

Departement MTM
Metaalkunde en
Toegepaste Materiaalkunde



KATHOLIEKE
UNIVERSITEIT
LEUVEN

EXERGETISCHE DUURZAAMHEIDSANALYSE VAN ZINKRECYCLAGEPROCESSEN

EINDWERK

Promotoren

Prof. dr. ir. B. BLANPAIN

Prof. dr. ir. P. WOLLANTS

Prof. dr. ir. J. DEWULF

ingediend ter verkrijging van de graad van
Burgerlijk Materiaalkundig Ingenieur

door Bart KLAASEN

Voorwoord

Voor U ligt mijn masterproef. Achteraf gezien was het een heel boeiende en leerrijke ervaring. Daarom wil ik graag iedereen bedanken die daaraan enigszins heeft bijgedragen. In het bijzonder wil ik mijn thesisbegeleiders, Dirk en Tom, bedanken voor de goede raad, de verhelderende discussies en hun zeer grondig naleeswerk. Mijn dank gaat ook uit naar mijn promotoren, prof. Blanpain, prof. Dewulf en prof. Wollants, en mijn assessoren, prof. Celis en prof. De Bonte, om mij op de goede weg te zetten en me daar ook te houden. Tenslotte wil ik Karel bedanken om mij in te wijden in de wereld van de zinkrecyclage.

Voor U ligt mijn eindwerk. Tegenwoordig heet dat eigenlijk ‘masterproef’, maar eindwerk blijft toch ook nog wel toepasselijk. Deze tekst luidt immers het begin van het einde van mijn studententijd in. Het was een geweldige periode. Daarvoor wil ik vooral mijn ouders van harte bedanken. Zij hebben me altijd alle kansen gegeven en dankzij hen kon ik studeren voor wat ik maar wilde. Dankjewel papa, dankjewel mama! Bedankt ook vrienden, kotgenoten, studiegenoten, broers en zus! Dankzij jullie was er de laatste vijf jaar zoveel meer te beleven dan studeren alleen. En tenslotte: dank je, Liesbeth, omdat je er altijd bent voor mij!

Voor U ligt het resultaat van een jaar werken rond een bijzonder interessant en actueel onderwerp. Ik hoop dat het U kan boeien. Veel leesplezier!

Bart Klaasen
26 mei 2008

Samenvatting

Een exergieanalyse laat toe om de efficiëntie van een proces objectief te kwantificeren via een thermodynamische beschrijving van zijn processtromen. Dit werk maakt voor het eerst gebruik van aangepaste modellen om de exergie van complexe pyrometallurgische processtromen nauwkeurig te berekenen vanuit hun evenwichtstoestand. Met behulp van deze implementatie wordt aangetoond dat de gebruikte referentietoestand, de thermodynamische gegevensbron en de stroombeschrijving het resultaat van een exergieanalyse aanzienlijk kunnen beïnvloeden. Dit bemoeilijkt een vergelijking van verschillende analyses. Zolang een consistente werkwijze aangehouden wordt, biedt exergieanalyse echter een krachtige techniek voor het evalueren en optimaliseren van industriële processen. Een analyse van een recent ontwikkeld zinkrecyclageproces toont dit aan. Door gerichte ingrepen kan de efficiëntie van dit proces substantieel worden verhoogd. Tenslotte wordt in dit werk de exergetische efficiëntieanalyse in een algemene methodiek gekaderd die ook de milieu-impact van processtromen in rekening brengt en waarmee de volledige duurzaamheid van processen kan worden gekwantificeerd.

Abstract

An exergy analysis allows to quantify the efficiency of a process objectively, based on a thermodynamic description of its process streams. In this work, consistent solution models are used for the first time to make an accurate calculation of the exergy in complex pyrometallurgical process streams in their equilibrium state. Using this implementation, it is shown that the outcome of an exergy calculation may be substantially influenced by the reference state, the thermodynamic database and the description of the streams. This complicates a comparison between different exergy analyses. Nevertheless, when a consistent approach is used, an exergy analysis provides a powerful tool for the evaluation and optimization of industrial processes. This is illustrated by an analysis of a recently developed zinc recycling process, where it is shown that appropriate modifications can substantially improve the overall efficiency. Finally, exergy analysis is incorporated into a general methodology to include the specific environmental impact of process streams. In this way, the full sustainability of a process can be determined.

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Samenvatting	ii
Abstract	iii
Inhoudsopgave	iv
Lijst van figuren	vi
Lijst van tabellen	vii
Lijst van symbolen	viii
1 Algemene inleiding	1
1.1 Situering	1
1.1.1 Behoeftte aan een duurzame maatschappij	1
1.1.2 Duurzame ontwikkeling	1
1.2 Doelstellingen	4
1.3 Structuur van deze tekst	4
2 Literatuurstudie: exergieanalyse	5
2.1 Inleiding	5
2.2 Definitie van exergie	5
2.3 Exergetisch rendement	6
2.4 Exergieberekening voor processtromen	9
2.4.1 Exergie in een industriële processtroom	9
2.4.2 Exergieberekening voor pyrometallurgische processen	11
2.4.3 Keuze van een referentietoestand	18
2.5 Besluit	21
3 Softwarematige exergieanalyse	22
3.1 Inleiding	22
3.2 CHEMAPP software	22
3.3 Gegevensbestanden	23
3.4 Implementatie	24
3.4.1 Definitie van stroom en omgeving	24
3.4.2 Uitgebreide implementatie	27
3.4.3 Alternatieve implementatie	30

3.5	Besluit	31
4	Validatie en variatieanalyse	33
4.1	Inleiding	33
4.2	Eéncomponentstromen	33
4.2.1	Keuze van een gegevensbron	34
4.2.2	Invloed van referentietoestand	38
4.3	Multicomponentstromen	39
4.3.1	Zonder oplossingsfasen	41
4.3.2	Met oplossingsfasen	43
4.4	Besluit	47
5	Exergieanalyse van een zinkrecyclageproces	49
5.1	Inleiding	49
5.2	Procesvoorstelling	49
5.3	Exergieanalyse van een basisscenario	52
5.3.1	Globale analyse	52
5.3.2	Analyse per deelreactor	54
5.4	Optimalisatie	56
5.4.1	Variatie van invoerstromen	56
5.4.2	Procesuitbreidingen	59
5.5	Besluit	64
6	Een methodiek voor duurzaamheidsanalyse	67
6.1	Inleiding	67
6.2	Methodieken voor duurzaamheidsanalyse	67
6.2.1	Levenscyclusanalyse	67
6.2.2	Uitbreiding van een exergieanalyse	69
6.2.3	Emergieanalyse	70
6.3	Gecombineerde methodiek	71
6.4	Besluit	74
7	Algemene besluiten	75
	Referentielijst	78
	Bijlagen	B1.1
B.1	Processtromen in het zinkvervluchtigingsproces	B1.1
B.1.1	Invoerstromen	B1.1
B.1.2	Interne stromen	B1.2
B.1.3	Uitvoerstromen	B1.2

Lijst van figuren

1.1	Interactie tussen een industrieel proces en het ecosysteem	2
2.1	Exergieverdeling in een pyrometallurgische processtroom	12
2.2	Stapsgewijze opbouw van een exergieberekening	18
3.1	Definitiebestand	26
3.2	Exergieberekening in een uitgebreide implementatie	28
3.3	Opbouw van de exergie in een fase in een stroom	29
3.4	Verkorte opbouw van een exergieberekening	30
3.5	Exergieberekening in een alternatieve implementatie	32
4.1	Chemische exergie van eenvoudige verbindingen	35
4.2	Fysische exergie van eenvoudige verbindingen	36
4.3	Variatie op elementaire exergiewaarden	38
4.4	Exergie van eenvoudige multicomponentstromen	42
4.5	Exergie van metaallegeringen	44
4.6	Exergie van slakken	45
4.7	Exergie van gassen	47
5.1	Reactor van het zinkvervluchtigingsproces	50
5.2	Stroomdiagramma van het zinkvervluchtigingsproces	52
5.3	Exergetisch Sankey-diagramma van het zinkvervluchtigingsproces	54
5.4	Exergetisch Sankey-diagramma van de voorverwarmer	55
5.5	Exergetisch Sankey-diagramma van de menger	55
5.6	Exergetisch Sankey-diagramma van de vervluchtiger	56
5.7	Exergetisch Sankey-diagramma van de naverbrander	57
5.8	Gecombineerd Sankey diagram	57
5.9	Procesrendement versus elektrische energie	58
5.10	Procesrendement versus zinkgehalte	59
5.11	Procesrendement versus secundaire blaaslucht	60
5.12	Stroomdiagramma met loodcondensor	61
5.13	Exergetisch Sankey-diagramma met loodcondensor	62
5.14	Exergetisch Sankey-diagramma met stoomproductie	63
5.15	Niet-ideale Rankine-cyclus voor elektriciteitsproductie.	64
5.16	Exergetisch Sankey-diagramma met elektriciteitsproductie	65
6.1	Voorstel voor een algemene methodiek	73

Lijst van tabellen

2.1	Overzicht van verschillende procesverliezen en rendementen.	8
4.1	Chemische exergie van verbindingen	35
4.2	Fysische exergie van verbindingen	36
4.3	Exergie van vloeibaar koper	37
4.4	Variatie van elementaire exergie	40
4.5	Exergie van eenvoudige multicomponentstromen	42
4.6	Exergie van metaallegeringen	44
4.7	Exergie van slakken	45
4.8	Exergie van gassen	47
5.1	Exergieanalyse van het zinkvervluchtigingsproces	53
5.2	Vergelijking van scenario's	65

Lijst van symbolen

a	chemische activiteit	
$b_{ch,k}^{ref}$	molaire elementaire chemische exergie	[J/mol]
B_{ch}	chemische exergie	[J]
B_{el}	elementaire exergie	[J]
$B_{emissies}$	exergie van emissiestromen	[J]
B_{fys}	fysische exergie	[J]
$B_{fys,inw}$	inwendige exergie die bijdraagt tot de fysische exergie	[J]
B_{in}	exergie van invoerstromen	[J]
B_{kin}	kinetische exergie	[J]
B_{pot}	potentiële exergie	[J]
$B_{producten}$	exergie van productstromen	[J]
B_{uit}	exergie van uitvoerstromen	[J]
B_v	exergieverlies	[J]
B_{verdr}	verdringingsexergie	[J]
$B_{v,ext}$	extern exergieverlies	[J]
$B_{v,int}$	intern exergieverlies	[J]
E	energie	[J]
$E_{emissies}$	energie van emissiestromen	[J]
E_{in}	energie van invoerstromen	[J]
E_{kin}	kinetische energie	[J]
E_{pot}	potentiële energie	[J]
$E_{producten}$	energie van productstromen	[J]
E_{uit}	energie van uitvoerstromen	[J]
E_v	energieverlies	[J]
E_{verdr}	verdringingsenergie	[J]
$E_{v,ext}$	extern energieverlies	[J]
$E_{v,int}$	intern energieverlies	[J]
g	gravitatieversnelling	[m/s ²]
G	Gibbs vrije energie	[J]
$\overline{G}_{ideaal}^{mix}$	partiële mengenergie bij ideaal menggedrag	[J/mol]
h	molaire enthalpie	[J/mol]
H	enthalpie	[J]
n	hoeveelheid	[mol]
m	massa van een systeem	[kg]
p	druk van een stroom	[Pa]

vervolg op de volgende pagina

p_0	referentiedruk (druk van de omgeving)	[Pa]
$p_{evenwicht}$	opgelegde druk bij evenwicht	[Pa]
Q	warmtestroom	[W]
R	universele gasconstante	[J/molK]
s	molaire entropie	[J/molK]
S	entropie	[J/K]
T	temperatuur van een stroom	[K]
T_0	referentietemperatuur (temperatuur van de omgeving)	[K]
$T_{evenwicht}$	opgelegde temperatuur bij evenwicht	[K]
U	inwendige energie	[J]
v	snelheid	[m/s]
x	molaire fractie	
V	volume	[m ³]
W_{max}	maximale arbeid	[W]
x_{ref}	molaire standaardconcentratie in de referentieomgeving	
ΔB_f	vormingsexergie	[J]
ΔG^{mix}	mengenergie bij samenvoegen van stroomcomponenten	[J]
ΔG_{ex}^{mix}	exces Gibbs vrije energie van een oplossing	[J]
ΔG_f	vormingsenergie	[J]
Δh	hoogte	[m]
ΔH_f	vormingsenthalpie	[J]
ΔS	entropieverandering	[J/K]
ΔS_f	vormingsentropie	[J/K]
ΔV	volumetoename	[m ³]
η_B	exergetisch rendement	
$\eta_{B,ext}$	extern exergetisch rendement	
$\eta_{B,int}$	intern exergetisch rendement	
η_E	energetisch rendement	
$\eta_{E,ext}$	extern energetisch rendement	
$\eta_{E,int}$	intern energetisch rendement	
η_{gen}	elektrisch generatorrendement	
η_{is}	isentropisch energetisch rendement	
μ	chemische potentiaal	[J/mol]

Subscript

0	eigenschap bij referentiecondities (T_0, p_0)
$fase$	eigenschap van een fase in een stroom
i	eigenschap van een component met index i
i, k	eigenschap van element k in component i
k	eigenschap van een element met index k

Superscript

0	eigenschap van een zuivere stof
e	eigenschap van de evenwichtstoestand
ref	eigenschap van de referentieomgeving
str	eigenschap van een stroom

Hoofdstuk 1

Algemene inleiding

1.1 Situering

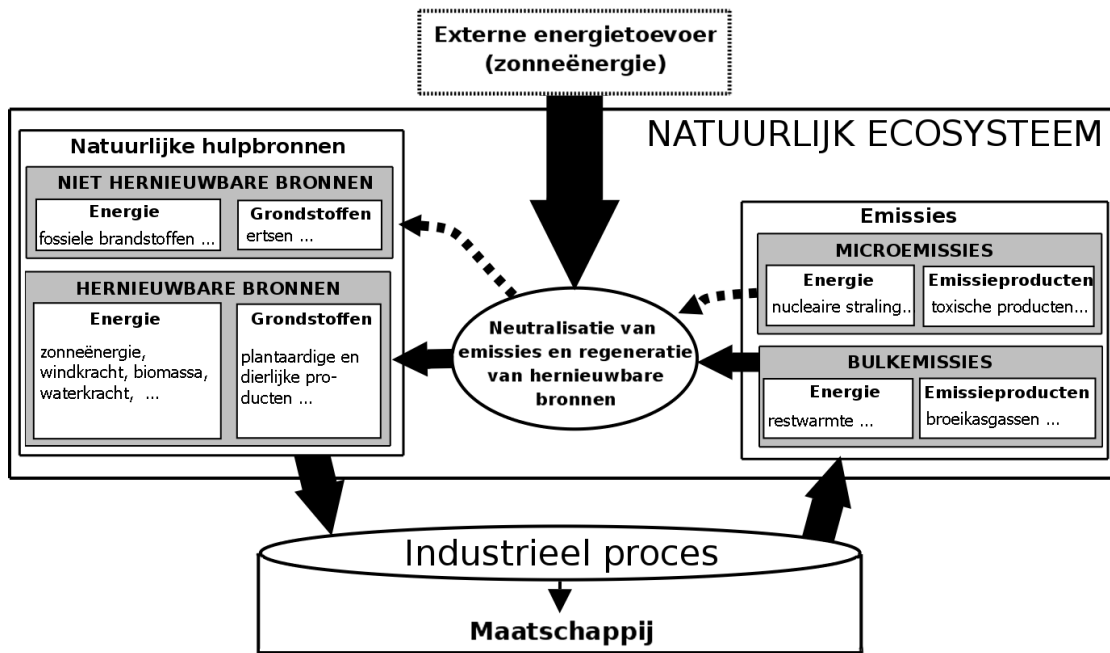
1.1.1 Behoefte aan een duurzame maatschappij

De evolutie van een hoofdzakelijk agrarische naar een geïndustrialiseerde maatschappij laat haar sporen na op de leefomgeving van de mens. Elke industriële activiteit gaat immers gepaard met verbruik van grondstoffen en energie en uitstoot van emissieproducten. De voorraad natuurlijke grondstoffen is evenwel gelimiteerd en de capaciteit van het natuurlijke ecosysteem om emissies op te vangen, is beperkt. In het verleden werd hier weinig rekening mee gehouden, wat heeft geleid tot een aantal grote ecologische problemen. Gedurende de laatste decennia is het bewustzijn ten aanzien van deze problematiek langzaam gegroeid. In 1972 werd ze voor het eerst op grote schaal belicht door de Club van Rome. Op basis van computermodellen projecteerde deze private denktank dat de voorraad ontginbare natuurlijke rijkdommen tegen 2050 helemaal opgebruikt zou zijn [MEADOWS et al. (1972)]. In de jaren 1980 kwam daarbij dat de mens zich bewust werd van de directe schade die industriële emissies aan het leefmilieu toebrengen, onder andere in de vorm van zure regen en een verdunning van de ozonlaag. Sinds enkele jaren gaat er ook massale aandacht uit naar de opwarming van onze aarde. Die opwarming wordt quasi zeker veroorzaakt door de mens, via wijzigingen in landgebruik en uitstoot van broeikasgassen [IPPC (2007)]. Het milieubewustzijn van de mens neemt dus toe. Het besef groeit dat toekomstige economische ontwikkeling best op een ecologisch verantwoorde manier moet plaatsvinden. Hiertoe zal de samenleving moeten streven naar een vorm van ‘duurzame ontwikkeling’.

1.1.2 Duurzame ontwikkeling

THE WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT (1987) stelde de meest algemeen geaccepteerde definitie van het sleutelbegrip “duurzame ontwikkeling” op:

Duurzame ontwikkeling is een vorm van sociale ontwikkeling die aan de noden van de huidige generatie tegemoetkomt zonder toekomstige generaties te verhinderen hun eigen noden te ledigen.



Figuur 1.1: De interactie tussen een industrieel proces en het natuurlijke ecosysteem. Het proces verbruikt bronnen uit het ecosysteem, loost emissies in het ecosysteem en produceert nuttige producten voor de maatschappij. Regeneratieprocessen zetten deze emissieproducten om in nieuwe hulpbronnen onder invloed van buitenaardse toevoer van energie.

Deze vage definitie moet echter vertaald worden in een aantal objectieve en kwantificeerbare parameters om een bruikbaar ontwerpcriterium te zijn bij het optimaliseren en ontwikkelen van nieuwe industriële processen en producten.

Duurzame industriële processen

Uit een ecologische interpretatie van deze definitie volgt dat een ideaal duurzaam proces geen degradatie van het natuurlijke ecosysteem veroorzaakt. Dit impliceert dat het proces op lange termijn de fundamentele eigenschappen en de veerkracht van dit ecosysteem in stand houdt. Een niet duurzaam proces daarentegen kan leiden tot vervuiling (*E: pollution*), uitputting (*E: depletion*) en degradatie (*E: degradation*) van de natuur. Dit gebeurt via zijn interacties met het natuurlijke ecosysteem, via de invoerstromen en de uitvoerstromen van het proces. Deze wisselwerking is schematisch weergegeven in figuur 1.1.

Invoerstromen

De natuur produceert permanent nieuwe natuurlijke bronnen (grondstoffen en energie) en compenseert zo in zekere mate hun verbruik door industriële processen [WALL en GONG (2001)]. Dit gebeurt via regeneratiemechanismen zoals fotosynthese. Deze mechanismen worden voornamelijk gedreven door zonneënergie. In het geval van hernieuwbare bronnen is de regeneratiecapaciteit van het natuurlijke ecosysteem voldoende om hun verbruik te compenseren. Bij niet-hernieuwbare bronnen is deze capaciteit ontoereikend en daalt hun voorraad. De verhouding

tussen de regeneratiesnelheid en de verbruikssnelheid van een natuurlijke bron bepaalt dus zijn hernieuwbaarheid. Om volledig duurzaam te zijn, mag een proces enkel hernieuwbare natuurlijke hulpbronnen gebruiken [DEWULF et al. (2000)].

Uitvoerstromen

Het natuurlijk ecosysteem bezit ook een zekere capaciteit om emissies te neutraliseren. Hierbij worden emissieproducten omgezet in nieuwe grondstoffen of in laagwaardige natuurlijke bestanddelen van de natuurlijke omgeving. Wanneer de emissie-uitstoot van een proces de verwerkingscapaciteit van het ecosysteem overschrijdt, is het proces niet langer duurzaam. Afhankelijk van de verwerkingscapaciteit spreekt men van bulkemissies of micro-emissies. Bulkemissieproducten vormen een bedreiging omwille van hun grote omvang. Een voorbeeld van een bulkemissieproduct is het broeikasgas CO_2 [DINCER (2000)]. Micro-emissies daarentegen komen in kleinere hoeveelheden terecht in het ecosysteem en veroorzaken vooral lokale storingen. Zo kunnen micro-emissies van CFK's (een oorzaak van het seizoensgebonden gat in de ozonlaag) even bedreigend zijn voor het ecosysteem als bulkemissies van broeikasgassen.

In een ideale duurzame wereld mogen (industriële) processen niet meer emissies lozen dan de globale neutralisatiecapaciteit van de natuur toelaat. In praktijk betekent dit dat elk proces moet streven naar een zo beperkt mogelijke uitstoot van emissieproducten. Bovendien is ook de aard van deze producten van belang.

Voorwaarden voor duurzaamheid

Uit het voorgaande blijkt dat de duurzaamheid van een proces afhankelijk is van het aandeel hernieuwbare bronnen in zijn invoerstromen en van de omvang en de aard van zijn emissiestromen. In praktijk maken alle industriële processen wel op één of andere manier gebruik van niet-hernieuwbare bronnen en lozen ze emissies in het ecosysteem. De efficiëntie waarmee deze processen hun invoerstromen omzetten in nuttige producten bepaalt dan hun duurzaamheid. Een maximale omzettingsefficiëntie gaat immers gepaard met een minimaal verbruik van niet-hernieuwbare bronnen, een maximale productie van nuttige producten en een minimale emissie-uitstoot.

Het optimaliseren van reeds bestaande processen is een eerste stap in het streven naar een duurzamere samenleving. Hierbij ligt de aard van de invoerstromen en uitvoerstromen vast en wordt er ingespeeld op het rendement. In een volgende stap kan ook de aard van de processtromen ingecalculeerd worden. Maximale hernieuwbaarheid van invoerstromen en minimale schadelijkheid van uitvoerstromen worden dan ontwerpcriteria bij het ontwikkelen van nieuwe processen of verbeteren van bestaande technologie. Deze stap vereist echter een kwantificering van de duurzaamheid van de processtromen op zich, wat in de praktijk niet eenvoudig is.

1.2 Doelstellingen

Het doel van dit werk is de ontwikkeling van een objectieve methodiek voor duurzaamheidsanalyse van pyrometallurgische processen. Daarbij wordt een benadering op basis van het thermodynamische concept van exergie vooropgesteld. Een exergieanalyse laat immers toe om de efficiëntie van een proces objectief te kwantificeren. Deze techniek is echter nog maar zelden toegepast op pyrometallurgische processen. Daarnaast is het numerieke resultaat van een exergieanalyse mogelijk afhankelijk van de specifieke implementatie. Tenslotte is het verband tussen efficiëntie en duurzaamheid niet eenduidig. In deze tekst zullen de mogelijkheden en beperkingen van een exergieanalyse voor de pyrometallurgische industrie verduidelijkt worden. Ter illustratie wordt er getracht om aan de hand van een eigen implementatie daadwerkelijk een exergieanalyse uit te voeren op een concreet proces. Hiervoor wordt een recent ontwikkeld zinkrecyclageproces vooropgesteld.

1.3 Structuur van deze tekst

Het tweede hoofdstuk presenteert een literatuurstudie over exergieanalyse. Eerst wordt het concept exergie geïntroduceerd en wordt verduidelijkt hoe exergie gebruikt kan worden voor de evaluatie van procesefficiënties. Daarna komt het verloop van een exergieberekening uitgebreid aan bod. Deze theoretische exergieberekeningen worden in het derde hoofdstuk vertaald naar een bruikbaar computerprogramma. In het vierde hoofdstuk wordt de werking van dit programma gevalideerd door een vergelijking met de literatuur. Op basis van een variatieanalyse worden een aantal factoren aangestipt die het resultaat van een exergieberekening beïnvloeden. Het vijfde hoofdstuk bespreekt de resultaten van een concrete exergieanalyse van een zinkrecyclageproces. Daarbij worden ook de mogelijkheden van een exergieanalyse voor procesoptimalisatie geïllustreerd. Het zesde hoofdstuk bespreekt de plaats van een exergieanalyse in een ruimer kader van duurzaamheid. Omdat exergieanalyse geen rekening zal blijken te houden met de hernieuwbaarheid van bronnen en schadelijkheid van emissies, wordt een algemenere methodiek voor duurzaamheidsanalyse voorgesteld. Tenslotte formuleert het zevende hoofdstuk de besluiten ter afronding van dit werk.

Hoofdstuk 2

Literatuurstudie: exergieanalyse

2.1 Inleiding

Het vorige hoofdstuk schetst de relatie tussen de duurzaamheid van een proces en zijn efficiëntie. De vertaling van deze efficiëntie in een objectieve getalwaarde voor het rendement van het proces is een eerste logische stap in een duurzaamheidsanalyse. Hiervoor wordt beroep gedaan op inzichten uit de klassieke thermodynamica.¹ De basis voor een thermodynamische efficiëntieanalyse is het begrip ‘exergie’.

Dit hoofdstuk gaat eerst in op de definitie van exergie. Uit deze definitie zal blijken dat een processtroom in het kader van een efficiëntieanalyse steeds gekarakteriseerd kan worden door zijn exergie-inhoud. Met kennis van de exergie-inhoud van alle invoer- en uitvoerstromen kan het rendement van een proces eenduidig bepaald worden. Dit wordt toegelicht in sectie 2.3. Vervolgens gaat sectie 2.4 dieper in op de berekening van de exergie-inhoud van een processtroom. De resultaten van deze berekening zullen afhankelijk zijn van de keuze van een referentieomgeving. Deze keuze wordt uitgewerkt in sectie 2.4.3. Op die manier tracht dit hoofdstuk alle aspecten van een grondige exergieberekening te belichten.

2.2 Definitie van exergie

Op basis van de eerste wet van de thermodynamica en het fysisch principe van massabehoud lijkt het mogelijk om in een industrieel proces alle invoerstromen volledig om te zetten in nuttige producten door emissiestromen te vermijden. De tweede wet van de thermodynamica stelt echter dat het onmogelijk is om in een reëel proces alle toegevoerde energie om te zetten in nuttige arbeid. Het aandeel beschikbare energie in een energiestroom is namelijk afhankelijk van de kwaliteit van deze energie. Een proces dat zijn invoerstromen wel integraal kan omzetten in

¹De thermodynamische basisinzichten uit dit hoofdstuk worden gedoceerd in de vakken HL59 (BAELMANS M., WOLLANTS P., “Inleiding tot de toegepaste thermodynamica”, Katholieke Universiteit Leuven, 2004) en HM16 (BAELMANS M., VERPLAETSEN F., “Energieconversiemachines en -systemen”, Katholieke Universiteit Leuven, 2005).

nuttige producten vertoont alle kenmerken van een perpetuum mobile en is niet realiseerbaar in praktijk.

