

# Energi og eksergi i brensel

Ivar S. Ertesvåg august 2000/sept. 2000  
Institutt for mekanikk, termo- Dette notatet ligg på  
og fluiddynamikk, NTNU www.mtf.ntnu.no/people/ivarse/energi  
ivar.s.ertesvag@mtf.ntnu.no

Dette er repetisjon og formelsamling. Dei som ikkje heilt kjenner att stoffet, bør lese/repetere om forbrenning i ei termodynamikk-bok, til dømes Moran og Shapiro (1998:620ff).

## 1 Kva for energimengd er energien i eit brensel?

I dei fleste samanhengane finst det eit innarbeidd svar på dette spørsmålet. Men svaret er ikkje opplagt, og det kan også vere grunn til å spørje kvifor det skal vere nett slik.

Det er fleire energimengder som kunne vere "energien i eit brensel":

- nedre brennverdi
- øvre brennverdi
- brennverdi når produktet er i jamvekt med omgjevnadene
- effektiv brennverdi
- kjemisk eksergi
- den varmen du teoretisk kan få ved å bruke den kjemiske eksergien i ei varmpumpe

Vi definerer *brennverdi* ved hjelp av eit tenkt brennkammer. Vi tilfører brensel og luft ved ein viss temperatur (som vi må velje ut frå ein eller annan standard). Det brenn, og vi tek ut så mykje varme at forbrenningsproduktta vert kjølte ned til den same temperaturen som brensel og luft hadde. Den varmen vi tek ut, er altså brennverdien.

Når vi definerer brennverdi må vi oppgje ein temperatur. Lærebøker brukar gjerne 25 °C. ISO-standardane for naturgass (ISO 13443:1996) og for måling av gassar og væsker frå råolje (ISO 5024:1976; NS 4900:1979) brukar 15 °C. Skilnaden mellom ulike temperaturar er ikkje så stor (men kan vere viktig nok dersom det er snakk om store mengder).

*Nedre brennverdi* definerer vi slik at reaksjonen er fullstendig og at all H<sub>2</sub>O i forbrenningsproduktet er i dampform.

*Øvre brennverdi* definerer vi likeins, men slik at all H<sub>2</sub>O i forbrenningsproduktet er i væskeform.

Skilnaden mellom desse to vert altså kondensvarmen til vatnet.

Ein kan seie at begge desse tilstandane er kunstige, fordi produktet ved t.d. 25 eller 15 °C er delvis kondensert. Altså kunne vi definere ein mellomting. Vidare vil reaksjonen aldri vere absolutt fullstendig, slik at vi måtte rekne ei jamvekt mellom alle stoffa som tek del.

Mange brensel inneheld vatn. Då vil noko av energien gå med til å fordampje dette vatnet. Vi definerer *effektiv brennverdi* som nedre brennverdi for det fuktige brenselet (tørstøff og vatn til saman).

*Eksergi* er det arbeidet ein kan få ut av brenselet om ein fører det til jamvekt med omgjevnadene

gjennom ein reversibel prosess. Det er altså det maksimale arbeidet frå brenselet. Verdien ligg ofte ikkje så langt unna brennverdien.

Når det er snakk om energi i brensel, er det vanlegvis nedre brennverdi. For fuktige brensel (bark, trevirke, m.m.) reknar ein med effektiv brennverdi.

## 2 Brennverdi og dannelsentalpi

Dette er stort sett kopiert frå Ertesvåg (2000:212). Grunnlaget kan ein lese meir om i ei termodynamikkbok, til dømes Moran og Shapiro (1998:639).

Reaksjentalpi ved referansetemperatur er gjerne notert  $h_{RP}^{\circ}$  (eller  $h_{RP}$ ) i termodynamikk-bøker. Det er gjeve som entalpi per kg brensel, eller per kmol brensel. Brennverdi  $h_{br}$  for eit brensel vert gjeven som entalpi per kg brensel, eller ofte for gass: per normal- eller standard-m<sup>3</sup> (sjå t.d. Ertesvåg 2000:201).

