# 1. Energetische und exergetische Bewertung

### 1.1. Definition der Exergie

Der II. Hauptsatz führt in Verbindung mit der Zustandsgröße Entropie zu folgenden Erkenntnissen:

- Wärme kann nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden bzw. aus Wärme bei Umgebungstemperatur kann keine Arbeit gewonnen werden (7 Wirkungsgrad CARNOT-Prozess)
- Alle natürlichen Vorgänge sind irreversibel

Mit Hilfe der Entropie können zwar alle Energiewandlungsprozesse vollständig beschrieben werden, die Anschaulichkeit bei der Bilanzierung von Kreisprozessen leidet jedoch u.a. darunter, dass die Arbeit eine entropiefreie Größe ist und deshalb in einer Entropiebilanz nicht explizit erscheint. Es ist daher sinnvoll, eine Größe zu konstruieren, die die Aussagen des I+II. Hauptsatzes verknüpft und eine anschauliche Darstellung aller bei der Energiewandlung auftretenden Verluste ermöglicht. Eine solche Größe ist die Exergie.

Definitionsgleichung der Exergie

Die Exergie oder Arbeitsfähigkeit (engl. Availibility) gibt an

• Welche Arbeit maximal aus einem System gewonnen werden kann.

Dieser Maximalbetrag an Arbeit ist daran gebunden, dass

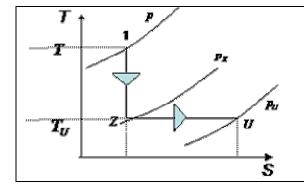
- die Möglichkeit zur Arbeitsgewinnung erschöpft ist, wenn der Systemzustand identisch mit dem Umgebungszustand ist,
- die Zustandsänderungen bis zum Umgebungszustand reversibel erfolgen.

Damit lautet die Definition der Exergie:

Exergie ist die maximale Arbeit, die bei reversibler Überführung in den Umgebungszustand aus einem System gewonnen werden kann. Der jeweilige Umgebungszustand bedarf einer zusätzlichen Definition, weshalb die Exergie auch als Zustandsgröße zweiter Art (erst mit zusätzlicher Definition ergeben sich die Eigenschaften der Zustandsgröße) bezeichnet wird.

#### 1.1.1. Definitionsgleichung der Exergie

Die Definitionsgleichung der Exergie lässt sich einfach am Beispiel einer reversiblen Zustandsänderung eines idealen Gases von einem beliebigen Zustand 1 in den Umgebungszustand (U) ableiten. Eine solche reversible Zustandsänderung ist theoretisch möglich, wenn einerseits nur reversible Verdichtungs- oder Entspannungsprozesse stattfinden und andererseits ein Wärmeaustausch nur auf Umgebungstemperaturniveau erfolgt. Der Umgebungszustand ist ein Gleichgewichtszustand, aus dem heraus das System zu keiner Änderung mehr fähig ist, also auch zu keiner weiteren Arbeitsleistung. Die Exergie im Umgebungszustand ist deshalb  $\theta_U=0$ . Auch Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr bei Umgebungstemperatur ist ohne Einfluss auf die Arbeitsfähigkeit des Systems, dieser Anteil der Energie wird auch als Anergie bezeichnet.



Ausgehend von einem Zustand 1 bei hohem Druck und hoher Temperatur erfolgt zunächst eine reversible Entspannung des Gases bis zur Umgebungstemperatur (und dem entsprechenden Zwischendruck  $p_Z$ ) und eine anschließende isotherme Zustandsänderung bis zum Umgebungsdruck.

Je nach Lage des Zustandspunktes 1 kann die isotherme Zustandsänderung eine Expansion mit Wärmezufuhr aus der Umgebung (wie im Bild dargestellt) oder eine Kompression mit Wärmeabfuhr an die Umgebung sein.

In jedem Falle gelten die beiden Energiebilanzen von 1 nach Z und von Z nach U:

$$w_{t1Z} = h_Z - h_1 - q_{12} = h_Z - h_1$$
 we gen  $q_{1Z} = 0$  und  $s_Z = s_1$ 

$$w_{iZU} = h_U - h_Z - q_{ZU} = h_U - h_Z - T_U(s_U - s_{Z=1})$$
 wegen  $q_{ZU} = T \cdot \Delta s$  bei  $T = \cos nst. = T_U$ .

Die Summe aus beiden Beiträgen ist stellt die Exergie des Systems dar.

$$W_{t1Z} + W_{tZU} = h_Z - h_1 + [h_U - h_Z - T_U(s_U - s_{Z=1})] = h_U - h_1 - T_U(s_U - s_{Z=1})$$

Für die Definition der Exergie des Systems wird das Vorzeichen von šgeleisteter Arbeitõ auf šArbeisfähigkeitõ geändert  $\Delta e = e_1 - e_U = -w_{tlu}$  und unter Einbeziehung der Tatsache, dass mit so dass  $e_U = 0$  folgt für die Exergie eines Systems im Zustand 1 die **Definitionsgleichung** 

#### der Exergie

$$e = e_1 = -w_{t1u} = h_1 - h_U - T_U(s_1 - s_U)$$

Bei einer Zustandsänderung zwischen zwei Zuständen 1 und 2 ergibt sich

$$\Delta e = e_2 - e_1 = h_2 - h_1 - T_U(s_2 - s_1) = \Delta h - T_U \Delta s$$
.

