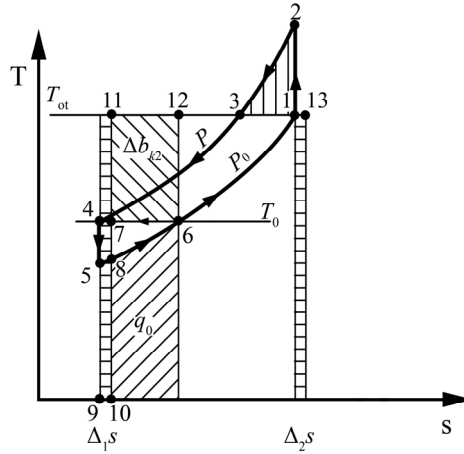
$$\delta b_{ob} = T_{ot} (\Delta_1 s + \Delta_2 s)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu jest stosunkiem przyrostu egzergii komory ziębicznej do pracy napędowej. Praca napędowa jest sumą algebraiczną pracy sprężania 1, 2 i rozprężania 4, 5

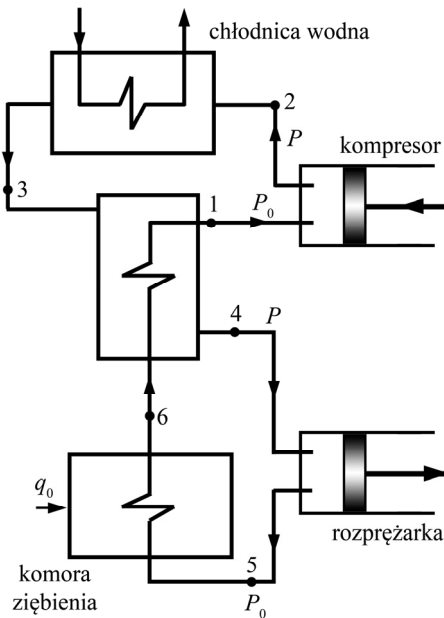
$$w_{lob} = w_{t4,5} + w_{t1,2} = (h_4 - h_5) + (h_1 - h_2) = c_p [(T_0 - T_5) + (T_{ot} - T_2)]$$

$$\zeta = \frac{\Delta b_{kz}}{-w_{tob}} = \frac{\Delta s_{6,7}(T_0 - T_{ot})}{c_p [(T_0 - T_5) + (T_{ot} - T_2)]} \quad (15.12)$$

Sprawność egzergetyczna obiegu określa stopień wzrostu egzergii komory ziębniczej wskutek wykonania pracy napędowej, dla idealnego czynnika obiegowego, z zasto-



Rys. 15.7. Obieg ziębiarki gazowej



Rys. 15.8. Schemat ziębiarki gazowej



sowaniem rekuperacji wewnętrznej przemian izobarycznych w przeciwprądowym wymienniku ciepła. Sprawność egzergetyczna zmniejsza nieodwracalność procesu sprężania i ekspansji oraz niequasi-statyczność przekazywania ciepła w przeciwprądowym wymienniku ciepła i opory tarcia mechanicznego w mechanizmach urządzenia.

## 15.4. Nieodwracalny wewnętrznie i zewnętrznie gazowy obieg ziębiarki

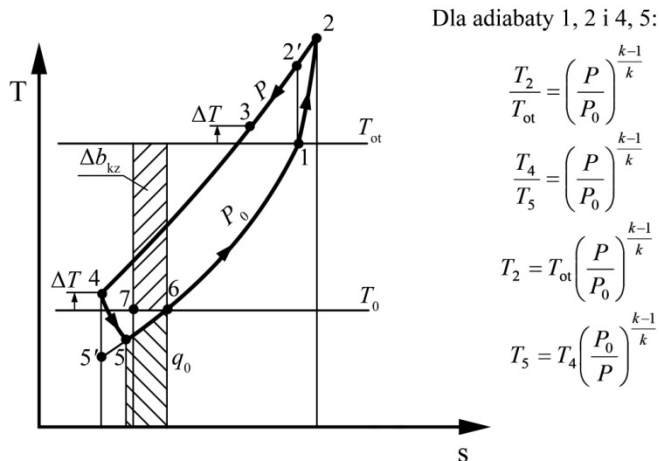
Nieodwracalność wewnętrzna jest wynikiem nieodwracalnego przekazywania ciepła procesu izobarycznego o wyższym ciśnieniu  $P$  do czynnika o ciśnieniu  $P_0$ . Nieodwracalność zewnętrzna dotyczy adiabatycznego sprężania 1, 2 i przekazywania ciepła izobarycznego 2, 3 do otoczenia. Nieodwracalne jest również rozprężanie 4, 5 oraz izobaryczne przyjmowanie ciepła od komory ziębniczej do czynnika 5, 6.

