

9 PROCESI S VODOM I VODENOM PAROM

Idealni i realni medij

U prethodnim razmatranjima pretpostavljali smo da radni medij ima svojstva idealnog plina. Kako se realni plinovi samo u ograničenom području tlakova i temperatura ponašaju približno po modelu idealnog plina, to se usvojena pretpostavka treba provjeriti u svakom specifičnom slučaju. Postupak provjere je vrlo jednostavan.

Ako se realni plin u zadanim uvjetima tlaka p i temperature T ponaša kao idealni plin, tada je njegovo stanje opisano s jednadžbom stanja idealnog plina, pa specifični volumen tog plina mora imati vrijednost sukladno jednadžbi: $v_{id} = RT/p$.

Za sve tehnički važne plinove postoje eksperimentalni podaci o njihovom stvarnom ponašanju, koji su dani ili kao numerički podaci u tablicama, ili u obliku grafičkog prikaza u dijagramima za dotični plin. Tako možemo doći i do podatka za *realni* specifični volumen, v_{real} , pri zadanom tlaku p i temperaturi T .

Stoga se dobivena vrijednost za v_{id} može usporediti s eksperimentalno mjerenom vrijednosti plina, v_{real} . Ako se za cijelo područje tlakova i temperatura tijekom procesa dobiva da je $v_{id} \approx v_{real}$, tada se na plin i njegove promjene stanja može primijeniti proračun po modelu idealnog plina.

U suprotnom, kada je $v_{id} \neq v_{real}$, tada se jednostavna jednadžba stanja $pv = RT$ ne smije upotrijebiti. Umjesto toga, može se koristiti neka od provjerenih jednadžbi stanja realnog medija koje su znatno kompleksnijeg oblika, ili se možemo poslužiti dijagramom, kao slikom beskrajno mnogo stvarnih stanja.

Primjena idealnog ili realnog modela na neki radni medij ovisi o procesu, tj. tlakovima i temperaturama tijekom njega. Neki procesi istog radnog medija mogu se tretirati po modelu idealnog plina, dok bi kod drugih procesa ta pretpostavka dovodila do zamjetne pogreške. O tome treba voditi računa pri svakom konkretnom slučaju.

Općenito se može reći da se model idealnog plina može primijeniti kod procesa tijekom kojih plinoviti radni medij ne dolazi u područje tlakova i temperatura pri kojima postoji tendencija promjene agregatnog stanja, tj. ukapljivanja.

Posebno, u slučajevima *plinskih mješavina* treba voditi računa da je za procjenu *idealnog* ili *realnog* stanja svakog od sudionika, osim temperature, bitan *parcijalni tlak* p_i dotičnog sudionika, a ne ukupni tlak mješavine p .

U nekim slučajevima procesa s plinskim mješavinama može tijekom procesa doći do *kondenzacije* i izlučivanja jednog sudionika iz mješavine i promjene njenog *sastava*, ali ne i njenog plinovitog stanja. Stoga se takva mješavina može i dalje približno tretirati po modelu idealnog plina. Taj model, naravno, ne vrijedi za onaj dio koji je kondenzirao.

Takav slučaj susrećemo pri procesima kondicioniranja zraka, koji pored trajno plinovitih komponenti (pretežito O_2 i N_2) sadrži nešto vodene pare (H_2O). Čak i kada tijekom procesa jedan dio parovite vode (pare H_2O) kondenzira, on se izlučuje iz zraka u kojem se preostali dio H_2O zadržava kao plin (para), pa se takav zrak i dalje može smatrati *plinskom mješavinom* koja se približno ponaša kao idealni plin.

U tehničkoj praksi posebno su važni procesi u kojima se voda koristi kao radni medij. Tijekom kontinuiranih procesa mijenja se stanje vode od kapljevite do parovite i natrag do kapljevite. Zbog naročitih svojstava vode ne postoji jedinstvena jednadžba stanja koja bi

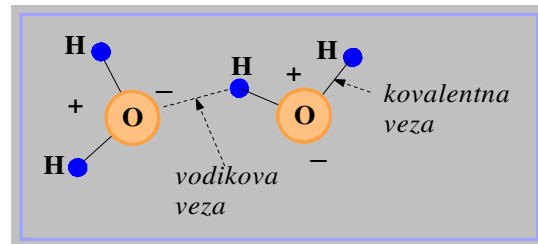
dobro opisivala stanja vode u svim područjima tlakova i temperatura. Samo je jednom uskom području uvjeta, kakvi su ispunjeni u spomenutom primjeru zraka, može se na promjene stanja vodene pare primijeniti model idealnog plina. Takav model se nikada ne koristi za procese u kojima je H₂O jedini sudionik!

Voda

Voda je jedina materija koja u prirodnim uvjetima temperature i tlaka na Zemlji postoji u sva tri agregatna stanja; kao led, kao kapljevina i kao vodena para u zraku. Zato se ponekad kaže da je Zemlja "trojna točka vode". Preko 70 % površine Zemlje pokriveno je s vodom/ledom, a više od 60 % volumena živih organizama i biljaka sačinjava voda. Bez vode ne bi bilo života na Zemlji. Svega oko 3 % je pitka voda, koja je bez okusa, boje i mirisa.

Voda pokazuje i druge neobične osobine, koje su posljedica njene molekularne građe. Dva atoma vodika (2H), svaki s jednim elektronom, formiraju *kovalentnu* vezu s atomom kisika (O) pod kutem od približno 104,5°. Premda molekula vode kao cjelina nema naboj, njeni dijelovi pokazuju individualne naboje.

Strana na kojoj su smješteni vodikovi atomi pokazuje negativan naboj, dok kisikov atom na suprotnoj strani producira pozitivan naboj, pa cijela molekula djeluje kao dipol. Kao posljedica toga javljaju se privlačne sile između pozitivno nabijenih vodikovih atoma jedne molekule i negativnog naboja atoma kisika druge molekule vode, stvarajući tako *vodikovu vezu*, koja je slabija od kovalentne. Polarni karakter molekule vode čini vodu gotovo univerzalnim otapalom.



Slika 9.1 Molekularna struktura vode

Sastav vode ustanovio je oko 1781. engleski znanstvenik [Henry Cavendish](#) (1731-1810).

Dovođenjem energije, vibracija i pokretljivost molekula raste te dolazi do prekida vodikovih veza. Zbog velikog broja takvih veza potrebno je dosta energije da bi se uočile male promjene temperature vode. To je razlog zbog kojega voda ima gotovo najveći specifični toplinski kapacitet, jedini veći ima amonijak. Kako je i toplina isparavanja vode srazmjerno tome vrlo velika to temperatura vode (oceana) na Zemlji manje varira, od -2 °C do 35 °C, od temperature atmosfere, između -70 °C i 57 °C. Energija, koju voda apsorbira na toplijim lokacijama prenosi se strujanjem vode na druge, hladnije lokacije, što dovodi do uravnotežavanja klimatskih uvjeta (primjer je Gofjska struja).

Kao stabilna polarna molekula, koja uz CO₂ prevladava u atmosferi, ona igra važnu ulogu u apsorpciji infracrvenog zračenja u atmosferskom efektu staklenika, bez kojega bi prosječna temperatura površine iznosila -18 °C.

Među molekulama vode vladaju velike kohezijske sile, kao i sile adhezije prema drugim tijelima. Veliko površinsko naprezanje dovodi do minimiziranja površine vode, tj. kapljice vode teže obliku kuglice, a koristeći se tim svojstvom neki kukci hodaju po vodi. Zbog

svojstava kohezije, adhezije i površinske napetosti voda ima svojstvo kapilarnosti, uzdižući se uvis u uskim cjevčicama.

Voda može postojati u 18 različitih oblika (izotopa). Najlakši elementarni oblik vode s molekularnom masom 18 je najčešći, dok su teži izotopi vode (molekularne mase 19-24) izuzetni rijetki i nisu tako biološki aktivni kao standardna voda.

Voda nije tek jedna od najčešćih supstanci i nezamjenljiva za život, ona je osim toga najvažniji medij u inženjerskoj primjeni. Industrijska revolucija započela je primjenom parnih stojeva, a sve veća potreba za električnom energijom povezana je s izgradnjom parnih postrojenja (toplana). Voda se koristi kao rashladni medij ili fluid za prijenos topline i igra važnu ulogu u kondicioniraju zraka. Za očuvanje i postizavanje željenih svojstava, voda se uklanja iz tvari sušenjem, ili se u drugim slučajevima mora dodavati ovlaživanjem. Također, mnoge kemijske reakcije odvijaju se u vodenim otopinama.

To je razlogom što se mnogo truda uložilo u istraživanje i mjerenje svojstava vode tijekom desetljeća. Termodinamička, transportna i druga svojstva vode poznata su bolje od bilo koje druge supstance. Točni podaci su posebno potrebni u projektiranju parnih postrojenja (kotlova, turbina, kondenzatora i dr.). Standard za termodinamička svojstva vode za široko područje temperatura i tlakova postavljen je 1960-tih godina (IFC-67).

The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) usvojio je u rujnu 1997. novu formulaciju termodinamičkih svojstava vode i vodene pare za industrijske potrebe. Taj novi industrijski standard naziva se "IAPWS Industrial Formulation for the Thermodynamic Properties of Water and Steam" (IAPWS-IF97).