Für ideale Gase folgt

$$e = e_1 = c_p \left( T_1 - T_U \right) - T_U \left( c_p \ln(\frac{T_1}{T_U}) - R_k \ln(\frac{\rho_1}{\rho_U}) \right) \text{ bzw. } \Delta e = c_p \left( T_2 - T_1 \right) - T_U \left( c_p \ln(\frac{T_{21}}{T_1}) - R_k \ln(\frac{\rho_2}{\rho_D}) \right)$$

### 1.1.2. Bilanzgleichung der Exergie und Thermodynamische Mitteltemperatur

Will man die Exergieänderung mit den über die Systemgrenze übertragenen Energieformen Wärme und Arbeit verknüpfen, bietet es sich an die Änderung der Zustandsgrößen durch die Formulierungen des 1. und 2. HS anhand der Prozessgrößen zu ersetzen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Prozessgrößen ist dabei von differentieller Schreibweise auszugehen

$$de = dh - T_{II}ds$$

$$de = dw_t + dq - T_U \left( \frac{dq}{T} + ds_{irr} \right)$$

Nach kurzer Umstellung folgt die Bilanzgleichung der Exergie

$$de + T_U ds_{irr} = dw_t + \left(1 - \frac{T_U}{T}\right) dq$$
.

Der aus Irreversibilitäten resultierender Beitrag führt zu einer Verminderung der Arbeitsfähigkeit des Systems, er wird als Exergieverlust  $de_V = +T_U ds_{irr}$  bezeichnet und auf der Seite der Exergieänderung aufgeführt.

Eine mögliche Temperaturänderung während der Wärmeübertragung muss bei der Berechnung der Exergiedifferenzen durch Integration berücksichtigt werden. Dazu soll der Begriff  $\S$ Exergie der Wärme $\S$  in Verbindung mit der Definition der thermodynamischen Mitteltemperatur  $T_m$  eingeführt werden

$$e_q = (1 - \frac{T_u}{T_m}) \ q_{12} = \int \left(1 - \frac{T_u}{T}\right) dq$$

Zur Ableitung der thermodynamischen Mitteltemperatur kann der allgemeingültige Zusammenhang zwischen Wärme und Temperatur unter Verwendung der spezifischen Wärmekapazität bei polytroper Zustandsänderung  $dq = c_n dT$  verwendet werden.

Aus der Integration folgt

$$(1 - \frac{T_u}{T_m}) \ q_{12} = \int \ dq - \int \frac{T_u}{T} dq = q_{12} - \int c_n \frac{T_u}{T} dT = q_{12} - c_n T_U \ln \frac{T_2}{T_1} \ \text{bzw.} \ \frac{T_u}{T_m} \ q_{12} = c_n T_u \ln \frac{T_2}{T_1} \ .$$

Daraus folgt unabhängig von der Art der Zustandsänderung die Definition der

#### Thermodynamischen Mitteltemperatur

$$T_m = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

und die Bilanzgleichung der Exergie kann in integraler Form geschrieben werden als

$$\Delta e + \Delta e_v = W_t + e_q = W_{t12} + \frac{T_m - T_u}{T_m} q_{12}$$

Vergleicht man diese Gleichung mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, der die Bilanzgleichung der Energie darstellt

$$\Delta h = W_{t12} + q_{12},$$

lassen sich drei wesentlichen Aussagen ableiten.

- Der Exergieverlust hat keine Entsprechung in einer rein energetischen Betrachtung. Er beschreibt Verluste an Arbeisfähigkeit, die in der Energiebilanz nicht in Erscheinung treten. Dazu zählen z.B. Verluste durch Wärmeübertragung und Verluste durch irreversible (reibungsbehaftete) Entspannung.
- Der Betrag der Arbeit entspricht vollständig dem Betrag der Exergie der Arbeit.
- Die Exergie von Wärme wird durch den Carnot-Faktor als Proportionalitätsfaktor zwischen Wärme und Exergie charakterisiert. Der Carnot-Faktor entspricht dem Carnot-Wirkungsgrad eines Kreisprozesses, der zwischen der Thermodynamischen Mitteltemperatur der Wärmezufuhr T<sub>m</sub> und der Umgebungstemperatur abläuft.

Mit der Exergiebilanz können also sowohl die unterschiedlichen Qualitäten der Energie als auch alle bei der Energiewandlung auftretenden Verluste in der Einheit der Energie dargestellt werden. Diese Tatsache soll an zwei grundlegenden Beispielen erläutert werden.

1. Vergleich der Wirkungsgrade bei reversibel und irreversibel adiabater Turbinenentspannung

#### 2. Verluste bei der Wärmeübertragung

Die Wärmeübertragung aus Sicht der Energieerhaltung (I. HS) als reversibler Prozess dar, wenn Wärmeverluste nach außen vernachlässigt werden  $\dot{Q}_{V} = 0$ 

$$\left|\dot{Q}_{\textit{heiß}}\right| = \dot{Q}_{\textit{kalt}} + \dot{Q}_{\textit{V}}$$

Erst unter Einbeziehung der Qualität der Energie (2. HS) wird erkennbar, dass die Wärmeübertragung von höherer zu niederer Temperatur irreversibel und damit mit Verlusten behaftet ist. Beschreibt man die spezifische Exergieänderung des heißen und des kalten Mediums bei isobarer Abkühlung oder Erwärmung mit Hilfe der mit den jeweiligen Mitteltemperaturen gebildeten Carnot-Faktoren  $T_{mH}$  und  $T_{mK}$  zwischen Anfangs- und Endtemperatur folgt für den Exergieverlust

$$\Delta \dot{E}_{v} = \left(\frac{T_{mH} - T_{U}}{T_{mH}} - \frac{T_{mK} - T_{U}}{T_{mK}}\right) \dot{Q}_{12} \qquad (*). \label{eq:delta_eq}$$