Praca techniczna obiegu jest sumą algebraiczną prac technicznych wszystkich przemian tworzących obieg. Prace techniczne przemian izobarycznych są równe zeru. Praca obiegu jest więc sumą prac technicznych przemian adiabatycznych

$$w_{\text{rob}} = w_{1,2} + w_{4,5} = (h_1 - h_2) + (h_4 - h_5) = c_p (T_1 - T_2) + c_p (T_4 - T_5)$$

Sprawność wewnętrzna procesu sprężania wynosi

$$\eta_{i1} = \frac{h_1 - h_{2'}}{h_1 - h_2} < 1$$



Rys. 15.9. Wykres nieodwracalnego obiegu ziębiarki gazowej

Dla rozprężenia będzie

$$\eta_{i2} = \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_5'} < 1$$

Sprawność mechaniczna sprężarki wynosi

$$\eta_{ms} = \frac{w_{t1,2}}{w_{ns}}$$

Sprawność mechaniczna rozprężarki

$$\eta_{mr} = \frac{w_{e,r}}{w_{t4,5}}$$

gdzie  $w_{e,r}$  – praca efektywna rozprężarki.

Sprawność egzergetyczna ziębiarki gazowej wyraża zależność

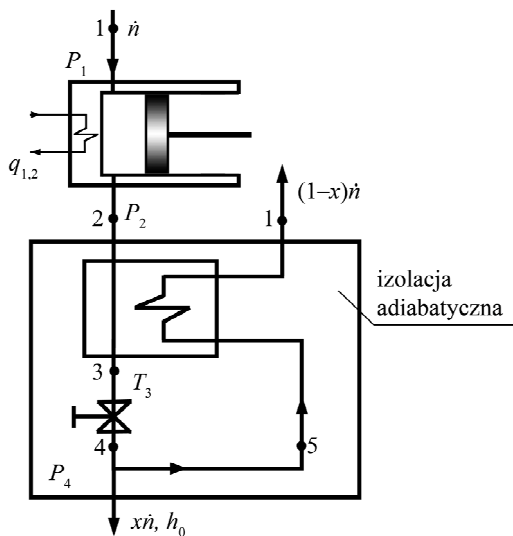
$$\zeta_z = \frac{\Delta b_{kz}}{w_{ns} + w_{er}} = \frac{-\Delta s_{6,7}(T_{ot} - T_0)}{\frac{1}{\eta_{ms}} w_{t1,2} + \eta_{mr} w_{t4,5}} = \frac{-\Delta s_{6,7}(T_{ot} - T_0)}{\frac{1}{\eta_{ms}} c_p (T_1 - T_2) + c_p (T_4 - T_5) \eta_{mr}} \quad (15.13)$$

Sprawność egzergetyczna ziębiarki przyjmuje dodatnią wartość mniejszą od jedności. Proces adiabatycznej ekspansji może być zastąpiony adiabatycznym dławieniem, co znacznie upraszcza konstrukcję, ale również zmniejsza sprawność egzergetyczną.

## 15.5. Proces skraplania powietrza i jego sprawność egzergetyczna

Zdolność obniżania temperatury gazów rzeczywistych w procesie dławienia (efekt Joule'a-Thomsona) jest wykorzystywana podczas skraplania np. powietrza. Powietrze podlega sprężaniu do wysokiego ciśnienia ( $P_2 \approx 200$  atm), z którego część po zdławieniu adiabatycznym podlega skropleniu, a część pozostała przez wymiennik ciepła jest przekazywana do otoczenia. Bardzo intensywne chłodzenie w procesie sprężania przybliża przemianę do izotermi.

Podczas ochładzania powietrza o wysokim ciśnieniu ( $P_2$ ) temperatura powinna osiągnąć taką wartość ( $T_3$ ), aby proces dławienia (3, 4) zakończył się w obszarze pary wilgotnej powietrza. Powietrze nieskroplone (5) ogrzewa się w przeciwnym kierunku w wymienniku i odpływa do otoczenia.



Rys. 15.10. Skraplarka powietrza

Bilans energetyczny skraplarki umożliwia obliczenie udziału ( $x$ ) skroplonego powietrza

$$\begin{aligned} \dot{n}h_2 - (1-x)\dot{n}h_1 - x\dot{n}h_0 &= 0 \\ x &= \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} \end{aligned} \quad (15.14)$$

Traktując proces sprężania (1, 2) jako izotermiczny odwracalny, wówczas zgodnie z I zasadą termodynamiki będzie

$$\begin{aligned} w_{i1T2} &= h_1 - h_2 + q_{1T2} \\ w_{i1T2} &= h_{ot} - h_2 + T_{ot}(s_2 - s_{ot}) = (h_{ot} - T_{ot}s_{ot}) - |h_2 - T_{ot}s_2| \\ -w_{i1T2} &= b_2 - b_1 \end{aligned}$$

Wykonana praca w procesie izotermicznego sprężania jest równa przyrostowi egzergii. Dla procesu rzeczywistego, w którym sprawność jest równa

$$\eta_T = \frac{w_{i1T2}}{w_{r1T2}}$$

praca rzeczywista wynosi

$$-w_{r1T2} = \frac{-w_{i1T2}}{\eta_T} = \frac{b_2 - b_1}{\eta_T}$$

Praca odniesiona do powietrza skraplanego wynosi

$$-w'_{t_{rz1T2}} = \frac{-w_{t_{rz1T2}}}{x} = \frac{b_2 - b_1}{\eta_T} \cdot \frac{h_1 - h_0}{h_1 - h_2}$$

Sprawność egzergetyczną według propozycji w literaturze [19] określa stosunek pracy minimalnej do rzeczywistej

$$\begin{aligned} (w'_t)_{\min} &= b_0 - b_{ot} = h_0 - h_{ot} - T_{ot}(s_0 - s_{ot}) \\ \zeta_{sk} &= \frac{(w'_t)_{\min}}{w'_{t_{rz1T2}}} = \eta_T \frac{b_0 - b_{ot}}{b_2 - b_1} \cdot \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_0} \end{aligned} \quad (15.15)$$

Zgodnie z podstawowym równaniem egzergii praca techniczna jest równa spadkowi egzergii, stąd jeżeli  $b_1 = b_{ot} = 0$ , to jest wtedy równa wartości egzergii np.  $b_0$  lub  $b_2$ .