Sastav vode podložan je varijacijama pa je bilo važno imati na raspolaganju "standardnu" vodu koja se može lako reproducirati i služiti za usporedbu s ostalim vodama. Kako je izotopni sastav dubinske oceanske vode na Zemlji praktički jednolik to je on usvojen kao standard pod nazivom Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Naravno, svojstva stvarno korištene vode su ponešto različita od standarda pa o tome treba voditi računa pri preciznim znanstvenim istraživanjima (npr. molna masa "standardne vode je $M = 18,015268$ kg/kmol, a obične vode: $M = 18,015257$ kg/kmol).

Referentne vrijednosti konstanti koje se koriste u jednadžbama IAPWS-IF97 navedene su u nastavku.

Specifična plinska konstanta: $R = 0,461526$ kJ/(kg K) slijedi iz preporučene vrijednosti opće plinske konstante: $\mathfrak{R} = 8,31451$ kJ/(kmol K) i molne mase obične vode: $M = 18,015257$ kg/kmol.

Temperatura trojne točke, definirana s The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), je $T_t = 273,16$ K = (0,01 °C), a odgovarajući tlak trojne točke: $p_t = 611,657$ Pa.

Karakteristična stanja

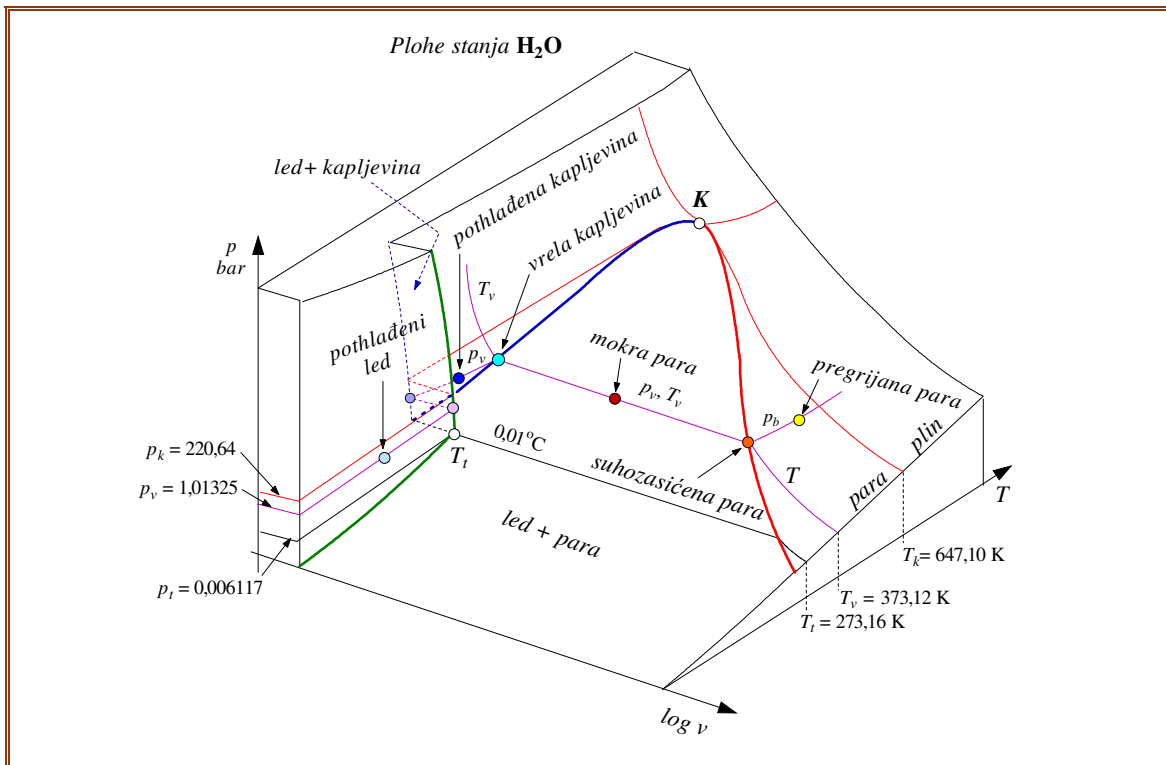
	Trojna točka	Normalno vrelište	Kritična točka
	$T_t = 273,16 \text{ K}$	$T_v = 373,1243 \text{ K}$	$T_k = 647,096 \text{ K}$
p/Pa	611,657	$0,101325 \times 10^6$	$22,064 \times 10^6$
$\rho' / (\text{kg m}^{-3})$	999,789	958.365	322
$\rho'' / (\text{kg m}^{-3})$	0,00485426	0,597586	322
$h' / (\text{J kg}^{-1})$	0,611786	$419,05 \times 10^3$	$2086,6 \times 10^3$
$h'' / (\text{J kg}^{-1})$	$2500,5 \times 10^3$	$2675,7 \times 10^3$	$2086,6 \times 10^3$
$s' / (\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$	0	$1,307 \times 10^3$	$4,410 \times 10^3$
$s'' / (\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1})$	$9,154 \times 10^3$	$7,355 \times 10^3$	$4,410 \times 10^3$

Nagib tangente na liniji zasićenja kapljevina-para (p - T dijagram):

$(dp/dT) / (\text{Pa K}^{-1})$	44,436693	$3,616 \times 10^3$	268×10^3
--------------------------------	-----------	---------------------	-------------------

Plohe stanja vode

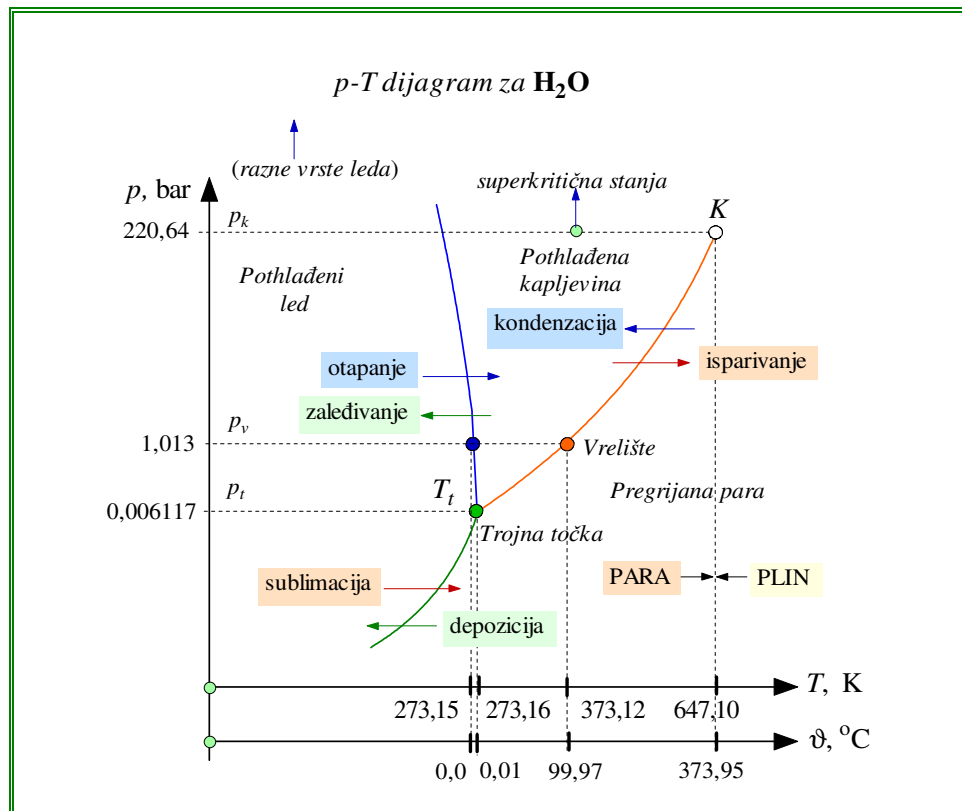
Jednadžba, koja bi reproducirala stanje vode, primjerice specifični volumen v , za proizvoljni tlak p i temperaturu T , do danas nije ustanovljena. Ipak, na temelju mjerenih podataka mogu se realna stanja H_2O prikazati slikovito u dijagramu p - v - T . Pomoću termodinamičkih jednadžbi mogu se izračunati i sva druga svojstva, npr. unutarnja energija u , entalpija h i entropija s . Stoga su svojstva vode dostupna ili u obliku numeričkih podataka u tablicama ili kao dijagrami.



Slika 9.2 Plohe stanja vode

Na slici 9.2 prikazane su plohe stanja, a posebno izobare i izoterme triju karakterističnih stanja: trojne točke, normalnog vrelišta i kritične točke. Logaritamsko mjerilo na osi specifičnog volumena odabrano je zbog velike razlike specifičnog volumena leda i kapljevine u odnosu na specifični volumen pare. Na osnovi slike 9.2 mogu se načiniti dva dijagrama: p - T i p - v .