Der so berechnete Exegieverlust ist der gleiche, der auch aus der Exergiebilanz

$$\sum_{i} E_{zui} = \sum_{i} E_{abi} + \Delta \dot{E}_{v} \text{ bzw. } \dot{E}_{He} + \dot{E}_{Ke} = \dot{E}_{Ha} + \dot{E}_{Ka} + \Delta \dot{E}_{v} \text{ und } (\dot{E}_{He} - \dot{E}_{Ha}) + (\dot{E}_{Ke} - \dot{E}_{Ka}) = \Delta \dot{E}_{v}$$

$$\dot{m}_H (h_{He} - h_{Ha}) - \dot{m}_H T_U (s_{He} - s_{Ha}) + \left[ \dot{m}_K (h_{Ke} - h_{Ka}) - \dot{m}_K T_U (s_{Ke} - s_{Ka}) \right] = \Delta \dot{E}_v = T_U \Delta \dot{S}_{irr}$$
 berechnet wird. Dabei heben sich die Energieströme

 $\dot{m}_H(h_{He} - h_{Ha}) + \dot{m}_K(h_{Ke} - h_{Ka}) = 0$  heraus und die Beiträge für die Entropieänderungen des heißen und des kalten Mediums haben entgegengesetzte Vorzeichen, sodass insgesamt ebenfalls ein Exergieverlust - mit positivem Vorzeichen - dargestellt wird.

$$-\dot{m}_{H}T_{U}(s_{He}-s_{Ha})+\left[-\dot{m}_{K}T_{U}(s_{Ke}-s_{Ka})\right]=T_{U}(-\Delta\dot{S}_{H}+\Delta\dot{S}_{K})=\Delta\dot{E}_{v}=+T_{U}\Delta\dot{S}_{irr}.$$

Diese iese Gleichung entspricht der, die sich auch durch einsetzen der Thermodynamischen Mitteltemperatur für die Isobare Zustandsänderung in Gleichung (\*) ergibt

$$\Delta \dot{E}_{v} = \left(1 - \frac{T_{U}}{\frac{\Delta \dot{H}_{H}}{\Delta \dot{S}_{H}}} - 1 + \frac{T_{U}}{\frac{\Delta \dot{H}_{K}}{\Delta \dot{S}_{K}}}\right) \dot{Q}_{12} = T_{U}(-\Delta \dot{S}_{H} + \Delta \dot{S}_{K}) \quad \text{(Vorzeichen beachten!)}$$

#### 1.1.3. Energie und Exergie von Brennstoffen

Die in Brennstoffen gespeicherte Energie ist chemische Energie, die bei einer Verbrennungsreaktion freigesetzt werden kann. Die Exergie der Brennstoffe muss damit aus den Reaktionsgrößen (Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie) im Zusammenhang mit der Definition einer geeigneten stofflichen Umgebung ermittelt werden. In ester Näherung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Exergie dem Heizwert der Brennstoffe entspricht

$$e_{Br} = H_i$$
 oder nach Rant:  $e_{Br} = H_i + w \Delta^{LV} h$ 

w =Wassergehalt im Brennstoff

Anschaulich lässt sich diese Tatsache damit begründen, dass die Verbrennungswärme z.B. durch Vorwärmung der Verbrennungsluft bei sehr hohen Temperaturen bereitgestellt werden kann, der Carnot-Faktor für die Verbrennungstemperatur damit gegen 1 geht und  $e_{Br} = 1 H_i$  ist.

#### 1.2. Verbrennung

Die Verbrennung stellt derzeit die wesentliche Quelle für die Bereitstellung von Hochtemperaturwärme dar. Neben Anwendungen von Hochtemperaturwärme in der chemischen, metallurgischen und Metall verarbeitenden Industrie sind die Verbrennungsprozesse die Hauptwärmequelle für arbeitsleistende Kreisprozesse. Verbrennungsmotoren, Gasturbinenprozesse sowie der überwiegende Teil der Dampf-Kraft-Prozesse basieren auf der Wärmeerzeugung durch Verbrennung flüssiger, gasförmiger oder fester Brennstoffe fossilen oder regenerativen Ursprungs.

Bei der Verbrennungsreaktion werden die oxidierbaren Komponenten eines Brennstoffes durch Sauerstoff in ihre höchste Oxidationsstufe überführt. Charakteristisch für diese Oxidationsreaktionen sind ein stark exothermer Reaktionsverlauf, hohe Verbrennungstemperaturen sowie im Wesentlichen gasförmige Reaktionsprodukte (Rauchgas), ggf. bei nicht rückstandsfrei verbrennenden Brennstoffen auch Asche.

#### 1.2.1. Heizwert, Brennwert, Brennstofffeuchte

Heizwert und Brennwert kennzeichnen den Energieinhalt eines Brennstoffes, sie ergeben sich aus der Reaktionswärme, die bei vollständiger (keine brennbaren Rückstände in der Asche) und vollkommener (bis zur höchsten Oxidationsstufe) Verbrennung frei wird. Diese Reaktionswärme, die Standardreaktionsenthalpie wird unter der Annahme isobar-isothermer Reaktionsführung ermittelt, d.h. dass alle Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte vor und nach der Reaktion jeweils bei (chemischen) Standardbedingungen  $t=25\,^{\circ}\mathrm{C},\ p=101,3\ \mathrm{kPa}$  vorliegen. Die Reaktionsenthalpie kann experimentell bestimmt werden (Brennwertkalorimeter) oder aus den stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$  und den (tabellierten) Standardbildungsenthalpien  $h_{f,298,i}$  der beteiligten Reaktionspartner ermittelt werden.  $\Delta^R \overline{h} = \sum v_i\ h_{f,298,i}$ 

$$C + 2 O_2 \Rightarrow CO_2$$
  $\Delta^R h = -393.5 \frac{MJ}{kmol} = -393.5 \frac{kJ}{mol} = -393500 \frac{kJ}{kmol}$ 