Ze względu na dużą wartość strat egzergii w izotermicznym sprężaniu gazu (~37%), w przeciwnym wymienniku ciepła (~12%), procesie dławienia (~40%) sprawność egzergetyczną skraplarki powietrza osiąga wartość rzędu 10%.

## 16. Obieg i sprawność egzergetyczna ziębiarki absorpcyjnej

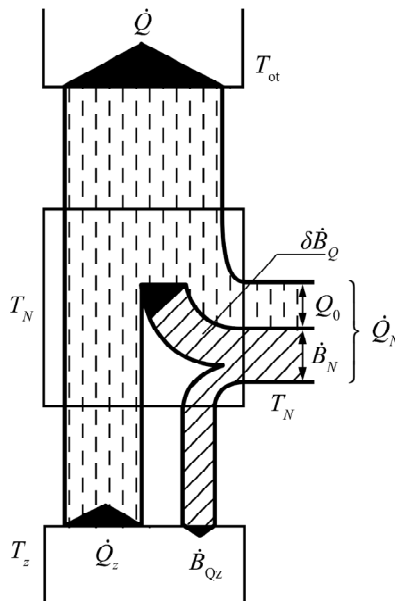
W teoretycznych rozważaniach i praktycznych rozwiązaniach istnieje możliwość zastąpienia napędu elektrycznego lub mechanicznego napędu dostatecznie bogatym w egzergię czynnikiem termodynamicznym w postaci pary lub spalin.

Bilans cieplny ziębiarki absorpcyjnej

$$\dot{Q} = \dot{Q}_N + \dot{Q}_0 \quad (16.1)$$

Bilans egzergii

$$\dot{B}_N = \dot{B}_{Qz} + \delta \dot{B}_Q \quad (16.2)$$



Rys. 16.1. Bilans ciepła i egzergii

Efektywność energetyczna

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_N} < 1$$

Sprawność egzergetyczna

$$\zeta = \frac{\dot{B}_{Qz}}{\dot{B}_N} = \frac{\dot{B}_{Qz}}{\dot{B}_{Qz} + \delta \dot{B}_Q} \quad (16.3)$$

Strumień egzergii napędowej wyraża się

$$\dot{B}_N = \frac{T_N - T_{ot}}{T_N} \dot{Q}_N \quad (16.4)$$

Strumień egzergii ziębienia (dopływający do komory ziębienia)

$$\dot{B}_{Qz} = \dot{Q}_z \frac{T_z - T_{ot}}{T_z} > 0, \quad \dot{Q}_z < 0, \quad \frac{T_z - T_{ot}}{T_z} < 0$$

Efektywność (energetyczna) ziębiarki absorbcyjnej może przyjmować wartości mniejsze od jedności. Sprawność egzergetyczna przyjmuje wartości mniejsze od jedności, natomiast równą jedności w przypadku idealnym.

Związek efektywności ze sprawnością egzergetyczną określa relacja

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_z}{\dot{Q}_N} = \frac{\dot{Q}_z}{\dot{B}_{Qz}} \cdot \frac{\dot{B}_N}{\dot{Q}_N} \cdot \frac{\dot{B}_{Qz}}{\dot{B}_N} = \frac{T_z}{T_z - T_{ot}} \cdot \frac{T_N - T_{ot}}{T_N} \cdot \zeta = \frac{T_z}{T_{ot} - T_z} \cdot \frac{T_N - T_{ot}}{T_N} \cdot \zeta \quad (16.5)$$

gdzie:  $T_z$  – temperatura ziębienia,  $T_N$  – temperatura napędowa,  $T_{ot}$  – temperatura otoczenia.

Efektywność osiąga wartość maksymalną, gdy  $\zeta = 1$ , czyli w przypadku ziębiarki odwracalnej.

## 16.1. Idealny obieg absorpcyjny oparty na izotermicznych źródłach ciepła

Jednym z rozwiązań konstrukcyjnych wykorzystujących odpadową egzergię urządzeń przemysłowych może być ziębiarka absorpcyjna. Realizuje ona obieg termodynamiczny utworzony z dwóch pętli, z których jedna jest napędowa – prawobieżna, druga ziębnicza – lewobieżna.