Het concept van beschikbare arbeid werd voor het eerst beschreven door CARNOT (1824) voor het specifieke geval van thermische motoren en later veralgemeend door GIBBS (1873). Zijn inzichten werden door RANT (1956) vertaald naar het concept van exergie. Rant definieerde de exergie-inhoud van een systeem als volgt:

De exergie-inhoud van een systeem is de maximale hoeveelheid arbeid die geleverd kan worden als het systeem via een reversibel proces evolueert naar evenwicht met een referentieomgeving en dit enkel door interacties met die referentieomgeving.

De exergie van een massa- of energiestroom is dus een maat voor het potentieel van die stroom om verandering te veroorzaken dankzij zijn onevenwicht met de omgeving. Dit impliceert dat de exergiewaarde van een stroom afhankelijk is van zijn referentieomgeving. Bovendien is de exergiewaarde van een stroom steeds positief; het is theoretisch altijd mogelijk om een proces zodanig te ontwerpen dat er arbeid onttrokken wordt aan een systeem dat spontaan naar een evenwichtspositie evolueert.

De exergie van een energiestroom is gelijk aan de maximale hoeveelheid arbeid die de energiestroom kan leveren. Deze arbeid is niet altijd gelijk aan de totale energie in de stroom. De exergie van een massastroom is gelijk aan de arbeid die nodig is om de stroom in zijn specifieke toestand te produceren uit de componenten van de referentieomgeving via thermodynamisch reversibele processen [SZARGUT et al. (1988)]. In een exergetische procesanalyse worden energiestromen en massastromen dus op dezelfde manier behandeld. In beide gevallen wordt hun waarde uitgedrukt in joule (J). Dit laat toe om diverse stromen objectief te vergelijken; het is een voordeel ten opzichte van een traditionele procesanalyse die aparte massa- en energiebalansen hanteert. Dit alles wordt geïllustreerd in voorbeeld 2.1.

2.3 Exergetisch rendement

Het energetisch rendement η_E en het exergetisch rendement η_B van een proces worden gedefinieerd als de verhouding van de energie E respectievelijk exergie B in de nuttige producten tot de totale toegevoerde energie of exergie:

$$\eta_E = \frac{E_{\text{producten}}}{E_{\text{in}}} \quad (2.1)$$

$$\eta_B = \frac{B_{\text{producten}}}{B_{\text{in}}} \quad (2.2)$$

Een proces dat de exergie in zijn invoerstromen integraal omzet in arbeid is thermodynamisch gezien een ideaal reversibel proces. Een dergelijk proces heeft een exergetisch rendement η_B van 100% en kan niet verder geoptimaliseerd worden. Toch kan het energetisch rendement η_E kleiner zijn dan 100%. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de Carnot-machine uit voorbeeld 2.1. In elk reël proces treden er

Voorbeeld 2.1. De energie voor een industrieel proces kan worden aangeleverd als warmte of elektrische energie. Het is ook mogelijk dat het proces gedreven wordt door verbranding van cokes of aardgas. In een exergetische procesanalyse kunnen deze uiteenlopende stromen eenduidig en objectief vergeleken worden.

Exergie in energiestromen Een ideaal reversibel proces kan mechanische en elektrische energie integraal omzetten in arbeid. De energie-inhoud van deze stromen is dus gelijk aan hun exergie-inhoud, het zijn hoogkwalitatieve energiestromen. De energie in een warmtestroom daarentegen komt niet overeen met de exergie-inhoud. Volgens de eerste stelling van Carnot kan een reversibel proces de energie in een warmereservoir op hoge temperatuur slechts voor een deel omzetten in arbeid. De overige energie gaat daarbij verloren naar een warmereservoir op lagere temperatuur, meestal de omgeving. De maximale hoeveelheid arbeid die een dergelijke Carnot-machine kan leveren is gelijk aan:

$$W_{max} = Q\left(\frac{T-T_0}{T}\right)$$

De maximale arbeid W_{max} die een warmtestroom Q kan leveren hangt dus af van zijn temperatuur T en de referentietemperatuur T_0 . Een hogere temperatuur vertaalt zich in een grotere exergie-inhoud B omdat er meer energie kan omgezet worden in arbeid. Een warmtestroom die eenzelfde hoeveelheid energie bevat als een stroom van elektrische energie zal dus steeds minder exergie bevatten; de kwaliteit van een warmtestroom is lager dan die van een elektrische stroom.

Exergie in massastromen Hoogwaardige ertsen hebben een grotere exergie-inhoud dan laagwaardige ertsen. De samenstelling van deze laatste wijkt immers minder sterk af van de samenstelling van de referentieomgeving, in casu de aarde. Het exergieverschil tussen beide komt overeen met de minimale arbeid die nodig is voor de veredeling van de laagwaardige ertsen tot hoogwaardige ertsen. Deze arbeid is ook gelijk aan het verschil in exergie die vereist is om uit beide ertsen eenzelfde hoeveelheid metaal te winnen.

echter exergieverliezen op ten gevolge van thermodynamische irreversibiliteiten. Dit zijn de interne exergieverliezen $B_{v,int}$. Conform de tweede hoofdwet gaan deze irreversibiliteiten gepaard met een toename van de totale entropie-inhoud van het proces en zijn omgeving. Dit vertaalt zich in een vernietiging van een hoeveelheid exergie die berekend kan worden met de wet van Gouy-Stodola:

$$B_{v,int} = T_0 \Delta S \quad (2.3)$$

met T_0 de referentietemperatuur en ΔS de totale entropietoename van het systeem en zijn omgeving. In tegenstelling tot energie wordt exergie dus niet geconserveerd en zal de exergie-inhoud van een gesloten systeem enkel afnemen. Dit vertaalt zich in een daling van de kwaliteit van de energie in dat systeem. Daarnaast gaat er exergie verloren via emissiestromen. Het extern exergieverlies $B_{v,ext}$ van een proces omvat de totale exergie die vervat zit in de procesemissies. Deze exergie wordt niet vernietigd maar evenmin nuttig aangewend door het proces. Zowel de interne als de externe verliezen beperken dus de efficiëntie van een proces. Voorbeeld 2.2 tracht dit verder te verduidelijken.

Voorbeeld 2.2. Beschouw de productie van een eenfasige metaallegering via het mengen van zuivere metalen onder fysisch evenwicht met de omgeving. Veronderstel nu dat deze metalen een ideaal menggedrag vertonen. Een mengoperatie zal de configuratieve entropie van de metaal-atomen doen toenemen. Volgens de wet van Gouy-Stodola gaat dit gepaard met een vernietiging van exergie. Het gaat hier om een intern exergieverlies, bij gebrek aan emissiestromen kunnen er geen externe exergieverliezen optreden. In praktijk vertonen metalen evenwel geen ideaal menggedrag en treedt er naast een entropieverandering ook een enthalpieverandering op. Onder invloed van deze mengenthalpie kan de temperatuur van de legering stijgen. Het systeem is dan niet meer fysisch in evenwicht met de omgeving en zal warmte afstaan aan die omgeving. Als die warmtestroom niet nuttig aangewend wordt, vormt deze een emissiestroom die aanleiding geeft tot een extern exergieverlies.

Een analoog voorbeeld voor het geval van ideale gassen werd uitgebreider uitwerkt door GALOVIC et al. (2007).

Op basis van de verschillende verliezen kunnen een aantal specifieke rendementen gedefinieerd worden die terug te vinden zijn in tabel 2.1. Deze tabel maakt ook een vergelijking tussen een exergetische en energetische benadering van een procesrendement.

Tabel 2.1: Overzicht van verschillende procesverliezen en rendementen.

	Energie	Exergie
	Eerste hoofdwet	Tweede hoofdwet
	Behoud van energie	Toename van entropie vernietiging van exergie
	$E_{in} = E_{uit}$	$B_{in} = B_{uit} + B_{v,int} \geq B_{uit}$
Interne verliezen	$E_{v,int} = 0$	$B_{v,int} = T_0 \Delta S \geq 0$
Interne efficiëntie	$\eta_{E,int} = \frac{E_{uit}}{E_{in}} = 100\%$	$\eta_{B,int} = \frac{B_{uit}}{B_{in}}$ $= 1 - \frac{B_{v,int}}{B_{in}} \leq 100\%$
Externe verliezen	$E_{v,ext} = E_{emissies} \geq 0$	$B_{v,ext} = B_{emissies} \geq 0$
Externe efficiëntie	$\eta_{E,ext} = \frac{E_{producten}}{E_{uit}}$ $= 1 - \frac{E_{emissies}}{E_{uit}} \leq 100\%$	$\eta_{B,ext} = \frac{B_{producten}}{B_{uit}}$ $= 1 - \frac{B_{emissies}}{B_{uit}} \leq 100\%$
Totale verliezen	$E_v = E_{v,int} + E_{v,ext} \geq 0$	$B_v = B_{v,int} + B_{v,ext} \geq 0$
Totale efficiëntie	$\eta_E = \eta_{E,int} \eta_{E,ext}$ $= \eta_{E,ext} = \frac{B_{producten}}{B_{uit}}$	$\eta_B = \eta_{B,int} \eta_{B,ext}$ $= \frac{B_{producten}}{B_{in}}$

2.4 Exergieberekening voor processtromen

Deze sectie illustreert de opbouw van de exergie in processtromen en laat zien hoe een exergieberekening uitgevoerd kan worden. Het gaat hier om stromen die bestaan uit materie waarin een hoeveelheid fysische, chemische, potentiële en kinetische energie vervat zit. Er wordt geen rekening gehouden met nucleaire, magnetische en elektrische effecten vermits deze in veel industriële processen verwaarloosbaar zijn. De exergiebepaling van elektrische, thermische en mechanische energiestromen werd reeds toegelicht in voorbeeld 2.1.

2.4.1 Exergie in een industriële processtroom

De totale energie in een stroom bestaat uit kinetische energie E_{kin} , potentiële energie E_{pot} , stromings- of verdringingsenergie E_{verdr} en inwendige energie U van de stroom.

$$E = E_{pot} + E_{kin} + E_{verdr} + U \quad (2.4)$$

Elk van deze energievormen kan aangewend worden om arbeid te leveren en draagt dus bij tot de totale exergie-inhoud van de stroom. De omvang van elke bijdrage is afhankelijk van de keuze van een referentieomgeving.

Potentiële exergie

Deze exergie ontleent een massa aan zijn positie in een zwaartekrachtsveld. Het nulpunt van dit potentiaalveld kan arbitrair gelijk gesteld worden aan de positie van de referentieomgeving. In een reversibel proces kan potentiële energie volledig omgezet worden in nuttige arbeid, hetgeen impliceert dat de potentiële exergie B_{pot} van een massastroom gelijk is aan zijn potentiële energie E_{pot} :

$$B_{pot} = E_{pot} = mg\Delta h \quad (2.5)$$

met m de massa van de stroom, g de gravitatieversnelling en Δh de hoogte.

Kinetische exergie

Een massastroom die een relatieve beweging maakt ten opzichte van de referentieomgeving bezit een hoeveelheid kinetische energie. Met een relatieve snelheid gelijk aan v zal de kinetische exergie van de stroom gelijk zijn aan

$$B_{kin} = E_{kin} = \frac{mv^2}{2} \quad (2.6)$$

Stromings- of verdringingsexergie

Met een stroming van materie doorheen grenzen van een open stelsel gaat een specifieke vorm van energie-overdracht gepaard. Het gaat om de stromings- of verdringingsenergie die de stroming in stand houdt. Intuïtief kan deze energie gezien worden als de energie die nodig is om de materie in de stroom vooruit te

bewegen. Het drukverschil dat het volume van de stroom V^{str} door de wand van het open stelsel beweegt, ligt aan de basis van deze energie:

$$E_{verdr} = p \cdot V^{str} \quad (2.7)$$

Een deel van deze energie is beschikbaar om arbeid te leveren en zal bijdragen aan de exergie-inhoud van de stroom [MORAN en SCIUBBA (1994)]. Deze verdringingsarbeid of verdringingsexergie is gelijk aan het verschil in verdringingsenergie van een constant volume van de stroom V^{str} bij een druk p en een referentiedruk p_0 :

$$B_{verdr} = (p - p_0)V^{str} \quad (2.8)$$

In het geval van een gesloten systeem is deze exergiebijdrage gelijk aan 0 J.

Inwendige exergie

De inwendige exergie is het bruikbaar deel van de inwendige energie U . Voor een processtroom die bestaat uit i componenten kan deze inwendige energie uitgedrukt worden als volgt:

$$U^{str} = TS^{str} - pV^{str} + \sum_i n_i^{str} \mu_i^{str} \quad (2.9)$$

De temperatuur T , de druk p en de chemische potentialen μ_i^{str} zijn intensieve toestandsgröotheden van de stroom, het volume V^{str} , de entropie-inhoud S^{str} en de molaire hoeveelheden n_i^{str} zijn extensieve gröotheden. De uitdrukking voor de inwendige energie van de referentieomgeving op temperatuur T_0 en druk p_0 is gelijkaardig:

$$U^{ref} = T_0 S^{ref} - p_0 V^{ref} + \sum_i n_i^{ref} \mu_{i,0}^{ref} \quad (2.10)$$

Stel dat de stroom en zijn omgeving samen evolueren naar een evenwichtstoestand. Als de referentieomgeving voldoende groot gekozen wordt, zal de verandering in referentietoestand verwaarloosbaar zijn; de intensieve gröotheden van de omgeving T_0 , p_0 en μ_i^{ref} blijven behouden. De inwendige energie van het geheel van stroom en omgeving bij evenwicht kan dan beschreven worden:

$$U^e = T_0 S^e - p_0 V^e + \sum_i n_i^e \mu_{i,0}^{ref} \quad (2.11)$$

Tijdens deze evolutie kan er arbeid geleverd worden door de inwendige energie. Met de eerste wet van de thermodynamica wordt deze arbeid berekend als het verschil in inwendige energie voor en na de evolutie naar evenwicht:

$$W_{max} = (U^{str} + U^{ref}) - U^e \quad (2.12)$$

Rekening houdend met vergelijkingen 2.9, 2.10 en 2.11 wordt dit:

$$\begin{aligned} W_{max} = & TS^{str} - T_0(S^e - S^{ref}) - pV^{str} + p_0(V^e - V^{ref}) \\ & + \sum_i n_i^{str} \mu_i^{str} - \sum_i (n_i^e - n_i^{ref}) \mu_{i,0}^{ref} \end{aligned} \quad (2.13)$$

De entropie in de evenwichtstoestand is de som van de entropie-inhoud van de stroom S^{str} , de entropie-inhoud van de referentieomgeving S^{ref} en de entropietoename ΔS die te wijten is aan irreversibiliteiten. Volgens de tweede wet van de thermodynamica is de arbeid maximaal als de evolutie naar evenwicht verloopt op een ideale, reversibele wijze. In dat geval is ΔS gelijk aan nul.

$$S^e = S^{str} + S^{ref} + \Delta S \quad (2.14)$$

$$= S^{str} + S^{ref} \quad (2.15)$$

Analoog kan een volumebalans opgesteld worden, waarbij ΔV gelijk is aan de totale volumeverandering van het geheel van stroom en omgeving die optreedt bij de evolutie naar evenwicht:

$$V^e = V^{str} + V^{ref} + \Delta V \quad (2.16)$$

Samenvoegen van vergelijkingen 2.13, 2.14 en 2.16 geeft de maximale arbeid die geleverd kan worden door een processtroom:

$$\begin{aligned} W_{max} = & TS^{str} - T_0 S^{str} - pV^{str} + p_0 V^{str} + p_0 \Delta V \\ & + \sum_i n_i^{str} \mu_i^{str} - \sum_i (n_i^e - n_i^{ref}) \mu_{i,0}^{ref} \end{aligned} \quad (2.17)$$

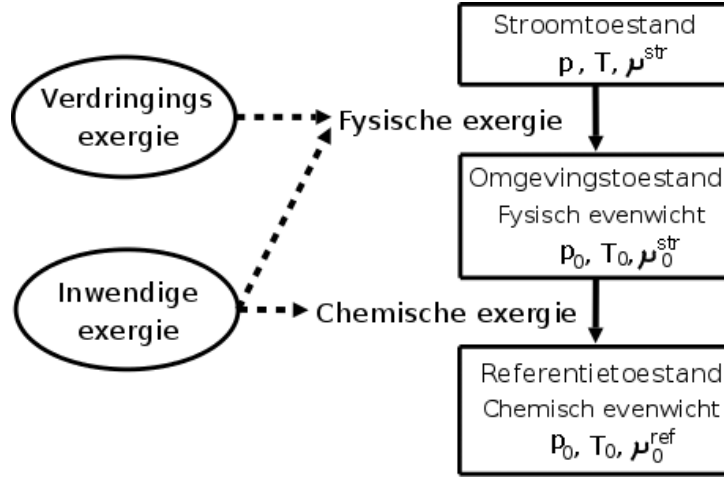
De arbeid die vervat zit in de term $p_0 \Delta V$ kan echter niet aangewend worden door processen die zich samen met de stroom in de referentieomgeving bevinden. Deze arbeid gaat immers gepaard met een volumeverandering van het geheel van stroom en omgeving en is enkel beschikbaar voor processen die zich buiten de referentieomgeving bevinden. Deze arbeid mag dan ook niet bij de exergie van de stroom gerekend worden. De inwendige exergie van een stroom in een referentieomgeving is dus gelijk aan:

$$B_{inw} = (T - T_0) S^{str} - (p - p_0) V^{str} + \sum_i n_i^{str} \mu_i^{str} - \sum_i (n_i^e - n_i^{ref}) \mu_{i,0}^{ref} \quad (2.18)$$

2.4.2 Exergieberekening voor pyrometallurgische processen

De vorige paragraaf schetst hoe de totale exergie in een algemene industriële processtroom berekend kan worden. Voor de meeste pyrometallurgische processtromen is de bijdrage van de potentiële en kinetische exergie evenwel verwaarloosbaar [MASINI en AYRES (1996)]. Enkel de verdringingsenergie en de inwendige energie leveren dan een significante bijdrage. De exergie-inhoud van dergelijke processtromen wordt veelal op een alternatieve manier benaderd. Voor dergelijke stromen wordt een onderscheid gemaakt tussen een fysische exergiebijdrage B_{fys} en een chemische exergiebijdrage B_{ch} .

De relatie tussen de fysische en chemische exergie enerzijds en de verdringings-exergie en inwendige exergie anderzijds wordt getoond in figuur 2.1. De fysische exergie van een stroom is gelijk aan de maximale arbeid die de stroom kan leveren bij evolutie van zijn begintoestand, de stroomtoestand, naar de omgevings-toestand (E : *environmental state*). Tijdens deze evolutie stelt er zich enkel een



Figuur 2.1: Exergieverdeling in een pyrometallurgische processtroom op basis van fysisch evenwicht en chemisch evenwicht met zijn referentieomgeving.

fysisch evenwicht in tussen de stroom en de omgeving. Dit wil zeggen dat stroom evolueert naar referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 , zonder dat zijn chemische samenstelling wijzigt. In deze omgevingstoestand bezit de stroom enkel nog chemische exergie die ontleend wordt aan een afwijkende chemische samenstelling ten opzichte van de referentieomgevingomgeving die ook op referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 is. Deze chemische exergie is gelijk aan de maximale arbeid die de stroom kan leveren bij overgang van de omgevingstoestand naar de referentietoestand, ook wel dode toestand (*E: dead state*) genoemd. Tijdens deze overgang evolueert de samenstelling van de stroom naar dezelfde samenstelling als zijn omgeving tot er uiteindelijk geen onderscheid meer gemaakt kan worden tussen de stroom en zijn omgeving. Op dat moment is de exergie van de stroom gelijk aan nul.

Chemische exergie

Figuur 2.1 toont dat de chemische exergie van een stroom gelijk is aan zijn inwendige exergie bij de referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . Vergelijking 2.18 wordt:

$$B_{ch} = \sum_i n_i^{str} \cdot \mu_{i,0}^{str} - \sum_i (n_i^e - n_i^{ref}) \cdot \mu_{i,0}^{ref} \quad (2.19)$$

waarin $\mu_{i,0}$ de chemische potentiaal van component i in de omgevingstoestand voorstelt. Enerzijds is $\mu_{i,0}^{str}$ verschillend van de chemische potentiaal in de stroomtoestand μ_i^{str} . De chemische potentiaal van een component is immers druk- en temperatuursafhankelijk en in de stroomtoestand verschillen de druk p en temperatuur T van de referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . Anderzijds is $\mu_{i,0}^{str}$ ook niet gelijk aan de chemische potentiaal in de referentietoestand μ_i^{ref} omdat de chemische potentiaal afhankelijk is van de samenstelling. De samenstelling in de omgevingstoestand is wel gelijk aan de samenstelling in de stroomtoestand maar niet gelijk aan de samenstelling in de referentietoestand. Het is immers net dat verschil in samenstelling dat aan de basis ligt van de chemische exergie in de

stroom. Uitdrukking 2.19 kan herschreven worden als:

$$B_{ch} = \left(\sum_i n_i^{str} \cdot \mu_{i,0}^{str} + \sum_i n_i^{ref} \cdot \mu_{i,0}^{ref} \right) - \sum_i n_i^e \cdot \mu_{i,0}^{ref} \quad (2.20)$$

$$= (G_0^{str} + G_0^{ref}) - G_0^e \quad (2.21)$$

waarin G_0^{str} , G_0^{ref} en G_0^e de Gibbs vrije energieën zijn van respectievelijk de stroom in omgevingstoestand, de referentieomgeving en de toestand van het geheel bij evenwicht. De chemische exergie van een stroom is dus gelijk aan de afname in Gibbs vrije energie van het geheel van stroom en omgeving tijdens een evolutie naar evenwicht vanuit de omgevingstoestand van de stroom. Dit verschil in Gibbs vrije energie is immers de maximale arbeid die tijdens deze evolutie geleverd kan worden. Voorbeeld 2.3 werkt dit concreet uit.

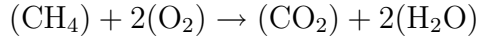
Uit dit voorbeeld blijkt dat de chemische exergie van een stroom berekend kan worden op basis van de chemische potentiaal van de componenten in de stroom en in de referentieomgeving. De chemische exergie van een stroom kan dus alleen bepaald worden indien zijn componenten voorkomen in de referentieomgeving of opgebouwd kunnen worden uit die omgeving. Elke exergetische procesanalyse vereist zo het definiëren van een geschikte referentieomgeving. Om dit omslachtige proces te vereenvoudigen worden in de literatuur een aantal algemeen bruikbare referentieomgevingen voorgesteld. Sectie 2.4.3 gaat hier dieper op in. Deze standaardomgevingen worden gebruikt om voor de chemische elementen k uit die omgeving een elementaire exergie $b_{ch,k}^{ref}$ te tabelleren. Dit is de molaire chemische exergie van het zuivere element in zijn meest stabiele fase bij referentietemperatuur en referentiedruk. Deze elementaire exergiewaarden laten toe de chemische exergie van een component i in een processtroom snel te bepalen:

$$B_{ch,i} = n_i^{str} \sum_k (n_{i,k} b_{ch,k}^{ref}) + \Delta G_{f,0,i} \quad (2.22)$$

De eerste term in vergelijking 2.22 stelt de som voor van de exergie van de zuivere elementen in component i . De tweede term is de vormingsenergie $\Delta G_{f,0,i}$ van de component op referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . Deze verandering in Gibbs vrije energie is gelijk aan de verandering in chemische exergie die gepaard gaat met de vorming van de component uit zijn zuivere chemische elementen. Merk op dat componenten in een stroom niet altijd aanwezig zijn in fasen die stabiel zijn bij T_0 en p_0 . Zo kan een stroom op hoge temperatuur bijvoorbeeld een vloeibare fase bevatten die onstabiel is bij de referentietemperatuur. $\Delta G_{f,0,i}$ is dan gelijk aan de vormingsenergie van de component in die vloeibare fase, geëxtrapoleerd naar referentieomstandigheden. De vormingsenergie voor componenten in hun verschillende fasen is meestal te vinden in thermodynamische gegevensbanken of kan berekend worden op basis van de vormingsenthalpie $H_{f,0,i}$ en vormingsentropie $S_{f,0,i}$:

$$\Delta G_{f,0,i} = \Delta H_{f,0,i} - T_0 \Delta S_{f,0,i} \quad (2.23)$$

Voorbeeld 2.3. Beschouw 1 mol methaangas in een referentieomgeving van atmosferische lucht op 298 K en 1 atm. De chemische exergie van dit gas is gelijk aan de energie die vrijkomt als het methaan naar chemisch evenwicht met zijn omgeving evolueert. Dit gebeurt bijvoorbeeld via de verbrandingsreactie:



Tabel: Molaire veranderingen bij evolutie naar evenwicht.

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O
oorsprong	stroom	omgeving	product	product
$n_i^{\text{str}}(\text{kJ/mol})$	1	0	0	0
$n_i^e - n_i^{\text{ref}}(\text{kJ/mol})$	0	-2	1	2

Op basis van de gegevens uit bovenstaande tabel en vergelijking 2.19 kan de chemische exergie geschreven worden als:

$$B_{ch,CH_4} = 1\mu_{CH_4,0}^{\text{str}} + 2\mu_{O_2,0}^{\text{ref}} - 1\mu_{CO_2,0}^{\text{ref}} - 2\mu_{H_2O,0}^{\text{ref}}$$

Als μ_i^0 de chemische potentiaal is van een zuivere component i in een systeem bij T_0 , kan de chemische potentiaal van die component bij een andere samenstelling geschreven worden als:

$$\mu_i = \mu_{i,0}^0 + RT \ln a_i$$

waarin a_i de activiteit van component i in het systeem voorstelt. In het geval van ideale gassen is a_i gelijk aan de molaire fractie x_i . Dit laat toe om de chemische exergie van het zuivere methaangas uit te drukken in functie van de samenstelling van de referentieomgeving:

$$B_{ch,CH_4} = (\mu_{CH_4,0}^0 + 2\mu_{O_2,0}^0 - \mu_{CO_2,0}^0 - 2\mu_{H_2O,0}^0) + RT_0 \ln \frac{(x_{O_2}^{\text{ref}})^2}{(x_{CO_2}^{\text{ref}})(x_{H_2O}^{\text{ref}})^2}$$

Waarden voor μ^0 zijn te vinden in thermodynamische gegevensbanken. Het is dus mogelijk om de exergie van 1 mol methaangas te berekenen. Onderstaande tabel geeft de waarden die hierbij gebruikt worden [JOB (2008)].