Als Brenn/Heizwert wird der Betrag der Reaktionenthalpie bezeichnet, wobei sowohl der molare Wert, in kJ/kmol als auch der massenbezogene, spezifische Brennwert in kJ/kg angegeben werden kann. Für gasförmige Brennstoffe ist auch ein volumetrischer Heiz/Brennwert in kJ/m³ üblich, der sich unter Einbeziehung der Normdichte der des Brenngases aus dem spezifischen Wert ergibt. Bei Brennstoffen, die Wasserstoff enthalten, spielt es für die Reaktionsenthalpie eine Rolle, ob das entstehende šReaktionswasserõ gasförmig (als Wasserdampf) oder flüssig vorliegt.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O_g$$
  $\Delta^R \overline{h} = -241.6 \frac{MJ}{kmol} = \text{mol. Heizwert}$   $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O_f$   $\Delta^R \overline{h} = -285.5 \frac{MJ}{kmol} = \text{mol. Brennwert}$ 

Die Differenz der beiden Bildungsenthalpien entspricht der Verdampfungsenthalpie des Wassers bei im (chemischen) Standardzustand (t = 25 °C, p = 100 kPa).

$$\Delta(\Delta^R \overline{h}) = -43.9 \frac{MJ}{kmol} \stackrel{\land}{=} 2440 \frac{kJ}{kg} = \Delta^{LV} h_{H_2O,25\,^{\circ}C}$$

- Heizwert  $H_i$ : (i für inferior, früher auch unterer Heizwert  $H_U$ )

der Wasserdampfanteil im Abgas wird als vollständig gasförmig angesehen.

- Brennwert  $H_0$ : (s für superior, früher auch obere Heizwert oder Brennwert  $H_0$ )

der Wasseranteil im Abgas wird als vollständig flüssig angesehen

Der Unterschied zwischen Heiz- und Brennwert vergrößert sich weiter, wenn feuchter Brennstoff verwendet wird.

#### **Brennstofffeuchte**

Für die Charakterisierung des im Brennstoff enthaltenen Wassers werden in der Praxis anwendungsabhängig zwei unterschiedliche Größen verwendet, in denen der Wasseranteil entweder auf die Gesamtmasse oder nur auf die Masse trockenen Brennstoffs bezogen wird.

Feuchte *u* - Beladungsgröße

Wasseranteil W - Anteilsgröße

$$u = \frac{m_W}{m_{tB}} \leftarrow !!!$$

$$0 \le u \le \infty$$

$$W = \frac{m_W}{m_B} \leftarrow !!!$$

$$0 \le W \le 1$$

mw Masse Wasser

 $m_{tB}$  Masse trockener Brennstoff

 $m_B$  Masse Brennstoff  $m_B = m_{tB} + m_W$ 

unter Einbeziehung der Massenbilanz können beide Größen ineinander ungerechnet werden

$$u = \frac{m_W}{m_B (1 - W)} = \frac{W}{1 - W}$$
  $W = \frac{u}{1 + u}$ 

#### **Brenn/Heizwert von Stoffgemischen**

Für flüssige und gasförmige Stoffgemische, die aus einer endlichen Anzahl von identifizierbaren Einzelkomponenten bestehen (z.B. Erdgas) kann der Brenn/Heizwert aus dem gewichteten Mittel der Brenn/Heizwerte der Einzelkomponenten berechnet werden. Hier werden meist die volumetrischen Brenn/Heizwerte verwendet, die entsprechend auch mit den Volumenanteilen der Komponente im Gemisch gewichtet werden müssen

$$H_{i/s} = \sum_{j} \varphi_{j} H_{i/s,j}$$
  $\varphi_{j}$  - Volumenanteil der Komponente j im Gemisch

### H<sub>i/s,i</sub> Brenn/Heizwert der Komponente j in kJ/m<sup>3</sup>

In festen Brennstoffen (Kohle, Biomasse) können die Einzelverbindungen oftmals nicht ausreichend identifiziert werden. Der Brennwert muss dann experimentell bestimmt werden. Für viele Brennstoffe kann er aus Tabellenwerken entnommen werden, alternativ existieren auch. verschiedene Näherungsgleichungen in Abhängigkeit von der Elementarzusammensetzung des Brennstoffs. Die Elementarzusammensetzung wird gewöhnlich in Massenanteilen der Elemente für trockenen Brennstoff (Index *t* oder *wf* - wasserfrei oder *atro* - absolut trocken) angegeben

$$C' = \frac{m_C}{m_{tB}}$$
,  $H' = \frac{m_H}{m_{tB}}$ í  $C' + H' + S' + O' + N' + \dots = 1$ .

Die nicht brennbaren mineralischen Anteile werden manchmal als Aschegehalt zusammengefasst

$$A' = \frac{m_{Asche}}{m_{tB}}.$$

Die Massenanteile der Elemente verschieben sich bei Einbeziehung der Brennstofffeuchte und können umgerechnet werden

$$C = \frac{m_C}{m_B} = \frac{m_C}{m_{tB}/(1-W)} = C'(1-W)$$
 bzw.  $C' = \frac{C}{(1-W)}$ 

C', H'...usw. ó Massenanteil des jeweiligen Elements im trockenen Brennstoff ( $0 \le C'$ ,  $H' \le 1$ ) C, H...usw. ó Massenanteil des jeweiligen Elements im feuchten Brennstoff ( $0 \le C$ ,  $H \le 1$ ) Die besten Daten für den Heizwert in Abhängigkeit von der Elementarzusammensetzung liefert die Näherungsgleichung von Boie, die auch für biogene Brennstoffe eingesetzt werden kann.

$$\frac{H_{i(t)}}{MJ/kg} = 34.8C' + 93.9H' - 10.5S' + 6.3N' - 10.8O'$$

Der Zusammenhang zwischen Heizwert und Brennwert des trockenen Brennstoffes ergibt sich auch hier aus der Kondensationsenthalpie des Wasserdampfes  $\Delta^{LV}h_{(25^{\circ}C)}=2,440~\text{MJ/kg}$  und der gebildeten Menge an Reaktionswasser aus dem zur Verfügung stehenden Wasserstoff