Samanhengen mellom brennverdi og dannelsentalpi per kg brensel er

$$\begin{aligned} h_{br} &= -h_{RP}^{\circ} = \frac{1}{m_{br}} \left( \sum_R n_k \bar{h}_{f,k}^{\circ} - \sum_P n_k \bar{h}_{f,k}^{\circ} \right) \\ &= \frac{1}{m_{br}} \left( \sum_R m_k h_{f,k}^{\circ} - \sum_P m_k h_{f,k}^{\circ} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Her er det summert over alle reaktantar (R) og reaksjonsprodukt (P) som går inn i den støkiometriske reaksjonen. Reaktantar inn og produkt ut skal ha same temperatur.  $h_{f,k}^{\circ}$  (kJ/kmol) og  $h_{f,k}$  (kJ/kg) er dannelsentalpi,  $n_k$  er stoffmengd (kmol) og  $m_k$  masse (kg) for reaktantar og reaksjonsprodukt.  $m_{br}$  er masse av brensel. Legg merke til at vi kan ta med stoff som ikkje reagerer (t.d. nitrogen, oksygenoverskot), utan at dette påverkar brennverdien. Det kjem av at temperaturen inn og ut er den same.

Dersom vi brukar  $h_{f_i, H_2O}^{\circ}$  for gass, får vi *nedre brennverdi*. Med  $h_{f_i, H_2O}^{\circ}$  for væske, får vi *øvre brennverdi*.

For ei brenselblanding kan vi rekne ut brennverdien ved å summere bidraga frå dei ulike stoffa i blandinga. Samansetjinga av blandinga kjenner vi som massefraksjonar,  $Y_k$ , eller molfraksjonar,  $X_k$  (= volumfraksjonar for ideelle gassar). Dersom brennverdien for kvart av stoffa er kjend, kan vi finne brennverdien av brenselblandinga:

$$h_{br, bl} = -h_{RP, bl}^{\circ} = \sum_k Y_k h_{br, k} = \frac{1}{M_{bl}} \sum_k X_k M_k h_{br, k} = \frac{1}{M_{bl}} \sum_k X_k (-\bar{h}_{RP}^{\circ})_k. \quad (2)$$

Her er  $M_k$  molekta (kg/kmol) og  $M_{bl}$  er molekta av brenselblandinga,  $M_{bl} = \sum_k X_k M_k$ . Disse uttrykkja gjeld så lenge vi kjenner stoff-samansetjinga av brenselet. Det føreset også at blandinga (løysinga) er ideell, dvs. at det ikkje skjer ei endring i energien (t.d. varmetutvikling) ved sjølve blandingprosessen (jamfør Moran og Shapiro, 1998:540-541).

Dersom samansetjinga er ukjend, må ein finne brennverdien frå målingar. Dersom grunnstoff-samansetjinga er kjend, kan ein nytte formalar som gjev tilnærma verdiar for brennverdien.

Ulike molekylbindingar har ulik bindingsenergi, slik at slike formilar ikkje kan vere heilt nøyaktige. Når du finn ein slik formel, skal det også følgje med opplysningar om kva for brensel han kan brukast til (t.d. steinkol med eit visst innhald av hydrogen i høve til karbon; faste brensel med oksygeninnhald under ein viss verdi; osv.), og kor nøyaktig han er.

For metan er nedre brennverdi 50 MJ/kg, for etan og eten 47 MJ/kg, for propan og butan ca. 46 MJ/kg. For bilbensin er nedre brennverdi 44 MJ/kg, for fyringsolje nr. 1 og autodiesel (det er om lag det same) 43 MJ/kg, for fyringsolje nr. 6 om lag 41 MJ/kg, og for steinkol 20–28 MJ/kg (tørt).

### 3 Effektiv brennverdi, fuktige brensel

Mange faste brensel inneheld større eller mindre mengder fukt. Vatt trekkjer inn i porøse stoff som kol og trevirke. Noko av dette vatnet kan fordampe ved at vi legg brenselet til tørt i friluft. Vatnet kan også vere stengt inne i cellestrukturen i t.d. tre.