Dijagram p - T



Slika 9.3 Dijagram p - T za H_2O

Tri granične linije u p - T dijagramu su rubovi ploha stanja, koja nastaju tijekom faznih promjena. Razlikuju se tri heterogena (dvofazna) područja: led-para, led-kapljevine i kapljevine-para. Nazivi procesa pretvorbe agregatnog stanja naznačeni su u dijagramu. Tijekom pretvorbe su tlak i temperatura konstantni, tako da je jednom tlaku pridružena samo jedna temperatura na kojoj se odvija transformacija. Ta se temperatura precizira s nazivom procesa, npr. "temperatura sublimacije"; "temperatura kondenzacije" i sl..

Zaleđivanje

Hlađenjem kapljevine smanjuje se pokretljivost i razmak između molekula sve dok se pri nekoj temperaturi ne počinje formirati kruta forma materije. Tijekom procesa hlađenja stalno se povećava gustoća, tako da je gustoća krute tvari veća od gustoće kapljevine. Kod vode to nije slučaj. Hlađenjem do 4 °C raste gustoća vode do iznosa $\rho_v = 1000\text{ kg/m}^3$, a daljnim se hlađenjem počinje smanjivati tako da pri 0 °C nastaje led gustoće $\rho_l = 917\text{ kg/m}^3$, što

odgovara povećanju volumena 1 kg za oko 9 %. Zbog ove anomalije led pliva na vodi što sprječava potpuno zaleđivanje i uništavanje živih organizama u vodi. Pri zaleđivanju molekule vode formiraju strukturu kristalne rešetke. Specifični toplinski kapacitet leda pri 0 °C i atmosferskom tlaku 1,01325 bar iznosi $c_l = 1,96 \text{ kJ/(kg K)}$, a vode $c_v = 4,22 \text{ kJ/(kg K)}$.

Led može poprimiti veliki broj različitih kristalnih struktura, više nego i jedna druga materija. Kod uobičajenih tlakova stabilna faza leda se naziva led I, a razne faze leda pri višim tlakovima broje se sve do leda XIV, do sada. Postoje dvije blisko povezane varijante leda I: heksagonalni led Ih, koji ima heksagonalnu simetriju, te kubni led Ic, koji ima kristalnu strukturu sličnu dijamantu. Led Ih je normalan oblik leda u kojem je svaki kisikov atom u rešetki okružen s 4 druga kisikova atoma u tetraedarskom uređenju. Led Ic formira se pretvorbom pare u led (**depozicijom pare**) pri vrlo niskim temperaturama, ispod 140 K. Atmosforni led može nastati **depozicijom** pare na podlozi još nižih temperatura.

U procesima koji će se razmatrati u nastavku ne će se razmatrati kruta faza (led), već samo kapljevitost i parovita faza vode.

Proces promjene od kapljevitog u plinovito agregatno stanje naziva se ili isparavanje ili ishlapljivanje, ovisno u karakteru tvari u prostoru iznad kapljevine. Suprotan proces naziva se ili kondenzacija ili rošenje, ili naprosto ukapljivanje.

Ishlapljivanje i rošenje

U prirodnim uvjetima se iznad kapljevitost vode nalazi atmosferski zrak, u kojem uvijek ima bar malo *vlage* u obliku vodene pare. U odnosu na masu drugih sudionika u zraku (pretežito kisika O_2 i dušika N_2) masa H_2O je zanemarivo mala, na primjer reda veličine 7 g po 1 kg ostalih sudionika. U tom slučaju je molni udio vodene pare 0,011248 pa je pri atmosferskom tlaku od 1,01325 bar parcijalni tlak vodene pare jednak $p' = 0,011397 \text{ bar}$. Temperatura *ishlapljivanja* pri tome tlaku je $\vartheta' = 8,76 \text{ °C}$ pa će pri većim temperaturama vlaga u zraku biti u obliku vodene pare. Suprotno tome, ohlađivanjem zraka na niže temperature, ispod 8,67 °C, nastupit će *rošenje*, tj. pretvorba dijela pare u kapljevinu. I ovdje je za proces promjene agregatnog stanja karakteristična jednoznačna povezanost temperature i tlaka na kojem se ta promjena odvija, pa je $\vartheta' = 8,76 \text{ °C}$ *temperatura rošenja* za taj parcijalni tlak p' , odnosno za takvu količinu vlage u zraku.

Temperatura ishlapljivanja (rošenja) određena je s parcijalnim tlakom vodene pare u zraku, a ne ukupnim atmosferskim tlakom *iznad* vodene površine koji određuje *temperaturu vrenja*. Porastom temperature vode pojačava se ishlapljivanje sve dok na temperaturi vrenja ne nastupi *isparavanje*. Ovisno o temperaturi zraka iznad vodene površine, jedan dio isparene vode možda će ostati plinovitom obliku, koji je prozračan za svjetlosne zrake, te stoga nevidljiv. Preostali dio pare ostaje vidljiv u formi magle.

Pri ishlapljivanju, površinu napuštaju molekule najvećeg energijskog stanja pa ishlapljivanje prati efekt hlađenja. Da li će pri tome doći do promjene temperature vode ovisi o temperaturama vode i atmosferskog zraka, tj. drugim uzrocima izmjene topline između vode i zraka.

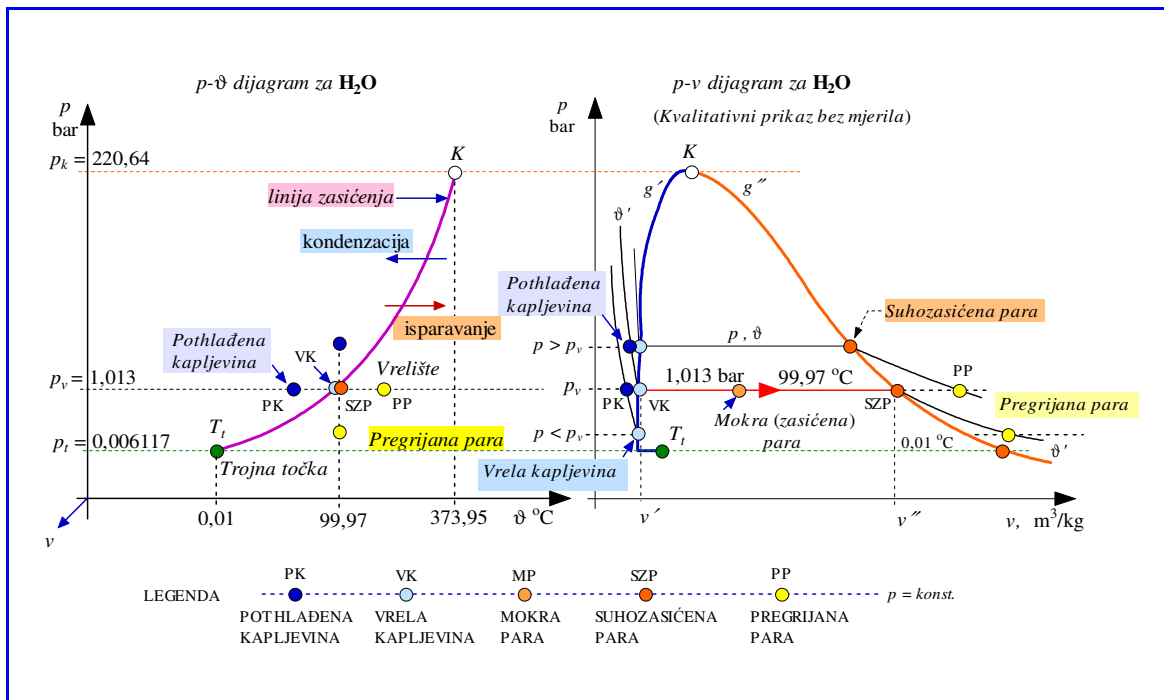
Uočimo da je naziv temperature određen s tlakom i karakterom procesa, a da su sve temperature *temperature zasićenja* za promatrani tlak – sukladno *liniji zasićenja* u dijagramu p - T .

Isparavanje i kondenzacija

U industrijskim postrojenjima u kojima se koristi voda kao radni medija ponekad je nužno uzeti u obzir stvarni sastav korištene vode. Takav je slučaj tehnološke pripreme kotlovske vode, koja se prije upuštanja u kotao mora osloboditi nečistoća i mineralnih sastojaka koji bi doveli do odlaganja kamenca na zidovima kotlovske cijevi.

U narednim razmatranjima proračuni su pojednostavljeni s pretpostavkom da je voda (H_2O) homogeni fluid bez primjesa, tj. da nema drugih tvari koje bi bile prisutne u kapljevitom ili parnoj fazi osim vode.

S tim pretpostavkama promjena agregatnog stanja je ili **isparavanje** vode ili **kondenzacija** vodene pare.



Slika 9.4 Linija zasićenja u p - T dijagramu i stanja u ravni p - v

Za svaki proizvoljni tlak p može se mjerenjem ustanoviti *temperatura vrelišta* ϑ' pa se s takvim parovima podataka (p , ϑ') može u ravni p - ϑ prikazati **linija zasićenja** (*krivulja napetosti*) koja povezuje sva **vrelišta**, počevši od trojne točke (T_t) pa sve do kritične točke (K). Pri tlaku p , ali nižim temperaturama od vrelišta, $\vartheta < \vartheta'$, nalaze se stanja **pothlađene kapljevine** (plavi krugovi u dijagramima, PK), a pri temperaturama višim od vrelišta, $\vartheta > \vartheta'$, su stanja **pregrijane pare** (žuti krugovi, PP).