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$$
  $\frac{m_{H_2O}}{m_{H_1}} = \frac{18}{2} = 9$ 

2 kg + 16 kg = 18 kg

$$H_{S(t)} = H_{i(t)} + \Delta^{LV} h \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_B} = \frac{H_{i(t)}}{MJ/kg} + \Delta^{LV} h \cdot \frac{9 m_{H_2}}{m_B} = \frac{H_{iU(t)}}{MJ/kg} + \left(9 \Delta^{LV} h\right) \cdot H' = \frac{H_{i(t)}}{MJ/kg} + \left(9 \cdot 2,44\right) \cdot H'$$

$$\frac{H_{s(t)}}{MJ/kg} = \frac{H_{i(t)}}{MJ/kg} + 22 \cdot H'$$

Für die Bestimmung des Heizwertes des feuchten Brennstoffes ist zu berücksichtigen, dass sich einerseits die Masse des trockenen Brennstoffes pro kg Brennstoff vermindert und andererseits das im Brennstoff flüssig vorliegende Wasser durch die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme verdampft werden muss.

$$m_B H_i = m_{tB} H_{i(t)} - m_W \Delta^{LV} h$$

Nach Division durch die feuchte Brennstoffmasse folgt

$$H_i = H_{i(t)}(1-W)-W \Delta^{LV}h$$

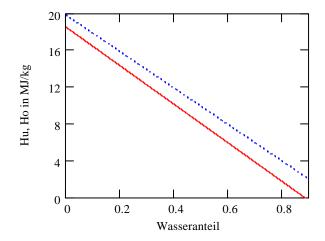
Beim Einsetzen der Heizwertgleichung von Boie hebt sich durch die Umrechnung der Massenanteile des trockenen in die Massenanteile des feuchten Brennstoffes der Faktor (1-W) gerade heraus und es gilt

$$\frac{H_i}{MJ/kg}$$
 = 34,8 C + 93,9 H - 10,5 S + 6,3 N - 10,8 O - 2,44 W

Der Brennwert vermindert sich im Gegensatz zum Heizwert nur im Maße der weniger zur Verfügung stehenden Trockenmasse, da das Wasser am Anfang und am Ende des Prozesses

flüssig vorliegt.

$$H_s = H_{s(t)}(1-W)$$
 denn  $m_{tB}/m_B = 1-W$  und  $H_s m_B = H_{s(t)}m_{tB}$ .



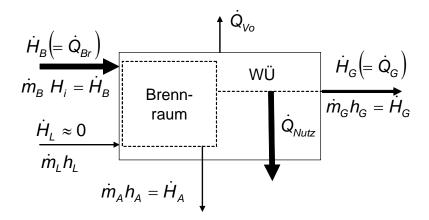
Brennwert und Heizwert von Holz in Abhängigkeit von der Brennstoffeuchte

Heizwert ——

Brennwert

## 1.2.2. Energiebilanz und Wirkungsgrad

Neben der eigentlichen Verbrennungsreaktion ist für technische Verbrennungsprozesse auch noch die Art der Wärmenutzung zu berücksichtigen. Sie kann entweder in Form einer Wärmeübertragung oder - bei druckaufgeladenen Prozessen - in Form eines arbeitsleistenden Entspannungsprozesses erfolgen kann. Nachfolgend soll als Wärmenutzung nur die Wärmeübertragung in Heizkesseln bzw. Dampferzeugern betrachtet werden, bei der das Rauchgas auf die Abgastemperatur abgekühlt wird und die Wärme auf einen Wärmeträger übergeht.



Energiebilanz und Wirkungsgrad können zunächst einfach anhand der einzelnen Energieströme beschrieben werden. Dabei ist die mit einem Stoffstrom in oder aus dem System transportierte Energiemenge als  $\dot{H}$  aufzufassen, während Wärmeströme  $\dot{Q}$  die aufgrund von Temperaturdifferenzen übertragenen Energiemengen sind.

Daraus ergibt sich die Energiebilanz für den Heizkessel

$$\dot{H}_L + \dot{H}_B = \dot{Q}_{Nutz} + \dot{H}_G + \dot{Q}_{Vo} + \dot{H}_A$$

bzw. unter Einbeziehung der Massenströme

$$\dot{m}_L h_L + \dot{m}_B H_i = \dot{Q}_{Nutz} + \dot{m}_G h_G + \dot{Q}_{Vo} + \dot{m}_A h_A$$

In Kesseln ohne Verbrennungsluftvorwärmung kann die Enthalpie der angesaugten Luft oft vernachlässigt werden  $h_L = 0$ , Abgas- und andere Verluste können zusammengefasst werden

$$\dot{H}_B = \dot{Q}_{Nutz} + \dot{Q}_V$$
.

Der Wirkungsgrad wird wie üblich als Quotient aus Nutzen und Aufwand, in diesem Fall aus Quotient aus Nutzwärme und Brennstoffaufwand definiert und es gilt

$$\eta_{K} = \frac{N}{A} = \frac{\dot{Q}_{Nutz}}{\dot{H}_{B}} = \frac{\dot{H}_{B} - \dot{Q}_{V,ges}}{\dot{H}_{B}} = 1 - \frac{\dot{Q}_{V,ges}}{\dot{H}_{B}}$$

Der letzte Term wird auch als Verlustgrad definiert und es gilt

$$\eta_{K} = 1 - \varepsilon_{V} \quad \text{miti} \quad \varepsilon_{V,ges} = \frac{\dot{Q}_{V,ges}}{\dot{H}_{B}}$$

Der Verlustgrad kann für jede Verlustquelle einzeln angegeben werden und ermöglicht Quantifizierung und Bewertung der Einzelverluste. Aus der Summe der Verlustgrade kann der Gesamtwirkungsgrad ermittelt werden.

$$\eta_K = 1 - \sum \varepsilon_{Vi}$$

Die oben genannten Verluste betreffen den Kessel im stationären Betriebszustand. Sie sind meist im Teillastbetrieb höher als im Auslegungsfall.