Tabel: Molaire fractie en chemische potentiaal per component.

	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ O
$\mu_{i,0}^0(\text{kJ/mol})$	-50.75	0	-394.36	-225.59
$x_i^{\text{ref}}(\%)$	/	21.0	0.038	1.0

Het invullen van deze waarden levert een exergie-inhoud op van 829.39 kJ voor 1 mol methaangas.

Voorbeeld 2.4. De waarden voor de elementaire exergie van 1 mol methaangas zijn terug te vinden in onderstaande tabel. Deze waarden werden berekend door DE MEESTER et al. (2006) voor een referentieomgeving van atmosferische lucht.

Tabel: Berekening van de elementaire exergie in methaangas.

	C	H
$\mathbf{n}_k(\text{mol})$	1	4
$\mathbf{b}_{\text{ch},k}^{\text{ref}}(\text{kJ/mol})$	410.2	118.0
$\mathbf{n}_k \cdot \mathbf{b}_{\text{ch},k}^{\text{ref}}(\text{kJ})$	410.2	472.0

De totale elementaire exergie B_{el} is dan gelijk aan 882.2 kJ. De vormingsenergie ΔG_f bij 298.15 K is -50.75 kJ [OXToby et al. (2003)]. De exergie van 1 mol methaangas bedraagt volgens deze methode dus 831.45 kJ. Dit is 2.06 kJ meer dan het resultaat uit voorbeeld 2.3. Deze beperkte afwijking kan verklaard worden door het gebruik van een inconsistent gegevens.

De totale chemische exergie van een processtroom kan bepaald worden op basis van de chemische exergie van de verschillende componenten i in de stroom en hun chemische activiteit a_i :

$$B_{ch} = \sum_i B_{ch,i} + \Delta G_0^{mix} \quad (2.24)$$

$$= \sum_i B_{ch,i} + RT_0 \sum_i (n_i \ln a_{i,0}^{str}) \quad (2.25)$$

De eerste term is de som van de exergetische bijdragen van de verschillende componenten i in de stroom. De tweede term vertegenwoordigt de exergieverandering bij het samenvoegen van die componenten op p_0 en T_0 ter vorming van de stroom bij referentieomstandigheden. Deze term is meestal negatief vanwege de toename in configurationele entropie tijdens deze operatie.

Bij gebruik van een standaard referentieomgeving kan de chemische exergie van een stroom dus bepaald worden met de volgende gegevens:

- de samenstelling van de stroom
- de elementaire exergie $b_{ch,k}^{\text{ref}}$ van de chemische elementen in de stroom (afhankelijk van de referentieomgeving)
- de standaardvormingsenergie $\Delta G_{f,0,i}$ van de componenten in de stroom
- de activiteit $a_{i,0}^{str}$ van de componenten in de stroom bij omgevingsomstandigheden of de waarde voor de mengenergie ΔG_0^{mix} die daaruit volgt

Ter illustratie wordt de exergie van het methaangas uit voorbeeld 2.3 ook op deze manier berekend in voorbeeld 2.4.

Fysische exergie

Een deel van zijn interne exergie dankt een systeem aan een verschil in fysische toestand met de omgeving. Ook zijn verdringingsexergie ontleent een systeem aan zuiver fysische verschijnselen. Deze twee exergiebijdragen vallen samen onder de noemer fysische exergie (zie figuur 2.1).

$$B_{fys} = B_{fys,inw} + B_{verdr} \quad (2.26)$$

Volgens figuur 2.1 en vergelijkingen 2.18 en 2.19 wordt de eerste bijdrage:

$$B_{fys,inw} = B_{inw} - B_{ch} \quad (2.27)$$

$$= (T - T_0)S^{str} - (p - p_0)V^{str} + \sum_i (\mu_i^{str} - \mu_{i,0}^{str})n_i^{str} \quad (2.28)$$

$$= U^{str} - T_0 S^{str} - p_0 V^{str} + \sum_i \mu_{i,0}^{str} n_i^{str} \quad (2.29)$$

S_0^{str} en V_0^{str} stellen de entropie-inhoud en het volume van de stroom in bij referentietemperatuur T_0 en referentiedruk p_0 voor. Vergelijking 2.29 wordt dan:

$$B_{fys,inw} = U^{str} - T_0 S_0^{str} - T_0 (S^{str} - S_0^{str}) + p_0 V_0^{str} + p_0 (V^{str} - V_0^{str}) - \sum_i \mu_{i,0}^{str} n_i^{str} \quad (2.30)$$

Herschikken geeft:

$$B_{fys,inw} = U^{str} - (T_0 S_0^{str} - p_0 V_0^{str} + \sum_i \mu_{i,0}^{str} n_i^{str}) - T_0 (S^{str} - S_0^{str}) + p_0 (V^{str} - V_0^{str}) \quad (2.31)$$

Met U_0 de inwendige energie van de stroom in de omgevingstoestand wordt dit:

$$B_{fys,inw} = (U^{str} - U_0^{str}) - T_0 (S^{str} - S_0^{str}) + p_0 (V^{str} - V_0^{str}) \quad (2.32)$$

De volledige fysische exergie van een stroom volgt dan uit vergelijkingen 2.8, 2.26 en 2.32:

$$B_{fys} = U^{str} + pV^{str} - U_0^{str} - p_0 V_0^{str} - T_0 (S^{str} - S_0^{str}) \quad (2.33)$$

De samenstelling van de stroom in de stroomtoestand is per definitie gelijk aan zijn samenstelling in de omgevingstoestand. Voor een dergelijk gesloten systeem is de enthalpie gedefinieerd als volgt:

$$H = U + pV \quad (2.34)$$

Combineren van vergelijkingen 2.33 en 2.34 geeft tenslotte een bruikbare uitdrukking voor de fysische exergie van een processtroom:

$$B_{fys} = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \quad (2.35)$$

De enthalpie en entropie van een stroom zijn afhankelijk van zijn druk, temperatuur en samenstelling en zijn beschikbaar in thermodynamische gegevensbanken. Voorbeeld 2.5 illustreert de berekening van de fysische exergie voor het methaangas.

Voorbeeld 2.5. De fysische exergie van 1 mol methaangas bij 1 atm en 298.15 K is gelijk aan nul. In dit geval is het methaan immers fysisch in evenwicht met zijn omgeving. Het methaan bezit enkel chemische exergie omwille van zijn afwijkende samenstelling ten opzichte van de omgeving. Bij een andere temperatuur of druk zal het methaan wel fysische exergie bezitten. Met onderstaande data is het mogelijk om de fysische exergie van 1 mol methaan bij 500 K en 1 atm te berekenen.

Tabel: Enthalpie en entropie van methaan, 500K, 1 atm [CHASE (1998)].

	$H - H_0(\text{Jmol}^{-1})$	$S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$S_0(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
CH₄	8200	207.0	186.2

Invullen van deze gegevens in vergelijking 2.35 geeft dan een waarde voor de fysische exergie van 1999 J voor 1 mol methaangas. Het valt op dat voor methaangas de fysische exergie veel kleiner is dan de chemische exergie (zie voorbeeld 2.4). Dit is een typisch kenmerk van een brandstof.

Samenvatting

De opbouw van de exergie-inhoud van een processtroom kan in vier stappen samengevat worden. Dit wordt verduidelijkt in figuur 2.2.

1. De chemische elementen in de stroom worden als zuivere elementen geïsoleerd uit de referentieomgeving. Dit gebeurt bij een referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . De minimale arbeid die hiervoor nodig is, vormt de elementaire exergie B_{el} van de processtroom. Deze exergie is dan gelijk aan:

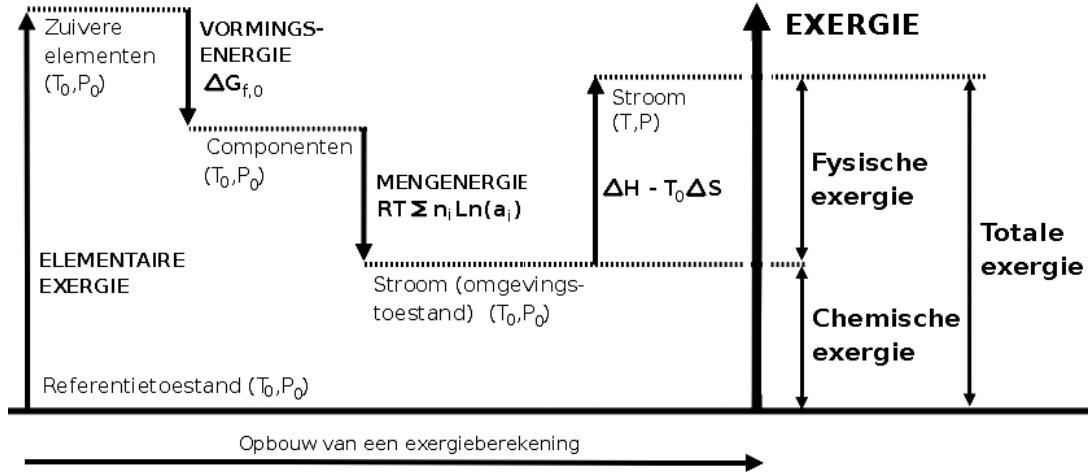
$$B_{el} = \sum_i n_i^{str} \sum_k (n_{i,k} b_{ch,k}^{ref}) \quad (2.36)$$

Hierin is $n_{i,k}^{str}$ gelijk aan het aantal zuivere elementen k in component i van de stroom en is $b_{ch,k}^{ref}$ gelijk aan de molaire exergie van het zuivere element k . De volgende paragraaf gaat dieper in op de berekening van deze exergie.

2. In een tweede stap worden de componenten in de stroom gevormd uit de zuivere elementen. Deze vorming gebeurt bij referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . De fase waarin deze componenten zich bevinden, is soms niet stabiel bij deze referentieomstandigheden. In dat geval kan het bepalen van de vormingsenergie $\Delta G_{f,i,0}$ van de componenten i een extrapolatiebewerking vereisen. Deze vormingsenergie is gelijk aan de afname in beschikbare arbeid bij de vormingsreactie van de componenten in de stroom. De exergie van de stroom na deze stap is dus gelijk aan:

$$\sum_i (\Delta G_{f,i,0} + n_i^{str} \sum_k (n_{i,k} b_{ch,k}^{ref})) \quad (2.37)$$

3. Vervolgens worden de componenten gemengd tot de samenstelling van de stroom. Het is nog geen evenwichtige samenstelling vermits deze mengope-



Figuur 2.2: Voorstelling van een stapsgewijs opgebouwde exergieberekening die het verschil tussen chemische exergie en fysische exergie in een stroom illustreert.

ratie gebeurt bij referentieomstandigheden (T_0, p_0) . De exergie is dan:

$$B_{ch} = \Delta G_0^{mix} + \sum_i (\Delta G_{f,i,0} + n_i^{str} \sum_k (n_{i,k} b_{ch,k}^{ref})) \quad (2.38)$$

Dit is de chemische exergie van de stroom, het is de exergie die een stroom ontleent aan een afwijkende chemische samenstelling ten opzichte van zijn referentieomgeving.

4. In de laatste stap evolueert de stroom van referentieomstandigheden naar zijn werkelijke druk p en temperatuur T . De energieverandering die hiervoor nodig is, zal ook bijdragen tot de totale exergie van de stroom:

$$B = \Delta G_0^{mix} + \sum_i (\Delta G_{f,i,0} + n_i^{str} \sum_k (n_{i,k} b_{ch,k}^{ref})) + (H - H_0) - T_0(S - S_0). \quad (2.39)$$

2.4.3 Keuze van een referentietoestand

De keuze voor een referentietoestand beïnvloedt de exergie van stroom en moet dus met zorg gebeuren. Een hoeveelheid massa of energie die in evenwicht is met de referentietoestand is per definitie exergieloos. Een logisch gevolg is dat een referentieomgeving zelf in thermodynamisch evenwicht moet zijn. Dit is duidelijk niet het geval voor de natuurlijke omgeving van reële industriële processen. De fysische en chemische kenmerken van deze omgeving zijn tijds- en plaatsafhankelijk en reacties tussen omgevingscomponenten worden veelal kinetisch beperkt. Volgens deze redenering kan de natuurlijke omgeving niet als referentieomgeving gebruikt worden. Dit werk bekijkt industriële processen echter vanuit een ecologisch standpunt. Vanuit dit standpunt kan een proces enkel beschouwd worden in relatie tot zijn werkelijke omgeving. De duurzaamheid van een proces wordt immers bepaald door de mate waarin het proces de eigenschappen van de omgeving conserveert. Een exergetische benadering van het begrip duurzaamheid vereist dus dat deze natuurlijke omgeving net wel als referentieomgeving gebruikt wordt, hoewel ze niet

de vereiste theoretische karakteristieken bezit. Er moet bijgevolg een compromis gezocht worden bij het definiëren van een geschikte referentieomgeving.

Binnen de wereld van de thermodynamica bestaat er quasi een consensus over de fysische toestand van een referentieomgeving. Conventioneel wordt de druk vastgelegd op 1 atm en de temperatuur op 298.15 K. Vermits dit realistische gemiddelde waarden zijn voor het hele ecosysteem, wordt deze toestand hier overgenomen. De chemische samenstelling van een referentieomgeving ligt minder voor de hand. In de literatuur worden er verschillende methoden voorgesteld om een referentieomgeving te definiëren [ROSEN en DINCER (1997), SZARGUT et al. (2005)].

Subsysteem van natuurlijke omgeving: De referentieomgeving is gelijk aan een geïsoleerd deel van de natuurlijke omgeving dat intern in evenwicht is en de chemische elementen bevat die ook aanwezig zijn in de te onderzoeken stromen. De rest van de natuurlijke omgeving wordt genegeerd. Een voorbeeld hiervan is een referentieomgeving die bestaat uit vochtige atmosferische lucht in evenwicht met water. Dit leunt aan bij de referentieomgeving in voorbeeld 2.3. In de natuurlijke omgeving kunnen er slechts een beperkt aantal van dergelijke evenwichtige subsystemen gevonden worden.

Procesafhankelijke omgeving: Er wordt een thermodynamisch evenwicht berekend van een verzameling van alle chemische elementen in de te onderzoeken stroom. Deze artificiële evenwichtstoestand kan dan als referentietoestand genomen worden.

Evenwichtige natuurlijke omgeving: De referentietoestand wordt berekend als de thermodynamische evenwichtstoestand van de natuurlijke procesomgeving. Kinetische barrières worden daarbij genegeerd. Het resultaat is afhankelijk van de keuze van de grenzen van deze omgeving. Zo zal het evenwicht veranderen met de dikte van de aardkorst die tot deze omgeving gerekend wordt.

Referentiecomponentenmodel: In dit geval wordt er per chemisch element een component geselecteerd waarin dit element voorkomt. Vervolgens wordt er een omgeving samengesteld met deze referentiecomponenten, wat wil zeggen dat deze componenten elk een standaardconcentratie toegewezen krijgen. Deze standaardconcentraties zijn niet noodzakelijk gelijk aan de evenwichtsconcentraties zodat deze methode niet altijd leidt tot een referentieomgeving in thermodynamisch evenwicht. Tenslotte wordt de exergie van elke referentiecomponent bij zijn standaardconcentratie arbitrair gelijk gesteld aan nul. Hieruit kan dan een molaire exergiewaarde voor zuivere referentiecomponenten berekend worden. Die exergiewaarde is gelijk aan de maximale arbeid die geleverd wordt tijdens een mengoperatie waarbij 1 mol van de zuivere referentiecomponent tot zijn standaardconcentratie verdund wordt en daarbij een ideaal menggedrag vertoont. Deze kan berekend worden via de ideale partiële mengenergie $\bar{G}_{ideaal}^{mix}$:

$$W_{max} = -\bar{G}_{ideaal,0}^{mix} = -RT_0 \ln x_{ref} \quad (2.40)$$

met x_{ref} de molaire standaardconcentratie. Tenslotte kan de exergiewaarde voor een willekeurige andere component berekend worden op basis van de energie die nodig is om die component te vormen uit zuivere referentiecomponenten. Deze omslachtige werkwijze is nodig omdat de referentieomgeving zelf niet noodzakelijk in evenwicht is. Bij een evenwichtige referentieomgeving kan de exergie van een component berekend worden als de arbeid die verricht wordt bij evolutie naar een evenwicht met zijn omgeving. Dit is hier niet onmogelijk, er kan immers geen onderscheid gemaakt worden tussen de bijdrage van de omgeving en de bijdrage van de stroom als ze samen naar evenwicht evolueren.

Het nadeel van de eerste twee methoden is hun beperkte bruikbaarheid. Voor industriële processen met een complexe samenstelling is het veelal onmogelijk om een evenwichtig subsysteem te vinden volgens de eerste methode. De tweede methode is wel steeds toepasbaar maar een dergelijke omgeving heeft geen enkele band met de natuurlijke omgeving en is bijgevolg niet bruikbaar voor ecologische toepassingen. De derde methode lijkt de meest logische keuze. Een exergiebepaling op basis van het evenwicht van zijn werkelijke omgeving geeft immers de absolute maximale arbeid die een stroom in zijn omgeving kan verrichten. In praktijk leidt dit evenwel steeds tot een overschatting van de exergie. Een reëel proces zal nooit de volledige exergie in die stroom kunnen omzetten in arbeid. Het moet daarvoor immers de hele omgeving naar evenwicht bewegen, wat onmogelijk is voor een proces dat zich zelf in die omgeving bevindt. Bovendien wordt de exergie berekend ten opzichte van een thermodynamische evenwichtstoestand van de referentieomgeving, hetgeen te vermijden is in het kader van een duurzaamheidsanalyse. Dit conflicteert immers met het behoud van de essentiële maar onevenwichtige eigenschappen van het natuurlijke ecosysteem. Op basis van de vierde methode kan een referentieomgeving worden samengesteld die sterk aanleunt bij de werkelijke natuurlijke omgeving. Bovendien kan deze omgeving alle chemische elementen bevatten en is dus bruikbaar om uiteenlopende stromen onderling te vergelijken. Deze methode lijkt dan ook geschikt voor gebruik in een duurzaamheidsanalyse. Het resultaat is niet per definitie gelijk aan de absolute maximaal beschikbare arbeid voor een geheel van stroom en omgeving, maar kan wel een goede benadering geven voor een realistische industriële omgeving. Het is dan ook deze methode die in de literatuur als meest geschikte aangeduid wordt en hier gebruikt zal worden.

De keuze van de referentiecomponenten zal het resultaat van een exergieberekening beïnvloeden. Deze referentiecomponenten moeten met zorg geselecteerd worden. In de literatuur wordt er hiervoor meestal verwezen naar het werk van SZARGUT et al. (1988). Zij stellen voor om componenten te selecteren op basis van twee voorwaarden. Enerzijds moet de component relatief overvloedig aanwezig zijn in de natuur. Op die manier zal de samenstelling van de referentieomgeving het sterkst aanleunen bij de werkelijke natuurlijke omgeving waarin industriële processen zich afspelen. Anderzijds moeten deze componenten zo weinig mogelijk “waarde” hebben. In het kader van een duurzaamheidsanalyse is het best te kiezen voor ecologisch neutrale componenten die niet onmiddellijk ernstige schade toebrengen aan het natuurlijke ecosysteem. Daarnaast moet de energetische waarde van deze referentiecomponent zo laag mogelijk zijn. De exergie van andere

componenten in het systeem wordt immers relatief bepaald ten opzichte van deze referentiecomponenten wat moet resulteren in positieve exergiewaarden. De referentiecomponenten voor koolstof en ijzer worden dan bijvoorbeeld koolstofdioxide (CO_2) en hematiet (Fe_2O_3).

Op deze manier onderscheiden SZARGUT et al. (1988) drie soorten referentiecomponenten op basis van hun vindplaats in het ecosysteem. Ten eerste zijn er de vaste componenten die normaal voorkomen in de lithosfeer (de aardkorst), ten tweede zijn er de componenten die opgelost zijn in de hydrosfeer (de oceanen) en ten derde zijn er de gasvormige componenten die deel uitmaken van de atmosfeer (de lucht). De interactie tussen deze delen van het ecosysteem is beperkt. Daarom stellen ze voor om bij het bepalen van de standaardconcentraties van de referentiecomponenten enkel rekening te houden met de concentratie van de component binnen het deel van de ecosfeer waarin ze voorkomen. Zo bekomen ze een set van referentiecomponenten en standaardconcentraties waarmee de elementaire exergiewaarden $b_{ch,i}^0$ bepaald kunnen worden (cfr. sectie 2.4.2). Deze werkwijze wordt in de literatuur algemeen aanvaard en sinds het werk van SZARGUT et al. (1988) publiceerden onder andere ook SZARGUT et al. (2005), DE MEESTER et al. (2006) en RIVERO en GARFIAS (2006) elementaire exergiewaarden voor de meeste chemische elementen. Sectie 4.2.2 gaat dieper in op de verschillen tussen deze publicaties.

2.5 Besluit

Exergie is de maximale arbeid die een stroom binnen zijn omgeving kan verrichten. Het is een thermodynamische bovengrens die enkel door ideaal reversibele processen bereikt wordt. De kennis van deze limiet laat toe om de efficiëntie van een reëel proces eenduidig te kwantificeren als zijn exergetisch rendement. Dit rendement wordt berekend op basis van de exergiewaarde van de invoerstromen en uitvoerstromen van het proces. Een exergetische analyse behandelt massastromen en energiestromen op dezelfde manier, wat een vlotte en objectieve onderlinge vergelijking toelaat. Een stroom ontleent zijn exergie aan chemische en fysische verschijnselen. De berekening van deze exergie steunt op elementaire thermodynamische principes. Het uiteindelijke resultaat zal afhankelijk zijn van de gebruikte referentietoestand. Die keuze ligt niet voor de hand in het kader van een ecologische duurzaamheidsanalyse. In de literatuur bestaat hier echter een zekere consensus over. Meestal wordt er een beroep gedaan op een set van referentiecomponenten om de niet-evenwichtige natuurlijke omgeving te benaderen in een exergieberekening. Deze methode wordt ook in de rest van dit werk gehanteerd.

Op basis van deze werkwijze is het mogelijk om de exergie van processtromen en het exergetisch rendement van processen te berekenen. Het volgende hoofdstuk sluit hier bij aan en beschrijft hoe deze berekeningen softwarematig geïmplementeerd werden.

Hoofdstuk 3

Softwarematige exergieanalyse

3.1 Inleiding

Het vorige hoofdstuk behandelde de theoretische fundamenteën van een exergetische procesanalyse. Dit resulteerde in een bruikbare methode voor de berekening van de exergie-inhoud van pyrometallurgische processtromen die werd voorgesteld in sectie 2.4.2. Dit hoofdstuk beschrijft de softwarematige implementatie van deze methode. Deze implementatie is gebaseerd op het thermodynamische berekeningspakket CHEMAPP dat in sectie 3.2 wordt voorgesteld. De software maakt gebruik van de thermodynamische FACT gegevensbanken die aan bod komen in sectie 3.3. Vervolgens werkt sectie 3.4 twee verschillende manieren uit om een programma voor exergieberekening te implementeren. De methode in paragraaf 3.4.2 is een uitgebreide methode die volledig aansluit bij de werkwijze uit het vorige hoofdstuk. Wegens een fout in de recentste versie van CHEMAPP wordt er ook een alternatieve implementatie voorgesteld in paragraaf 3.4.3.

3.2 CHEMAPP software

CHEMAPP is een softwarebibliotheek met routines voor thermodynamische evenwichtsberekeningen. Deze routines stammen uit het thermodynamische berekeningspakket CHEMSAGE dat ontwikkeld werd door ERIKSSON en HACK (1990). De zelfstandige CHEMAPP bibliotheek laat toe om deze routines aan te spreken vanuit andere toepassingen. In dit werk wordt er gebruik gemaakt van CHEMAPP versie 5.1.6.

Een typische evenwichtsberekening met CHEMAPP verloopt in een aantal stappen. Eerst wordt een bestand ingelezen dat de thermodynamische gegevens bevat van alle elementen, zuivere componenten en oplossingsfasen die zich in het systeem kunnen vormen. Dit bestand wordt aangemaakt met het thermodynamische softwarepakket FACTSAGE. De volgende paragraaf gaat hier dieper op in. Vervolgens worden randvoorwaarden voor de evenwichtsberekening gedefinieerd. Meestal worden de initiële samenstelling, druk en temperatuur van het systeem vastgelegd. In dat geval zijn er nog twee extra randvoorwaarden nodig om een evenwichtstoestand eenduidig te bepalen. Ofwel worden hiervoor eigenschappen van de evenwichts-

toestand opgelegd (evenwichtsdruk, evenwichtstemperatuur, systeementhalpie bij evenwicht ...), ofwel worden er voorwaarden opgelegd aan de evenwichtsreactie (Gibbs vrije energieverandering, entropieverandering, enthalpieverandering ...). Deze diversiteit aan mogelijke condities laat toe om een brede waaier aan berekeningen uit te voeren voor zeer uiteenlopende toepassingen. Na het vastleggen van de randvoorwaarden wordt de evenwichtstoestand berekend. Hiervoor maakt CHEMAPP gebruik van een optimalisatieroutine die de totale Gibbs vrije energie van het systeem onder de opgelegde voorwaarden minimaliseert. Bij deze evenwichtsberekening wordt er normaal rekening gehouden met alle componenten in het gegevensbestand dat eerder werd ingelezen. Het is echter ook mogelijk om de vorming van een aantal verbindingen en oplossingsfasen expliciet te verbieden. Dit kan bijvoorbeeld handig zijn om een metastabiele thermodynamische toestand te berekenen waarin de vorming van bepaalde fasen kinetisch beperkt wordt. Tenslotte kunnen alle karakteristieken van de berekende evenwichtstoestand opgevraagd en doorgegeven worden aan andere programmatuur.