Linija zasićenja je rub heterogene plohe stanja koja nastaju tijekom **procesa isparavanja** od vrele kapljevine (VK) do suhozasićene pare (SZP), odnosno, stanja koja nastaju tijekom **procesa kondenzacije** od stanja suhozasićene pare do stanja vrele kapljevine.

Sva stanja **vrele kapljevine** pri različitim tlakovima čine **lijevu graničnu krivulju** koja je u dijagramu p - v označena kao g' . Stoga su u toplinskim tablicama pripadna termodinamička svojstva vrele kapljevine označena s oznakom *crtica* ($'$): v' , h' i s' .

Sva stanja suhozasićene pare čine **desnu graničnu krivulju** g'' , a pripadna svojstva su: v'' , h'' i s'' .

Razlika entalpije, od vrele kapljevine do suhozasićene pare, naziva se **toplina isparavanja** $r = h'' - h'$, a za obrnuti proces **toplina kondenzacije** $-r = h' - h''$. Vrijednosti za r nalaze se u toplinskim tablicama.

Kako je $h = u + pv$ to se toplina isparavanja može prikazati u obliku relacije:

$$h'' - h' = u'' - u' + p(v'' - v') \quad , \quad (\text{toplina isparavanja, J/kg}) \quad (9.1)$$

Dio topline isparavanja koji uzrokuje porast unutarnje energije $u'' - u'$ naziva se **latentna toplina** ili **unutarnja toplina isparavanja**. Preostali dio topline koji se pretvara se u mehanički rad, $\psi = p(v'' - v')$, naziva se **vanjska toplina isparavanja**, a odgovarajući numerički podaci mogu se naći u toplinskim tablicama.

Promjena unutarnje energije može se izračunati s tabličnim podacima za r i ψ pomoću relacije:

$$u'' - u' = r - \psi \quad , \quad (\text{latentna toplina, J/kg}) \quad (9.2)$$

Tijekom isparavanja nastaju stanja **mokre** ili **zasićene pare** čija su svojstva kombinacija svojstava vrele kapljevine i suhozasićene pare. Kako su tablični podaci termodinamičkih svojstava dani po jedinici mase (1 kg) to se svojstva mokre pare oblikuju srazmjerno masenim udjelima kapljevite i parne faze. Jednostavnom matematikom možemo doći do relacija za određivanje svojstva mokre pare. Ako masu vrele kapljevine označimo s m' , a masu suhozasićene pare s m'' , tada za masu mokre pare m vrijedi:

$$m' + m'' = m \quad , \quad (\text{masa mokre pare, kg}) \quad (9.3)$$

Maseni udjeli definirani su kao:

$$\text{sadržaj vlage: } y = m'/m \quad (9.4a)$$

$$\text{sadržaj pare: } x = m''/m \quad (9.4b)$$

Vrijede relacije:

$$\begin{aligned} m'/m + m''/m &= 1, \text{ odnosno} \\ y + x &= 1 \end{aligned} \quad (9.5)$$

Na graničnoj krivulji g' je $x = 0$, a na graničnoj krivulji g'' je $x = 1$.

Svojstva mokre pare

$$v = v' + x(v'' - v') \quad (9.6a)$$

$$h = h' + x(h'' - h') \quad (9.6b)$$

$$s = s' + x(s'' - s') \quad (9.6c)$$

Za **tlak** ili **temperaturu zasićenja** podaci za svojstva:
vrele kapljevine v', h', s' ,
suhozasićene pare v'', h'', s'' ,
 nalaze se u toplinskim tablicama.

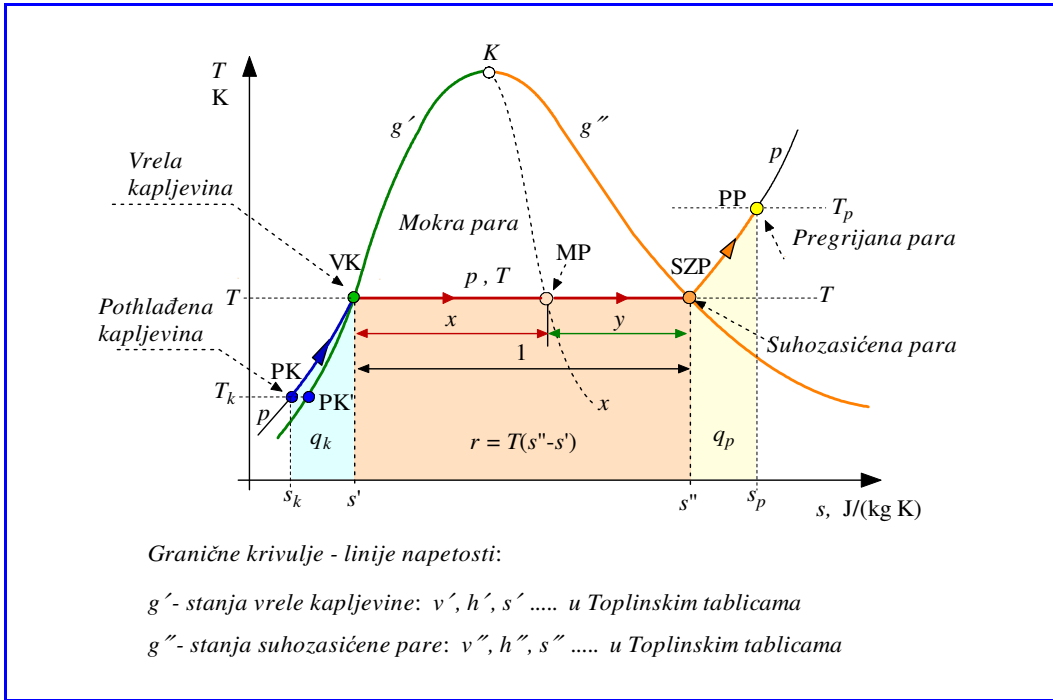
Nepovratnost realnih procesa očituje se u porastu entropije pa se radi ilustracije toga efekta procesi prikazuju u T - s ili h - s dijagramima.

Dijagram T - s

Svakom tlaku p jednoznačno je pridružena temperatura zasićenja T , odnosno ϑ , na kojoj se odvija pretvorba faza; pri isparavanju: od vrele kapljevine (VK) u suhozasićenu paru (SZP), odnosno pri kondenzaciji: od suhozasićene pare (SZP) do vrele kapljevine (VK). Toplina

isparavanja (r), odnosno kondenzacije ($-r$), odgovara površini ispod linije pretvorbe stanja, kako je to naznačeno u dijagramu T - s , sukladno jednažbi II. Zakona:

$$q \equiv r = T(s'' - s') \tag{9.7}$$



Slika 9.5 Karakteristična stanja u T - s dijagramu

Pothlađena kapljevine

Pod tlakom p , a pri temperaturama koje su niže od temperature zasićenja, $T_k < T$ (odnosno $\vartheta_k < \vartheta$), nalaze se stanja **pothlađene kapljevine** (PK). Budući da se linije tlakova koji su manji od kritičnog tlaka, $p < p_k = 220,64$ bar, protežu sasvim uz lijevu graničnu krivulju g' to se stvarno stanje kapljevine (PK) može zamijeniti s vrlo bliskim stanjem (PK'). To je stanje vrele kapljevine s temperaturom zasićenja jednako stvarnoj temperaturi pothlađene kapljevine T_k pa se pripadna svojstva mogu očitati iz toplinskih tablica – u pravilu su podaci dani za temperaturu ϑ_k °C.

stanje: p, T_k ili p, ϑ_k
 svojstva: $v_k \approx v'(\vartheta_k), h_k \approx h'(\vartheta_k), s_k \approx s(\vartheta_k)$ (9.8)

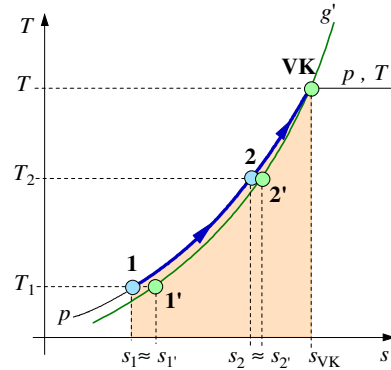
Zagrijavanje kapljevine pri $p = konst.$

- stanje 1: $(p, T_1) \rightarrow$ svojstva za stanje 1' (za temperaturu T_1): $v_1 = v', h_1 = h', s_1 = s'$
- stanje 2: $(p, T_2) \rightarrow$ svojstva za stanje 2' (za temperaturu T_2): $v_2 = v', h_2 = h', s_2 = s'$
- stanje vrele kapljevine (VK) (za tlak p ili temperaturu T): $v_{VK} = v', h_{VK} = h', s_{VK} = s'$

Dovedena toplina:

$q_{12} = h_2 - h_1$, grijanje kapljevine od 1 do 2

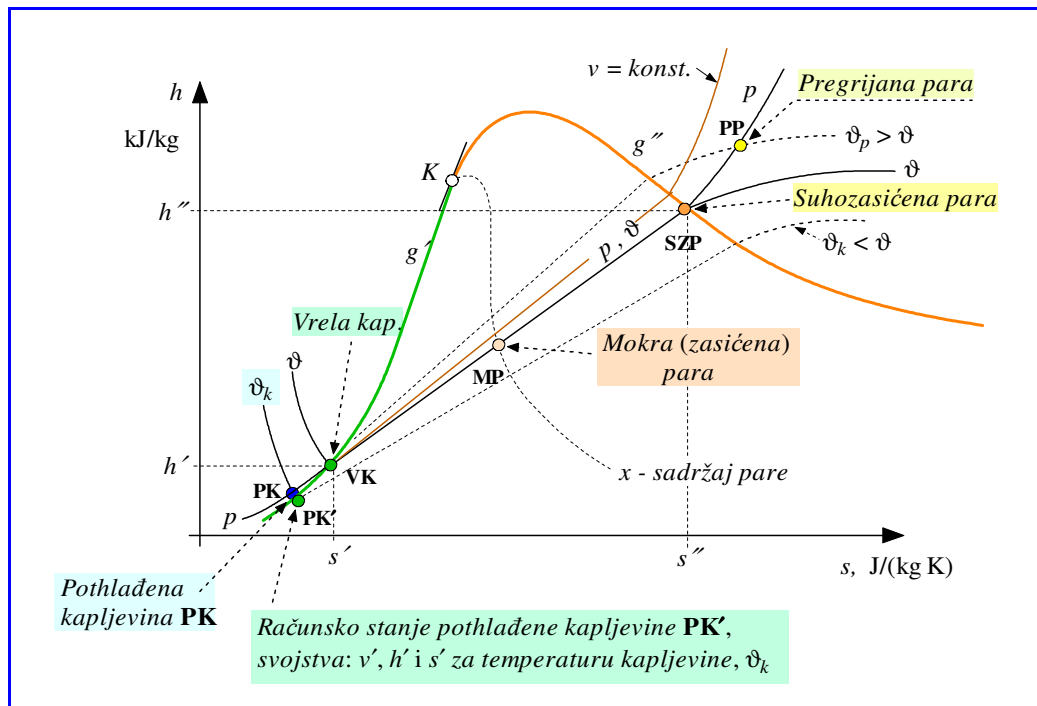
$q_{1-VK} = h_{VK} - h_1$, grijanje kapljevine do vrelišta



Pregrijana para

Pod tlakom p , a pri temperaturama koje su više od temperature zasićenja, $\vartheta_p > \vartheta$, nalaze se stanja **pregrijane pare** (PP). Svojstva pregrijane pare (v , h , s) za zadano stanje tlaka p i temperature ϑ_p mogu se očitati iz Mollierovog dijagrama h - s . U nekim tablicama postoje podaci o svojstvima samo za ograničeni odabrani broj stanja (p , ϑ_p).

Dijagram h - s (Mollierov)



Slika 9.6 Karakteristična stanja u h - s dijagramu

Za preciziranje stanja potrebna su dva neovisna termodinamička svojstva. Iz praktičnih razloga to su najčešće tlak p i temperatura ϑ ili specifični volumen v , jer se oni mogu lako odrediti mjerenjem. U **heterogenom** području su tlak i temperatura međusobno ovisni pa se stanja **mokre pare** zadaju s parovima neovisnih podataka kao što su npr. (p , v) ili (ϑ , v), a na osnovi relacija (9.6) i podataka iz tablica mogu se izračunati: sadržaj pare x i

entropija s . Naravno, stanje mokre pare definirano je i s drugačijom kombinacijom dvaju neovisnih parametara, npr. (p, x) ili (ϑ, s) i slično.

Tlak i temperatura su međusobno nezavisni u području **pothlađene kapljevine** ili **pregrijane pare** pa je to uobičajen i dovoljan par podataka za preciziranje stanja. Stanje pothlađene kapljevine zamjenjujemo s aproksimativnim (računskim) stanjem vrele kapljevine, kako je prethodno opisano, a pripadna svojstva pregrijane pare očitavaju se iz h - s dijagrama (rjeđe iz tablica).

Modeliranje procesa

Među mnogobrojnim procesima s vodom kao radnim medijem posebno mjesto pripada *radnim* procesima tj. onima čija je osnovna svrha dobivanje **tehničkog rada** (snage, P). Takvi će se procesi razmatrati u nastavku.

Osnovni elementi takvih postrojenja su: **kotao**, ekspanzioni stroj (**parna turbina** ili **stapni parni stroj**), **kondenzator**, **parne grijalice** i **pumpe**. Elemente postrojenja tretiramo kao **otvorene sustave** kroz koje protječe radni medij, a svaki element mijenja stanje radnog medija na svoj karakterističan način pa se i bilanca energije provodi za svaki element posebno.

Izbor računске procedure ovisi o stvarnoj izvedbi (veličini, kapacitetu, snazi) elementa postrojenja i **modeliranju procesa** tj. zamišljenoj promjeni stanja radnog medija, vode ili vodene pare. Kako su nam stvarne izvedbe nepoznate, to se u okviru opće teorije mogu razmatrati samo idealizirani procesi pa ćemo pretpostaviti da se u elementima postrojenja odvijaju **ravnotežne** promjene stanja radnog medija. Mehaničke gubitke snage zbog otpora strujanja kroz elemente postrojenja, kao i kroz cjevovode, smatrat ćemo zanemarivim u okviru *toplinskog proračuna* (time se bavi *hidraulički proračun* koji na osnovi otpora strujanja određuje potrebnu snagu pumpe). *Prigušivanje* (ventili, zasuni) i *miješanje* tretiraju se kao neravnotežne promjene, kao i do sada.

Konačno, uobičajeno je da se u takvim proračunima zanemaruju promjene kinetičke i potencijalne energije.

Zbog toga će se mehanička i toplinska interakcija s okolišem očitovati u promjeni unutarnje energije, odnosno entalpije radne tvari – vode ili vodene pare.

Unutarnja energija i entalpija su povezane s relacijom:

$$h = u + pv \quad , \text{ J/kg} \quad (9.9)$$

Kako uvjeti u kojima se odvija promjena stanja mogu biti različiti to moramo poći od opisa za proizvoljno mali proces:

$$dh = du + d(pv) = du + pdv + vdp \quad (9.10)$$

Promjene tijekom konačnih procesa, između početnog stanja (1) i konačnog stanja (2), dobivamo integracijom prethodne jednadžbe:

$$\int_1^2 dh = \int_1^2 du + \int_1^2 p(v)dv + \int_1^2 v(p)dp \quad ,$$

$$h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + \int_1^2 p(v)dv + \int_1^2 v(p)dp ,$$

$$\Delta h_{12} = \Delta u_{12} + \int_1^2 p(v)dv + \int_1^2 v(p)dp . \quad (9.11)$$

Za ravnotežne promjene i reverzibilnu mehaničku interakciju su:

$$w_{12} = \int_1^2 p(v)dv , \text{ J/kg,} \quad \textit{specifičan mehanički rad, (9.12)}$$

$$w_{teh,12} = -\int_1^2 v(p)dp , \text{ J/kg,} \quad \textit{specifičan tehnički rad, (9.13)}$$

a njihova vrijednost ovisi o uvjetima pod kojima se odvija proces. Uzevši u obzir jednačbe (9.12) i (9.13) može se jednačba (9.11) napisati u obliku:

$$\Delta h_{12} - \int_1^2 v(p)dp = \Delta u_{12} + \int_1^2 p(v)dv , \text{ odnosno} \quad (9.14)$$

$$\Delta h_{12} + w_{teh,12} = \Delta u_{12} + w_{12} , \text{ J/kg.} \quad (9.15)$$

Prema I. zakonu termodinamike bilancu energije opisujemo s naizgled različitim jednačbama za zatvorene i otvorene sustave:

- **zatvoreni sustav** ($m = konst.$ kg)

$$Q_{12} - W_{12} = \Delta U_{12} , \text{ J,} \quad (9.16a)$$

$$q_{12} - w_{12} = \Delta u_{12} , \text{ J/kg} \quad \rightarrow \quad q_{12} = \Delta u_{12} + w_{12} , \quad (9.16b)$$

- **otvoreni sustav** ($\dot{m} = konst.$ kg/s)

$$\Phi_{12} - P_{12} = \Delta \dot{H}_{12} , \text{ W,} \quad (9.17a)$$

$$q_{12} - w_{teh,12} = \Delta h_{12} , \text{ J/kg} \quad \rightarrow \quad q_{12} = \Delta h_{12} + w_{teh,12} . \quad (9.17b)$$

Prema jednačbi (9.15) su desne strane jednačbi (9.16b) i (9.17b) jednake pa su i vrijednosti specifičnih toplina q_{12} jednake, bez obzira na vrstu sustava.