Når fuktig brensel brenn, vil noko av brennverdien i tørrstoffet gå med til å fordampe vatnet. Dersom vi kjenner nedre brennverdi for tørrstoffet,  $h_{ts}$  (kJ/kg), fuktinnhaldet,  $w = m_{\text{vatt}}/m_{\text{ts}}$ , (kg vatt per kg fuktig brensel) og fordampingsvarmen for vatt,  $h_{fg}$ , kan vi finne effektiv brennverdi:

$$h_{\text{eff}} = h_{\text{ts}} \cdot (1 - w) - h_{fg} \cdot w = h_{\text{ts}} - (h_{\text{ts}} + h_{fg})w. \quad (3)$$

Dette er nedre brennverdi for blandinga av tørrstoff og vatt; vi har rekna vatnet i avgassen som damp.

Fordampingsvarmen,  $h_{fg}$ , for vatt finn vi frå damp-tabellar, t.d. i Moran og Shapiro (1998:721). Verdien er 2442,3 kJ/kg ved 25 °C, 2528,9 kJ/kg ved 15 °C, og 2501,3 kJ/kg ved 0 °C.

Brennverdien for tørrstoffet varierer etter om det er kol, trevirke, avfall, osv. For trevirke ligg verdien vanlegvis mellom 18–20 MJ/kg. Verdien varierer litt etter treslag, slagginnhald, ... – og kor nøyaktig målinga er.

Godt tørka trevirke inneheld 15–30 % (masse) fukt. Bark som ikkje er tørka, inneheld gjerne om lag 60 % fukt.

For bark med (til dømes)  $w = 0,60$ ,  $h_{\text{ts}} = 19$  MJ/kg og  $h_{fg} = 2,5$  MJ/kg, får vi  $h_{\text{eff}} = 6,1$  MJ/kg.

### 4 Kjemisk eksergi, eksergi i brensel

Dette kan ein lese meir om i Kotas (1995:44ff) eller i Moran og Shapiro (1998:654ff). Begge bøkene gjev den same forklaringa, men personleg synest eg at Kotas gjev den klaraste framstillinga.

Eksergi er det maksimale arbeidet vi kan få ut av ei tilstandsending. Det finn vi ved å lage oss ein *tenkt*, ideell, reversibel prosess mellom dei to tilstandane. Føremålet er ikkje å byggje ein slik maskin, men å setje opp ein referanse som røynløse prosessar kan samanliknast med.

Kjemisk eksergi er definert som det maksimale arbeidet vi kan få ut når vi fører eit stoff frå *avgrensa jamvekt* (dvs. termisk og mekanisk jamvekt) til *fullstendig jamvekt* (dvs. termisk, mekanisk og kjemisk) med omgjevnadene.

Dersom vi fører eit stoff frå ein viss tilstand ( $T, p$ ) til termisk og mekanisk jamvekt med omgjevnadene ( $T_0, p_0$ ) gjennom ein reversibel prosess, vil arbeidet vere lik den *fysikalske* eller *termofysiske eksergien*.

Vi må definere *omgjevnader*: Temperatur, trykk og kjemisk samansetjing. For gassar og brensel kan vi bruke atmosfæren. Vi definerer ein temperatur  $T_0$ , trykk  $p_0$  og samansetjing  $X_i^e$  (molfaksjon av stoff  $i$ , der  $N_2, O_2, Ar, CO_2, Ne, m.fl.$ , og  $H_2O$ ). Partialtrykket i atmosfæren vert  $p_i^e = X_i^e p_0$ .

Tørr luft (dvs. utan  $H_2O$ ) har same samansetjing uavhengig av stad og trykk, sjå Moran og Shapiro (1998:554). For å fastsetje innhaldet av vassdamp, må vi velje ein verdi for relativ fukt ved  $T_0$ . Meir detaljar om korleis vi definerer *omgjevnader* og jamvekt, finn du i bøkene som er nemnde ovanfor.

#### Kjemisk eksergi for ein gass som fnst i atmosfæren

Gassen vert ført frå avgrensa jamvekt ( $T_0, P_0$ ) til total jamvekt ( $T_0, p_i^e$ ) med omgjevnadene. Den kjemiske eksergien er det reversible ekspansjonsarbeidet frå  $p_0$  til  $p_i^e = X_i^e p_0$  ved konstant temperatur  $T_0$ :

$$\varepsilon_{\text{e},i} = \bar{R}T_0 \ln \frac{p_0}{p_i^e} = \bar{R}T_0 \ln \frac{1}{X_i^e} = \bar{R}T_0 (-\ln X_i^e). \quad (4)$$

#### Kjemisk eksergi for brensel

For å føre eit brensel til kjemisk jamvekt med omgjevnadene, let vi det reagere med oksygen ( $O_2$ ) frå atmosfæren, og danne stoff som fnst i atmosfæren ( $CO_2, H_2O$ ). For at alt skal vere reversibelt og i jamvekt, må vi hente  $O_2$  ved partialtrykket i atmosfæren, og avgje produkta ved partialtrykka i atmosfæren. Dette er greitt forklara i Kotas (1995:21f,45f), men det kjem ikkje like klart fram i Moran og Shapiro (1998).