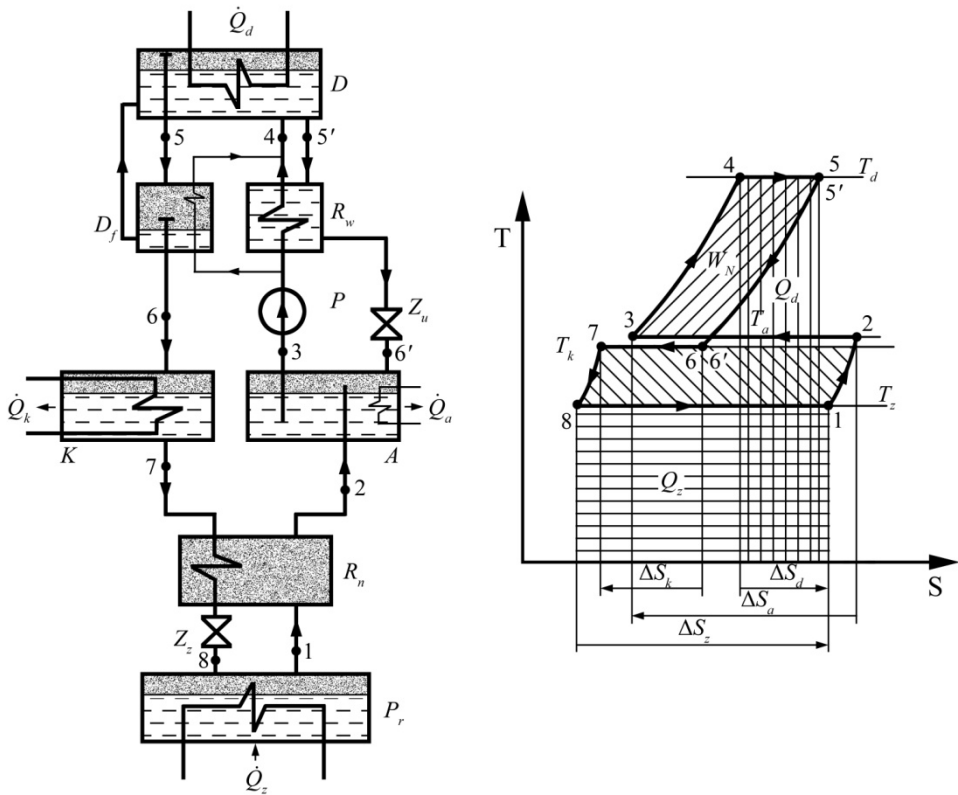
Do napędu wykorzystuje się egzergię spalin, pary wodnej lub innych płynów przemysłowych. Ziębiarka absorpcyjna współdziała z trzema źródłami ciepła. Źródło

o najwyższej temperaturze jest napędowe, drugie (otoczenie) o temperaturze pośredniej przejmuje ciepło absorpcji i kondensacji. Trzecie źródło jest celem ziębiarki i służy do ziębienia produktów lub do klimatyzacji. Najprostszą ilustracją ziębiarki absorpcyjnej jest schemat na rysunku 16.2 z oznaczeniami:

- $D$  – desorber,
- $\dot{Q}_d$  – strumień ciepła desorpcji,
- $D_f$  – deflegmator,
- $R_w$  – rekuperator wysokotemperaturowy,
- $P$  – pompa roztworu,
- $K$  – kondensator,
- $A$  – absorber,
- $\dot{Q}_a$  – strumień ciepła absorpcji,
- $\dot{Q}_K$  – strumień ciepła kondensacji,
- $R_n$  – rekuperator niskotemperaturowy,
- $Z_z$  – zawór dławiący ziębnika,
- $P_r$  – parowacz,
- $\dot{Q}_z$  – strumień ciepła parowania (ziębienia),
- $Z_u$  – zawór dławiący roztworu ubogiego,
- $W_z$  – praca pętli ziębienia,
- $W_N$  – praca pętli napędowej.

Obieg, jak na rysunku 16.2, jest idealizacją rzeczywistego obiegu ziębiarki absorpcyjnej realizowanego przez roztwór (np. woda amoniak) o zmiennych stężeniach we wszystkich tworzących go procesach i w zmiennych temperaturach oraz przy niequasi-statycznym przekazywaniu ciepła i rzeczywistymi procesami dławienia. Poszczególne procesy realizują się pomiędzy stanami: 1–2 niskotemperaturowa rekuperacja ciepła – ochładzanie ciekłego ziębnika 7–8, podgrzewanie pary 1–2, 2–3 proces absorpcji pary ziębnika przez roztwór ubogi 6', 3–4 proces tłoczenia i podgrzewania roztworu bogatego 3 przez parę 5 i roztwór ubogi 5', 4–5 proces desorpcji w desorberze kosztem schładzania spalin lub pary, 5–6 proces deflegmacji przez roztwór bogaty 4 6–7 proces kondensacji ziębnika za pomocą wody lub powietrza z otoczenia, 7–8 schładzanie ziębnika przed dławieniem za pomocą pary z parowacza o stanie 1, 8–1 proces wrzenia w parowaczu kosztem ciepła ziębionego medium przekazującego ciepło  $Q_z$ .