3.3 Gegevensbestanden

Een thermodynamische evenwichtstoestand van een systeem wordt gekenmerkt door een minimale waarde van de Gibbs vrije energie in dat systeem. Een evenwichtsberekening vereist dus kennis van de Gibbs vrije energie van alle bestanddelen van het systeem. CHEMAPP behandelt een systeem steeds als een verzameling van fasen. Deze fasen beschrijven de verschijningsvorm van de componenten in het systeem. Een zuivere component kan bijvoorbeeld aanwezig zijn als een vaste fase of als een vloeibare fase. De Gibbs vrije energie van fasen die slechts één component bevatten is een functie van de temperatuur. Deze functie kan benaderd worden door de volgende uitdrukking:

$$G^0 = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^{-1} \quad (3.1)$$

De coëfficiënten A, B, C, D, E en F verschillen per fase en zijn steeds geldig in een beperkt temperatuursinterval. Ze werden voor ongeveer 4400 verschillende fasen verzameld in de FACT 50 gegevensbank voor zuivere componenten waarop dit werk een beroep doet. Daarnaast bestaan er fasen die meerdere componenten bevatten. Dit zijn oplossingsfasen die beschreven worden met aangepaste oplossingsmodellen. Zo zullen gasvormige verbindingen in een systeem steeds verzameld worden in een ideale gasfase die beschreven wordt door de ideale gaswet. Een ander voorbeeld is een slakfase die een oplossing van oxidische componenten op hoge temperatuur beschrijft. De verandering in Gibbs vrije energie ΔG^{mix} die gepaard gaat met de vorming van deze oplossingen uit hun samenstellende componenten i kan beschreven worden als volgt:

$$\Delta G^{mix} = \sum_i (n_i \bar{G}_{ideal,i}^{mix}) + \Delta G_{ex}^{mix} \quad (3.2)$$

$$= RT \sum_i (n_i \ln a_i) \quad (3.3)$$

Hierin is ΔG_{ex}^{mix} de exces Gibbs vrij energie van de oplossing. Deze term beschrijft de afwijking ten opzichte van een ideaal menggedrag. Er bestaan verschillende

oplossingsmodellen om deze term te benaderen. Voor een aantal oplossingsfasen werd het meest geschikte model uitgewerkt en verzameld in de FACT SOLUTION 5.0 gegevensbank die in de rest van dit werk wordt gebruikt. Er wordt steeds vanuit gegaan dat de individuele fasen in een systeem op microscopisch niveau niet gemengd zijn, hoewel ze in een reële processtroom op macroscopisch niveau niet altijd te onderscheiden zijn.

De FACT gegevensbanken werden samen met het thermodynamische berekeningsprogramma FACTSAGE geïntroduceerd in 2001. Dit multifunctionele pakket biedt onder andere een gebruiksvriendelijke grafische interface tot de routines in de CHEMAPP bibliotheek. Deze interface laat echter geen interactie met andere programmatuur toe en is eerder geschikt om eenvoudige evenwichtsberekeningen uit te voeren. In dit werk wordt FACTSAGE versie 5.4 gebruikt om een subset van gegevens uit de FACT gegevensbanken te selecteren en deze gegevens weg te schrijven naar een gegevensbestand dat gebruikt kan worden voor evenwichtsberekeningen in CHEMAPP. Een dergelijke subset moet met zorg geselecteerd worden. Zoals aangehaald in de vorige paragraaf, houdt CHEMAPP bij zijn berekeningen immers enkel rekening met de componenten en oplossingsfasen die in het gegevensbestand werden opgenomen.

3.4 Implementatie

In deze sectie worden twee verschillende implementaties voorgesteld. Paragraaf 3.4.2 stelt een uitgebreid programma voor dat exergieberekeningen uitvoert volgens het schema uit figuur 2.2. Voor een aantal stromen geeft dit programma echter foutieve resultaten. De oorzaak is een fout in de CHEMAPP routines die verderop wordt toegelicht. Vandaar dat er in paragraaf 3.4.3 een alternatieve implementatie geschetst wordt. Deze alternatieve implementatie is bruikbaar voor alle stromen maar geeft minder gedetailleerde resultaten. In beide gevallen begint een exergieberekening evenwel met het definiëren van de stroom en zijn referentieomgeving. Dit wordt eerst toegelicht.

3.4.1 Definitie van stroom en omgeving

De eerste stap in een exergieberekening is steeds het opstellen van een nauwkeurige beschrijving van de stroom en de referentieomgeving. Beschrijvingen van de referentieomgeving kunnen worden overgenomen uit de literatuur. Dit kwam eerder aan bod in sectie 2.4.3. Een eenduidige beschrijving van een stroom ligt minder voor de hand. Meestal wordt een stroom gepresenteerd als een verzameling van losse componenten. Bij eenvoudige stromen schetst dit een goed beeld van de realiteit. Voor complexe stromen leidt een dergelijke beschrijving echter tot een verlies van informatie. Complexe stromen bevatten bijvoorbeeld eenzelfde component in meerdere fasen of bestaan uit oplossingsfasen die enkel beschreven kunnen worden met aangepaste modellen. Een gedetailleerde beschrijving van deze stromen is echter zeer omslachtig.

De software in dit werk hanteert een tussenoplossing voor het beschrijven van een stroomsamenstelling. Het programma zal een stroom inlezen als een verzameling van losse chemische componenten. Dit is immers de manier waarop stromen meestal beschreven worden. Vervolgens wordt het evenwicht tussen deze componenten berekend bij de stroomtemperatuur T en stroomdruk p . Het resultaat van deze berekening is een toestand waarin de componenten evenwichtig verdeeld zijn over de verschillende fasen in de stroom. Bovendien kan dit evenwicht ook oplossingsfasen bevatten waarvoor aangepaste oplossingsmodellen gehanteerd worden. Tenslotte bepaalt het programma de exergie van de stroom op basis van deze evenwichtstoestand. Op die manier kan de samenstelling van een stroom op eenvoudige wijze ingevoerd worden, maar zal de exergieberekening toch gebeuren vanuit een gedetailleerde thermodynamische beschrijving van de stroom. In realiteit bevinden de meeste stromen zich echter niet in thermodynamisch evenwicht, maar eerder in een metastabiele toestand. Een exergieberekening op basis van een thermodynamische evenwichtstoestand zal dan een foutief resultaat opleveren. Dit kan opgevangen worden door een selectie te maken van de fasen die in deze metastabiele stroomtoestand aanwezig kunnen zijn en enkel deze fasen op te nemen in de evenwichtsberekening. Op die manier zal de resulterende evenwichtstoestand relatief goed aansluiten bij de werkelijke toestand van de stroom. Deze implementatie laat ook een heel flexibel gebruik toe. Als men beschikt over een gedetailleerde samenstellingsanalyse van een stroom, kan de exergie zeer nauwkeurig berekend worden door enkel de fasen te selecteren die effectief aanwezig zijn in de stroom. Indien er echter geen gedetailleerde analyse beschikbaar is, kan het programma zelf de meest waarschijnlijke (evenwichtige) stroomsamenstelling bepalen en op basis daarvan de exergie berekenen. In de rest van dit werk wordt er getracht om de evenwichtstoestand zo goed mogelijk te doen aansluiten bij de realiteit door steeds een zorgvuldige faseselectie te maken.

De samenstelling van de stroom en de eigenschappen van de referentieomgeving worden beschreven in een definitiebestand. Dit bestand wordt aangemaakt met behulp van MS-EXCEL. De thermodynamische gegevens en de informatie over de evenwichtstoestand van de stroom worden verzameld in een gegevensbestand. Dit bestand wordt aangemaakt met FACTSAGE.

Definitiebestand

Figuur 3.1 geeft een voorbeeld van een definitiebestand voor de exergiebepaling van een slakstroom uit een loodhoogoven. De eerste regel van dit bestand dient ter identificatie van de stroom. Regels 2 tot en met 9 beschrijven de kenmerken van de referentieomgeving. Eerst worden de referentietemperatuur en referentiedruk ingelezen. Daarna wordt de elementaire exergie van elk chemisch element in de stroom ingevoerd. De eerste kolom dient daarbij ter identificatie van het element, de tweede kolom bevat de waarde van de overeenkomstige elementaire exergie. De naam waarmee het element geïdentificeerd kan worden in het gegevensbestand, staat in de derde kolom en de vierde kolom bevat de fase die de standaardtoestand van het element beschrijft. Voor de meeste zuivere elementen bevat deze fase enkel het betreffende element. Alleen voor elementen met een gasvormige

GEGEVENSINVOER VOOR EXERGIEANALYSE					
Naam					
1	Loodhoogovenslak				
Referentieomgeving					
Temperatuur (K)		Druk (Atm)			
2	298.150	1.000			
Naam		Elementaire exergie (J)	Element	Referentiefase	# elem. / fase
3	Ca	731600	Ca(s)	Ca(s)	1
4	Cu	134100	Cu(s)	Cu(s)	1
5	Fe	377800	Fe_bcc(s)	Fe_bcc(s)	1
6	O	3970	O2	gas_ideal	2
7	Pb	233000	Pb(s)	Pb(s)	1
8	Si	853800	Si(s)	Si(s)	1
9	Zn	339100	Zn(s)	Zn(s)	1
Stroom					
Temperatuur (K)		Druk (Atm)			
10	1614.150	1.000			
Naam		Component	Fase	Hoeveelheid (mol)	
11	CaO	CaO_lime(s)	CaO_lime(s)	2.7819	
12	Cu2O	Cu2O(s)	Cu2O(s)	0.0140	
13	FeO	FeO_wustite(s)	FeO_wustite(s)	5.3587	
14	PbO	PbO_liitharge_(red)(s)	PbO_liitharge_(red)(s)	0.2464	
15	SiO2	SiO2_quartz(l)(s)	SiO2_quartz(l)(s)	3.3619	
16	ZnO	ZnO_zincite(s)	ZnO_zincite(s)	1.9167	

Figuur 3.1: Een definitiebestand dat de stroom en de referentieomgeving beschrijft.

standaardtoestand (Cl₂, F₂, H₂, N₂, O₂ en de edelgassen) wordt er een ideale gas-fase gedefinieerd. De standaardtoestand van sommige zuivere elementen kan een verbinding van meerdere atomen van dat element zijn (Br₂, Cl₂, F₂, H₂, I₂, N₂, O₂). In deze gevallen wordt de elementaire exergie getabelleerd per verbinding. Om dit op te vangen, wordt de elementaire samenstelling per verbinding aangegeven in de laatste kolom. Regels 10 tot en met 16 beschrijven de eigenschappen van de stroom. Op regel 10 worden de stroomtemperatuur en stroomdruk gedefinieerd. Vanaf regel 11 worden de componenten in de stroom ingevoerd. De eerste kolom dient ook hier ter identificatie van de component, de tweede kolom bevat de exacte naam van de component in het gegevensbestand. In de derde kolom wordt er een willekeurige fase ingevoerd die deze component bevat. Dit is enkel nodig om de component te kunnen identificeren in het gegevensbestand. Kolom 4 bevat tenslotte de molaire hoeveelheid van elke component in de stroom.

Gegevensbestand

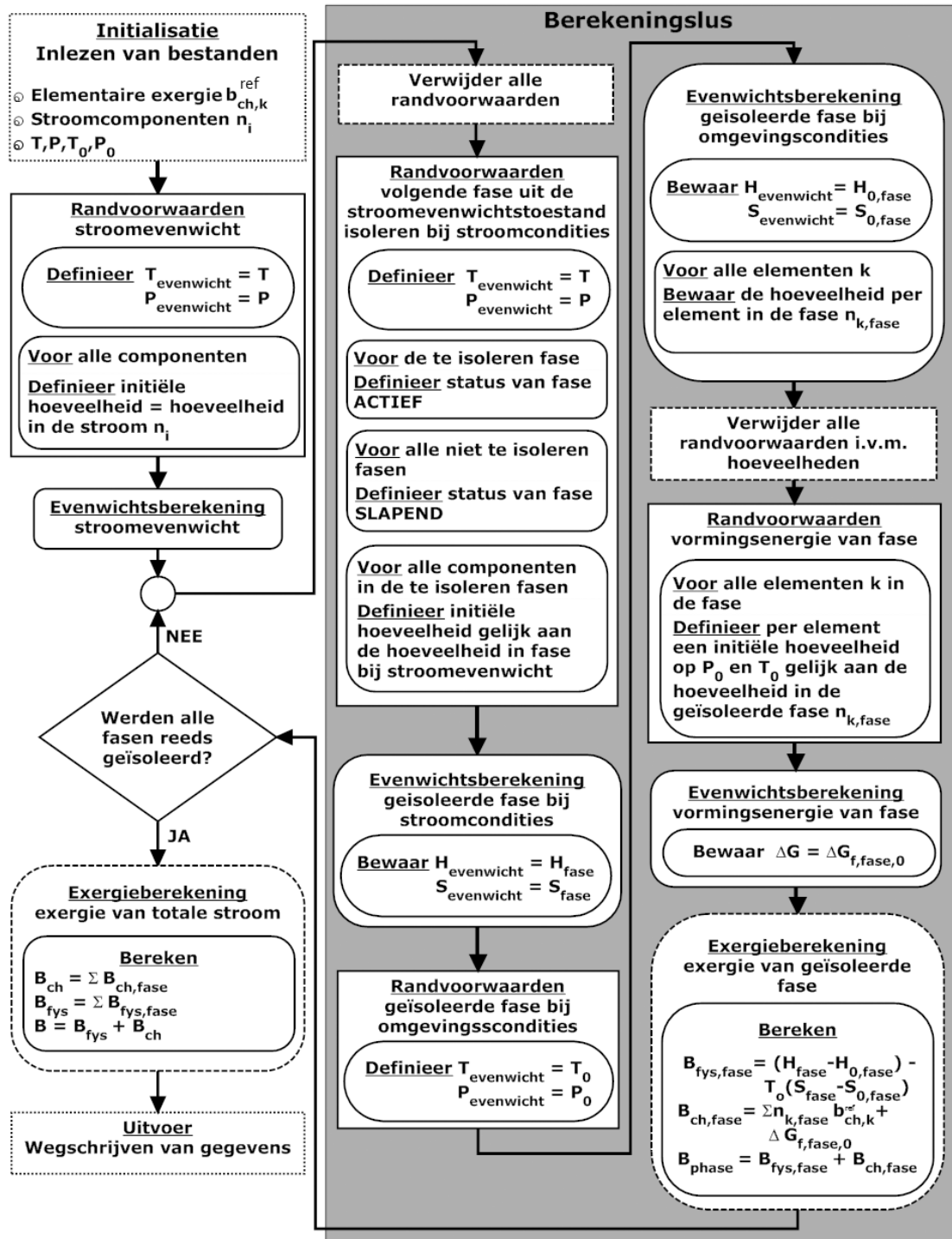
In het gegevensbestand zijn uitdrukkingen voor de Gibbs vrije energie van verschillende fasen opgenomen (zie ook sectie 3.3). Dit bestand moet eerst en vooral de gegevens van alle zuivere elementen en componenten uit het definitiebestand bevatten. Ten tweede moet dit bestand ook de gegevens van alle componenten en oplossingsfasen bevatten die aanwezig kunnen zijn in de evenwichtstoestand van de stroom. Een aangepaste selectie van deze gegevens laat toe om de evenwichtstoestand van de stroom, en dus ook zijn exergie-inhoud, te beïnvloeden. Bij de aanmaak van een gegevensbestand is het mogelijk om gegevens van fasen op te nemen, maar expliciet aan te geven dat deze fasen niet gevormd kunnen worden.

Op die manier kan de vorming van de zuivere elementen uit het definitiebestand onderdrukt worden. Deze moeten immers verplicht opgenomen moeten worden in het gegevensbestand maar hun vorming kan de evenwichtstoestand van de stroom onnodig beïnvloeden.

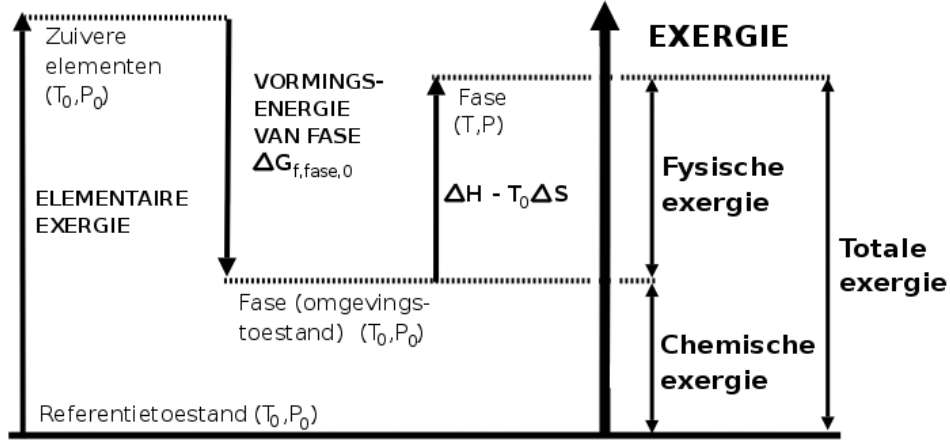
3.4.2 Uitgebreide implementatie

De berekeningen uit het vorig hoofdstuk werden vertaald naar routines in de programmeertaal FORTRAN 90 en gecompileerd tot een programma voor het WIN32 platform. Dit programma leest het definitiebestand en het gegevensbestand in, berekent de exergie-inhoud van de stroom met behulp van ingebouwde CHEMAPP routines en schrijft het resultaat weg in een uitvoerbestand. Het gedetailleerde programmaverloop wordt geschetst in figuur 3.2.

Na de initialisatie berekent het programma de thermodynamische evenwichtstoestand van de stroom. Zoals eerder werd geadviseerd, bestaat deze evenwichtstoestand uit een aantal individuele fasen. De totale exergie-inhoud van een stroom is gelijk aan de som van de exergie-inhoud van deze individuele fasen. De entropietoename ten gevolge van de macroscopische menging van deze fasen is immers verwaarloosbaar. Volgens de wet van Gouy-Stodola (vergelijking 2.3) zal de bijhorende mengexergie ook verwaarloosbaar zijn. Vervolgens zal het programma de chemische, fysische en totale exergie van elke fase afzonderlijk berekenen. Dit gebeurt in de berekeningslus die voor elke fase éénmaal doorlopen wordt. Deze werkwijze is nodig omdat de enthalpie H_0 en de entropie S_0 bij standaardomstandigheden, nodig voor de berekening van de fysische exergie, niet in één stap voor de totale stroom berekend kunnen worden. CHEMAPP laat niet toe om waarden voor H en S voor een stroom te extrapoleren naar niet-evenwichtige omstandigheden. Het programma kan immers enkel evenwichtssituaties berekenen en de evenwichtige fasesamenstelling van een stroom bij stroomcondities zal wijzigen als zijn evenwicht bij omgevingscondities wordt berekend. Voor een afzonderlijke fase kunnen $H_{f,ase,0}$ en $S_{f,ase,0}$ wel berekend worden. In het eerste deel van de berekeningslus wordt daartoe een nieuw systeem gedefinieerd met de samenstelling van de geïsoleerde fase. Vervolgens wordt de vorming van alle andere fasen expliciet verhinderd. Doordat er zich geen andere fasen kunnen vormen, zal de evenwichtssamenstelling vastliggen, ongeacht bij welke omstandigheden dit evenwicht berekend wordt. De evenwichtsberekening wordt tweemaal uitgevoerd, bij stroomomstandigheden en bij referentieomstandigheden, om de enthalpie en de entropie van de fase bij stroom- en referentieomstandigheden te bepalen. Hieruit kan de fysische exergie bepaald worden. Om de chemische exergie te bepalen wordt er een nieuw systeem gedefinieerd bij dezelfde randvoorwaarden. Dit systeem bevat van elk chemisch element k éénzelfde hoeveelheid als er aanwezig is in de geïsoleerde fase. Uit de daaropvolgende evenwichtsberekening volgt de vormingsenergie $\Delta G_{f,ase,0}$ van de fase bij referentieomstandigheden. Tenslotte worden de chemische, fysische en



Figuur 3.2: Schematisch overzicht van een programmaverloop voor een gedetailleerde exergieberekening.



Figuur 3.3: Schematisch overzicht van de opbouw van de exergie-inhoud van een fase. De totale exergie van de stroom is de som van de exergie in elke fase.

totale exergie van de fase berekend:

$$B_{fys, fase} = (H_{fase} - H_{fase,0}) - T_0(S_{fase} - S_{fase,0}) \quad (3.4)$$

$$B_{ch, fase} = \Delta G_{f, fase, 0} + \sum_k (n_{k, fase} b_{ch, k}^{ref}) \quad (3.5)$$

$$B_{fase} = B_{fys, fase} + B_{ch, fase} \quad (3.6)$$

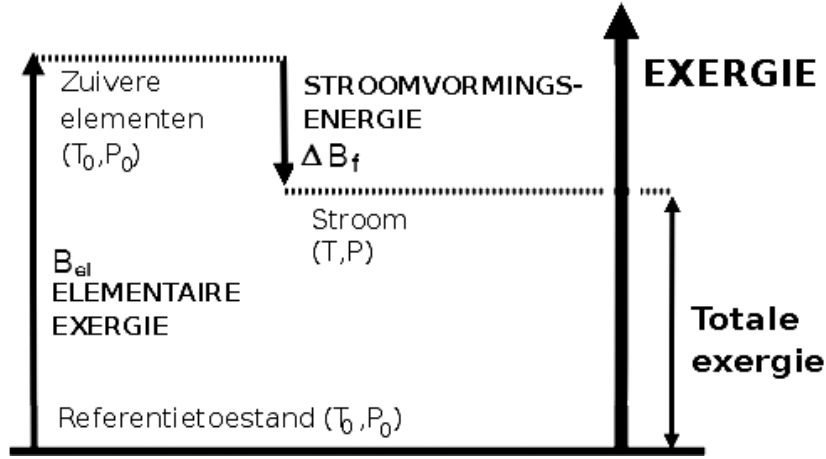
Deze berekeningen sluiten aan bij de werkwijze uit sectie 2.4.2. De vergelijkingen 2.22 en 2.25 worden hier weliswaar uitgevoerd in één stap; de vormingsenergie van de componenten in een fase en de mengenergie van de componenten tot de samenstelling van die fase worden samengenomen. Dit kan worden geïllustreerd door een vergelijking van figuur 2.2 met figuur 3.3. Na het doorlopen van de berekeningslus voor elke fase wordt de exergie van de totale stroom berekend:

$$B_{fys} = \sum B_{fys, fase} \quad (3.7)$$

$$B_{ch} = \sum B_{ch, fase} \quad (3.8)$$

$$B = B_{fys, stroom} + B_{ch, stroom} \quad (3.9)$$

Deze implementatie geeft een transparant beeld van de opbouw van de exergie in een stroom. De totale exergie wordt immers berekend als de som van de chemische exergie, die enkel bepaald wordt door de samenstelling van de stroom, en de fysische exergie, die enkel afhankelijk is van de druk en de temperatuur van de stroom. Helaas verhindert een fout in de CHEMAPP routines dat deze implementatie voor elke stroom een juist resultaat oplevert. Controleberekeningen hebben aangetoond dat de CHEMAPP routines foutieve waarden kunnen opleveren voor de extensieve eigenschappen van verschillende fasen als de vorming van een gasfase expliciet onderdrukt wordt. Deze fout werd gerapporteerd aan de ontwikkelaars van CHEMAPP en zal in de volgende versie van het programma gecorrigeerd worden [PETERSEN en ERIKSSON (2008)]. Die versie is echter niet onmiddellijk beschikbaar en daarom wordt er in de volgende paragraaf een alternatieve berekeningsmethode voorgesteld.



Figuur 3.4: Schematisch overzicht van de opbouw van de exergie-inhoud van een stroom waarbij geen onderscheid gemaakt wordt tussen chemische en fysische exergie.

3.4.3 Alternatieve implementatie

Als gevolg van een fout in de meest recente versie van CHEMAPP is het niet altijd mogelijk om thermodynamische gegevens van een stroom te extrapoleren naar referentieomstandigheden. Zoals uitgelegd werd in paragraaf 2.4.2, is deze extrapolatie nodig om de chemische exergie in een stroom te bepalen. Als die extrapolatie niet uitgevoerd kan worden, is het onmogelijk om een onderscheid te maken tussen fysische en chemische exergie. Er kan wel een onderscheid gemaakt worden tussen de elementaire exergie van de stroom B_{el} en zijn vormingsexergie B_f . Figuur 3.4 geeft dit schematisch weer. De elementaire exergie is de exergie die vervat zit in de zuivere componenten; de vormingsexergie is de som van de vormingsenergie van de stroomcomponenten bij referentieomstandigheden $\Delta G_{f,i,0}$, hun mengenergie bij referentieomstandigheden ΔG_0^{mix} en de fysische exergie van de stroom. Dit volgt uit vergelijkingen 2.36 en 2.39:

$$\Delta B_f = B - B_{el} \quad (3.10)$$

$$\Delta B_f = \Delta G_0^{mix} + \sum_i (n_i \Delta G_{f,0,i}) + (H - H_0) - T_0(S - S_0). \quad (3.11)$$

De termen ΔG_0^{mix} en $\Delta G_{f,0,i}$ kunnen uitgewerkt worden als volgt:

$$\Delta G_0^{mix} = (H_0 - T_0 S_0) - \sum_i (H_{i,0} - T_0 S_{i,0}) \quad (3.12)$$

$$\Delta G_{f,0,i} = (H_{i,0} - T_0 S_{i,0}) - (n_i \sum_k (n_{i,k} (h_{k,0} - T_0 s_{k,0}))) \quad (3.13)$$

Combineren van vergelijkingen 3.10, 3.12 en 3.13:

$$\Delta B_f = (H - T_0 S) - \sum_i (n_i \sum_k (n_{i,k} (h_{k,0} - T_0 s_{k,0}))) \quad (3.14)$$

$$= \Delta H_f - T_0 \Delta S_f \quad (3.15)$$

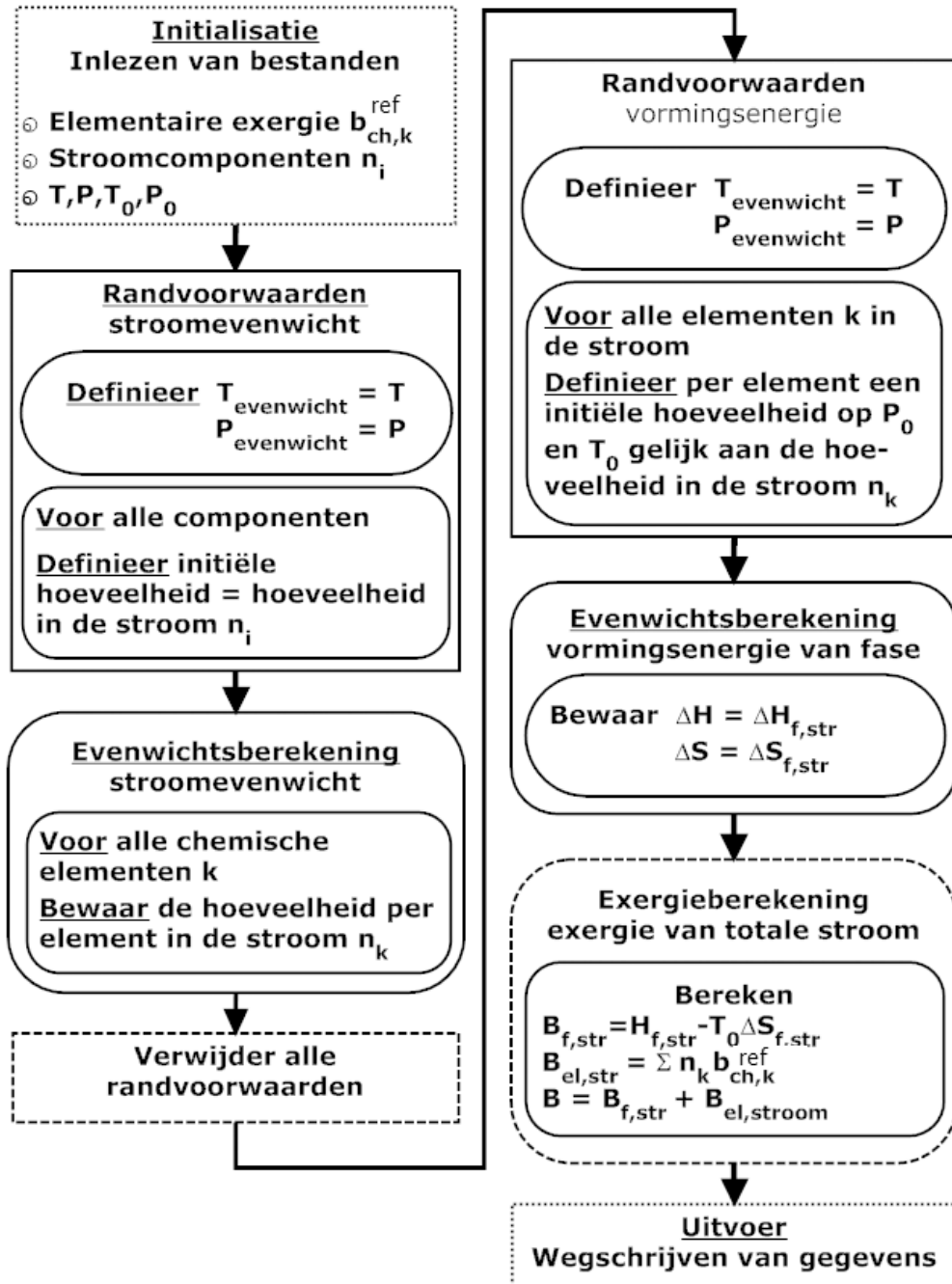
Hierin zijn $h_{k,0}$ en $s_{k,0}$ de molaire enthalpie en entropie van de zuivere elementen k bij referentiedruk p_0 en referentietemperatuur T_0 . ΔH_f en ΔS_f zijn de

vormingsenthalpie en vormingsentropie van de stroom. Het zijn de enthalpie- en entropieveranderingen die optreden bij de vorming van een stroom onder stroomomstandigheden uit zuivere elementen bij standaardomstandigheden.