Prema II. zakonu termodinamike vrijedi za ravnotežne promjene:

$$q_{12} = \int_1^2 T(s)ds , \text{ J/kg} \quad (9.18)$$

Za **zatvorene sustave** s $m = konst.$, kg, je izmjenjena toplina:

$$Q_{12} = \int_1^2 T(S) dS = m \int_1^2 T(s) ds = m \cdot q_{12}, \text{ J}, \quad (9.19)$$

a mehanički rad:

$$W_{12} = \int_1^2 p(V) dV = m \int_1^2 p(v) dv = m \cdot w_{12}, \text{ J}. \quad (9.20)$$

Za **otvorene sustave** s protokom mase $\dot{m} = konst.$, kg/s, je toplinski tok:

$$\Phi_{12} = \int_1^2 T(S) d\dot{S} = \dot{m} \int_1^2 T(s) ds = \dot{m} \cdot q_{12}, \text{ W}, \quad (9.21)$$

a snaga:

$$P_{12} = -\int_1^2 \dot{V}(p) dp = -\dot{m} \int_1^2 v(p) dp = \dot{m} \cdot w_{12}, \text{ W} \quad (9.22)$$

Procedura računa oslanja se na postojanje numeričkih vrijednosti svojstava (v , h , s) vode i vodene pare pri odabranim vrijednostima temperatura ϑ i/ili tlaka p , ovisno o opsegu toplinskih tablica. Dijagrami stanja H_2O , posebno Mollierov dijagram, omogućavaju očitavanje svojstava svih stanja te grafičko rješavanje. U pravilu se ovi načini kombiniraju. Pri tome treba voditi računa o sukladnosti korištenih tablica i dijagrama budući da se referentna stanja entalpije $h_0 = 0$ i entropije $s_0 = 0$ mogu definirati za različite referentne temperature: $\vartheta_0 = 0^\circ\text{C}$ ili $T_0 = 0\text{ K}$. Ovisno o tom izboru, vrijednosti entalpije h i entropije s istog stanja mogu imati različite vrijednosti u tablicama od onih u dijagramu.

U toplinskim tablicama FSB uzeto je referentno stanje trojne točke: $\vartheta_0 = \vartheta_{tr} = 0,01^\circ\text{C}$ i $p_0 = p_{tr} = 0,006107\text{ bar}$, gdje je $h_0 = 0$ i $s_0 = 0$, prema kojem su dane vrijednosti h i s ostalih stanja. U referentnom stanju je vrijednost specifičnog volumena $v_0 = 0,0010002$ pa se vrijednost unutarnje energije može odrediti iz relacije:

$$u_0 = h_0 - p_0 v_0 = 0 - 0,006107 \cdot 10^5 \cdot 0,0010002 = -100,0 \text{ J/kg}. \quad (9.23)$$

Kada je kao referentna temperatura odabrana $T_0 = 0\text{ K}$, tada su vrijednosti entalpije i entropije u trojnoj točki: $h = 633,00\text{ kJ/kg}$ i $s = 3,5214\text{ kJ/(kg K)}$.

Provjera izabranog referentnog stanja važna je samo zbog usklađivanja tablica i dijagrama, kako se ne bi kombinirali nekonzistentni numerički podaci u odnosu na različita ishodišta. Kako bilo, preračunavanje vrijednosti h i s na drugo referentno stanje je slično preračunavanju temperatura Celsiusove i Kelvinove skale.

Izbor referentnog stanja nema utjecaja na rezultate proračuna, jer se on odnosi na promjene stanja tijekom procesa.

Rankinov proces

Najveći broj parno turbinskih postrojenja za proizvodnju električne energije radi na principu Rankinovog procesa, nazvanog po škotskom izumitelju Williamu Rankinu (koji je 1859. napisao prvu knjigu o termodinamici), koristeći vodu kao radni medij. Tek 1991. proradilo je prvo postrojenje koje radi s mješavinom amonijaka i vode (70%-NH₃ i 30%-H₂O) po principu kojeg je patentirao Alexander Kalina. Primjenom mješavine smanjuju se gubici zbog ireverzibilnosti topline u izmjenjivaču (kondenzatoru).

U početku su za dobivanje snage korišteni stapni parni strojevi, koji su od 1882. sve više zamjenjivani parnim turbinama koje je prvi uveo Gustav de Laval.

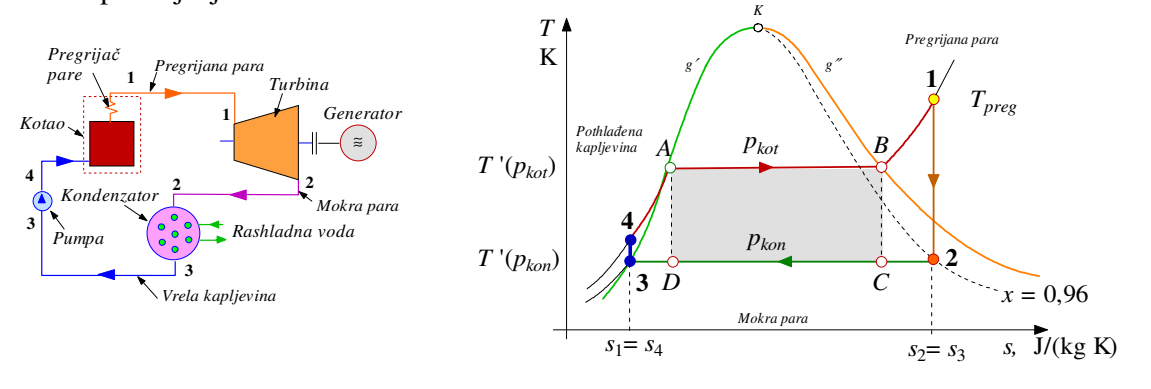
U nastavku ćemo razmatrati samo Rankinove procese. Osnovni elementi takvog postrojenja su: kotao, turbina, kondenzator i pumpa, međusobno spojenih cjevima s armaturom. Pumpom se dobavlja napojna kotlovska voda, a proces tehnološke pripreme te vode ovdje se ne razmatra. Kotlovi, različitih konstrukcija i kapaciteta, mogu koristiti sve vrste goriva. U kotlu se voda zagrijava do temperature zasićenja zadanog tlaka, isparava te pregrijava na više temperature koje su ograničene do približno 600 °C, jedino iz metalurški razloga (svojstava materijala konstrukcije). Kotlovski tlak kreće se tipično oko 10 MPa.

Parne turbine su najveći toplinski strojevi, tipično ograničeni na 1000 MW snage po jedinici u nuklearnim elektranama. Izentropska efikasnost turbine je oko 85 %.

Nakon ekspanzije u turbini para je približno na okolišnoj temperaturi pa se kondenzacija pare u kondenzatoru mora odvijati pod vakuumom, tj. na tlaku ispod atmosferskog. Na primjer, za temperaturu pare od približno 33 °C tlak zasićenja iznosi 0,05 bar. Za stvaranje vakuuma koriste se vakuum pumpe (sisaljke). One usput odsisavaju i prisutne inertne plinove (u vodi uvijek ima nešto otopljenog zraka) koji otežavaju kondenzaciju, snizujući tlak i temperaturu zasićenja (kondenzacije). Ako kondenzacijom nastaje vrela kapljevina onda se ona naziva "potpuni kondenzat". Obično iz kondenzatora izlazi "pothlađeni kondenzat" s obzirom da se vrela kapljevina ohladi na nešto nižu temperaturu prije izlaska iz kondenzatora. Ovi se nazivi koriste jer osim opisa stanja govore i o procesu njihova nastanka. Nastali kondenzat se pumpom vraća u kotao, a djelomični gubici pare nadoknađuju svježom napojnom vodom. Budući da je priprema vode ("omekšivanje") skupa, nastoji se što više kondenzata vratiti u proces.

Rankinov proces s pregrijanom parom

Shema postrojenja:



Slika 9.7 Shema postrojenja i Rankinov proces u T-s dijagramu

Pojednostavljeni Rankinov ciklus sastoji se od četiri procesa: pumpa izentropski komprimira kapljevina od kondenzatorskog na kotlovski tlak (od stanja 3 do 4), zagrijavanje i isparavanje

vode u kotlu odvija se pri konstantnom tlaku $p_{kot} = konst.$ (od stanja 4 do 1), pregrijana para izentropski ekspanrira u turbini (od stanja 1 do 2) do kondenzatorskog tlaka $p_{kon} = konst.$, pri kojem para u kondenzatoru kondenzira do stanja vrele kapljevine te se pumpom vraća u kotao.

Za proces su karakteristična dva tlaka: kotlovski tlak p_{kot} , kojem je pripadna temperatura zasićenja (isparavanja) ϑ'_{kot} , te kondenzatorski tlak p_{kon} pri kojem para kondenzira na temperaturi zasićenja (kondenzacije) ϑ'_{kon} . Ako kotao raspolaže s pregrijačem pare tada se para pregrijava na višu temperaturu, $\vartheta_{preg} > \vartheta'_{kot}$, uz isti tlak p_{kot} (stanje "pregrijane pare", 1). Ako iz kondenzatora izlazi "pothlađeni kondenzat" tada je njegova temperatura niža od temperature kondenzacije, $\vartheta_{poth} < \vartheta'_{kon}$, dok tlak ostaje isti, p_{kon} .

Procesi izmjene topline

Izmjena topline u kotlu i kondenzatoru odvija se pri konstantnom tlaku tj. *izobarno*, pri čemu nema mehaničke interakcije vode odnosno pare, s drugim tvarima. U pojednostavljenoj bilanci energije toplinski tok po jedinici protočne mase uzrokuje samo promjenu entalpije radnog medija.