Przemiany desorpcji, absorpcji, kondensacji i odparowania odbywają się w obiegu rzeczywistym w zmiennej temperaturze (zmiennie stężenie ziębnika w rozpuszczalniku). W obiegu idealnym ciepło schładzania roztworu ubogiego 5, 6 oraz deflegmacji 5', 6' jest quasi-statycznie przekazywane do roztworu bogatego w procesie podgrzewania 3, 4. Proces doziębiania ziębnika 7, 8 odbywa się kosztem przegrzewania pary 1, 2.



Rys. 16.2. Schemat i obieg idealnej ziębiarki absorpcyjnej z wysoko- i niskotemperaturową rekuperacją ciepła

Zadaniem obiegu idealnego jest jakościowa ilustracja ogólnej rzeczywistej obiegu absorpcyjnego. W ustalonej pracy urządzenia pętla prawobieżna równoważna pracy  $W_N$  równa jest polu pętli lewobieżnej o pracy  $W_z$ . W przypadku pracy nieustalonej praca pętli napędowej  $W_N$  jest większa od pracy pętli ziębienia  $W_z$ , wówczas następuje wzrost pracy  $W_z$  lub strat nieodwracalności poszczególnych procesów obiegu

$$|W_N| \geq W_z \quad (16.6)$$

Efektywnością ziębiarki absorpcyjnej jest stosunek dodatniego ciepła pętli lewobieżnej do dodatniego ciepła pętli prawobieżnej

$$\varepsilon = \frac{Q_z}{Q_N} \quad (16.7)$$

Po pominięciu pracy pompy roztworu jako względnie małej, obieg spełnia równanie I zasady termodynamiki



$$\oint d'Q = \oint dH + \oint d'W_t \quad (16.8)$$

Ponieważ  $\oint dH = 0$  oraz  $\oint d'W_t = 0$ ,  
stąd

$$\oint d'Q = 0 \quad (16.9)$$

czyli

$$Q_d + Q_z + Q_K + Q_a = 0$$

Bilans ciepła obiegu wyrażony temperaturą i przyrostami entropii przyjmuje postać

$$(T_z - T_a)\Delta S_z + (T_d - T_K)\Delta S_d = 0$$

$$\frac{\Delta S_z}{\Delta S_d} = -\frac{T_d - T_K}{T_z - T_a} = \frac{T_d - T_K}{T_a - T_z}$$

Efektywność obiegu absorpcyjnego wyrazi się

$$\varepsilon = \frac{Q_z}{Q_d} = \frac{T_z \Delta S_z}{T_d \Delta S_d} = \frac{T_z}{T_d} \cdot \frac{T_d - T_K}{T_a - T_z} = \frac{T_z}{T_a - T_z} \cdot \frac{T_d - T_K}{T_d} = \varepsilon_i \eta_c \quad (16.10)$$

Efektywność ta jest proporcjonalna do efektywności pętli lewobieżnej (ziębniczej) i sprawności pętli prawobieżnej (napędowej).

Sprawnością egzergetyczną obiegu ziębiarki absorpcyjnej jest stosunek spadku egzergii czynnika w procesie odparowania (ziębienia) 8, 1 do przyrostu egzergii w procesie desorpcji 4, 5.

$$\zeta = \frac{-\Delta B_{8,1}}{\Delta B_{4,5}} \leq 1 \quad (16.11)$$

Sprawność egzergetyczna (16.11) obiegu ziębiarki absorpcyjnej przyjęłaby wartość 1, gdyby obie pętłe realizowały się odwracalnie. Jeśli w obu pętlach występują procesy dławienia i niequasi-statyczne przekazywanie ciepła i substancji, sprawność ta zawsze przyjmuje wartość mniejszą od jedności.

Spadek egzergii czynnika obiegowego w procesie izobarycznego odparowania 8, 1, może być określony za pomocą ciepła odparowania

$$-\Delta B_{8,1} = - \int_{P_{8,1}} \frac{T_z - T_{ot}}{T_z} d'Q \quad (16.12)$$

Przyrost egzergii czynnika obiegowego w procesie izobarycznej desorpcji może być wyrażony ciepłem desorpcji

$$-\Delta B_{4,5} = - \int_{p_{4,5}} \frac{T_d - T_{ot}}{T_d} d'Q \quad (16.13)$$

Obliczenia przyrostów egzergii za pomocą wzorów (16.12), (16.13) bardzo się upraszcza w przypadku izotermicznych źródeł i izotermicznych procesów czynnika obiegowego i quasi-statycznych procesach rekuperacji ciepła. Dla procesów izobarycznych o zmiennych temperaturach desorpcji  $T_{ot}$  i odparowania  $T_z$  przyrostów egzergii można obliczyć za pomocą średnich wartości temperatury.