Wird der Wirkungsgrad des Kessels über einen längeren Zeitraum mit verschiedenen Lastzuständen und Stillstandszeiten (Verluste beim Auskühlen) sowie von An- und Abfahrprozessen betrachtet spricht man vom

Nutzungsgrad

$$\eta_{Nutz} = \frac{\int \dot{Q}_{Nutz} d\tau}{\int \dot{m}_B H_u d\tau}$$

#### 1.2.3. Luftbedarf und Abgasmenge

Die Energiebilanz lässt sich vollständig nur unter Einbeziehung der Massenbilanz lösen. Die Massenbilanz um den Kessel lautet

$$\dot{m}_L + \dot{m}_B = \dot{m}_A + \dot{m}_G$$

In der Verbrennungsrechnung werden oft auf die Brennstoffmenge bezogene Massenströme verwendet. Man definiert

$$M_L = \frac{m_L}{\dot{m}_{Br}}$$

(Brennstoff-)bezogene Luftmenge

$$M_G = \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_{Br}}$$

(Brennstoff-)bezogene Abgasmenge

$$A = \frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_{Br}}$$

Ascheanteil im Brennstoff

Die Massenbilanz lautet dann

$$M_L + 1 = A + M_G$$

bzw. vereinfacht für aschefreie Brennstoffe

$$\dot{m}_L + \dot{m}_B = \dot{m}_G \text{ und } M_L + 1 = M_G$$

Zur Bestimmung der Massenströme bzw. der bezogenen Luft- und Rauchgasmenge muss die für die vollständige Oxidation der brennbaren Bestandteile benötigte Sauerstoffmenge berechnet werden. Dieser stöchiometrische Sauerstoffbedarf lässt sich aus den Reaktionsgleichungen und den Massenanteilen der Verbindungen im Brennstoff, hier am Beispiel Kohlenstoff, bestimmen

$$C + O_2 \Rightarrow CO_2$$
  $\frac{m_{O_2}}{m_C} = \frac{32}{12} = 2,67$ 

$$12 kg + 32 kg = 44 kg$$

Unter Einbeziehung des Massenanteils Sauerstoff in der Luft ( $\xi_{o_2} = 0,232$ ) kann daraus der jeweilige Luftmassenbedarf bestimmt werden

$$\frac{m_L}{m_C} = \frac{m_{O_2}}{m_C} / \frac{m_{O_2}}{m_L} = 2,67/0,232 = 2,67/0,232 = 11,5$$

Aus der Summation der für die Verbrennung der jeweiligen Elemente benötigten Luftteilmengen ergibt sich der (brennstoffbezogene) Mindest-Luftmassenbedarf

$$M_{tL\min} = \frac{m_{tL\min}}{m_B} = \frac{n_{L\min}}{m_B} \overline{M}_{mL} = 11,5 C + 34,5 H + 4,3 (S - O), M_{L\min}$$
 Mindestluftmassenbedarf

(Für genaue Berechnungen wird in Abhängigkeit der Außenluftfeuchte  $X_U$  noch zwischen Massenstrom trockener und feuchter Luft unterschieden.  $m_{l, \min} = m_{(t)l, \min} (1 + X_U)$ )

Mit Hilfe der der Dichte von Luft kann der entsprechende Luftvolumenbedarf berechnet werden.

$$L_{\min} = \frac{V_{L \min}}{m_{Br}}$$
  $L_{\min}$  (brennstoffbezogener) Mindestluftvolumenbedarf

Da der Kontakt zwischen Verbrennungsluft und Brennstoff nicht an jeder Stelle des Verbrennungsprozesses gegeben ist, muss in der Praxis stets mit einem bestimmten Luftüberschuss gearbeitet werden. Die Luftüberschusszahl  $\lambda$  bezeichnet das Verhältnis zwischen stöchiometrischem und tatsächlichem Luftbedarf

$$\lambda = \frac{M_{L}}{M_{L \min}} = \frac{L}{L_{\min}} \qquad \lambda - \text{Luftüberschusszahl}$$

Je schlechter der Kontakt Luft ó Brennstoff ist, desto höher muss die Luftüberschusszahl sein. Hohe Luftüberschüsse wirken sich ungünstig auf die Effektivität des Verbrennungsprozesses aus, weil auch die nicht benötigte Luft erwärmt und mit Abgastemperatur an die Umgebung abgegeben wird.

Feuerungsart	handbeschickte	automatische	Kohlestaub-	Gas- und Öl-	Gasturbinen
	Rostfeuerung	Rostfeuerung	feuerung	feuerung	
typische λ	1,7 - 2	1,25 ó 1,35	1,05 ó 1,15	1,03 ó 1,1	1,7 - 2

#### d) Rauchgasmenge und -zusammensetzung

Der bezogene Abgasmassenstrom in kg Abgas/kg Brennstoff lässt sich über die Gesamtmassenbilanz des Verbrennungsprozesses bestimmen

$$m_G = m_B - m_A + m_L \qquad \qquad \frac{m_G}{m_B} = M_G = (1 - A) + \lambda M_{L \min}$$

Auch die Abgaszusammensetzung lässt sich auf Basis der Stöchiometrie, des verwendeten Luftüberschusses und der Luftzusammensetzung berechnen, z.B.:

$$C + O_2 \Rightarrow CO_2$$
  $\frac{m_{CO_2}}{m_C} = \frac{44 \text{ kg}}{12 \text{ kg}} = 3,67$ 

Dabei wird zwischen trockenem Abgas und im Abgas enthaltenem Wasserdampf zu unterschieden.

$$M_{\rm G} = M_{t\rm G} + M_{W} = (3,67C + 2S + N + 0,768\lambda M_{l\,\rm min} + 0,232(\lambda - 1)\lambda M_{l\,\rm min}) + (9H + W)$$

(Für genaue Berechnungen muss auch hier mit der Verbrennungsluft eingebrachte Wassermenge  $\chi_{U}\lambda M_{Lmin}$  berücksichtigt werden) Der Anteil des Wasserdampfes im Rauchgas darf, im Gegensatz zum Wasserdampfanteil in der Verbrennungsluft, nicht vernachlässigt werden, weil durch die Verbrennung zusätzliches (Reaktions-) Wasser entsteht.