Za procese u kotlu i kondenzator uz $p = konst.$ i $w_{teh} = 0$ vrijedi prema jednadžbi (9.17b):

$$q_{12} = \Delta h_{12} = h_2 - h_1, \text{ J/kg} \quad \rightarrow \quad \Phi_{12} = \dot{m}(h_2 - h_1), \text{ W.} \quad (9.24)$$

Indeksi stanja imaju oće značenje: 1 = 'ulaz', 2 = 'izlaz'.

Za Rankinov proces prikazan na slici 9.7 vrijede jednadžbe:

$$\textit{kotao: } q_{41} = \Delta h_{41} = h_1 - h_4, \text{ J/kg}, \quad \rightarrow \quad \Phi_{kot} = \dot{m} \cdot q_{41} = \dot{m}(h_1 - h_4) > 0, \quad \text{W.} \quad (9.25)$$

$$\textit{kondenzator: } q_{23} = \Delta h_{23} = h_3 - h_2, \text{ J/kg}, \quad \rightarrow \quad \Phi_{kon} = \dot{m} \cdot q_{23} = \dot{m}(h_3 - h_2) < 0, \quad \text{W.} \quad (9.26)$$

Isti princip računa vrijedi za sve izmjenjivače topline (grijalice, pregrijače isl.)

Radni procesi

U pojednostavljenom proračunu se procesi u turbini i pumpi interpretiraju kao izentropske promjene, $s = konst.$, tj. kao promjene stanja bez izmjene topline, $q = 0$. Bilanca energije povezuje snagu s promjenom entalpije radnog medija:

$$w_{teh,12} = -\Delta h_{12} = h_1 - h_2, \text{ J/kg}, \quad \rightarrow \quad P_{12} = \dot{m}(h_1 - h_2), \quad \text{W.} \quad (9.27)$$

Za Rankinov proces prikazan na slici 9.7 vrijede jednadžbe:

$$\textit{turbina: } w_{teh,12} = -\Delta h_{12} = h_1 - h_2, \text{ J/kg}, \quad \rightarrow \quad P_t = \dot{m} \cdot w_{teh,12} = \dot{m}(h_1 - h_2) > 0, \quad \text{W.} \quad (9.28)$$

$$\textit{pumpa: } w_{teh,34} = -\Delta h_{34} = h_3 - h_4, \text{ J/kg}, \quad \rightarrow \quad P_p = \dot{m} \cdot w_{34} = \dot{m}(h_3 - h_4) < 0, \quad \text{W.} \quad (9.29)$$

U području kapljevine su tlakovi vrlo blizu jedan drugom pa su promjene entalpije također malene, u numeričkom smislu. To slijedi iz osobina kapljevina da su nestlačive, tj. da se

njihov volumen praktički ne mijenja i pri velikim promjenama tlakovima.

Za savladavanje razlike tlaka u kondenzatoru (p_1) i kotlu (p_2) potrebna je snaga pumpe:

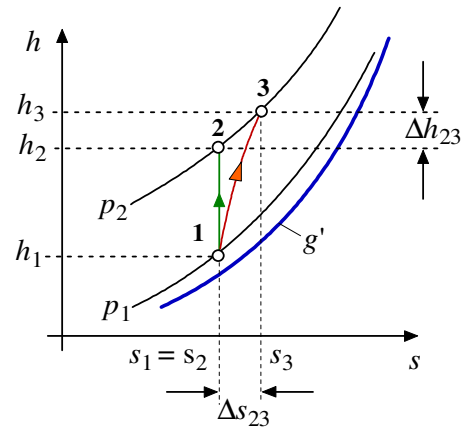
$$P_p = \dot{m}(h_1 - h_2) \text{ za reverzibilnu kompresiju.}$$

U realnom slučaju je kompresija ireverzibilna, praćena porastom entropije i većim utroškom snage:

$$P_p = \dot{m}(h_1 - h_3) \text{ za realnu kompresiju.}$$

Određivanje snage pumpe vrši se u okviru hidrauličkog proračuna, na osnovi otpora strujanja.

U toplinskom proračunu uzima se da je snaga pumpe zanemariva: $P_p \approx 0$



Termički stupanj djelovanja procesa

Kao i za sve kružne procese i za Rankinov proces bilanca energije ima oblik: $\Phi - P = 0$, odnosno:

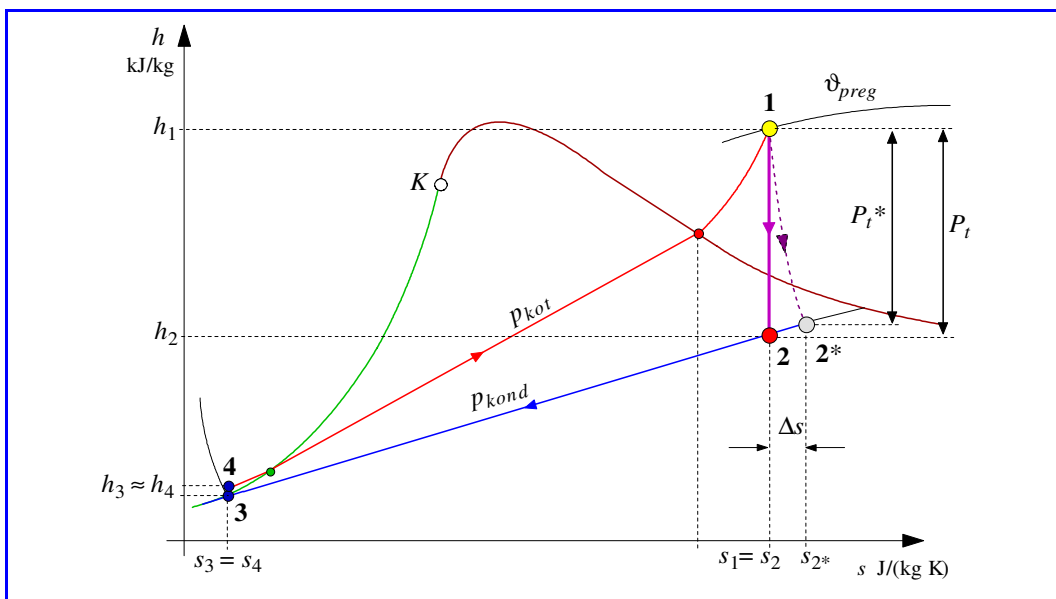
$$\Phi_{dov} + \Phi_{odv} - P = 0, \quad W. \quad (9.30)$$

Uzevši u obzir smisao toplina i snage, te zanemariivši snagu pumpe, možemo pisati:

$$\Phi_{dov} - |\Phi_{odv}| = P, \quad W. \quad (9.31)$$

$$\text{Termički stupanj djelovanja je po definiciji: } \eta_t = \frac{P}{\Phi_{dov}}. \quad (9.32)$$

Na slici 9.7 prikazan je i Carnotov proces između zadanih tlakova p_{kot} i p_{kon} koji ima bolji termički stupanj djelovanja od Rankinovog procesa. Praktički nedostaci takvog procesa su u ostvarivanju izentropske kompresije i ekspanzije u zasićenom području.



Slika 9.8 Rankinov proces u $h - s$ dijagramu

Realna ekspanzija u turbini je ireverzibilna pa je zbog porasta entropije dobivena snaga P_t^* manja od P_t u idealnom slučaju. Porast entropije Δs se ne može teorijski predvidjeti, jer su efekti ireverzibilnosti povezani sa realnom konstrukcijom turbine. Možemo izračunati samo snagu za izentropsku ekspanziju:

$$P_t = \dot{m}(h_1 - h_2) \quad , \quad \text{W.} \quad (9.33)$$

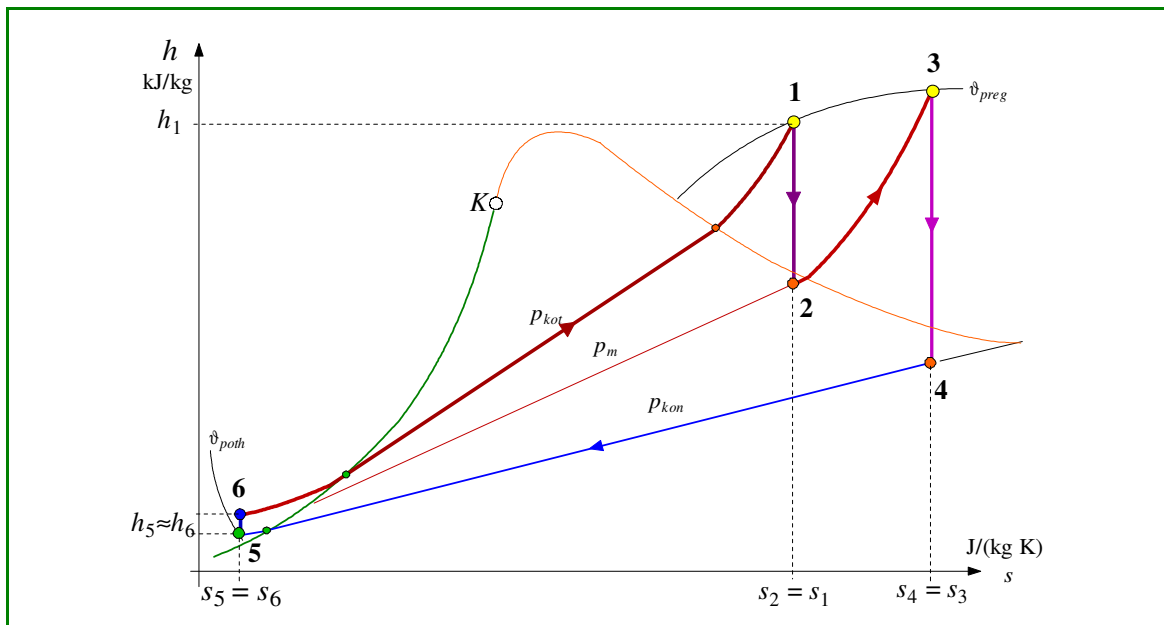
Prema dijagramu slici 9.8 ekspanzija u turbini ulazi u područje mokre pare. Prisustvo kapljevite faze pri velikim brzinama može uzrokovati eroziju lopatica turbine. Stoga se ekspanzija mora ograničiti tako da krajnji sadržaj pare ne pada ispod određene vrijednosti, otprilike $x = 0,96$.