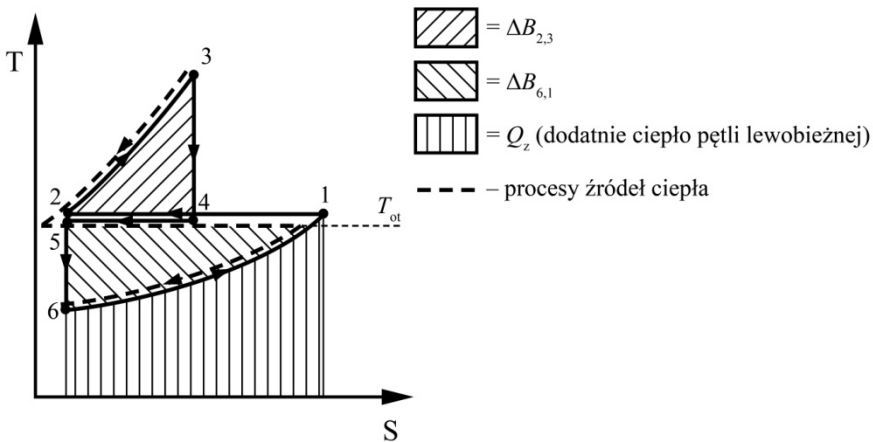
## 16.2. Absorpcyjny ziębniczy obieg idealny w systemie źródeł o zmiennych temperaturach

Obiegiem idealnym ziębiarki absorpcyjnej w systemie źródeł nieizotermicznych jest zbudowany z izobarycznych izotermicznych i izentropowych procesów, jak na rysunku 16.3.

Obieg idealny (1, 2, 3, 4, 5, 6, 1) umożliwiłby wykorzystanie spadku egzergii spalin (3, 2) do realizacji przyrostu egzergii źródła ziębniczego między stanami 1, 6.

Sprawność egzergetyczna idealnego obiegu ziębiarki absorpcyjnej przy zmiennych temperaturach źródeł ciepła, przyjmuje postać

$$\zeta = \frac{\Delta B_{6,1}}{\Delta B_{2,3}} = \frac{B_6 - B_1}{B_3 - B_2} = \frac{(H_6 - T_0 S_6) - (H_1 - T_0 S_1)}{(H_3 - T_0 S_3) - (H_2 - T_0 S_2)} = \frac{(H_6 - H_1) + T_0 (S_1 - S_6)}{(H_3 - H_2) + T_0 (S_2 - S_3)} = 1$$



Rys. 16.3. Obieg absorpcyjny ziębiarki w systemie źródeł ciepła o zmiennej temperaturze

Obieg jest idealny, gdy quasi-statyczny przyrost egzergii podczas procesu 2, 3 jest równy quasi-statycznemu spadkowi egzergii w procesie 6, 1. Quasi-statyczność tych procesów zapewnia również takie same zmiany egzergii źródeł ciepła (spalin i mediów ziębnicznych), stąd sprawność egzergetyczna całego systemu przyjmuje wartość 1.



## 17. Bilansowanie egzergii systemu termodynamicznego

System termodynamiczny w ogólnym przypadku może współdziałać z otoczeniem przez przyjmowanie i przekazywanie substancji, przyjmowanie lub przekazywanie ciepła, przyjmowanie lub przekazywanie pracy mechanicznej, elektrycznej.

Poszczególne przyrosty egzergii mogą przyjmować znak dodatni lub ujemny – zależnie od kierunku oddziaływania, stąd ogólny bilans egzergii systemu może przyjmować dowolny znak.

$$\Delta B_s \geq 0$$

$$\begin{aligned} \Delta B_1 = \dot{B}_s t = \dot{m} b t & \quad - \text{przyrost egzergii systemu wskutek dopływu substancji o egzergii właściwej } b, \\ \Delta B_2 = \dot{B}_Q t = t \int \frac{T - T_0}{T} d'Q & \quad - \text{przyrost egzergii systemu wskutek przyjmowania ciepła,} \\ \Delta B_3 = \dot{B}_W t = \dot{W} t & \quad - \text{przyrost egzergii systemu wskutek przyjmowania pracy mechanicznej, elektrycznej,} \\ \Delta B_4 = \dot{B}_{\text{str}} t = -T_0 \dot{S}_{\text{ir}} t & \quad - \text{strata egzergii systemu wskutek nieodwracalności procesów.} \end{aligned}$$

$$\Delta B_1 + \Delta B_2 + \Delta B_3 + \Delta B_4 = \sum_i \Delta B_i = \Delta B_s \geq 0 \quad (17.1)$$

W przypadku stacjonarnej pracy systemu

$$\Delta B_s = 0 \quad (17.2)$$

W każdym systemie rzeczywistym zachodzą procesy nieodwracalne, stąd  $\Delta B_4 < 0$

$$\dot{B}' + \dot{B}'' + \dot{B}_s - \dot{B}_{\text{str}} = 0 \quad (17.3)$$

Dla procesu stacjonarnego systemu  $\dot{B}_s = 0$ .

Dla procesu odwracalnego systemu  $\dot{B}_{\text{str}} = 0$ .



Rys. 17.1. Schemat bilansu egzergii dla systemu termodynamicznego

Sprawność egzergetyczna systemu rzeczywistego (w którym realizują się procesy nieodwracalne) określa

$$\zeta_s = \frac{\dot{B}_s''}{\dot{B}_s'} = 1 - \frac{\dot{B}_{\text{str}}}{\dot{B}_s'} \quad (17.4)$$

$$1 \geq \zeta_s \geq 0$$

Wartość 1 osiągnęłaby sprawność w systemie idealnym, natomiast 0 w przypadku całkowitego rozpraszania egzergii do otoczenia (chłodzenie, ekspansja do otoczenia, dławienie).

