

Wstęp

Miernikiem jakości energii w termodynamice jest zdolność do wykonania pracy w naturalnym otoczeniu, objętym działalnością wytwórczą człowieka. Wspomniany miernik jakości został przez Z. Ranta nazwany egzergią [1]. Pojęcie egzergii związane jest z nieodwracalnością procesów termodynamicznych. Liczną bibliografię, zawierającą ponad 2500 pozycji omawiających propozycje zastosowań egzergii zebrali Sciubba i Wall [2]. W Polsce prof. Szargut [3 ÷ 11] poświęcił wiele prac zagadnieniu egzergii definiując egzergię jako maksymalną zdolność do wykonania pracy, wyznaczoną w stosunku do otaczającej przyrody. Analiza egzergii opiera się na drugiej zasadzie termodynamiki, zgodnie z którą wszystkie procesy makroskopowe mają charakter nieodwracalny. Każda strata egzergii powoduje zmniejszenie efektu użyteczności danego procesu, albo zwiększone zużycie elementów napędzających proces. Analiza strat egzergii pozwala określić możliwości udoskonalania procesów cieplnych.

Przykładem nieodwracalności procesów, w których można oceniać straty egzergii są przemiany wybuchowe. Zastosowanie przemysłowych materiałów wybuchowych (MW) ma na celu pozyskiwanie surowców metodą detonacyjnego urabiania skał. Wydobycie odbywa się kosztem energii zawartej w materiale wybuchowym. Zdolność materiału wybuchowego do wykonania pracy określa się przez obliczenie energii w nim zawartej, czyli jego potencjału, lub wyznacza doświadczalnie. Można rozpatrywać w tym wypadku straty egzergii związane z procesami cieplnymi prowadzącymi do zamiany energii cieplnej zawartej w materiale wybuchowym na pracę użyteczną, czyli energię mechaniczną.

Materiały wybuchowe – pojęcie energii

„Za materiały wybuchowe uważa się [12] substancje chemiczne stałe lub ciekłe albo mieszaniny substancji, zdolne do reakcji chemicznej z wytworzeniem gazu o takiej temperaturze i ciśnieniu, i z taką szybkością, że mogą powodować zniszczenia w otaczającym środowisku”.

Energia wydzielona podczas przemiany wybuchowej jest podstawowym, charakterystycznym parametrem opisującym skutki, jakie może wyrzucić wybuch na otoczenie. Ilość energii wydzielonej w czasie przemiany wybuchowej opisuje równanie:

$$Q_v = \sum_{i=1}^n Y_i E_i(T) - E_{MW} \quad (1)$$

gdzie:

Q_v – ciepło wybuchu

$E_i(T)$ – energia wewnętrzna jednego mola i-tego produktu

E_{MW} – energia wewnętrzna jednostki masy wyjściowego MW.

Wartość ciepła wybuchu, to różnica między energiami wewnętrznymi produktów przemiany i materiału wyjściowego.

Do określenia liczbowej wartości ciepła wybuchu wykorzystuje się zależność:

$$Q_v = \sum_{i=1}^n Y_i Q_{twi} - Q_{twMW} \quad (2)$$

gdzie:

Q_{twi} – ciepło tworzenia i-tego produktu wybuchu

Q_{twMW} – ciepło tworzenia materiału wybuchowego.