Figuur 3.5 geeft de schematische opbouw van een implementatie volgens deze alternatieve werkwijze weer. In tegenstelling tot de uitgebreide implementatie uit de vorige paragraaf wordt hier geen berekeningslus uitgevoerd, maar wordt de exergie van de stroom in één stap bepaald. Analoog als in de vorige versie wordt eerst het thermodynamische evenwicht van de stroom berekend. Vervolgens wordt een nieuw systeem bij T_0 en p_0 gedefinieerd dat van elke zuiver chemisch element k een hoeveelheid bevat die gelijk is aan de elementaire hoeveelheid in de stroom. Daarna wordt de evenwichtssituatie berekend bij T en p . De enthalpie en entropieverandering die optreden bij deze reactie naar evenwicht zijn gelijk aan ΔH_f en ΔS_f . Deze waarden kunnen dan gebruikt worden om de vormingsexergie B_f van de stroom te bepalen. De bepaling van de elementaire exergie B_{el} gebeurt op dezelfde manier als in de vorige implementatie.

3.5 Besluit

Exergieberekeningen kunnen softwarematig uitgevoerd worden met behulp van het thermodynamische berekeningspakket CHEMAPP. In combinatie met de FACT gegevensbanken biedt deze implementatie een krachtig hulpmiddel om op een vlotte en eenduidige wijze exergieanalyses van diverse processtromen uit te voeren. Deze aanpak is in het bijzonder geschikt voor de analyse van pyrometallurgische processen met processtromen op hoge temperatuur die soms complexe oplossingsfasen bevatten. Er kan immers gebruik gemaakt worden van geavanceerde oplossingsmodellen voor het beschrijven van dergelijke fasen. In principe is het mogelijk om de chemische en fysische exergie in een stroom afzonderlijk te berekenen en zo een transparant beeld van de exergieopbouw van de stroom te genereren. In sommige gevallen zal een fout in de CHEMAPP routines bij deze uitgebreide implementatie leiden tot foutieve resultaten. Daarom wordt er ook een alternatieve methode voorgesteld. In het volgende hoofdstuk worden de resultaten uit deze programma's gevalideerd met behulp van gegevens uit de literatuur. Daarbij wordt de invloed van de verschillende parameters nader bekeken die de uitkomst van een exergieberekening beïnvloeden.



Figuur 3.5: Een schematisch overzicht van een programmaverloop via de alternatieve exergieberekening.

Hoofdstuk 4

Validatie en variatieanalyse

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt de software uit het vorige hoofdstuk gebruikt om de exergie-inhoud van uiteenlopende pyrometallurgische processtromen te berekenen. Meestal gaat het om stromen waarvoor er in de literatuur een vergelijkbare exergieanalyse terug te vinden is. Voor andere stromen werd manueel vergelijkingsmateriaal gegenereerd op basis van alternatieve gegevensbronnen. Een vergelijking van deze analyses met de resultaten van de software laat toe om de werking van het programma te valideren. Daarbij dienen de resultaten uit de software in dit hoofdstuk steeds als referentiewaarde. Op basis van geconstateerde verschillen worden een aantal factoren geïdentificeerd die een exergieberekening beïnvloeden. Eerst zal sectie 4.2 dieper ingaan op een exergieberekening voor ééncomponentstromen. Aan de hand hiervan wordt de invloed van de gebruikte thermodynamische gegevensbronnen en van de keuze van de referentietoestand toegelicht. Vervolgens beschouwt sectie 4.3 de berekeningen voor multicomponentstromen en gaat daarbij dieper in op variaties ten gevolge van afwijkende stroombeschrijvingen en alternatieve oplossingsmodellen.

4.2 Eéncomponentstromen

De exergetische waarde van een stroom die bestaat uit één zuivere chemische verbinding wordt volgens vergelijking 2.39 berekend als volgt:

$$B = \Delta G_{f,0} + \sum_k (n_k b_{ch,k}^{ref}) + (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (4.1)$$

Het resultaat is afhankelijk van de vormingsenergie $\Delta G_{f,0}$, de enthalpie H en entropie S van de verbinding en de elementaire exergiewaarden $b_{ch,k}^{ref}$. De keuze van een gegevensbron voor de thermodynamische gegevens H , H_0 , S , S_0 en $\Delta G_{f,0}$ en de keuze van een referentieomgeving met bijhorende elementaire exergiewaarden $b_{ch,k}^{ref}$ zullen de resultaten van een exergieberekening voor een chemische verbinding dus beïnvloeden.

4.2.1 Keuze van een gegevensbron

De thermodynamische gegevens voor een exergieberekening kunnen in verschillende gegevensbanken worden opgezocht. Deze gegevensbanken zijn onderling meestal niet consistent, hoewel verschillen voor courante waarden meestal minimaal zijn. Om deze invloed van dergelijke verschillen na te gaan, wordt de molaire exergie van enkele eenvoudige verbindingen berekend op basis van gegevens uit verschillende gegevensbronnen. Hierbij wordt er steeds gebruik gemaakt van de dezelfde waarden voor de elementaire exergie $b_{ch,k}^{ref}$, in dit geval de waarden die DE MEESTER et al. (2006) voorstellen. De gebruikte gegevensbronnen zijn:

- **FACT (FACT 50 gegevensbank):** de gegevensbron die in dit werk normaal gebruikt wordt, zie ook sectie 3.3 [BALE et al. (2002)]
- **HSC (HSC 5.1 gegevensbank):** een uitgebreide thermodynamische gegevensbank, vergelijkbaar met de FACT gegevensbank maar zonder informatie over oplossingen [ROINE (2002)]
- **ECO (Easy exergy calculator):** een programma voor eenvoudige exergieberekeningen, beschikbaar via internet [THE EXERGOECOLOGY PORTAL (2008)]
- **OXTOPY (Chemistry: science of change):** een handboek met thermodynamische gegevens voor een beperkte selectie van verbindingen [OXTOPY et al. (2003)]
- **NIST (NIST Chemistry WebBook):** een uitgebreide thermodynamische gegevensbank, beschikbaar via internet [NIST (2005)]

De resultaten op basis van de FACT bron worden gegenereerd met de software uit hoofdstuk 3 van dit werk. De berekeningen op basis van de HSC, OXTOPY en NIST bronnen worden manueel uitgevoerd en in het geval van ECO wordt de exergie automatisch bepaald door software van THE EXERGOECOLOGY PORTAL (2008). Deze bronnen worden gebruikt om de chemische en de fysische exergie van H_2O , CO_2 , $CuSO_4$, Fe_3O_4 en CH_4 te onderzoeken.

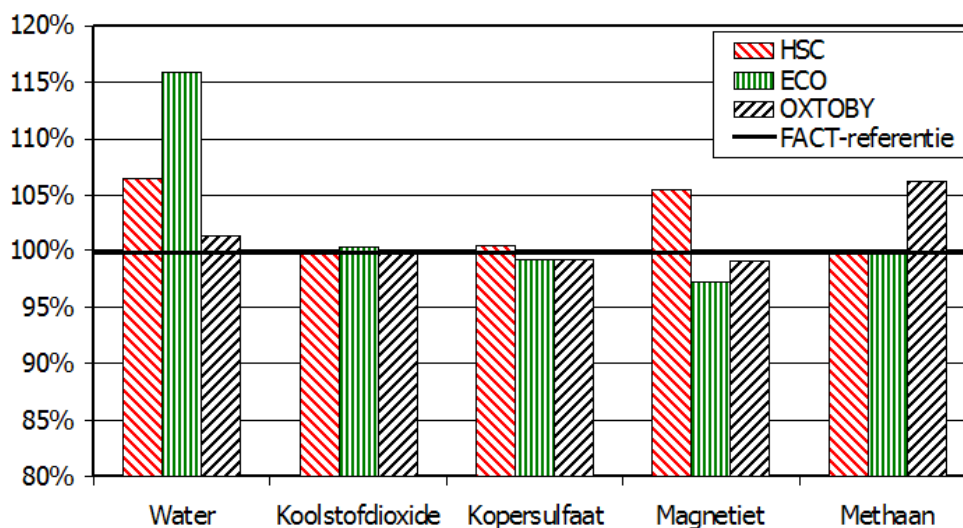
Chemische exergie

Bij gebruik van eenzelfde referentieomgeving is de chemische exergie van een verbinding enkel afhankelijk van zijn vormingsexergie $\Delta G_{f,0}$. Tabel 4.1 presenteert de resultaten van de berekening van de chemische exergie op basis van verschillende gegevensbronnen. Logischerwijze is de chemische exergie van de laagwaardige producten water en koolstofdioxide klein terwijl die van methaangas relatief groot is. De twee mineralen situeren zich hiertussen. Figuur 4.1 toont een procentuele vergelijking tussen de verschillende bronnen per component.

Deze figuur toont dat de keuze van een gegevensbron voor de vormingsenergie relatief gezien een duidelijke invloed kan hebben. Vooral in het geval van water zijn er grote relatieve variaties merkbaar. Dit is te wijten aan het feit dat een berekening van de chemische exergie van zeer laagexergetische verbindingen inherent

Tabel 4.1: Molaire chemische exergie van eenvoudige verbindingen op basis van verschillende thermodynamische gegevensbronnen.

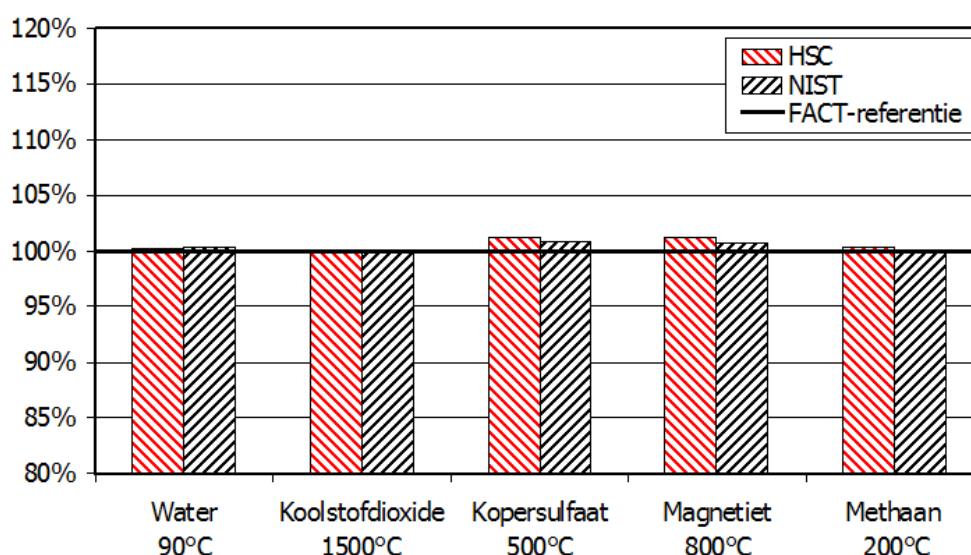
$B_{ch}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	FACT	HSC	ECO	OXTOPY
Water (H_2O)	0.79	0.85	0.92	0.81
Koolstofdioxide (CO_2)	19.8	19.8	19.9	19.8
Kopersulfaat (CuSO_4)	88.0	88.5	87.3	87.3
Magnetiet (Fe_3O_4)	127	134	124	126
Methaan (CH_4)	831	831	832	882

**Figuur 4.1:** Relatieve molaire chemische exergie van eenvoudige verbindingen volgens verschillende gegevensbronnen ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

numeriek onstabiel is. Laagexergetische verbindingen zoals water worden immers gekenmerkt door een grote vormingsenergie. Hun chemische exergie wordt dan berekend als een verschil tussen twee grote getallen, enerzijds de elementaire exergie in de component en anderzijds de vormingsexergie van de verbinding (vergelijking 2.22). In het geval van water is de elementaire exergie gelijk aan 237.99 kJ en de vormingsenergie volgens FACT gelijk aan 237.20 kJ. De resulterende chemische exergie bedraagt slechts 0.3% van de vormingsenergie. Bij de andere verbindingen, met hun relatief kleinere vormingsenergie, zal dit minder spelen. Merk op dat de chemische exergie van water uit de oceaan exact gelijk zal zijn aan 0J bij gebruik van een referentieomgeving volgens het referentiecomponentenmodel. In dit geval gaat het echter om zuiver water terwijl oceanen een hoeveelheid opgeloste ionen bevatten en dus een afwijkende gemiddelde samenstelling hebben.

Tabel 4.2: Molaire fysische exergie van eenvoudige verbindingen op basis van verschillende thermodynamische gegevensbronnen.

$B_{\text{fys}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T(^{\circ}\text{C})$	FACT	HSC	NIST
Water (H_2O)	90	0.468	0.469	0.469
Koolstofdioxide (CO_2)	1500	51.5	51.5	51.5
Kopersulfaat (CuSO_4)	500	25.2	25.5	25.4
Magnetiet (Fe_3O_4)	800	85.1	86.2	85.7
Methaan (CH_4)	200	1.54	1.54	1.54

**Figuur 4.2:** Relatieve molaire fysische exergie van eenvoudige verbindingen volgens verschillende gegevensbronnen ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

Fysische exergie

Bij een constante referentietemperatuur T_0 is de fysische exergie van een verbinding afhankelijk van de enthalpie en de entropie bij stroom- en referentieomstandigheden. Deze waarden zullen eveneens verschillen naargelang de geconsulteerde bron. De resultaten op basis van de FACT, HSC en NIST bron worden verzameld in tabel 4.2 en voorgesteld in figuur 4.2. Hieruit blijkt dat de keuze van een gegevensbron weinig invloed heeft op de waarde voor de fysische exergie in een ééncomponentstroom.

Totale exergie

Voor chemisch hoogwaardige stromen op een lage temperatuur en druk, zoals het methaangas, is de chemische exergiecomponent veel groter dan de fysische. In dat geval zal de relatieve fout op de chemische exergiewaarde sterker doorwegen

Tabel 4.3: Exergieberekening voor vloeibaar koper bij 1300°C en 1 atm.

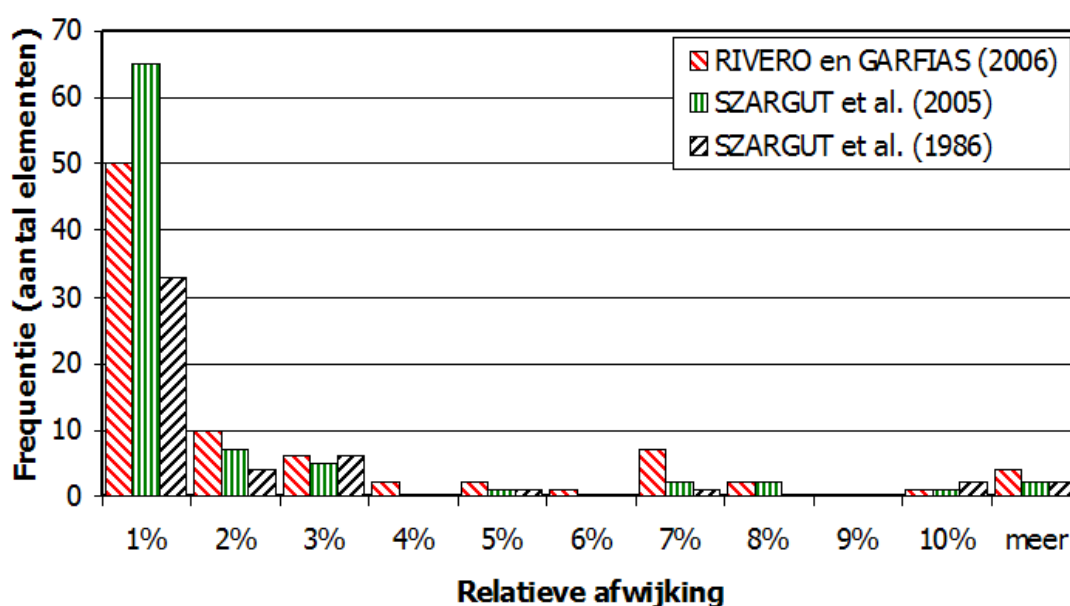
(kJ.mol ⁻¹)	FACT	HSC	Vershil	$\delta_{\text{FACT}}^1(\%)$
B_{el}	134.10	134.10		
$\Delta G_{f,0}$	9.34	7.70		
B_{ch}	143.44	141.80	1.63	1.14
B_{fys}	23.94	25.59	-1.65	-6.89
Totaal	167.38	167.40	-0.02	-0.01

$$^1 \delta_{\text{FACT}} = 1 - \frac{B_{\text{HSC}}}{B_{\text{FACT}}}$$

op de totale fout. Bij laagwaardige stromen op hoge temperatuur en druk, zoals het koolstofdioxidegas, zal de fysische exergiecomponent eerder domineren en is de relatieve fout op de fysische exergie belangrijker. In de meeste gevallen zijn de waarden voor de chemische en de fysische exergie afzonderlijk evenwel niet zo relevant en is enkel de som van beiden belangrijk. Hoewel verschillende bronnen significant afwijkende waarden voor de fysische en chemische exergie kunnen opleveren, kan het verschil in totale exergie toch beperkt zijn. Dit is veelal het geval bij verbindingen die niet stabiel zijn onder referentieomstandigheden en die dus een extrapolatie vergen om het onderscheid tussen chemische en fysische exergie te maken. Deze extrapolatie wordt in de verschillende gegevensbestanden niet altijd op dezelfde wijze uitgevoerd, hoewel de beschrijving van de eigenschappen voor de verbinding bij stroomomstandigheden toch sterk gelijklopend kan zijn. Tabel 4.3 illustreert dit voor vloeibaar koper bij 1300°C. Koper in zijn vloeibare fase is niet stabiel op 25°C en de extrapolatie naar standaardomstandigheden levert voor de FACT bron andere waarden op voor $\Delta G_{f,0}$, H_0 en S_0 dan volgens de HSC bron. Maar vermits de waarden voor H en S voor vloeibaar koper op hoge temperatuur in beide gegevensbestanden ongeveer gelijk zijn, zal het verschil in totale exergie heel beperkt zijn. Dit uit zich in een verwaarloosbare relatieve afwijking ($\delta_{\text{FACT}} = -0.01\%$). Figuur 3.3 toont hoe de positie van de omgevingstoestand de verhouding tussen de chemische en de fysische exergie kan bepalen zonder de totale exergiewaarde te beïnvloeden.

Validatie

De vorige paragrafen tonen aan dat de resultaten op basis van de FACT 50 gegevensbank goed overeenkomen met de andere bronnen. Er worden geen onverklaarbare afwijkingen geconstateerd. De software uit hoofdstuk 3 berekent de exergie van zuivere componenten dus op een correcte manier. Alle berekeningen werden uitgevoerd met de uitgebreide implementatie van de software en gecontroleerd met de alternatieve implementatie. De resultaten kwamen steeds overeen. Voor de eenvoudige componenten in dit hoofdstuk functioneert de uitgebreide implementatie dus correct. Zoals eerder werd aangegeven zal dat niet meer het geval



Figuur 4.3: Histogram van de relatieve afwijkingen van de elementaire exergie ten opzichte van het werk van DE MEESTER et al. (2006) voor de verschillende chemische elementen.

zijn voor complexere stromen. Vandaar dat in de rest van dit werk enkel gebruik gemaakt wordt van de alternatieve software.

4.2.2 Invloed van referentietoestand

Sectie 2.4.3 beschrijft hoe een geschikte referentieomgeving voor ecologisch relevante exergieberekeningen gedefinieerd kan worden aan de hand van referentiecomponenten en hun standaardconcentratie. Op basis van deze gegevens en de vormingsenergie van de referentiecomponenten wordt de elementaire exergie van zuivere chemische elementen berekend. In talrijke exergieanalyses uit de recente literatuur worden deze waarden overgenomen uit het werk van SZARGUT et al. (1988). Szargut publiceerde sinds 1988 ook herzieningen van deze omgeving, de laatste keer in 2005 [SZARGUT et al. (2005)]. Ook RIVERO en GARFIAS (2006) stellen een aantal aanpassingen voor ten opzichte van de originele keuze van Szargut. Deze herzieningen gebeuren echter enkel op basis van nieuwe geologische waarden voor de standaardconcentraties van de referentiecomponenten en niet op basis van recent gereviseerde waarden voor de vormingsenergieën. DE MEESTER et al. (2006) maken wel gebruik van recente thermodynamische gegevens en gebruiken waar mogelijk ook intern consistente gegevensbestanden. Daarom zullen deze waarden in de rest van dit werk gebruikt worden. Om de invloed van deze keuze na te gaan, wordt de relatieve afwijking van de elementaire exergie ten opzichte van DE MEESTER et al. (2006) berekend voor de verschillende chemische elementen. Figuur 4.3 toont een histogram van deze afwijkingen. Uit deze figuur blijkt dat de afwijking voor de meeste chemische elementen telkens minder dan 1% bedraagt. Voor een beperkt aantal elementen zal het verschil tussen

twee referentieomgevingen echter wel significant zijn. Tabel 4.4 geeft een overzicht van de elementen waarvoor de absolute procentuele afwijking van een bron meer dan 3% bedraagt. Er moet bijzondere aandacht besteed worden aan de keuze van een referentietoestand bij een exergieberekening voor een stroom waarin deze elementen een belangrijk aandeel hebben. Meestal zijn grote variaties te verklaren door een afwijkende keuze van de referentiecomponent voor het element. Zo kiezen DE MEESTER et al. (2006) en SZARGUT et al. (2005) PbCl_2 als referentiecomponent voor lood, terwijl die bij RIVERO en GARFIAS (2006) PbCO_3 is. In andere gevallen liggen afwijkende standaardconcentraties aan de basis van verschillen in elementaire exergie. Zo hanteren RIVERO en GARFIAS (2006) een verschillende concentratie voor N_2 in de atmosfeer. Dit leidt tot een variatie in elementaire exergie voor stikstof. En tenslotte kunnen ook afwijkende waarden voor de vormingsenergie van een referentiecomponent het verschil verklaren. De afwijking voor de elementaire exergie van aluminium tussen SZARGUT et al. (2005) en SZARGUT et al. (1988) komt zo tot stand. Eerder werd al vermeld dat dit werk de waarden van DE MEESTER et al. (2006) overneemt omdat deze gebaseerd zijn op de meest recente thermodynamische gegevens. Waarschijnlijk zullen er in de toekomst nog herzieningen gebeuren op basis van steeds nauwkeurigere waarden voor standaardconcentraties en vormingsenergieën. Daarom wordt aanbevolen om bij toekomstige exergieanalyses steeds te controleren of er nieuwe herzieningen van de referentieomgeving beschikbaar zijn.

4.3 Multicomponentstromen

De software uit dit werk berekent de totale exergie-inhoud van een stroom als de som van de exergie in zijn verschillende fasen bij evenwicht. De berekeningen voor een multicomponentstroom verlopen op dezelfde manier als voor een stroom die slechts één component in één fase bevat. Multicomponentstromen kunnen echter een complexe samenstelling hebben. Naast de factoren uit de vorige sectie zal dan ook de beschrijving van een stroom de exergieberekening beïnvloeden. Eerder werd in sectie 3.4.1 al vermeld dat er in de literatuur verschillende methoden gehanteerd worden om complexe multicomponentstromen te definiëren. In dit werk wordt een stroom echter steeds gedefinieerd op basis van zijn thermodynamische evenwichtstoestand. Dit introduceert soms afwijkingen in de berekende exergie-inhoud ten opzichte van literatuurwaarden. De volgende paragraaf onderzoekt deze afwijkingen voor een aantal multicomponentstromen die geen oplossingsfasen bevatten in hun evenwichtstoestand. In dat geval zijn alle componenten aanwezig als aparte fasen en zijn er geen oplossingsmodellen vereist voor een nauwkeurige stroombeschrijving. Paragraaf 4.3.2 beschouwt vervolgens een aantal complexe pyrometallurgische processtromen die wel oplossingsfasen bevatten. Naar verwachting is het programma uit hoofdstuk 3 bij uitstek geschikt voor het berekenen van de exergie-inhoud van deze stromen omdat het gebruik maakt van geavanceerde oplossingsmodellen voor hun beschrijving.

Tabel 4.4: Elementen met een absolute procentuele afwijking van hun elementaire exergie groter dan 3% ten opzichte van DE MEESTER et al. (2006).