## 17.1. Sprawność egzergetyczna systemu funkcją sprawności jego elementów

Ogólna sprawność egzergetyczna systemu złożonego jest funkcją sprawności jego elementów. Względna charakterystyka egzergetyczna określona dla elementów systemu jest wygodna w badaniu i projektowaniu systemów złożonych.

Dla wywodu ogólnej formuły systemu wygodnie jest wprowadzić wspólne oznaczenie dla wewnętrznych i zewnętrznych strat egzergii elementu

$$\dot{B}_{zs} + \dot{B}_{ws} = \sum_i \dot{B}_{zwi} = \dot{B}_{zws} \quad (17.5)$$

Bilans egzergii systemu wyrazi się

$$\dot{B}_{ds} - \dot{B}_{us} - \dot{B}_{zws} = 0 \quad (17.6)$$

gdzie:  $\dot{B}_{ds}$  – intensywność doprowadzania egzergii do systemu,  $\dot{B}_{us}$  – intensywność użytecznego zużycia egzergii systemu,  $\dot{B}_{zws}$  – intensywność strat zewnętrznych i wewnętrznych systemu.

Dzieląc równanie bilansu (17.6) przez  $\dot{B}_{ds}$ , otrzymujemy

$$1 - \frac{\dot{B}_{us}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{zws}}{\dot{B}_{ds}} = 0$$

Sprawność egzergiczna systemu będzie

$$\zeta_s = \frac{\dot{B}_{us}}{\dot{B}_{ds}} = 1 - \frac{\dot{B}_{zws}}{\dot{B}_{ds}} = 1 - \frac{\sum_i \dot{B}_{zwi}}{\dot{B}_{ds}} \quad (17.7)$$

Bilans egzergii  $i$ -tego elementu systemu będzie

$$\dot{B}_{di} - \dot{B}_{ui} - \dot{B}_{zwi} = 0 \quad (17.8)$$

Dzieląc ostatnie równanie przez  $\dot{B}_{ds}$ , otrzymamy

$$\frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{ui}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{zwi}}{\dot{B}_{ds}} = 0 \quad (17.9)$$

Mnożąc i dzieląc drugi człon równania przez  $\dot{B}_{di}$ , otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{\dot{B}_{zwi}}{\dot{B}_{ds}} &= \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{ui}}{\dot{B}_{di}} \cdot \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} \\ \dot{B}_{zwi} &= \dot{B}_{ds} \left[ \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{ui}}{\dot{B}_{di}} \cdot \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} \right] \end{aligned} \quad (17.10)$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do wzoru na sprawność egzergiczną, będzie

$$\zeta_s = 1 - \frac{\sum_i \dot{B}_{zwi}}{\dot{B}_{ds}} = 1 - \sum_i \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} - \frac{\dot{B}_{ui}}{\dot{B}_{di}} \cdot \frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}}$$

oznaczając:  $\frac{\dot{B}_{di}}{\dot{B}_{ds}} = \mu_i$  – udział egzergii systemu doprowadzonej do elementu  $i$ ,

$\frac{\dot{B}_{ui}}{\dot{B}_{di}} = \zeta_i$  – sprawność  $i$ -tego elementu otrzymuje się

$$\zeta_s = 1 - \sum_i (\mu_i - \zeta_i \mu_i) \quad (17.11)$$

lub

$$\zeta_s = 1 - \sum_i \mu_i (1 - \zeta_i)$$

Sprawność egzergetyczna elementu systemu przyjmuje wartości

$$1 \geq \zeta_i \geq 0$$

Do obliczenia sprawności egzergetycznej systemu złożonego z wielu elementów konieczna jest znajomość sprawności poszczególnych elementów oraz udziałów dostarczanej do nich egzergii. Egzergia dostarczana do danego elementu może pochodzić z zewnątrz systemu lub być odpadową innego elementu systemu.



## Zakończenie

Zawarte w monografii podstawy termodynamiki mają za zadanie przypomnienie czytelnikowi formuł matematycznych i werbalnych do łatwiejszego zinterpretowania zarówno funkcji egzergii w zakresie formalnym, jak i interpretacyjnym oraz zastosowań teoretycznych i praktycznych. Przyjęcie egzergii jako termodynamicznej funkcji stanu wymagało dowodu jej istnienia i niezachowawczości opartej na podstawowym równaniu, czyli tzw. tożsamości termodynamicznej, która jest syntezą I i II zasady dla procesów odwracalnych.

Wywód egzergii z podstawowego równania termodynamiki ujawnił jej miejsce w zbiorze funkcji termodynamicznych oraz istnienie innych funkcji symetrycznych względem niej. Funkcje te nazwano wstępnie ekstermią oraz wykazano ich rolę w określeniu ciepła maksymalnego procesu ciała współdziałającego mechanicznie z atmosferą.

Istnienie egzergii w oddziaływaniach termodynamicznych umożliwia ekstrapolować się na oddziaływania czysto mechaniczne (przekształcenie energii kinetycznej w energię potencjalną i odwrotnie) obarczone stratami w ośrodkach wskutek pokonywania oporów tarcia. Podobnie w oddziaływaniach elektrycznych występują straty egzergii wskutek pokonywania oporów elektrycznych i ekspansji elementów. Metoda egzergii termodynamicznej pozwala sformułować podstawowe równanie charakterystyczne dla oddziaływań mechanicznych oraz oddziaływań elektrycznych.