Ciepłem wybuchu nazywana jest ilość ciepła, jaka wydzieli się podczas wybuchowego rozkładu 1 mola lub 1 kilograma materiału wybuchowego. Jest to bardzo ważna cecha materiału wybuchowego. Większa wartość ciepła wybuchu oznacza możliwość wykonania większej pracy. Znajomość ciepła wybuchu, pozwala obliczyć temperaturę gazowych produktów w czasie wybuchu. Objętość gazowych produktów powstających w czasie wybuchu przewyższa 700–900 razy objętość materiału w stanie wyjściowym. Gazy te są nagrzane do 2500–3500 K, co jeszcze bardziej zwiększa ich ciśnienie. Gaz rozszerza się we wszystkie strony i stanowi podstawową siłę uderzeniową wybuchu, zdolną do zniszczenia obiektów znajdujących się w jej zasięgu. Powoduje to powstanie bardzo wysokiego ciśnienia. Wartość ciśnienia rozszerzających się produktów wybuchu maleje w miarę oddalania się od jego centrum i osiąga wartość ciśnienia atmosferycznego lub niższą. W miarę oddalania się od źródła wybuchu zachodzi proces przejścia energii kinetycznej fali uderzeniowej w energię cieplną i wprowadzenie większych mas ośrodka w ruch; maleje amplituda ciśnienia oraz prędkość powstającej fali uderzeniowej. Przemiana energii w pracę mechaniczną w trakcie wybuchu zachodzi ze znacznymi stratami, do których zalicza się straty chemiczne (30%), cieplne (40%) i mechaniczne (30%).

Straty chemiczne spowodowane są tym, że reakcja przemiany chemicznej nie jest pełna. Są one tym większe im mniejsza jest średnica ładunku. Cała energia materiału wybuchowego, z wyjątkiem strat chemicznych, wydzielą się w momencie wybuchu w postaci ciepła i stanowi faktyczną energię cieplną wybuchu. Pracę wybuchu można rozpatrywać jako pracę adiabatyczną rozszerzania się produktów wybuchu, czyli takiego rozszerzania, przy którym nie ma wymiany cieplnej pomiędzy produktami wybuchu a materiałem wybuchowym. Pełna zamiana ciepła na pracę mechaniczną w procesie adiabatycznym jest możliwa, gdy proces rozszerzenia realizuje się do nieskończenia dużej objętości. Ma to miejsce w przypadku stosowania materiałów wybuchowych w kamieniołomie.

Znaczenie egzergii i sposób wyrażania

Egzergia nie jest pracą realną, ale maksymalną zdolnością do wykonania pracy, która będzie możliwa do realizacji w stopniu zależnym od ograniczenia nieodwracalności poszczególnych przemian rzeczywistych.

Różnice pomiędzy energią i egzergią zestawiono [13] w Tablicy 1.

Tablica I

Energia a egzergia

Energia	Egzergia
Pierwsza zasada termodynamiki	Druga zasada termodynamiki
W układzie nic nie ginie – zasada zachowania energii	Egzergia się nie bilansuje
Energia wyraża ruch lub zdolność do wykonania ruchu	Egzergia wyraża pracę lub zdolność do wykonania pracy
$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$ (1) gdzie: ΔQ – całkowite ciepło dostarczane do układu, ΔU – przyrost energii wewnętrznej układu, ΔW – przyrost energii zewnętrznej układu lub całkowita praca wykonana przez ten układ.	$E = T_o (S - S_{ot})$ (2) gdzie: E – egzergia, T_o – temperatura otoczenia, S – entropia czynnika, który znajduje się w równowadze z otoczeniem, S_{ot} – entropia czynnika w stanie ograniczonej równowagi z otoczeniem.
$E = mc^2$ (3) Zgodnie z teorią względności masa jest równoważna energii	$E = k \ln 2 T_o I$ (4) Egzergia oraz wielkość I są sobie równoważne
Energia podlega prawu zachowania	Egzergia bilansuje się jedynie w przypadku wyidealizowanych procesów odwracalnych i nigdy w przypadku procesów rzeczywistych (nieodwracalnych)
Energia jest miarą ilości	Egzergia jest miarą ilości i jakości (5)

¹ Praca jest uporządkowanym ruchem.