	DM06 ^a	RG06 ^b		SZ05 ^c		SZ86 ^d	
(kJmol ⁻¹)	$b_{ch,k}^{ref}$	$b_{ch,k}^{ref}$	$\delta^1(\%)$	$b_{ch,k}^{ref}$	$\delta^1(\%)$	$b_{ch,k}^{ref}$	$\delta^1(\%)$
Ag	70.0	99.3	41.86	69.9	0.21	70.2	0.29
Al	809.4	795.7	1.69	796.1	1.64	888.4	9.76
Au	59.9	50.6	15.53	59.9	0.03	15.4	74.29
Bi	251.1	274.8	9.44	274.9	9.49	274.5	9.32
Cd	288.9	298.4	3.29	293.4	1.55	296.8	2.73
Co	307.1	313.4	2.05	308.8	0.56	265.0	13.71
Cr	568.4	584.4	2.81	584.5	2.83	544.3	4.24
Dy	1042.0	976.0	6.33	975.4	6.40		
Eu	882.4	1003.8	13.76	1004.4	13.83		
F	239.2	252.9	5.75	240.8	0.68	233.2	2.51
Gd	1047.0	969.0	7.45	970.2	7.33		
Hg	115.6	107.9	6.66	115.0	0.53	115.9	0.26
Ir	263.8	247.0	6.37	256.6	2.74		
La	955.5	994.7	4.10	994.5	4.08		
N	0.36	0.34	6.94	0.36	0.00	0.36	0.00
Nd	1048.0	970.1	7.43	970.1	7.43		
Ni	232.7	242.6	4.25	232.7	0.00	232.7	0.00
Pb	233.0	249.2	6.95	232.4	0.26	232.8	0.09
Pd	148.7	138.7	6.72	146.0	1.82		
Rh	168.1	179.7	6.90	179.6	6.85		
Sr	778.7	749.8	3.71	773.6	0.66	730.2	6.23
Tb	830.6	998.5	20.21	999.4	20.32		

$$^1 \delta = 1 - \frac{b_{ch,k}^{ref}}{(b_{ch,k}^{ref})_{DM06}}$$

^a DE MEESTER et al. (2006)

^b RIVERO en GARFIAS (2006)

^c SZARGUT et al. (2005)

^d SZARGUT et al. (1988)

4.3.1 Zonder oplossingsfasen

In de literatuur zijn er een aantal exergieberekeningen te vinden voor pyrometallurgische processtromen die in hun evenwichtstoestand geen oplossingsfasen bevatten:

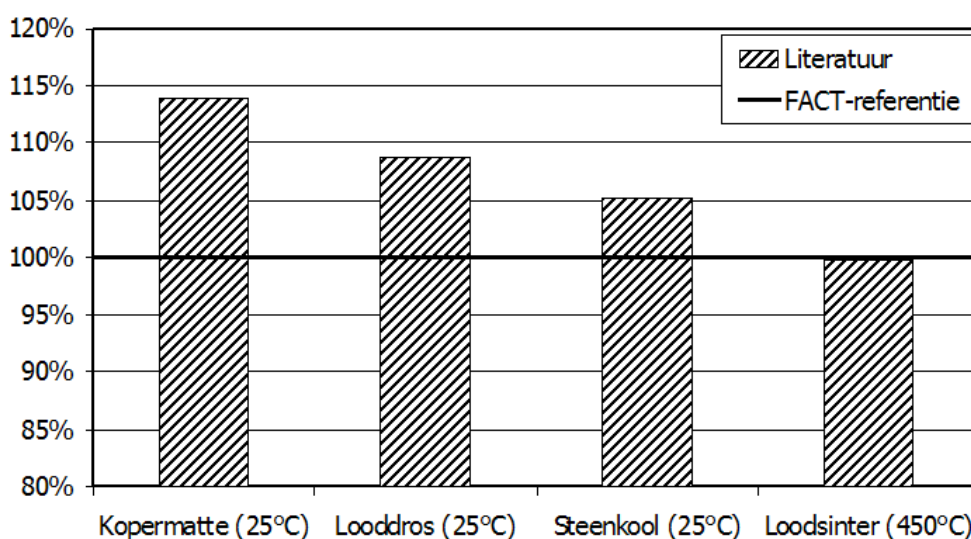
- **Steenkool:** BILGEN en KAYGUSUZ (2008) berekenen de molaire exergie van 1 kg droge en asvrije steenkool bij 25°C zonder daarbij een theoretische beschrijving te hanteren van de verschillende verbindingen in de stroom. In plaats daarvan karakteriseren ze de stroom op basis van een empirische verbrandingswaarde en de samenstelling op elementniveau (43.37% C, 41.65% H, 0.77% N, 13.03% O, 1.18% S).
- **Kopermatte:** Bij het raffineren van lood vormt er zich een koperrijke mattefase die bij hoge procestemperaturen uit een zwavelrijke oplossingsfase bestaat. Deze oplossing is niet stabiel bij omgevingstemperatuur. De evenwichtstoestand bestaat dan uit een verzameling van sulfidische verbindingen. MASINI en AYRES (1996) berekenen de exergie van een dergelijke stroom op 25°C, zonder daarbij de vorming van deze verbindingen in detail te beschouwen. In plaats daarvan gebruiken ze empirische factoren om de vorming van de verschillende metaalsulfides mee te nemen in hun exergieberekening. De molaire samenstelling van deze stroom ziet er uit als volgt: 50.1% Cu, 6.2% FeO, 3.1% Pb, 39.7% S en 0.1% Zn.
- **Looddros:** Op dezelfde manier als voor de kopermatte berekenen MASINI en AYRES (1996) ook de exergieinhoud van de slakfase die ontstaat bij het raffinageproces van lood. In hun berekeningen stellen zij de molaire samenstelling van deze stroom bij 25°C gelijk aan 6.1% FeO, 5.5% CuO en 88.4% PbO.
- **Loodsinter:** SZARGUT et al. (1988) berekenen de exergetische inhoud van een invoerstroom van gesinterde ertsen voor een loodhoogoven op 450°C. De molaire samenstelling van deze grondstof bedraagt 18% PbO, 9.8% ZnO, 9.7% FeO, 13.7% Fe₂O₃, 4.3% ZnS, 1.9% CuO, 23.3% SiO₂ en 19.3% CaO.

De exergie van deze stromen wordt herberekend met de software uit dit werk. Tabel 4.5 toont de resultaten en een vergelijking met de literatuurwaarden. Figuur 4.4 stelt de afwijkingen grafisch voor. De berekende waarden blijken over het algemeen kleiner te zijn dan de literatuurwaarden, enkel de berekeningen voor de loodsinter komen goed overeen. Deze afwijkingen zijn voor een deel te verklaren door het gebruik van verschillende referentieomgevingen en gegevensbronnen. Een vergelijking met de resultaten uit de vorige sectie van dit werk leert echter dat het onwaarschijnlijk is dat deze factoren dergelijk grote afwijkingen introduceren. Toch zijn de verschillen onvoldoende om te besluiten dat de software foutieve resultaten oplevert voor exergieberekeningen van multicomponentstromen. De afwijkingen worden waarschijnlijk veroorzaakt door afwijkende definities van de verschillende stromen in de literatuur.

Tabel 4.5: Vergelijking van exergie van multicomponentstromen zonder oplossingsfasen met literatuurwaarden.

B (kJkg ⁻¹)	T °	Berekening	Literatuur	$\delta^1(\%)$
Steenkool	25	24808	26100	-5.20
Kopermatte	25	4588.6	5225.6	-13.91
Looddros	25	204.0	222.1	-8.87
Loodsinter	450	756.1	755.2	0.13

$$^1 \delta = 1 - \frac{B_{Lit}}{B}$$

**Figuur 4.4:** Relatieve exergie van multicomponentstromen zonder oplossingsfasen uit de literatuur ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

MASINI en AYRES (1996) berekenen de exergie in de kopermatte en de looddros op basis van een empirische beschrijving van de activiteiten van zuivere elementen in deze stromen. Ze erkennen dat dit slechts een ruwe benadering geeft van de exergie in de stroom. De resultaten uit de herberekening sluiten waarschijnlijk beter aan bij de werkelijke exergiewaarde. In het geval van de steenkool wijkt de berekende exergiewaarde 5.20% af van de literatuurwaarde. Ook dit kan voor een deel verklaard worden door het feit dat BILGEN en KAYGUSUZ (2008) niet vertrekken van een gedetailleerde stroombeschrijving op componentniveau. Ze berekenen de totale exergie van de stroom op basis van zijn elementaire samenstelling en een empirische waarde voor de verbrandingsenergie. Deze waarde kan immers gebruikt worden om de vormingsenergie te benaderen zonder de gedetailleerde samenstelling van de stroom te kennen. Fouten op de experimentele bepaling van deze verbrandingsenergie kunnen de afwijkingen ten opzichte van dit werk verklaren. SZARGUT et al. (1988) maken tenslotte wel gebruik van een gedetailleerde beschrijving van

de loodsinterstroom op componentniveau en zij berekenen de exergie volgens dezelfde principes als in dit werk. Het is ook waarschijnlijk dat ze vertrekken van de evenwichtssamenstelling van de stroom. De exergiewaarde uit hun werk sluit immers zeer goed aan bij het resultaat uit dit werk.

4.3.2 Met oplossingsfasen

De software in dit werk maakt gebruik van aangepaste oplossingsmodellen voor het beschrijven van stromen die oplossingsfasen bevatten. Deze paragraaf tracht een beeld te schetsen van de invloed van het gebruik van dergelijke modellen voor verschillende soorten pyrometallurgische processtromen.

Metaallegeringen

De FACT SOLUTION 5.0 gegevensbank bevat aangepaste oplossingsmodellen voor het modelleren van metaallegeringen op hoge temperaturen. Deze oplossingsmodellen werden gebruikt om de exergiewaarde voor drie metaalstromen uit de literatuur te herberekenen:

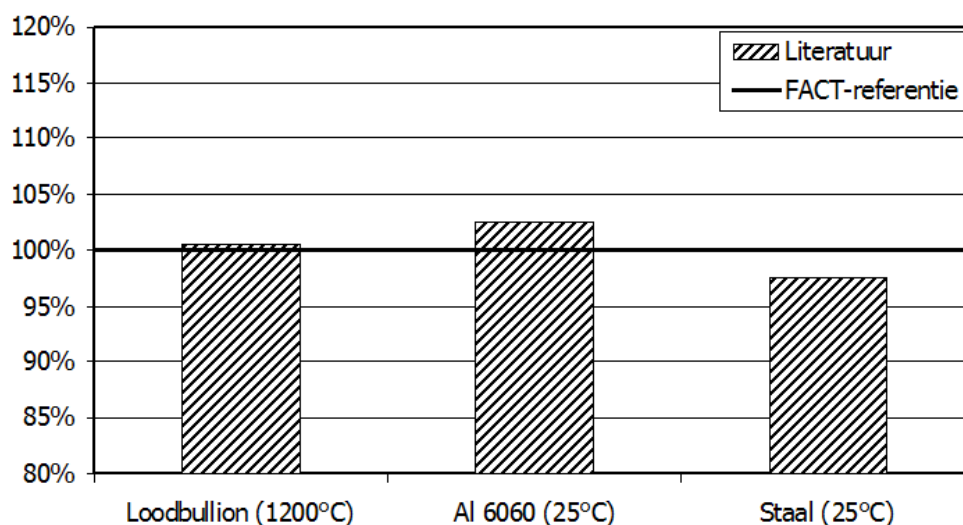
- **Loodbullion:** MORRIS en STEWARD (1984) berekenen de exergie van een ongeraffineerde loodstroom met molaire samenstelling 91.4% Pb en 8.6% Cu op 1200°C, zonder expliciet de vorming van een oplossing te beschouwen.
- **Al 6060:** AMINI et al. (2007) bepalen de exergie-inhoud van een stroom van aluminium 6060 bij 25°C (molaire samenstelling: 98.1% Al, 1.1% Cu, 0.5% Si, 0.3% Mg). Ze maken daarbij gebruik van FACTSAGE, maar in plaats van de standaard FACT 50 gegevensbestanden uit dit werk, werken zij met de alternatieve SGTE database. Deze database bevat eveneens aangepaste oplossingsmodellen voor het beschrijven van de aluminiumlegering. Daarnaast nemen AMINI et al. (2007) de elementaire exergiewaarden uit het werk van SZARGUT et al. (1988) over. Table 4.4 laat zien dat deze waarden voor aluminium sterk afwijken van de standaardwaarden uit dit werk. Voor de herberekening van deze stroom wordt er hier dan ook uitzonderlijk gebruik gemaakt van de waarden van SZARGUT et al. (1988).
- **Staal:** De exergie van een staal bij 25°C wordt door MASINI en AYRES (1996) bepaald op dezelfde empirische wijze als in het geval van de kopermatte uit de vorige paragraaf. De molaire samenstelling van het staal bedraagt 94.3% Fe, 0.2% S, 4.4% C, 1.0% Mn, 0.2% P.

Tabel 4.6 vergelijkt de herberekende waarden met de gegevens uit de literatuur. Deze vergelijking wordt grafisch voorgesteld in figuur 4.5. In het geval van de aluminiumstroom kan de afwijking verklaard worden door het gebruik van een alternatief oplossingsmodel, in het geval van het staal door de onnauwkeurige empirische berekeningsmethode van MASINI en AYRES (1996). Het gebruik van een geavanceerde oplossingsmodel vertaalt zich voor deze metaallegeringen niet in grote afwijkingen ten opzichte van andere exergieberekeningen. Naar verwachting zullen deze afwijkingen wel toenemen als de stromen grotere fracties van meerdere vreemde elementen bevatten. Dergelijk vergelijkingsmateriaal werd helaas niet gevonden in de literatuur.

Tabel 4.6: Vergelijking van exergie van metaallegeringen met literatuurwaarden.

B (kJkg ⁻¹)	T °	Berekening	Literatuur	$\delta^1(\%)$
Loodbullion	1200	1278.9	1285.7	-0.53
Al 6060	25	32085.0	32900.0	-2.54
Staal	25	7126.4	6958.9	2.35

$$^1 \delta = 1 - \frac{B_{Lit}}{B}$$

**Figuur 4.5:** Relatieve exergie van metaallegeringen uit de literatuur ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

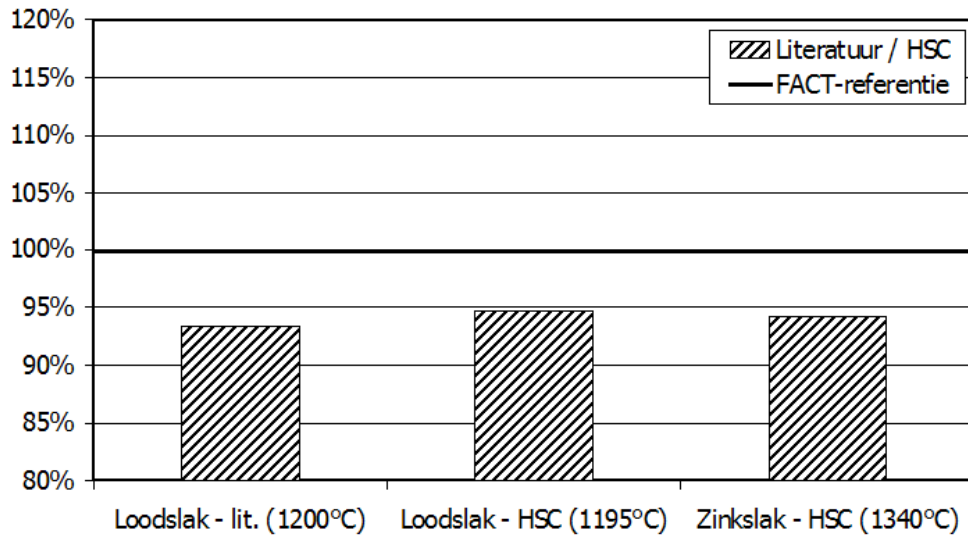
Slakstromen

Slakken zijn complexe oxidische oplossingsfasen die bestaan uit een groot aantal componenten. Bij een exergieberekening voor slakstromen kunnen oplossingsmodellen dus mogelijk een grote invloed hebben. In de literatuur werd er slechts één betrouwbare exergieanalyse van een slakfase gevonden. SZARGUT et al. (1988) analyseerden een stroom van loodhoogovenslak op 1200°C met molaire samenstelling 1.5% Pb, 14.4% ZnO, 37.8% FeO, 26.4% SiO₂, 16.6% CaO, 3.1% CaS en 0.3% CuO. MASINI en AYRES (1996) analyseerden ook een aantal slakstromen maar uit eerdere vergelijkingen blijkt dat hun empirische berekeningsmethode niet altijd nauwkeurige resultaten oplevert. Daarom wordt er aanvullend vergelijkingsmateriaal gegenereerd. De exergie-inhoud van een tweede stroom van loodhoogovenslak [VERHAEGHE (2003)] en een stroom van slak uit een zinkvervluchtigingsproces [VERSCHEURE (2007)] worden ook berekend op basis van de HSC gegevensbank. De molaire samenstelling van de alternatieve loodslakken op 1195 °C is gelijk aan 39.2 %FeO, 24.6% SiO₂, 20.3% CaO, 14.0% ZnO, 1.8% PbO en 0.1% Cu₂O, de zinkslakken op 1340 °C bevatten 36.7% PbO, 16.5% Cu₂O,

Tabel 4.7: Vergelijking van exergie van slakstromen met literatuurwaarden.

B (kJkg ⁻¹)	T °	Berekening	Literatuur/HSC	$\delta^1(\%)$
Loodslak (literatuur)	1200	2177.3	2032.7	6.64%
Loodslak (HSC)	1195	1751.8	1660.5	5.21%
Zinkslak (HSC)	1340	3753.9	3539.0	5.73%

$$^1 \delta = 1 - \frac{B_{Lit}}{B}$$


Figuur 4.6: Relatieve exergie van slakstromen uit de literatuur ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

11.8% PbS, 11.4% Cu₂S, 7.4% ZnO, 5.0% CaS, 3.3% MgS, 3.0% FeS, 2.4% Al₂O₃, 1.7% ZnS, 0.6% MgO en 0.2% SiO₂. Tabel 4.7 en figuur 4.6 tonen een vergelijking. Hieruit blijkt dat de vorming van een slakfase gepaard gaat met een exergiewaarde die gemiddeld 5.9% hoger ligt dan voor een vergelijkbare verzameling van afzonderlijke componenten. Het feit dat de slakfase nauwkeurig gemodelleerd wordt door CHEMAPP doet vermoeden dat de resultaten uit de software beter zullen aansluiten bij de werkelijke exergie-inhoud van de slakstromen. Dit resultaat impliceert ook dat de slakfase stabiel is maar desondanks toch een hogere exergiewaarde bezit dan de componenten afzonderlijk. Dit paradoxaal resultaat kan als volgt verklaard worden. Een fase wordt gevormd uit zijn componenten bij een negatieve vormingsenergie ΔG_f :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \leq 0 \quad (4.2)$$

$$\Downarrow$$

$$T \geq \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}, \Delta S_f \geq 0 \quad (4.3)$$

Volgens paragraaf 3.4.3 zal de toename in exergie bij de vorming van een slakfase te wijten zijn aan een positieve vormingsexergie ΔB_f :

$$\Delta B_f = \Delta H_f - T_0 \Delta S_f \geq 0 \quad (4.4)$$

$$\Downarrow$$

$$T_0 \leq \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}, \Delta S_f \geq 0 \quad (4.5)$$

Uit vergelijkingen 4.3 en 4.5 en het feit dat de temperatuur steeds positief is, volgt dat de vorming van een stabielere fase in een stroom gepaard kan gaan met een exergietoename als en slechts als

$$T_0 \leq \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \leq T, \Delta S_f \geq 0 \quad (4.6)$$

Dit wil zeggen dat de vormingsreactie van de stabielere fase endotherm moet verlopen. Dit wordt gecontroleerd voor het tweede loodslak:

$$T_0 = 273(K) \leq \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} = 1374 \leq T = 1468(K), \Delta S_f = 305J \geq 0J \quad (4.7)$$

De vorming van de slakfase verloopt inderdaad endotherm. Bij de vorming van de slakfase uit zijn componenten wordt er enthalpie overgedragen vanuit de omgeving naar de stroom. ΔH_f in vergelijkingen 4.2 en 4.4 is dus telkens positief. Toch is de Gibbs vrije energieverandering bij deze vormingsreactie negatief: in vergelijking 4.2 wordt de enthalpietoename ΔH_f meer dan gecompenseerd door het product van de entropietoename ΔS_f en de temperatuur van de stroom T . De exergieverandering bij de vormingsreactie is wel positief: in vergelijking 4.4 wordt de enthalpietoename ΔH_f niet volledig gecompenseerd door het product van de entropietoename ΔS_f en de referentietemperatuur T_0 . De referentietemperatuur T_0 is immers kleiner dan de stroomtemperatuur T . Anders gesteld: de enthalpie die tijdens de vormingsreactie naar de stroom wordt overgedragen, kan in theorie integraal omgezet worden in arbeid. Deze enthalpietoename zorgt dus voor een stijging van de exergie in de stroom. De entropietoename die gepaard gaat met deze vormingsreactie zorgt daarentegen voor een daling van de exergie in de stroom. Die daling kan worden berekend met de wet van Gouy-Stodola (vergelijking 2.3). In het geval van een slakfase is de exergieafname door de entropietoename niet voldoende om de exergieverhoging door de enthalpietoename te compenseren. In vergelijking met de meeste andere stromen is de structuur van een slakfase immers relatief geordend en zal de configurationele entropietoename beperkt zijn.

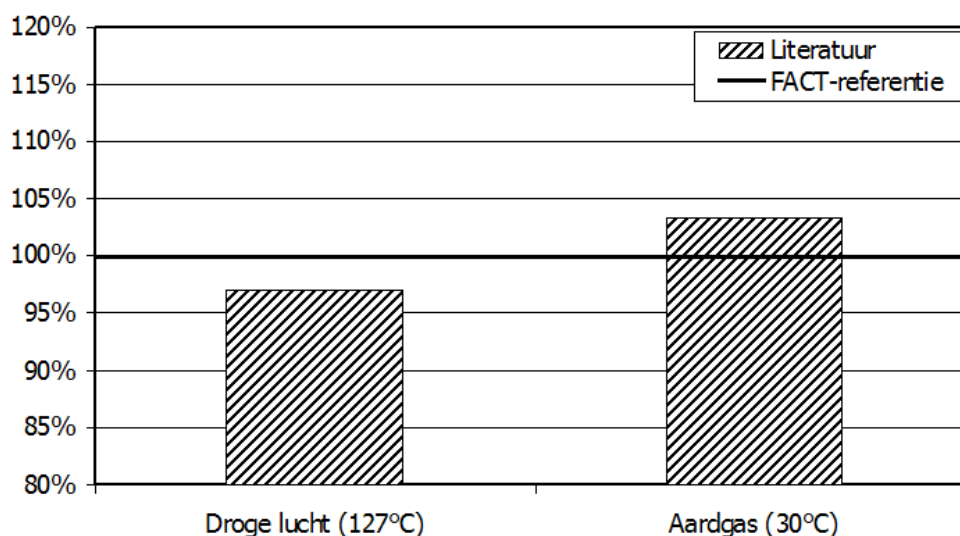
Gasstromen

Gasvormige componenten worden in dit werk steeds beschouwd als ideale gassen die zich groeperen in één fase met een ideaal oplossingsgedrag. In de literatuur zijn er echter exergieanalyses beschikbaar die een realistischere beschrijving hanteren om de reële eigenschappen van gasstromen te modelleren. SZARGUT et al. (1988) stellen een semi-empirische vergelijking op om de fysieke exergie van droge lucht met molaire samenstelling 78.08% N₂, 20.95% O₂, 0.93% Ar en 0.04% CO₂ bij 127°C te berekenen. MONTELONGO-LUNA et al. (2005) berekenen de exergie van

Tabel 4.8: Vergelijking van exergie van gasstromen met literatuurwaarden.

B (kJkg ⁻¹)	T °	Berekening	Literatuur	$\delta^1(\%)$
Droge lucht	127	450.9	438.0	2.87
Aardgas	30	44508.6	45969.9	-3.28

$$^1 \delta = 1 - \frac{B_{Lit}}{B}$$

**Figuur 4.7:** Relatieve exergie van gasstromen uit de literatuur ten opzichte van de FACT-referentieberekening.

aardgas met molaire samenstelling 89.8% CH₄, 3.1% C₂H₆, 2.8% CO₂, 2.5% C₃H₈, 1.5% H₂S, 0.1% N₂ en 0.1% H₂O op 30°C. Zij maken gebruik van een aangepaste, niet-ideale toestandsbeschrijving voor deze gasfase. Deze berekeningen worden overgedaan met de software uit dit werk en de resultaten worden vergeleken in tabel 4.8 en figuur 4.7. De invloed van het gebruik van aangepaste toestandsbeschrijvingen voor gassen heeft in deze gevallen slechts een beperkte invloed op de resultaten van de analyse.

4.4 Besluit

Er zijn verschillende factoren die het resultaat van een exergieberekening beïnvloeden. Ten eerste is er de keuze voor een thermodynamische gegevensbron. Verschillende bronnen kunnen inconsistente waarden bevatten voor de enthalpie, entropie en vormingsenergie van elementen, componenten en fasen. Dit zal zijn weerslag hebben op de berekening van de chemische en fysische exergie van een stroom. In het geval van eenvoudige componenten is deze invloed evenwel beperkt. Ten tweede heeft de gehanteerde referentieomgeving een invloed op de

exergiewaarde van een stroom. Meestal is deze invloed beperkt, maar als het gaat om stromen die zijn opgebouwd uit een beperkte set van elementen (tabel 4.4) kan de keuze voor een referentieomgeving wel degelijk een significant verschil maken. Tenslotte zal het resultaat van een exergieberekening voor een multicomponentenstroom sterk beïnvloed worden door de nauwkeurigheid waarmee deze stroom gedefinieerd wordt. Om tot reproduceerbare resultaten te komen, moet er voldoende aandacht geschonken worden aan een eenduidige en gedetailleerde beschrijving van de stroom. De software in dit werk beschrijft een stroom daarom steeds vanuit zijn evenwichtstoestand en zijn theoretische thermodynamische eigenschappen. Bovendien maakt deze software gebruik van aangepaste oplossingsmodellen om de werkelijke toestand van de stroom zo goed mogelijk te definiëren. In het geval van pyrometallurgische processtromen met complexe oplossingsfasen vormt dit een meerwaarde ten opzichte van de aanpak die meestal in de literatuur gehanteerd wordt. Hierbij dient opgemerkt te worden dat er in de literatuur nog relatief weinig exergieanalyses van pyrometallurgische processtromen terug te vinden zijn en dat het gebruik van geavanceerde oplossingsmodellen voor vele andere toepassingen overbodig is.