Unter Einbeziehung der unterschiedlichen Gasdichten können die Volumenanteile der Einzelgase im Rauchgas berechnet werden, die auch messtechnisch erfasst werden können. Analog zur Brennstoffzusammensetzung werden die Volumenanteile durch den Gasnamen bezeichnet, unterstellt man ideales Gasverhalten sind die Volumenanteile identisch mit den Stoffmengenanteilen  $x_i$ 

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_{ges}} = x_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$$
 $CO_2 = \varphi_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{ges}}$ 
 $V_G = V_{tG} + V_{H_{2O}}.$ 

Die Zusammensetzung des Rauchgases erlaubt Rückschlüsse auf den Luftüberschuss und die Qualität des Verbrennungsprozesses, sie ist die Regel- und Bewertungsgröße für den Prozess. Wird bei der Verbrennung die minimale Luftmenge eingesetzt ( $\lambda=1$ ), so enthält das Rauchgas gleichzeitig den maximalen  $CO_2$ 6Anteil und der Sauerstoffanteil im Rauchgas wird  $O_2=0$ . Bei der Verbrennung von reinem Kohlenstoff wird  $CO_{2max}=1-N_2=0,21$  und entspricht damit dem ursprünglichen Sauerstoffanteil in der Luft. Für Brennstoffe, die Wasserstoff enthalten, verringert sich  $CO_{2max}$  entsprechend und kann aus der Stöchiometrie bestimmt werden. Wird Luftüberschuss eingesetzt, verringert der verbleibende Sauerstoff den  $CO_2$ -Anteil weiter  $CO_2=CO_{2max}-O_2$  und die Luftüberschusszahl lässt sich näherungsweise wie folgt berechnen

$$\lambda = \frac{L}{L_{\min}} \approx \frac{V_G}{V_{G\min}} \qquad \text{und} \qquad = \frac{\frac{V_{CO_2}}{CO_2}}{\frac{V_{CO_2}}{CO_{2\max}}} = \frac{CO_{2\max}}{CO_2} = \frac{CO_{2\max}}{CO_{2\max} - O_2}.$$

Statt des CO<sub>2</sub> óAnteils kann alternativ also auch der O<sub>2</sub>-Anteil messtechnisch erfasst und zur Bestimmung des Luftüberschusses verwendet werden.

Bei Realen Verbrennungsprozessen kann ein kleiner Teil des Kohlenstoffs unverbrannt in der Asche verbleiben (Rostverluste) und ein weiterer sehr geringer Anteil wird nicht vollständig oxidiert, sondern nur zu CO umgesetzt. Der CO-Anteil im Rauchgas wird als Qualitätsmerkmal für die Verbrennung verwendet.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des Rauchgases ist sein Taupunkt (Beginn der Kondensation). Der Taupunkt wird durch den Partialdruck des Wasserdampfes im Rauchgas bestimmt,  $t_{tau} = t_{\rho_w}^{VL}$  der wiederum aus Stoffmengenanteil (bei idealem Gasverhalten gleich

Volumenanteil) des Wassers im Gas bestimmt werden kann  $p_W = x_W p_{ges}$ .

Soll die Kondensationswärme des Rauchgases genutzt werden, muss das Rauchgas unterhalb dieses Taupunktes ausgekühlt werden (Brennwertnutzung).

Für die Beschreibung der Brennwertnutzung ist es sinnvoll, die absolute Feuchte des Rauchgases zu verwenden, die sich aus den bezogenen Gas- und Wassermengen berechnen lässt. Die absolute Feuchte kann auch aus Massenanteilen oder den Stoffmengen- bzw. Volumenanteil des Wassers im Rauchgas und den molaren Massen von Wasser und trockenem Rauchgas ermitteln werden.

$$X = \frac{M_{w}}{M_{tG}} = \frac{9H + W}{3,67C + 2S + N + 0,768\lambda M_{lmin} + 0,232(\lambda - 1)\lambda M_{lmin}}$$

$$X = \frac{M_{w}}{M_{tG}} = \frac{m_{w}}{m_{tG}} = \frac{\xi_{w}}{1 - \xi_{w}} = \frac{\overline{M}_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\varphi_{w}}{1 - \varphi_{w}}$$

$$X = \frac{\overline{M}_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\rho_{w}}{\rho_{ges} - \rho_{w}}$$

$$X = \frac{\overline{M}_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\rho_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\rho_{w}}{\overline{M}_{tG}}$$

$$\frac{\overline{M}_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\rho_{w}}{\overline{M}_{tG}} \frac{\rho_{w}}{\overline{M}_{tG}}$$

$$\frac{\overline{M}_$$

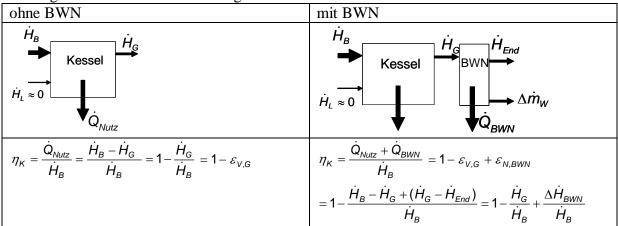
### 1.2.4. Brennwertnutzung (BWN)