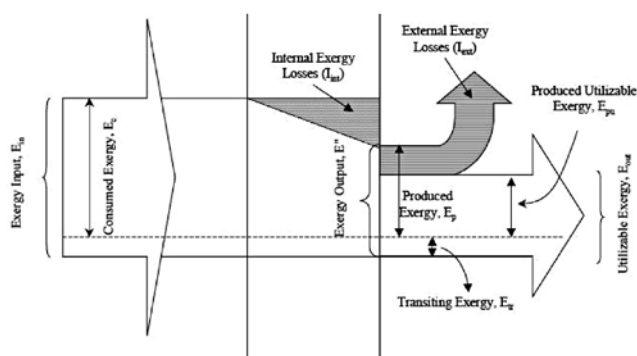
² Równanie znane jest jako prawo Gouya-Stodoli. Określa ono bezzwrotną stratę egzergii spowodowaną przez nieodwracalność procesu rzeczywistego, dlatego też nazywane bywa prawem znikania egzergii.

³ Równanie określane często mianem "wzoru Einsteina", w którym E wyraża energię, m – masę, c – prędkość światła ($3 \cdot 10^8$ m/s).

⁴ Wyrażenie $k \ln 2 T_o \approx 2.9 \cdot 10^{-21}$ J jest ilością egzergii jednego bitu informacji w temperaturze pokojowej. Wielkość I jest informacją lub pojemnością informacji (bit).

⁵ Entropia może być uważana za miarę jakości.

Strumień ciepła i pracy można powiązać egzergią. Można obliczyć [14] zawartość egzergii wszystkich wchodzących i wychodzących strumieni w danym systemie i ustalić ogólny bilans egzergii (Rys. 1).



Rys. 1. Graficzny obraz bilansu egzergii [14]

Całkowita egzergia układu może zostać wyrażona jako suma egzergii fizycznej, E_p , kinetycznej, E_k , potencjalnej, E_p , oraz egzergii chemicznej, E_{ch} :

$$E = E_f + E_k + E_p + E_{ch} \quad (3)$$

Egzergia opisana w taki sposób, to egzergia termomechaniczna.

Egzergię chemiczną dla wielu paliw można wyznaczyć z zależności:

$$E_{ch} = m \cdot \phi \cdot W_d \quad (4)$$

gdzie:

$$\phi = 1,04 \div 1,08.$$

Wartość egzergii zewnętrznego źródła ciepła można wyznaczyć z zależności:

$$E = Q \frac{(T - T_o)}{T} \quad (5)$$

gdzie:

E – egzergia

Q – ilość ciepła dostarczonego do układu

T – temperatura otoczenia (293 K)

T_o – temperatura źródła ciepła określona w miejscu przepływu ciepła.

Straty egzergii spowodowane nieodwracalnością zjawiska określa równanie [9] wyrażające prawo Gouya-Stodoli:

$$\delta E = T_o \sum \Delta S \quad (6)$$

gdzie:

δE – strata egzergii

T_o – temperatura otoczenia

ΔS – zmiana entropii.

Strata egzergii wyraża się iloczynem entropii generowanej i temperatury otoczenia.

Rola materiałów wybuchowych – wykonanie pracy

Materiały wybuchowe, to związki chemiczne bądź mieszaniny, które pod wpływem impulsu zewnętrznego zdolne są do gwałtownej reakcji chemicznej, której towarzyszy wydzielanie się dużej ilości produktów gazowych, które z kolei zdolne są do wykonania pracy mechanicznej.

Istotą zjawiska detonacji jest szybka reakcja chemiczna, w wyniku której z substancji wyjściowej (materiału wybuchowego) powstają gazowe produkty charakteryzujące się wysoką temperaturą i ciśnieniem. Następuje oddziaływanie pomiędzy gazowymi produktami detonacji a środowiskiem otaczającym miejsce, w którym zachodzi wysoceenergetyczny proces. Produkty detonacji wykonują w stosunku do otoczenia pracę mechaniczną, co określane jest jako zdolność materiału wybuchowego do wykonania pracy. Następuje również niszczenie i deformacja środowiska.

Przy założeniu idealnych warunków wybuchu (adiabatyczny przebieg procesu) maksymalną możliwość pracy produktów wybuchu wyrazić można zależnością:

$$L_{max} = E \cdot Q_v \quad (7)$$

gdzie:

L_{max} – energia potencjalna (potencjał MW)

E – mechaniczny współczynnik pracy

Q_v – ciepło wybuchu.