Vi lagar ein tenkt, reversibel maskin som vist i figuren. Det utførte arbeidet er den kjemiske eksergien til brenselet.

$$W_2 = -n_{O_2}(\varepsilon_o)O_2.$$

Kjemisk eksergi er summen av arbeid frå dei reversible maskinene,  $W_{rev} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ , eller

$$\varepsilon_{o,i} = \frac{1}{n_{br}} \left( -\Delta G(T_o, p_o) - n_{O_2} \varepsilon_{o,O_2} + \sum_p n_k \varepsilon_{o,k} \right), \quad (5)$$

der  $n_{O_2}$  er stoffmengda (mol) av oksygen som går med til stoffmengda  $n_{br}$  av brensel, og  $n_k$  er stoffmengda av produkt  $k$  som vert danna. Vi kan sjå på likning (4) som ei forenkling av likning (5), med same stoffet i inn og utløp og ingen reaksjon.

Både Kotas (1995:238ff) og Moran og Shapiro (1998:659,772) gjev tabellar for "standard" kjemisk eksergi for ulike stoff. (Kotas har med svært mange.) Slike verdiar har dei rekna ut etter at dei har definert "omgjenvader", altså  $T_o, p_o$  og samansetjing. Dersom du vel andre omgjenvader (t.d. ein annan temperatur) må du kanskje rekne ut dine egne verdiar dersom du vil vere nøyaktig. Vanlegvis kan du bruke tabellverdiene som tilnærming.

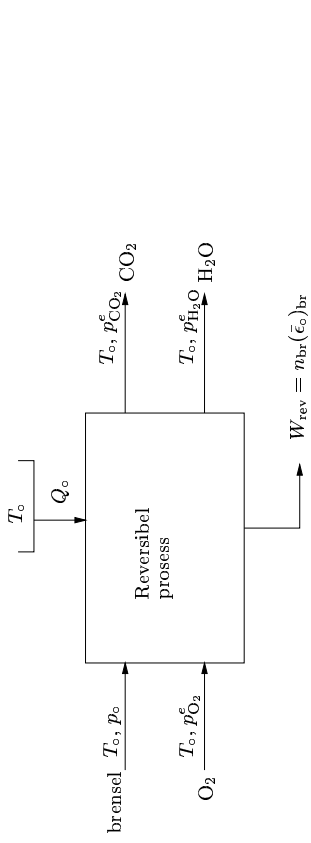
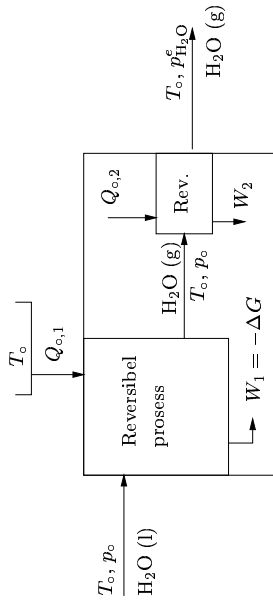
### Kjemisk eksergi for vatn

Vatn,  $H_2O$  i væskeform, kan valde visse vanskar om ein ikkje tenkjer seg om. Vanskaene er av to slag. Det eine er sjølve utrekninga. Det andre er at vatn i omgjenvadene finst både som damp i atmosfæren og som væske i sjøar, elvar og hav. Attpåtil er (vanlegvis) ikkje desse to formene av vatn i jamvekt med kvarandre.