Brennwertnutung ist die Wiedergewinnung der Kondensationswärme eines Teils des bei der Verbrennung entstandenen Reaktionswassers durch Abkühlung des Rauchgases unterhalb seines Taupunktes. Der Umfang der Brennwertnutzung, d.h. die Menge des auskondensierbaren Wasserdampfes, wird durch die Austrittstemperatur des Rauchgases aus

der Wärmenutzung bestimmt. Diese Austrittstemperatur wiederum ergibt sich aus der niedrigsten Temperatur der Wärmenutzung (z.B. der Heizungsrücklauftemperatur) und der notwendigen minimalen Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung bestimmen  $T_{End} = T_{Nuzt,min} + \Delta T_{WÜ}$ 

Brennwertnutzung setzt also voraus, dass ein geeigneter Wärmebedarf im niederen Temperaturbereich vorhanden ist, z.B. ein Heizungsrücklauf mit einer Temperatur unterhalb des Rauchgastaupunktes. Deshalb beschränkt sich der Einsatz der Brennwertnutzung bisher auch auf Heizungsanlagen im privaten oder kommunalen Bereich, wo dieser Wärmebedarf im niederen Temperaturbereich vorliegt. In Kraftwerksanlagen könnte diese Wärme zur regenerativen Vorwärmung von Luft oder Speisewasser verwendet werden, allerdings besteht im gleichen Temperaturbereich ein ausreichendes Angebot an Abwärme, so dass Brennwertnutzung im industriellen Bereich bisher kaum eine Rolle spielt.

Für den Vergleich mit einem Kessel ohne BWN ist es zweckmäßig, die Wärmerückgewinnung durch Brennwertnutzung als Verlustanteil mit positivem Vorzeichen anzugeben. Der zurück gewonnene Betrag lässt sich aus der Enthalpieänderung des Rauchgases in der Brennwertnutung ermitteln



Da ein Wasseranteil aus dem Rauchgas kondensiert, kann das Gas nicht mehr als ideales Gas angesehen werden. Es eignet sich die Berechnung der Enthalpie mittels trockenem Gasstrom, absoluter Feuchte und Wasserdampfenthalpie

$$h_{\rm G} = h_{t\rm G} + X_{\rm G} h_{\rm W} = c_{pm,t\rm G} (T_{\rm G} - T_{\rm 0}) + X_{\rm G} (\Delta^{LV} h + c_{p\rm D} (T_{\rm G} - T_{\rm 0}))$$

Die Enthalpieänderung zwischen Eintritt in und Austritt aus der BWN ergibt sich dann zu  $\Delta \dot{H}_{BWN} = M_{tG}(h_G - h_{End})$ 

wobei den wesentlichen Beitrag zur Wärmerückgewinnung die

Enthalpieänderung durch kondensierenden Wasserdampf  $M_{tG}[(X_G - X_{End})\Delta^{LV}h]$  und die  $M_{tG}[c_{p,TG}(T_G - T_{End})]$  Enthalpieänderung durch Abkühlung des trockenen Gasstromes leisten.

Die Enthalpieänderung durch Abkühlung des verbliebenen Wasserdampfs  $M_{tG}[X_G c_{pD}(T_G - T_0) - X_{End} c_{pD}(T_{End} - T_0)]$ ist im Verhältnis zu den beiden anderen Beiträgen klein.

Berücksichtigt man nur den ersten Teilbeitrag und geht zudem davon aus, dass die gesamte Wassermenge aus dem Rauchgas zurückgewonnen wird, lässt sich der maximale Wärmegewinn durch BWN abschätzen. Die pro kg Brennstoff im Rauchgas entstehende Wassermenge ist aus der Verbrennungs-rechnung als 9 H bekannt, dazu kommt der verdampfte Wasseranteil des Brennstoffes

$$M_{\scriptscriptstyle W} = \frac{m_{\scriptscriptstyle W}}{m_{\scriptscriptstyle Br}} = 9H + W \; .$$

und damit

$$\varepsilon_{\textit{BWN},\text{max}} = \frac{\left(9H + W\right)\Delta^{\text{LV}}h}{H_{\textit{B}}}$$

Wegen des hohen Wasserstoffanteils im Erdgas und des daraus resultierenden hohen Taupunktes der Abgase von ca. 60 °C ist die Brennwertnutzung bisher insbesondere für Gasheizungen realisiert worden, bei denen Wirkungsgradsteigerungen von ca. 8% erreicht werden können. Für Ölheizungen kann eine Wirkungsgradsteigerung von ca. 4 % erreicht werden. Als zusätzlicher technischer Aufwand für die Brennwertnutzung sind zusätzliche Wärmeübertragerflächen im Abgaskanal, eine Edelstahlausführung des Schornsteins (Korrosionsschutz vor im Schornsteinbereich aus dem gesättigten Rauchgas auskondensierender ggf. schwefelsäurehaltiger Feuchte) sowie ggf. eine Neutralisation des in der Brennwertnutzung aufgefangenen Wassers zu berücksichtigen. Die tiefere Auskühlung der Rauchgase vermindert die für den Naturzug von Schornsteinen notwendige Dichtedifferenz zwischen heißem und kaltem Rauchgas, so dass für ausreichende Druckdifferenzen zu sorgen ist. Der Effekt der Brennwertnutung ist umso größer, je niedriger die Wärmenutzungstemperaturen sind, sie ist also insbesondere für moderne Niedertemperaturheizungen geeignet.

Bei feuchten Brennstoffen wird durch die Brennwertnutzung auch die bei der Verbrennung verdampfte Brennstofffeuchte zurück gewonnen. Deshalb sollte die Brennwertnutzung auch in Biomasseheizungen eingesetzt werden.