Dla materiałów wybuchowych kruszących (określanych jako przemysłowe materiały wybuchowe: dynamit, metanit materiały wybuchowe emulsyjne, ANFO itp.) istotne znaczenie ma zdolność do wykonania pracy. Doświadczalna metoda oznaczenia zdolności materiałów wybuchowych do wykonania pracy, to próba wydeścia w bloku ołowianym, tzw. próba Trauzla [15]. W próbie tej mierzy się wydeście wewnątrz ołowianego bloku, powstałe wskutek wybuchu oznaczonej ilości materiału wybuchowego. Badanie to nie daje wartości bezwzględnych, ale umożliwia porównanie zdolności do wykonania pracy danego MW w stosunku do innych znanych materiałów wybuchowych.

Zestawienie parametrów użytkowych materiałów wybuchowych, w tym zdolności do wykonania pracy przedstawiono w Tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie właściwości użytkowych wybranych przemysłowych MW

Parametr	Nazwa MW				
	Amonity (AMONIT H2E)	Dynamity (ERGO- DYN 30E)	ANFO (SALE- TROL 8)	MWE (EMUL- NIT 2)	Barbaryty (E6H)
Bilans tlenowy B, %	1.8	3.34	0.12	8.65	3.8
Gęstość MW d, g/cm ³	1.10	1.5	0.72	1.26	1.5
Objętość produktów gazowych V _g , dm ³ /kg	933	845.1	974	853.8	476
Ciepło wybuchu Q _w , kJ/kg	3527	3924.2	3754	2746.4	1095
Temperatura wybuchu T _w , K	2300	3800	2500	3000	2100
Koncentracja energii E _v , kJ/dm ³	3880	5925.5	3993	3460.46	2667
Energia właściwa f, kJ/kg	931	965.3	995	712.4	314
Prędkość detonacji D, m/s	3000	2500	2500	5342	2000
Zdolność do wykonania pracy blok Trauzla, cm ³	351	372	348	306	bd

Największe ciepło wybuchu posiadają dynamity i mają też największą wartość koncentracji energii. Ich zdolność do wykonania pracy wyznaczona w bloku Trauzla jest również największa. W pozostałych materiałach wybuchowych wielkości te różnią się nieznacznie.

Podsumowanie

Rozpatrując egzergię jako jakościowe określenie zdolności do wykonania pracy w otoczeniu, a związanej z działalnością człowieka, można uznać, że materiały wybuchowe stosowane w górnictwie odpowiadają takiemu ujęciu. Metoda obliczania egzergii dla przemysłowych materiałów wybuchowych wymaga znajomości ich składu, co stanowi tajemnicę zakładów produkujących te materiały.

Dla podjęcia badań egzergii należałoby ściślej, uwzględniając wielkość energii niezbędnej do odkształcenia jednostki masy ołowiu, podjąć badania nad ścisłym określeniem pracy wykonywanej w próbie Trauzla.

Działania materiału wybuchowego, w których wielkość wykonanej pracy użytecznej jest obserwowana i mierzalna jest kruszenie skał, wielkość urobku, jaki jest uzyskiwany w wyniku zastosowania materiałów wybuchowych w odkrywkowym kruszeniu skał lub w podziemnych pracach górniczych. Można przyjąć, że próba wyliczenia wartości egzergii według przyjętej metodyki jest adekwatna do oceny materiałów wybuchowych.

Literatura

1. Rant Z.: *Exergie, ein neues Wort für „technische Arbeitsfähigkeit“*. Forschung auf dem Gebiet des Ing.-Wesens. 1956, **22**(1), 36-37.
2. Sciubba E., Wall G.: *A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004*. International Journal of Thermodynamics. 2007, **10**(1), 1-26.
3. Szargut J.: *Bilans potencjalny procesów fizycznych wynikający z II zasady termodynamiki*. (Potential balance of physical processes resulting from II law of thermodynamics) Archiwum Budowy Maszyn. 1956, **3**(3).
4. Szargut J.: *The notation of exergy in contradistinction to energy and the possibility of practical application of exergy*. Energetyka Przemysłowa. 1962, **(10)**11, 374-378.
5. Szargut, J.: *Classification of exergy notations*. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Energetyka. 1964, **(14)**104, 5-11.
6. Szargut J.: *Die Exergie von typischen Rohstoffen und Produkten der Hüttenindustrie*. Neue Hütte. 1965, **(10)**5, 266-275.