W rozdziale 9 przeprowadzono analizę pojęcia ciepła maksymalnego jako symetrycznego względem pracy maksymalnej. Współdziałanie mechaniczne czynnika termodynamicznego (spalin) z atmosferą daje możliwość uzyskania ciepła maksymalnego przekazywanego do czynnika roboczego. Egzergia, dzięki swej niezachowawczości, wskazuje niedoskonałości procesów i systemów, w których są realizowane, umożliwia zdefiniowanie sprawności egzergetycznej ułatwiającą ich doskonalenie.

Podstawowe systemy termodynamiczne – siłownie, ziębiarki, pompy ciepła, skraplarki itd., stanowią szczególnie interesujące urządzenia podlegające ocenie za pomocą funkcji egzergii. Należy podkreślić ogromne zasługi prof. zw. inż. J. Szarguta i jego szkoły tworzonej przez współpracowników w rozwoju teorii i praktycznych zastosowań egzergii, począwszy od lat 50. ubiegłego wieku.

Opracowania naukowe i publikacje o zasięgu światowym zainicjowały powszechne zainteresowanie teoretyków, dydaktyków i praktyków w ciągle rozwijającym się zastosowaniu pojęcia ergologii w doskonaleniu urządzeń realizujących przede wszystkim procesy termodynamiczne.

## Literatura

- [1] CLAUDIUS R., *Abhandlungen über die Mechanische Warmetheorie*, Braunschweig 1964.
- [2] GOUY M., *Sur l'énergie utilisable*, Journal de Physique, T. VIII, 1889.
- [3] STODOŁA A., *Die Kreisprozesse der Gasmaschine*, z.d. VDJ, 32, 1898.
- [4] KEENAN J.H., *Steam chart for second law analysis*, Mech. Eng., 54, 1932.
- [5] BOSNJAKOVIC F., *Kampf den Nichtumkehrbarkeiten Archiv. Für Warmewirtschaft und Dampfkesselwesen*, 19, 1938.
- [6] RANT Z., *Exergie – ein neues Wort für „Technische Arbeitsfähigkeit“*, Forsch. Ing. Wesen, 1956, Vol. 22, No. 1.
- [7] OCHĘDUSZKO S., *Teoria maszyn cieplnych*, cz. I, 1957, cz. II, 1961.
- [8] BUIMOVIĆ D., *Maximale Arbeit und Exergie der Breunstoffe*, Allg. Warmetechn., 1958, Vol. 8, No. 9.
- [9] GRASSMAN P., *Energie und Exergie*, BWK, 13, 1961.
- [10] FRATZSCHER W., *Zum Begriff des exergetischen Wirkungsgrads*, BWK, 1961, Vol. 13, No. 1.
- [11] SZARGUT J., *Bilans egzergytny procesów cieplnych*, Energetyka Przemysłowa, 1961, Vol. 9, No. 3.
- [12] SZARGUT J., *Pojęcie egzergii w odróżnieniu od energii i możliwości praktycznego zastosowania egzergii*, Energetyka Przemysłowa, 1962, Vol. 10, No. 12.
- [13] SZARGUT J., *Klasyfikacja pojęć egzergii*, Energetyka, z. 14, 5/11, 1964.
- [14] SZARGUT J., MACZEK K., *Bilans egzergytny ziębiarki absorpcyjnej*, Energetyka, z. 14, 1964.
- [15] SZARGUT J., STYRYLSKA T., *Angenaherte Bestimmung der Exergie von Brennstoffen*, BWK, 1964, Vol. 16, No. 12.
- [16] SZARGUT J., PETELA R., *Egzergia*, WNT, Warszawa 1965.
- [17] KIRILLIN V.A., SYČEV V.V., ŠEJNDLIN A.E., *Techničeskaja Termodinamika*, Moskva 1968.
- [18] BRODJANSKIJ V.M., *Eksergičeskij metod termodinamičeskogo analiza*, Moskva 1973.
- [19] BER G.D., *Techničeskaja termodinamika*, Moskva 1977.
- [20] ELSNER N., *Grundlagen der Technischen Thermodynamik*, Berlin 1982.
- [21] SZARGUT J., *Analiza termodynamiczna i ekonomiczna w energetyce przemysłowej*, WNT, Warszawa 1983.
- [22] MÜNCHEN A.G., *Die Exergie und der II Hauptsatz der Thermodynamik*, BWK, 1988, Vol. 40, No. 11.
- [23] MIECZYŃSKI M., *Druga zasada termodynamiki i jej symetria*, Zesz. Nauk. PWr., Wrocław 1989.
- [24] SZARGUT J., ZIĘBIK A., *Podstawy energetyki cieplnej*, PWN, Warszawa 1998.
- [25] MIECZYŃSKI M., *Istota symetrii termodynamiki klasycznej i współczesnej*, wyd. 2, Ofic. Wyd. PWr., Wrocław 2003.
- [26] ZIĘBIK A., SZARGUT J., STANEK W. (red.), *Analiza możliwości*, PAN, 2006.