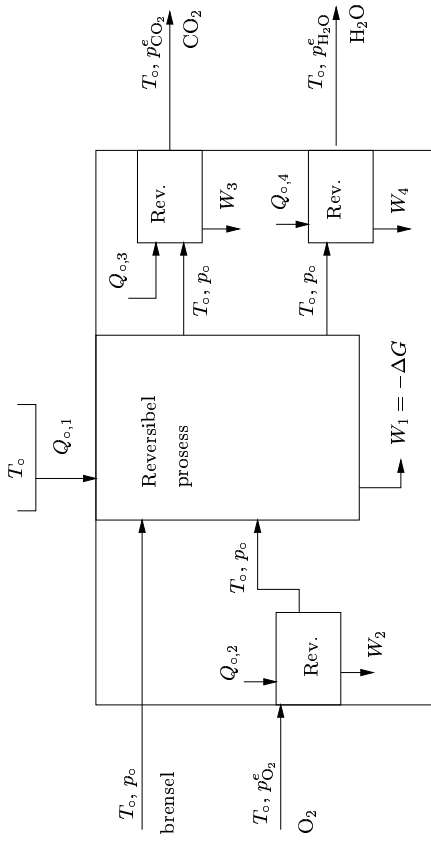
Vi må velje kva som er referansen for den prosessen eller tilstanden vi ser på. I somme tilfelle er vatn i væskeform, eller også salt havvatn, referansetilstanden. Eit slikt døme er "saltkraft", som utnyttar skilnaden i saltkonsentrasjon mellom ferskvatn og havvatn. Det osmotiske trykket svarar til ei fallhøgde på om lag 270 meter.

I samband med brensel og forbrenning er vassdamp i atmosfæren den naturlege referansen, sidan mange (dei fleste) brensel inneheld hydrogen og dannar vassdamp i forbrenninga. Men også i slike prosessar kan vi ha vatn i væskeform.

Vassdamp har kjemisk eksergi etter uttrykket i likning (4). For vatn i væskeform kan vi setje opp ein maskin som er ei forenkling av reaksjonsmaskinen ovanfor.



I den neste skissa er det laga ein del innmat i denne maskinen. Kvar av dei indre maskinene utvekslar varme ( $Q_{o,i}$ , osv.) med omgjenvadene ( $T_o, p_o$ ). Reaksjonen skjer i ein indre maskin der reaktantar vert tilførte kvar for seg ved ( $T_o, p_o$ ), og produkta vert avgjevne kvar for seg ved ( $T_o, p_o$ ). Det reversible arbeidet frå ein slik reaksjon er ( $-\Delta G$ ), som er endringa i gibbsfunksjon for reaksjonen. Denne storleiken kan vi finne frå tabellverdiar, jf. Moran og Shapiro (1998:657, 687). Legg merke til at tilstanden ( $T_o, p_o$ ) i omgjenvadene ofte er noko anna enn referansetilstanden ( $T_{ref}, p_{ref}$ ) (eller ( $T^o, p^o$ )). Denne indre reaksjonsmaskinen svarar til van't Hoff's likevektsboks, sjå Kotas (1995:23).



( $-\Delta G$ ) er ikkje den kjemiske eksergien, sjølv om vi kan lese nettopp det somme stadar. Tilført oksygen og avgassar ut har tilstanden ( $T_o, p_o$ ) og er ikkje i jamvekt med omgjenvadene. Vi må komprimere oksygenet reversibelt frå  $p_{O_2}^e$  til  $p_{O_2}$ , og ekspandere avgassane frå  $p_o$  til  $p_o^e$ . Då finn vi den kjemiske eksergien til brensel

Såleis er  $W_3 = n_{CO_2}(\varepsilon_o)CO_2$ ,  $W_4 = n_{H_2O}(\varepsilon_o)H_2O$ , og, sidan oksygenet vert komprimert,

Her er "reaksjonen" ein fascovergang:  $\bar{w}_1 = -\Delta G = (\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \bar{g}_{\text{H}_2\text{O}(g)})_{T_0, p_0}$ . Den andre delprosessen svarar til definisjonen av kjemisk eksergi for ein gass i atmosfæren. Kjemisk eksergi for vatn i væskeform vert altså

$$\bar{\epsilon}_{\circ, \text{H}_2\text{O}(l)} = (\bar{g}_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \bar{g}_{\text{H}_2\text{O}(g)})_{T_0, p_0} + \bar{\epsilon}_{\circ, \text{H}_2\text{O}(g)} \quad (6)$$