De beperkte resultaten uit dit hoofdstuk laten toe te besluiten dat het vergelijken van exergiewaarden voor complexe multicomponentstromen uit verschillende exergieanalyses weinig relevant is. Daarvoor liggen de gebruikte technieken en gegevensbronnen te ver uit elkaar. Meestal is het enkel mogelijk om afwijkende resultaten kwalitatief te verklaren. Een betrouwbare kwantitatieve vergelijking van verschillende stromen is enkel mogelijk mits er een consistente aanpak gehanteerd wordt. In dat geval kan een exergieanalyse evenwel een bijzonder krachtige techniek zijn voor het evalueren en optimaliseren van industriële processen. Het volgende hoofdstuk illustreert dit.

Hoofdstuk 5

Exergieanalyse van een zinkrecyclageproces

5.1 Inleiding

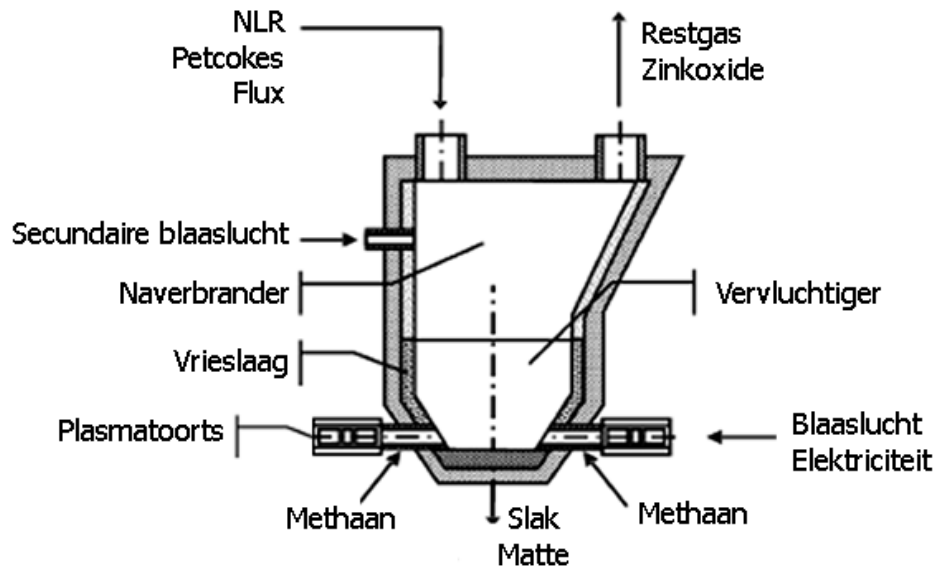
Dit hoofdstuk werkt een exergieanalyse uit van een concreet pyrometallurgisch proces voor zinkrecyclage. Deze analyse illustreert de praktische toepassing van de principes uit de vorige hoofdstukken en toont de mogelijkheden van een exergetische benadering voor procesanalyse. Eerst wordt het proces in kwestie voorgesteld. In sectie 5.3 wordt vervolgens het exergetisch rendement van het proces in een basisscenario bepaald. Op basis hiervan worden er in sectie 5.4 technieken voorgesteld om het procesrendement te verhogen. De exergieberekening van massastromen gebeurt steeds met behulp van de alternatieve software uit hoofdstuk 3, thermodynamische gegevens uit de FACT 50 gegevensbanken en een standaardomgeving zoals voorgesteld door DE MEESTER et al. (2006).

5.2 Procesvoorstelling

In VERSCHEURE (2007), VERSCHEURE et al. (2007a) en VERSCHEURE et al. (2007b) wordt een recent pyrometallurgisch proces gepresenteerd voor de secundaire productie van zink uit logingsresidu afkomstig van primaire hydrometallurgische zinkwinning. VERSCHEURE (2007) ontwikkelde een statisch thermodynamisch computermodel van dit proces en valideerde het met gegevens van een pilootreactor. De exergienanalyses in dit hoofdstuk zijn enkel gebaseerd op dit model. Vermits dit model enkel theoretische karakteristieken van het proces modelleert, zullen exergiestromen die afhankelijk zijn van de praktische implementatie van het proces niet meegenomen worden in de analyses. Er wordt dus geen rekening gehouden met exergieverliezen ten gevolge van het beperkte rendement van pompen, compressoren, filters en andere randapparatuur.

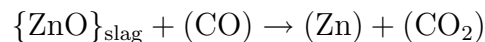
Werking van het proces

Pyrometallurgische processen voor zinkwinning zijn gebaseerd op een reductie van oxidische zinkcomponenten gevolgd door een vervluchtiging van het zinkmetaal. Hiertoe worden zinkhoudende grondstoffen ingesmolten in een reducerende



Figuur 5.1: Reactor voor het zinkvervluchtigingsproces [VERSCHEURE (2007)].

omgeving bij temperaturen boven het kookpunt van metallisch zink. Het reductiemiddel is meestal een fossiele brandstof. Onder deze condities vormt er zich metallisch zink in het smeltbad. Dit zink verdampt en komt terecht in de gasfase, samen met eventuele andere vluchtige componenten.



De overige metalen in de lading komen terecht in een sulfidische mattefase of in een oxidische slakfase. Het lage kookpunt van zink (907 °C) laat deze selectieve extractie toe. Daarom worden deze processen ook wel zinkslagvervluchtigingsprocessen (*E: zinc slag fuming process*) genoemd.

Om het zink te scheiden van de andere gassen wordt er zuurstof toegevoegd aan de gasfase. Daardoor zal het zink gecontroleerd reoxideren en zuiver, poedervormig zinkoxide vormen. Dit kan met filters eenvoudig afgescheiden worden uit de gasfase. Het zinkpoeder kan dienen als een grondstof van hoge kwaliteit voor een hydrometallurgisch zinkwinningsproces.

Doordat de exotherme reoxidatiereactie in de oven plaatsvindt, wordt de oxidatiewarmte deels gebruikt voor het opwarmen van het smeltbad, wat het rendement ten goede zal komen. Deze warmte volstaat evenwel niet om het smeltbad op voldoende hoge temperatuur te houden. Daarom wordt extra warmte toegevoerd via elektrische plasmatoortsen. Hierin wordt een gas, in dit geval gewone blaaslucht, geïoniseerd door een elektrische boog tussen twee elektroden op hoge gelijkspanning. Dit plasmagas op hoge temperatuur wordt geïnjecteerd in het smeltbad en maakt het mogelijk om de warmtetoevoer naar de oven te sturen. Het proces is schematisch voorgesteld in figuur 5.1.

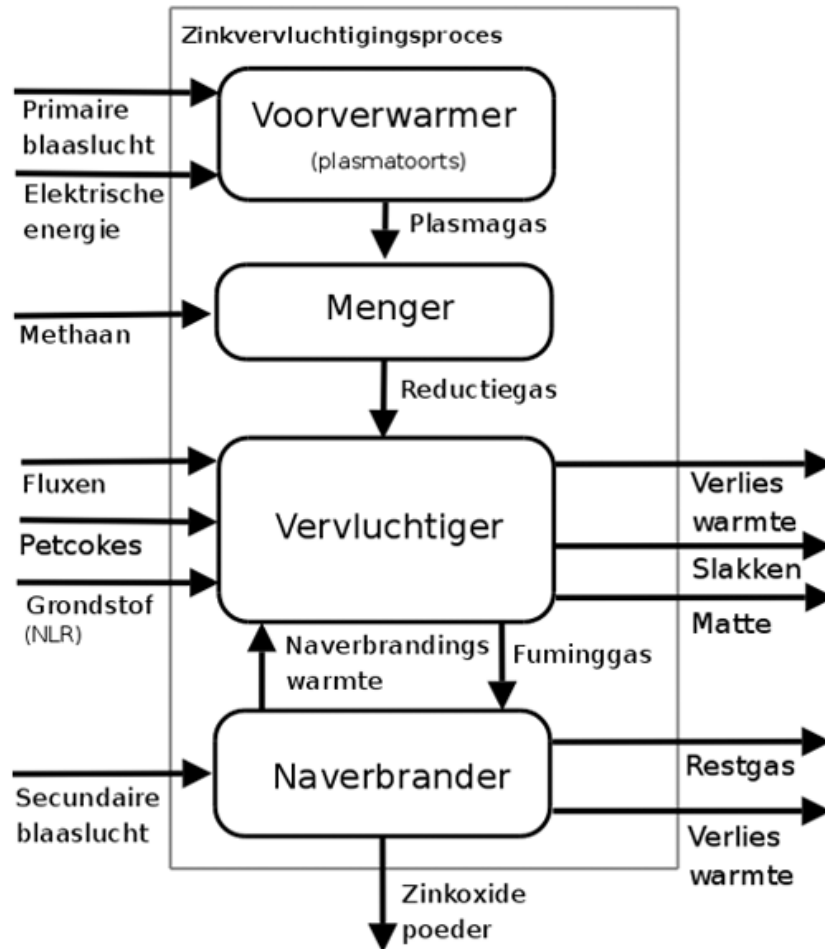
De zinkhoudende grondstoffen, reductiemiddelen en fluxen worden bovenaan in de oven gebracht. In dit geval is de grondstof neutraal logingsresidu (NLR) uit de primaire hydrometallurgische zinkproductie. Het bevat ongeveer 20% tot 30% zink, hoofdzakelijk onder de vorm van zinkferrietverbindingen. Het reductiemiddel is hier petcokes, een bijproduct van de petroleumproductie. De fluxen worden toegevoegd om eigenschappen van het smeltbad bij te sturen. De plasmatoortsen zijn onderaan de reactor opgesteld. Het plasmagas wordt eerst gemengd met methaangas en dan in het smeltbad geïnjecteerd. Dit genereert turbulentie in het smeltbad die de zinkextractie bevordert. Het methaangas verhoogt de reductiecapaciteit van de reactor. Net boven het smeltbad wordt er lucht in de oven geblazen. De zuurstof in deze secundaire blaaslucht reageert met het vervluchtigde zink ter vorming van zinkoxide. Bovenin de oven wordt een onderdruk gecreëerd zodat de fijne partikels zinkoxide met de gasstroom afgevoerd worden. Ze worden vervolgens gefilterd uit de stroom restgas. De resterende matte en slak worden discontinu afgetapt. Het gebruik van plasmatoortsen maakt het mogelijk om een relatief hoge temperatuur van 1300-1400 °C te bereiken in het smeltbad. Dit stelt strenge eisen aan de refractaire reactorwand. Om slijtage te beperken wordt er gebruik gemaakt van een vrieslaag (*E: freeze-lining*). De watergekoelde wanden worden op een relatief lage temperatuur gehouden, zodat er zich een gestolde laag slak vastzet op de reactorwand die de ovenwand afschermt en zo zijn levensduur verhoogt. De onderkoeling van deze wanden gaat wel gepaard met verhoogde enthalpieverliezen, wat een nadeel vormt van dit proces.

Analyse van het stroomschema

Zinkhoudend logingsresidu (NLR), fluxen, petroleum cokes, methaangas, primaire en secundaire blaaslucht en elektriciteit vormen de verschillende invoerstromen van het proces. De slak en de matte uit de vervluchtiger, het restgas uit de naverbrander, het zinkoxidepoeder en de verschillende warmteverliezen vormen de uitvoerstromen. Het proces wordt volledig uitgevoerd in één reactor. Toch kunnen er deelreactoren onderscheiden worden. Het computermodel simuleert het hele proces immers als een geheel van vier gekoppelde deelsystemen:

- **Voorverwarmer:** Hier wordt de blaaslucht opgewarmd door de elektrische plasmatoortsen.
- **Mixer:** De opgewarmde blaaslucht wordt gemengd met methaangas en geïnjecteerd in het smeltbad.
- **Zinkvervluchtiger:** De centrale deelreactor is het smeltbad waarin de reductie van zink plaatsvindt.
- **Naverbrander:** Hier wordt het vervluchtigde zink geoxideerd door secundaire blaaslucht.

Deze indeling wordt tijdens de exergieanalyse aangehouden om de interne massa- en energiestromen van het proces te bepalen. In de praktijk is het quasi onmogelijk om de interne stromen op te meten. Figuur 5.2 toont een gedetailleerd stroomschema van het proces. De samenstellingen, temperaturen en debieten van alle processtromen worden beschreven in bijlage B.1.



Figuur 5.2: Stroomdiagramma van het zinkvervluchtigingsproces.

5.3 Exergieanalyse van een basisscenario

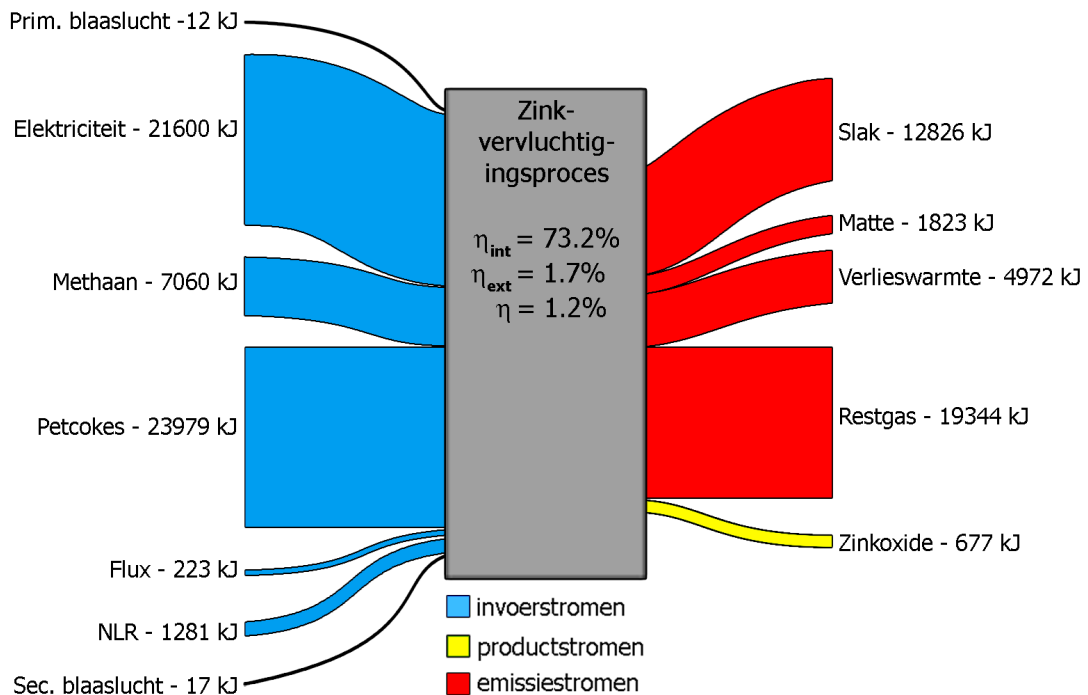
Eerst wordt een exergieanalyse uitgevoerd voor het globale proces. Daarna worden de verschillende deelreactoren afzonderlijk beschouwd.

5.3.1 Globale analyse

Eerst wordt de exergie-inhoud van alle invoerstromen en uitvoerstromen van het globale proces bepaald. Vervolgens worden de uitvoerstromen geïdentificeerd als productstromen of emissiestromen. In het basisscenario wordt enkel de stroom van zinkoxidepoeder als nuttig product beschouwd. Met deze informatie kan dan het intern rendement $\eta_{B,int}$, het extern rendement $\eta_{B,ext}$ en het totale rendement η_B van het proces bepaald worden volgens de formules uit tabel 2.1. De exergiewaarden en rendementen worden verzameld in tabel 5.1. Deze gegevens kunnen ook grafisch worden voorgesteld aan de hand van Sankey-diagramma's. Dergelijke diagramma's tonen de aard van de stromen in een proces, waarbij de breedte van een stroom evenredig is met zijn exergie-inhoud. Figuur 5.3 toont een Sankey-diagramma voor het globale zinkvervluchtigingsproces.

Tabel 5.1: Exergiestromen en rendementen van het volledige zinkvervluchtigingsproces in het basisscenario.

B [kJ]	Invoer- stromen	Uitvoerstromen	
		Product	Emissies
PetCokes	23979		
Elektriciteit	21600		
Methaangas	7060		
NLR	1281		
Flux	223		
Secundaire blaaslucht	17		
Primaire blaaslucht	12		
Zinkoxide		677	
Restgas			19344
Slak			12826
Matte			1823
Verlieswarmte			4972
Totaal	54173	677	38965
$\eta_{B,int}(\%)$	73.2		
$\eta_{B,ext}(\%)$	1.7		
$\eta_B(\%)$	1.2		



Figuur 5.3: Exergetisch Sankey-diagramma van het zinkvervluchtigingsproces.

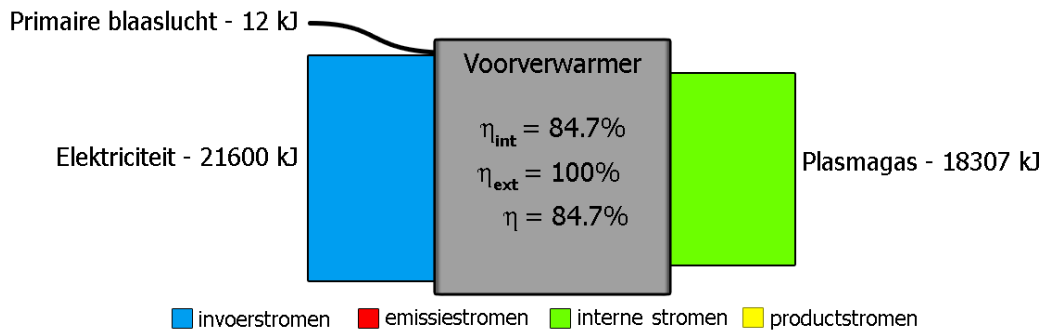
De efficiëntie van het proces blijkt zeer beperkt te zijn. Het totale procesrendement bedraagt slechts 1.2%. SZARGUT et al. (1988) vermelden trouwens dat dit voor de meeste zinkververvluchtigingsprocessen het geval is. Voor een klein deel is dit te wijten aan interne exergie verliezen ten gevolge van entropietoenames bij het samenvoegen van de verschillende processtromen. De externe exergie verliezen zijn evenwel veel belangrijker. Het interne rendement van het proces bedraagt 73.2% tegenover een extern rendement van slechts 1.7%.

5.3.2 Analyse per deelreactor

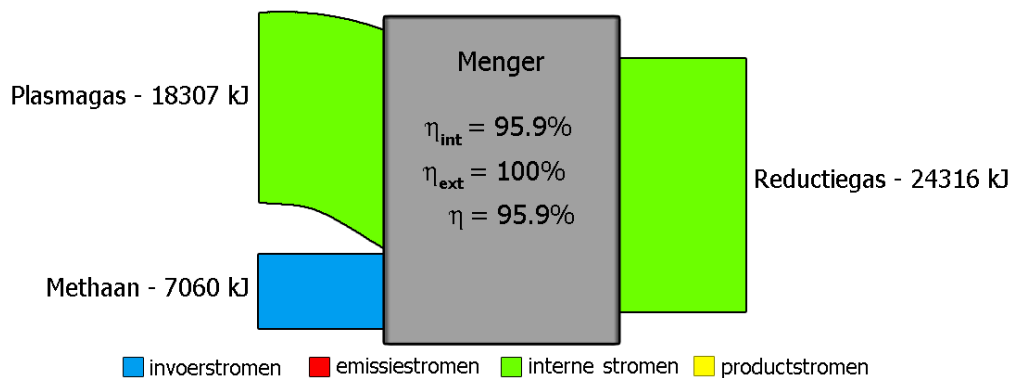
Op dezelfde wijze als voor het globale proces wordt ook het rendement van elke deelreactor afzonderlijk berekend. Dit leidt tot een beter inzicht in het proces en laat toe om de exergie verliezen te lokaliseren. Op basis van deze inzichten kan er in de volgende sectie gericht gezocht worden naar technieken om de procesefficiëntie te verhogen.

Voorverwarmer Figuur 5.4 toont het Sankey-diagramma van de voorverwarmer. De plasmatoorts produceert geen emissiestromen en heeft bijgevolg een extern exergetisch rendement van 100%. Er is wel sprake van een exergie verlies ten gevolge van een entropietoename. Dit resulteert in een intern exergetisch rendement van 84.7%. De verliezen in deze deelreactor zijn beperkt, er is geen indicatie dat de performantie sterk verhoogd kan worden.

Menger Het schema van de menger in figuur 5.5 lijkt sterk op dat van de voorverwarmer. De menger produceert ook één interne uitvoerstroom op basis van



Figuur 5.4: Exergetisch Sankey-diagramma van de voorverwarmer.

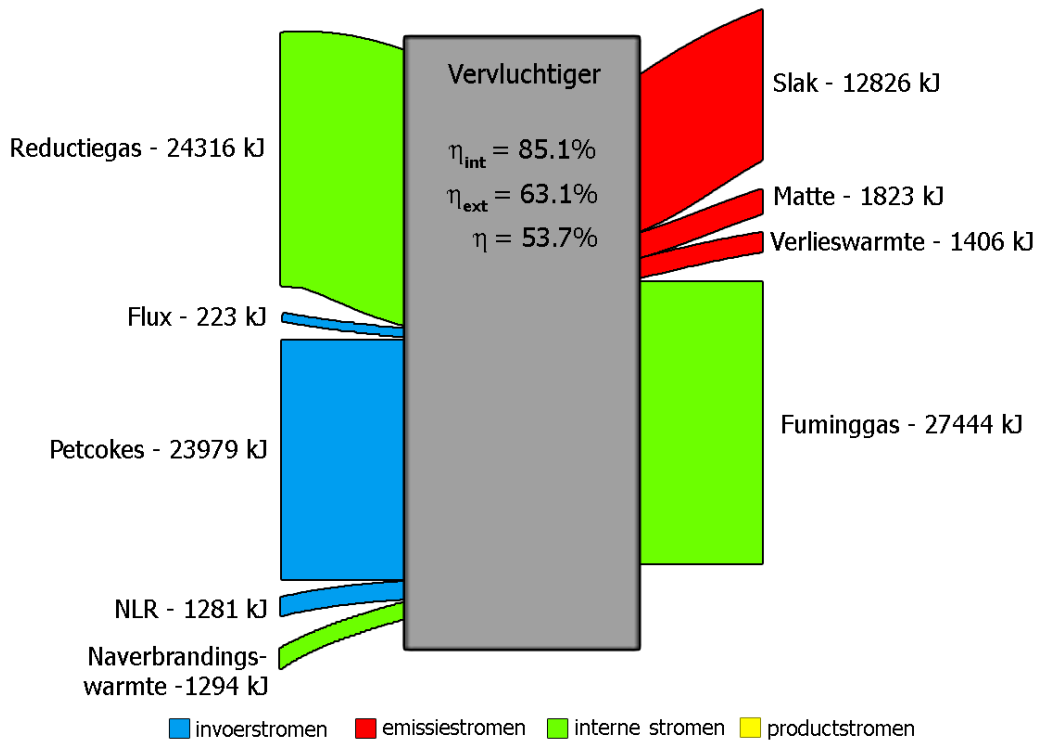


Figuur 5.5: Exergetisch Sankey-diagramma van de menger.

twee invoerstromen met een extern exergetisch rendement van 100%. In dit geval is het interne rendement gelijk aan 95.9% en ook hier dient er zich geen optimalisatiemogelijkheid aan.

Vervluchtiger Het diagramma uit figuur 5.6 toont de exergiestromen voor de vervluchtiger. De toegevoerde exergie is ongeveer evenredig verdeeld over het reductiegas uit de menger en petcokes. Het interne rendement van deze reactor bedraagt 85.1%, wat in de buurt ligt van dat van de voorverwarmer en de menger. In deze deelreactor wordt er evenwel slechts 53.7% van de aangevoerde exergie omgezet in nuttige producten, in casu het fuminggas. De rest van de uitgevoerde exergie zit vervat in emissieproducten, en dan voornamelijk in de slak. Bijgevolg is de meest voor de hand liggende manier om de efficiëntie van deze deelreactor te verhogen het reduceren van de exergie in de slakstroom. Merk ook op dat er slechts een relatief kleine hoeveelheid exergie verloren gaat als verlieswarmte via de vrieslaag, hetgeen de eerder gemaakte opmerking inzake het nadeel van vrieslagen sterk relativeert.

Naverbrander Figuur 5.7 toont het Sankey-diagramma voor de naverbrander. Het valt vooral op dat het externe rendement van deze deelreactor zeer beperkt is. 90.6% van de exergie in de invoerstromen wordt omgezet in uitvoerstromen, maar slechts 7.9% daarvan is aanwezig in de productstromen, zinkoxide en naverbrandingswarmte. Het overgrote deel van de exergie gaat verloren via de stroom



Figuur 5.6: Exergetisch Sankey-diagramma van de vervluchtiger.

van restgas. Waarschijnlijk kan de efficiëntie van het proces aanzienlijk verbeterd worden door het externe rendement van de naverbrander te verhogen.

Combinatie van deelreactoren

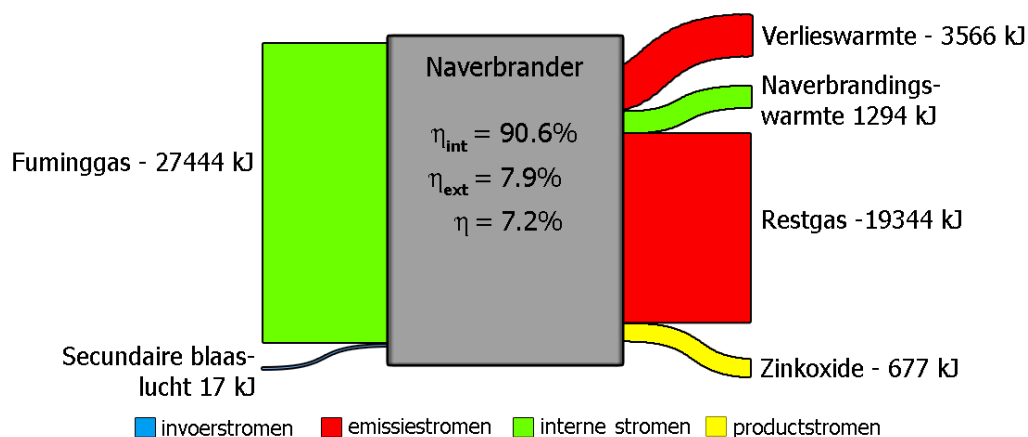
Figuur 5.8 toont hoe het globale proces opgebouwd wordt uit de verschillende deelreactoren.