7. Szargut J.: *Depletion of the unrestorable natural exergy resources*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences. 1997, **45**, 241-250.
8. Szargut J.: *Anthropogenic and natural exergy losses (exergy balance of the Earth's surface and atmosphere)*. Energy, the Intern. Journal. 2003, **28**, 1047-1054.
9. Szargut J.: *Termodynamika techniczna*. (Technical thermodynamics) Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice. 2005.
10. Szargut J.: *Egzergia; poradnik obliczania i stosowania*. Editorial of Silesian University of Technology, Gliwice. 2007.
11. Szargut J.: *Energia czy egzergia*. (Energy or exergy) Rynek Energii. 2010, **5**(90), 3 5.
12. *Act on explosive materials used for civil purposes*, 21.06.2002, Journal of Acts no. 117, item 1007.
13. Gong M. and Wall G.: *On exergetics, economics and optimization of technical processes to meet environmental conditions*. TAIES'97, June 10 13, Beijing, China. 1997.
14. Shukuya M., Hammache A.: *Introduction to the Concept of Exergy – for a Better Understanding of Low-Temperature-Heating and High-Temperature-Cooling Systems*. Otamedia Oy, Espoo. 2002.
15. PN-C-86037: *Explosive materials. Determining ability for work in lead block*. 2000.

Dr hab. inż. Jolanta BIEGAŃSKA, prof. nzw. w Pol. Śl. – ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1981). W 1988 r. obroniła z wyróżnieniem pracę doktorską, a w 2008 uzyskała stopień doktora habilitowanego. Od 1996 r. pracuje na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Od września 2009 r. jest Kierownikiem Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów. Główny obszar zainteresowań naukowych, to odpady specjalne i niebezpieczne oraz technologia materiałów wybuchowych.

Złoty Medalista Chemii – 2012

Rozstrzygnięta została II edycja prestiżowego konkursu „Złoty Medal Chemii – 2012”, którego organizatorem jest Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, a partnerem merytorycznym Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej. Laureatem nagrody głównej jest Tomasz Trzeciak z Politechniki Warszawskiej za pracę pt.: „Synteza i badanie nowej soli sodowej do zastosowań w przemyśle baterijnym”. Oprócz złotego medalu zwycięzca otrzymał ufundowaną przez DuPont Poland – wyłącznego sponsora konkursu – nagrodę w wysokości 10 000 PLN. Drugie miejsce i nagrodę w wysokości 5 000 PLN przyznano Krzysztofowi Borysowi z Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej za pracę pt.: „Synthesis of Phenylboronic acids containing a thiol group”. Trzecie miejsce i 2 500 PLN trafiły do Pawła Kulboki – Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego za pracę pt.: „Wpływ właściwości mezoskopowych na procesy elektrosorpcji wodoru w nanocząstkach palladu o kontrolowanym rozmiarze”. Przyznano również cztery wyróżnienia – po 1 000 PLN, które trafiły do: Przemysława Wanata z Uniwersytetu Warszawskiego, Macieja Korzyńskiego z Politechniki Warszawskiej, Marty Fiedot z Politechniki Wrocławskiej oraz Zofii Tomasiewicz z Uniwersytetu Warszawskiego.

Konkurs „Złote Medale Chemii” został zorganizowany już po raz drugi. Do tegorocznej edycji konkursu zgłoszono 42 prace, spośród których Jury wybrało siedem najlepszych. Uroczyste ogłoszenie listy laureatów oraz wręczenie nagród odbyło się 3 grudnia 2012 r. w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.

kk
(www2.dupont.com, 04.12.2012)