### Kjemisk eksergi for ei gassblanding

Uttrykka ovanfor gjeld for reine stoff. Eksergien for ei blanding er mindre enn summen av eksergien til stoffa kvar for seg:

$$\bar{\epsilon}_{\circ, bl} = \sum_k X_k \bar{\epsilon}_{\circ, k} + \bar{R}T_0 \sum_k X_k \ln X_k \quad (7)$$

Det siste leddet er negativt og svarar til det minste arbeidet som krevst for å separere gassane i blandinga (Kotas 1995:47, Moran og Shapiro 1998:659).  $\bar{\epsilon}_{\circ, k}$  er kjemisk eksergi for stoff  $k$ , slik det vert rekna ut etter likning (4) eller (5).

Dette uttrykket gjeld for ideelle gassar, t.d. naturgass eller røykgass. Som tilnærming (i mangel på noko betre) vert det også nytta for blandingar av væsker og av faste stoff. Vanlegvis (ialfall for brensel o.l.) vil det første leddet dominere.

### Kjemisk eksergi for faste og flytande bensel

For ein del reine stoff finn vi verdiane til Kotas (1995), eller vi kan rekne dei ut ved hjelp av tabellverdiane for gibbsfunksjonen (kjemisk potensial). Dersom stoffet inneheld andre grunnstoff enn O, N, H og C, må vi utvide definisjonen av "omgjevnader", slik at det t.d. omfattar jordskorpa. Dette er drøfta av Kotas. Han gjev også nokre empiriske formalar som kan nyttast for visse brensel (Kotas 1995:267f).

For tørre faste brensel med eit visst oksygeninnhald gjev han

$$\varphi_{\text{dry}} = \left( \frac{\epsilon^{\circ}}{h_{\text{br},n}^{\circ}} \right)_{\text{ls}} = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{h}{c} - 0,2509 (1 + 0,07256 \frac{h}{c}) + 0,0383 \frac{n}{c}}{1 - 0,3035 \frac{c}{c}} \quad (8)$$

Her er  $h/c$  høvet mellom masse av hydrogen og masse av karbon i brenselet, og  $n/c$  og  $o/c$  tilsvarande for nitrogen og oksygen. Denne formelen gjeld for  $o/c$  frå 0,667 til 2,67 og skal vere nøyktig innafør  $\pm 1\%$ . Høgt merketakn o viser til at verdien er for referansetilstanden (25 °C, 1 atm).

Formlane til Kotas gjev verdien for tørstoff. Høvet mellom kjemisk eksergi og effektiv brennverdi for fuktig brensel vert

$$\varphi = \frac{(\epsilon_{\circ})_{\text{fukt}}}{h_{\text{eff}}} = \frac{(1-w)\epsilon_{\circ, \text{ls}}}{(1-w)h_{\text{ls}} - wh_{\text{fg}}} = \left( 1 - \frac{w}{1-w} \frac{h_{\text{fg}}}{h_{\text{ls}}} \right)^{-1} \varphi_{\text{dry}} \quad (9)$$

Døme: Dersom vi har trevirke eller bark med samansetjing (massbasis) 50,0 % C, 6,1 % H, 42,7 % O og 1,2 % N (analysedata kan variere noko), så får vi  $h/c = 0,123$ ,  $n/c = 0,024$ ,  $h/c = 0,853$ , og  $\varphi_{\text{dry}} = 1,072$ .

Med fuktinnhald  $w = 0,60$  og  $h_{\text{ls}} = 19 \text{ MJ/kg}$  og  $h_{\text{fg}} = 2,5 \text{ MJ/kg}$ , får vi  $\varphi = 1,34$ ,  $h_{\text{eff}} = 6,1 \text{ MJ/kg}$  og  $\epsilon_{\circ} = \varphi \cdot h_{\text{eff}} = 8,2 \text{ MJ/kg}$ .

### Litteratur

- Ertesvåg, Ivar S. 2000 *Turbulent strøyming og forbrenning*. Tapir, Trondheim.
- Kotas, T. 1995 *The exergy method of thermal plant analysis*, 2nd ed. Krieger, Florida.
- Moran, Michael J. og Howard N. Shapiro 1998 *Fundamentals of engineering thermodynamics*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York.