To se ograničenje prenosi na ograničenje snage koju turbina može dati.

Povećanje snage bi se moglo postići povećanjem protočne mase pare uz, naravno, veću potrošnju goriva u kotlu. Nedostatak takvog rješenja je što ono zahtjeva povećanje dimenzija kondenzatora, koji su ionako glomazni i skupi.

Dvostupanjska parna turbina

Povećanje snage uz isti protok pare može se postići pomoću dvostepenih turbina. Nakon ekspanzije u prvom stupnju para se cijevima vraća u prostor kotla, u tzv. cijevni "međustupanjski pregrijač", gdje se pregrije i zatim vraća u drugi stupanj turbine.



Slika 9.9 Proces s dvostupanjskom turbinom

Dovedena toplina u kotlu:

$$\Phi_{kot} = \Phi_{61} + \Phi_{23} = \dot{m}(h_1 - h_6) + \dot{m}(h_3 - h_2) \quad , \quad \text{W.} \quad (9.34)$$

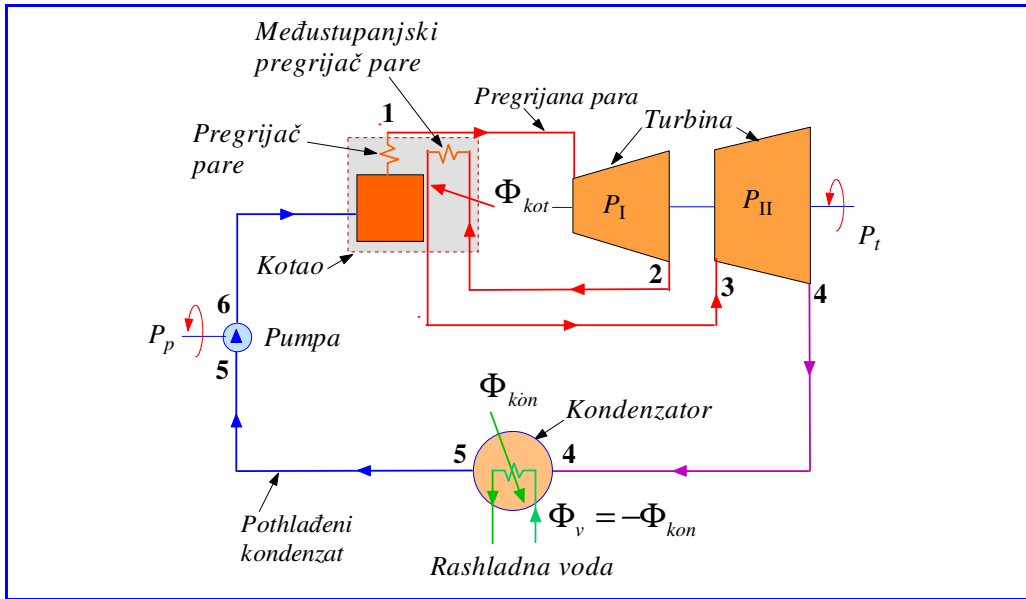
Snaga turbine:

$$P_t = P_{12} + P_{34} = \dot{m}(h_1 - h_2) + \dot{m}(h_3 - h_4) \quad , \quad \text{W.} \quad (9.35)$$

Odvedena toplina u kondenzatoru:

$$\Phi_{45} = \dot{m}(h_4 - h_5) \quad , \quad \text{W.} \quad (9.36)$$

Entalpija pothlađenog kondenzata: $h_5 \approx h'$ za temperaturu ϑ_{poth} .



Slika 9.10 Shema postrojenja s dvostupanjskom turbinom

Snaga pumpe:

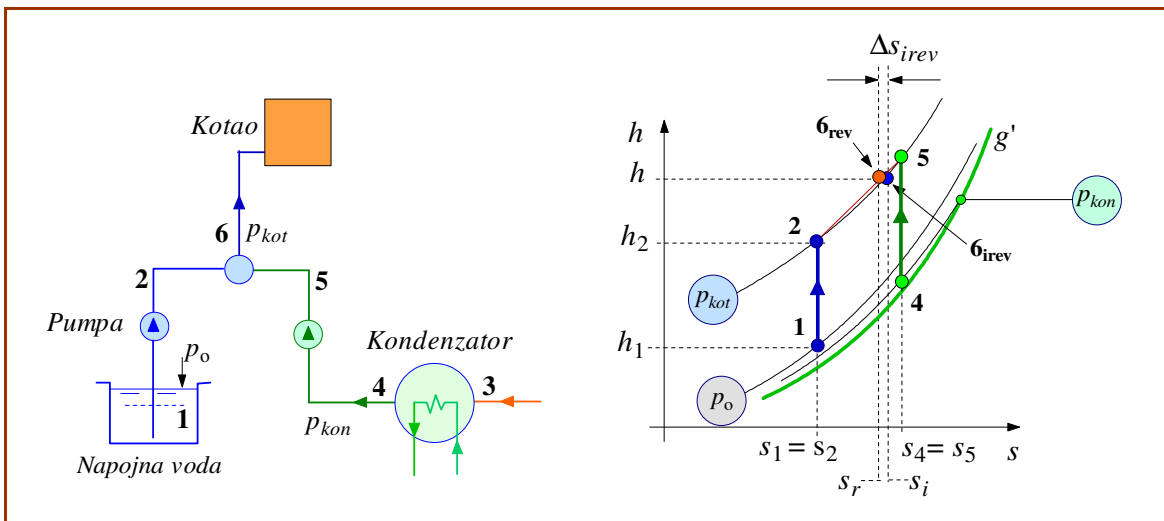
$$P_p = \dot{m}(h_5 - h_6) \approx 0 \quad , \quad h_5 \approx h_6. \quad (9.37)$$

Djelovanje cjevovoda u u obliku prigušivanja se zanemaruje, tj. ulazno i izlazno stanje je isto.

Djelovanje ventila uzima se kao čisto prigušivanje pri čemu nastupa pad tlaka, a entalpija se ne mijenja, $h = konst.$.

Miješanje svježe vode i kondenzata

Djelomični gubitak kondenzata mora se nadoknaditi s jednakom količinom svježe vode. Miješanje se obavlja prije ulaska u kotao.



Bilanca mase, entalpije i entropije

Ukupna masa napojne vode jednaka je zbroju svježe vode i kondenzata:

$$\dot{m} = \dot{m}_v + \dot{m}_k \quad / : \dot{m}$$

Maseni udjeli:

$$1 = \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}} + \frac{\dot{m}_k}{\dot{m}}$$

$$1 = g_v + g_k \quad (\text{a})$$

Entalpija:

$$\dot{m}h = \dot{m}_v h_v + \dot{m}_k h_k \quad / : \dot{m}$$

$$h = g_v h_v + g_k h_k \quad (\text{b})$$

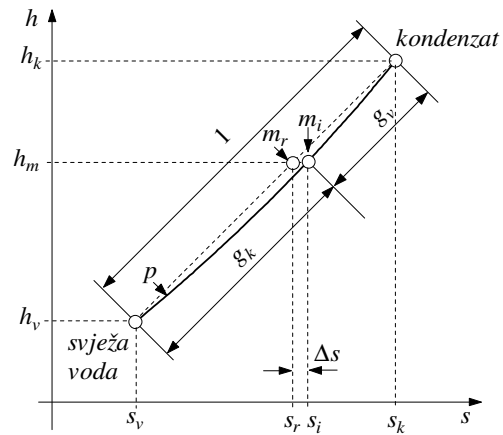
Entropija za reverzibilno miješanje:

$$\dot{m}s = \dot{m}_v s_v + \dot{m}_k s_k \quad / : \dot{m}$$

$$s = g_v s_v + g_k s_k \quad (\text{c})$$

Na osnovi jednadžbi (a), (b) i (c) slijedi:

$$\frac{h_k - h}{h_k - h_v} = \frac{s_k - s}{s_k - s_v} \quad (\text{d})$$



Prema (d) slijedi da se stanje nakon **reverzibilnog miješanja** (m_r) nalazi na pravcu miješanja, a položaj stanja određen je masenim udjelima g .

Zbog **ireverzibilnosti miješanja** stvarno stanje (m_i) ima veću entropiju s_i , uz jednaku vrijednost entalpije h_m .

Jednak princip primjenjuje se i pri miješanju para.