5.4 Optimalisatie

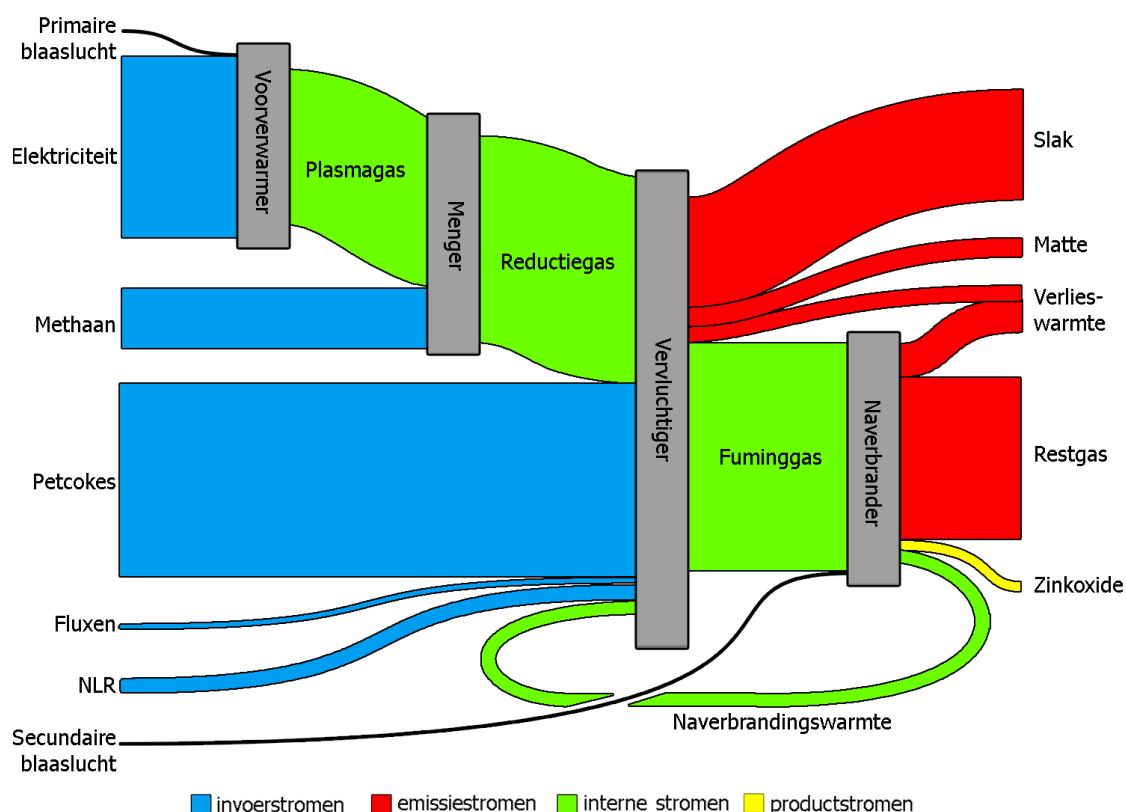
Een exergieanalyse is een krachtig hulpmiddel bij het optimaliseren van de procesefficiëntie. De volgende paragraaf bekijkt de impact van een aantal variaties op de invoerstromen van het zinkvervluchtigingsproces. Daarmee wordt geïllustreerd hoe een exergetische aanpak toelaat om vlot uiteenlopende proceswijzigingen te evalueren en zo naar een optimale werking te zoeken. Daarna toont paragraaf 5.4.1 hoe een redenering op basis van een exergieanalyse ook toelaat om proactief op zoek te gaan naar methoden om een proces te optimaliseren.

5.4.1 Variatie van invoerstromen

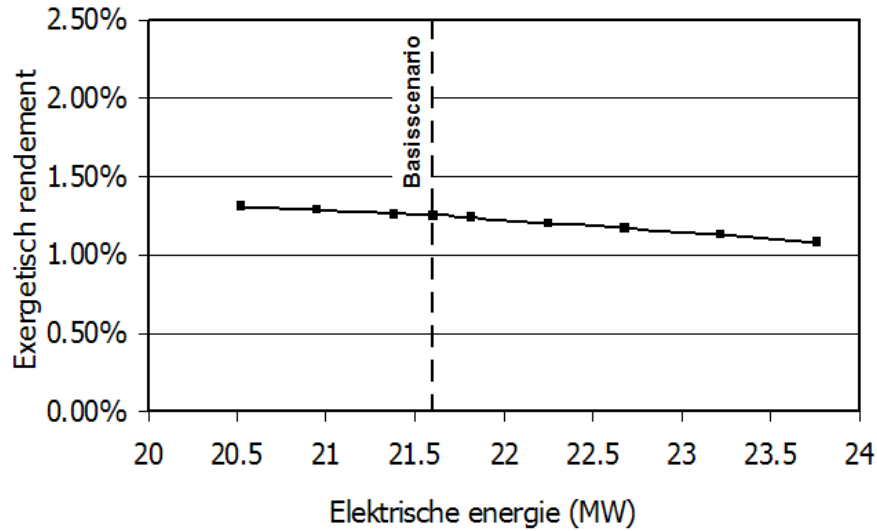
Wijzigingen aan de invoerstromen hebben een impact op de efficiëntie van het proces. Bij de optimalisatie van deze efficiëntie in een variatieanalyse zijn er zeer uiteenlopende variaties mogelijk. Zo kan de omvang van energiestromen gevarieerd worden, maar kan bijvoorbeeld ook de invloed van het debiet, de samenstelling,



Figuur 5.7: Exergetisch Sankey-diagramma van de naverbrander.



Figuur 5.8: De combinatie van de verschillende deelreactoren in een Sankey-diagramma voor het basisscenario.



Figuur 5.9: Procesrendement in functie van de toegevoerde elektrische energie.

de druk en de temperatuur van de massastromen onderzocht worden. Eerder werd al aangehaald dat een exergetische procesbenadering als voordeel heeft dat deze verschillende variaties op eenvoudige wijze met elkaar vergeleken kunnen worden. Dit is minder evident in een procesanalyse die aparte massa- en energiebalansen hanteert. Om dit te illustreren worden de invloed van drie verschillende parameters op de procesefficiëntie onderzocht. Eerst wordt de toevoer van elektrische energie gevarieerd, vervolgens de samenstelling van de NLR-stroom en tenslotte het debiet van de secundaire blaaslucht.

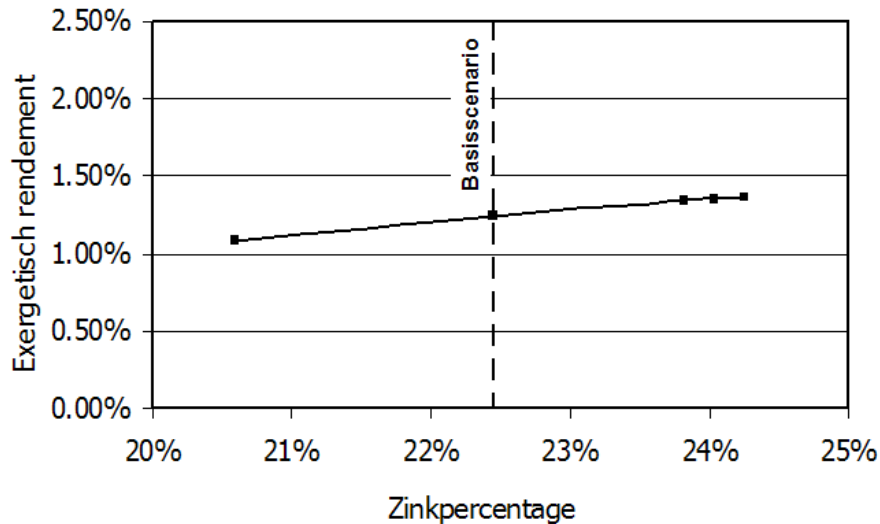
Variatie van de elektriciteitstoevoer

De resultaten van een variantieanalyse op de elektrische energiestroom zijn te vinden in figuur 5.9. Het blijkt dat een afname van de exergie gepaard gaat met een evenredige toename in het exergetisch rendement van het proces. Bij een daling van elektriciteitstoevoer zal de exergie in de zinkoxidestroom ongeveer constant blijven. Hier wordt er dus ingespeeld op de omvang van de totale exergie-inhoud van de invoerstromen bij een constante exergiehoeveelheid in de zinkoxidestroom. Het effect is echter klein.

Variatie van het zinkgehalte in de grondstof

De exergie-inhoud van de NLR-grondstof is relatief klein. Er is een grote exergiebijdrage van de andere stromen nodig om zink te recupereren uit het NLR. Een toename van de zinkhoudende componenten zal de exergie-inhoud van deze stroom slechts beperkt wijzigen. De verandering van de totale exergie in de invoerstromen zal bijgevolg verwaarloosbaar zijn. Als het zinkrendement¹ van het proces constant blijft, zal de omvang van de productstroom, en dus ook zijn exergie-inhoud en het exergetisch rendement, ongeveer evenredig toenemen met het zinkgehalte.

¹Het zinkrendement is de verhouding van de hoeveelheid zink in de productstromen tot de totale hoeveelheid zink die aanwezig is in de invoerstromen.



Figuur 5.10: Procesrendement in functie van het zinkgehalte in het NLR.

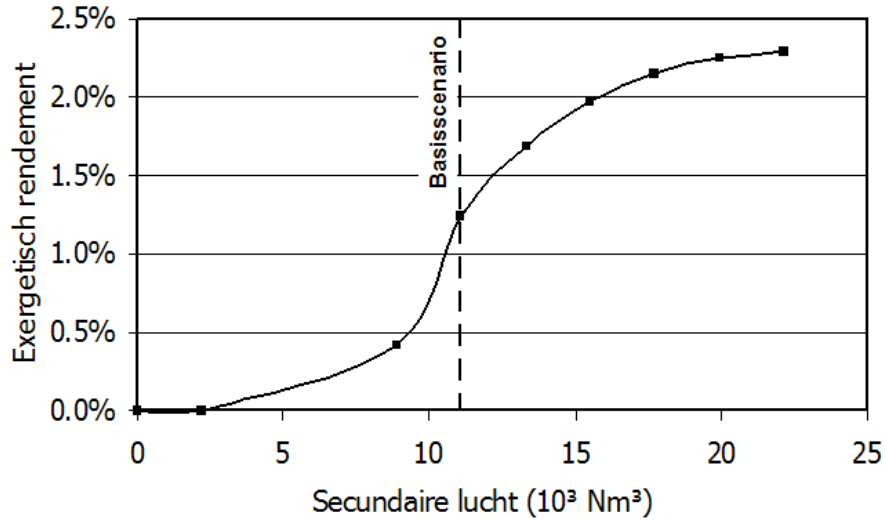
Dit wordt gecontroleerd voor verschillende zinkgehalten in het NLR. De resultaten in figuur 5.10 tonen dat het exergetisch procesrendement inderdaad ongeveer evenredig is met het zinkgehalte in het NLR bij kleine variaties. De haalbare efficiëntiewinst is evenwel beperkt.

Variatie van de secundaire blaaslucht

In plaats van de toegevoerde hoeveelheid zink te verhogen bij een constant zinkrendement, kan de efficiëntie van het proces ook verbeterd worden door het zinkrendement te verhogen (door de hoeveelheid zink in de emissiestromen te beperken). Het restgas in het basisscenario bevat nog ongeveer 6.0% zink (zie bijlage B.1). Niet al het zink uit het fuminggas oxideert immers. Om deze oxidatiereactie te promoten, kan er extra secundaire blaaslucht toegevoerd worden. Vanuit exergetisch standpunt lijkt dit interessant, de exergie-inhoud van lucht is immers verwaarloosbaar. Figuur 5.11 presenteert het resultaat. Een kleine toename van het debiet van secundaire blaaslucht leidt tot een significante stijging van het exergetische procesrendement. Dit laat een verdubbeling van het rendement toe ten opzichte van het basisscenario, maar verdere verhogingen lijken uitgesloten gezien het asymptotische verloop van de curve. In vergelijking hiermee hebben variaties op de elektrische energietoevoer of het zinkgehalte in de grondstof een veel minder uitgesproken invloed. Een verhoging van de stroom van secundaire blaaslucht lijkt dan ook de meest geschikte manier om het procesrendement en de duurzaamheid van het proces te verhogen zonder het proces zelf ingrijpend te wijzigen.

5.4.2 Procesuitbreidingen

Paragraaf 5.3.1 concludeerde dat de externe exergieverliezen in het basisscenario veel belangrijker zijn dan de interne exergieverliezen. Het externe procesrendement



Figuur 5.11: Procesrendement in functie van het debiet secundaire blaaslucht.

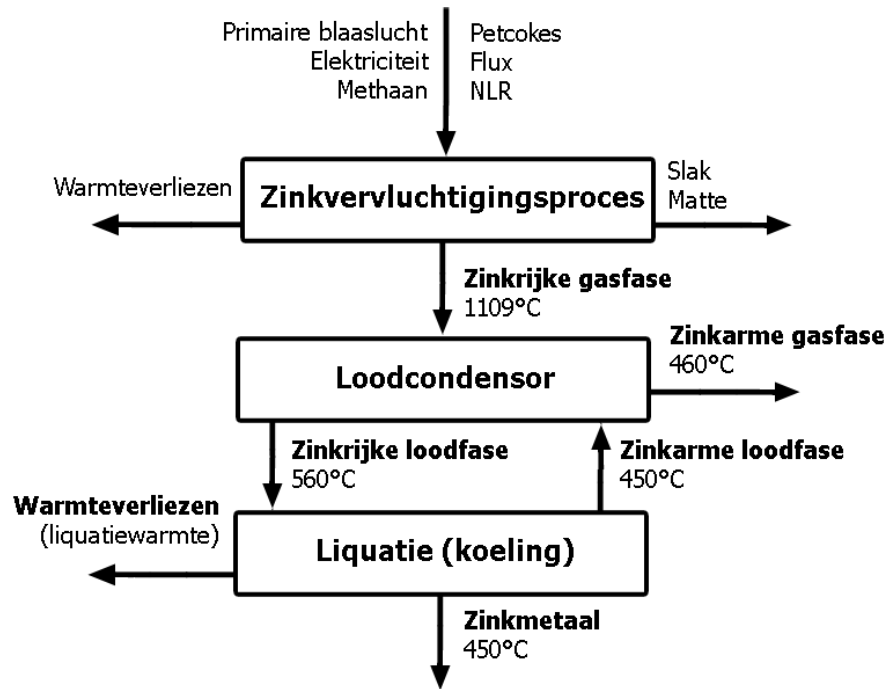
is gelijk aan:

$$\eta_{B,ext} = \frac{B_{producten}}{B_{uit}} = 1 - \frac{B_{emissies}}{B_{uit}} \quad (5.1)$$

Deze vergelijking toont hoe het externe rendement verhoogt bij een relatieve toename van de exergie in de productstromen ten opzichte van de exergie in de emissiestromen. Deze toename kan worden verwezenlijkt door het proces aan te passen of uit te breiden. In de volgende paragrafen worden twee mogelijke uitbreidingen voor het zinkvervluchtigingsproces onderzocht. Een eerste uitbreiding is het gebruik van een loodcondensor om de productstroom te wijzigen van zinkoxide naar metallisch zink. Vanuit exergetisch standpunt lijkt dit een veelbelovende techniek, aangezien de molaire chemische exergie-inhoud van zinkmetaal 16.5 keer groter is dan van zinkoxide. Bij een constant zinkrendement en een constante exergie-toevoer zou deze techniek het extern rendement gevoelig moeten verhogen. Een andere uitbreiding is het inzetten van een stoomboiler voor energierecuperatie uit de restgassen, eventueel in combinatie met een turbine en een elektriciteitsgenerator. Zo wordt de fysische exergie in de emissiestroom van restgassen omgezet in een nuttig product: stoom, mechanische arbeid of elektriciteit.

Loodcondensor

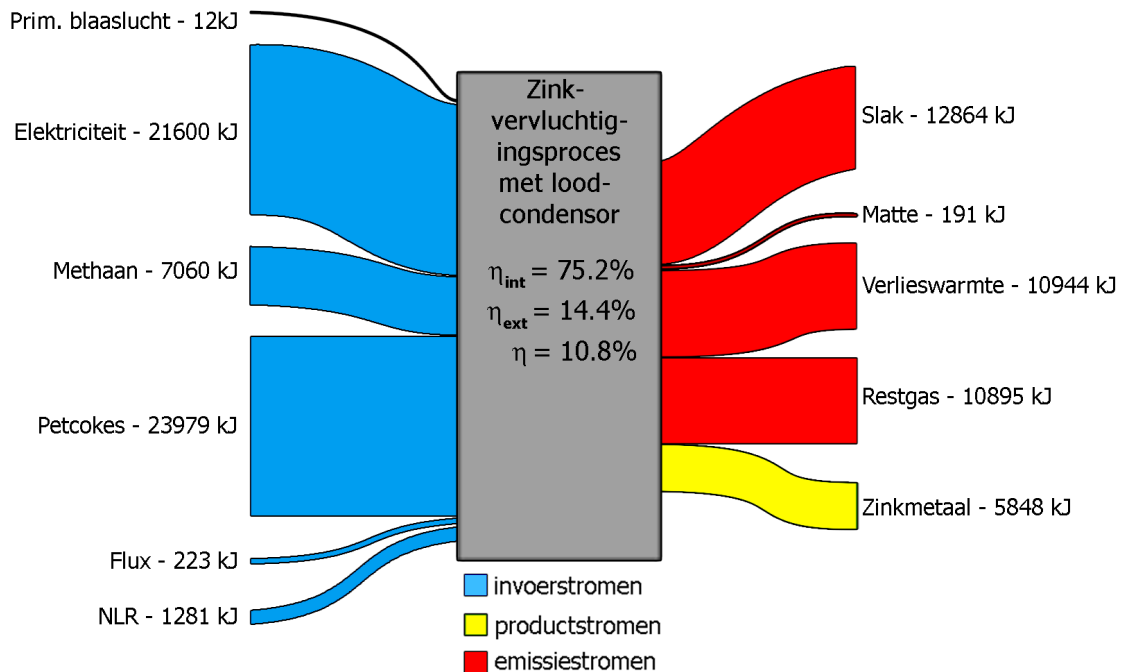
In het basisscenario wordt het vervluchtigde zink gereoxideerd door toevoeging van secundaire blaaslucht in de naverbrander. Op die manier wordt er zinkoxidepoeder geproduceerd. Een andere methode om het zink uit het fuminggas te recupereren is het gebruik van een loodcondensor. In deze condensor worden de zinkdampen geabsorbeerd door een regen van looddruppels. Het metallisch zink zal oplossen in het lood en wordt continu afgescheiden in een liquatieproces. Het hele proces moet plaatsvinden in een zuurstofvrije omgeving om reoxidatie van het zink te vermijden. Dit bemoeilijkt de technische realiseerbaarheid van deze oplossing. Het proces wordt geschetst in figuur 5.12.



Figuur 5.12: Stroomdiagramma van het zinkvervluchtigingsproces met een loodcondensor.

De procesuitbreiding met een loodcondensor wordt geanalyseerd als volgt. Eerst worden de eigenschappen van het restgas berekend bij de condities van het basis-scenario maar zonder toevoeging van secundaire blaaslucht. De reoxidatie van het fuminggas wordt op die manier vermeden. In de loodcondensor wordt het gas afgekoeld van 1109°C tot ongeveer 460°C. Dit wordt gecompenseerd door een temperatuurstijging van de loofase. De zinkarme loofase komt de condensor immers binnen op 450°C en verlaat de condensor op 560°C als een zinkrijke fase [TEMPLE (1980)]. In de veronderstelling dat de loodcondensor adiabatisch werkt, kan hieruit het debiet van de binnenkomende loofase berekend worden. Dit debiet is gelijk aan 5.45 kg/s, wat neerkomt op 461 kg lood per kg zink in de gasfase. Dit sluit aan bij waarden uit de literatuur, variërend tussen 400 kg [HABASHI (1997)] en 600 kg [ADAMI et al. (1970)]. Het zinkrendement van de loodcondensor wordt geschat op 94% [ADAMI et al. (1970)]. De productstroom bestaat in dit geval uit zuiver metaalisch zink bij 450°C. Het debiet van deze stroom is gelijk aan 1.11 kg/s, aangezien de restgasstroom uit de loodcondensor nog 6% van het oorspronkelijke zink bevat, naast de andere restgassen. De samenstelling op componentniveau wordt bepaald door het evenwicht van dit gas te berekenen bij 460°C. Dit resulteert in de volgende samenstelling voor de restgasstroom: 52.56% CO₂, 36.45% N₂, 5.45% H₂O, 2.54% CO, 1.48% CH₄ en 1.2% Zn. Het debiet van deze emissiestroom is 5.9 kg/s.

Op basis van deze gegevens kan het exergetische procesrendement berekend worden. Figuur 5.13 toont het resultaat. Een vergelijking met de resultaten uit het basisscenario leert dat het interne exergetische rendement beperkt toeneemt. Er wordt immers geen secundaire lucht toegevoerd, waardoor de entropiegeneratie beperkter is dan in het basisscenario. De belangrijkste verbetering is echter af-



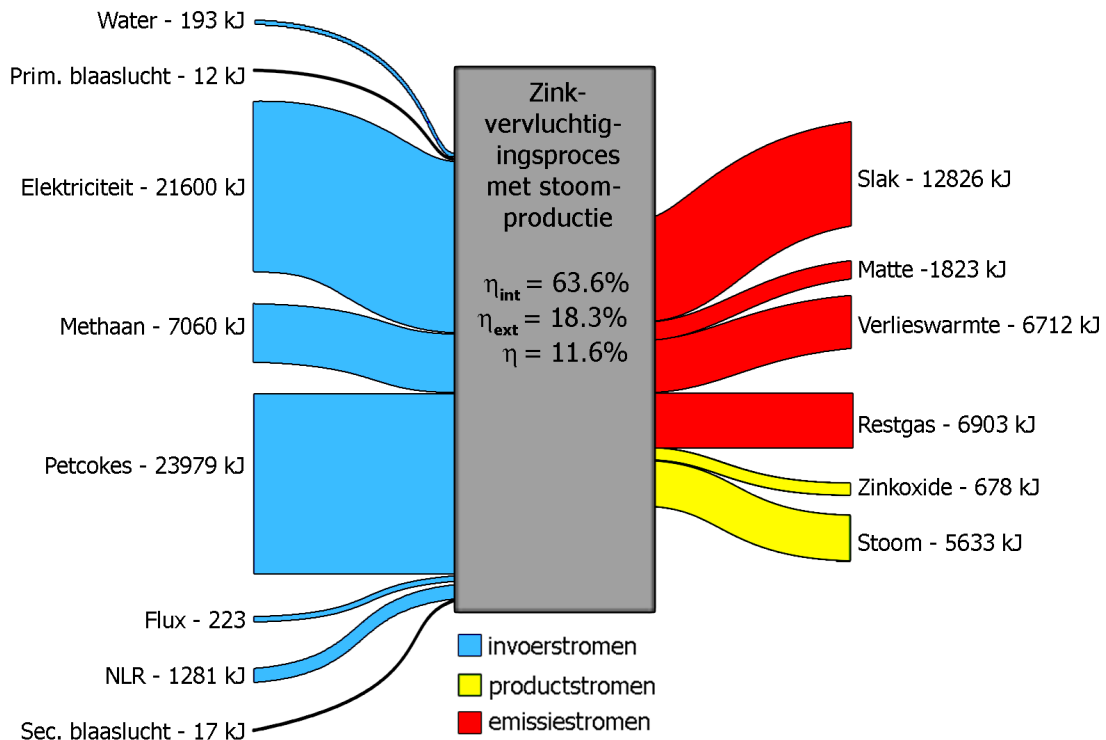
Figuur 5.13: Exergetisch Sankey-diagramma van het zinkvervluchtigingsproces met loodcondensor.

komstig van een afname aan externe verliezen. Dit strookt met de verwachtingen aangezien de productstroom van zinkmetaal een aanzienlijk grotere hoeveelheid exergie bevat dan de zinkoxidestroom in het basisscenario. De exergie-inhoud van het restgas is gehalveerd ten opzichte van het basisscenario. Dit is voor een deel te wijten aan een daling van het debiet van deze stroom (er wordt geen secundaire lucht toegevoerd), maar ook aan de daling van de temperatuur van deze stroom. De warmteverliezen bij gebruik van een loodcondensor nemen wel toe. Tijdens de liquatiestap wordt de loodfase immers afgekoeld van 560°C tot 450°C om het zink af te scheiden uit de loodfase. Deze liquatiwarmte is ook een verliesstroom. In het algemeen zal het exergetisch rendement stijgen tot 10.8%, tegenover 1.2% in het basisscenario. In praktijk zal deze winst lager uitvallen door de extra energie voor de aansturing van een dergelijke installatie.

Energiereducatie

In het basisscenario staat de restgasstroom in voor het belangrijkste externe exergieverlies. Door de hoge temperatuur (1550°C) is 65% van de exergie in deze stroom aanwezig als fysische exergie. Dit maakt het mogelijk om een deel van deze exergie te gebruiken voor de productie van stoom. Deze stoom kan een nuttig nevenproduct zijn, of kan gebruikt worden voor de productie van elektriciteit.

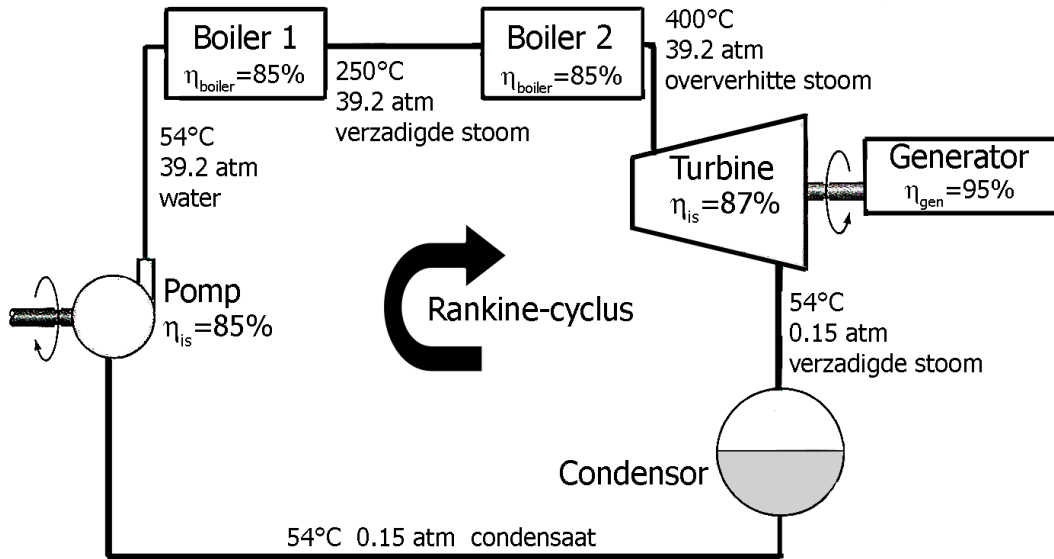
De stoom wordt geproduceerd door de restgassen langs twee stoomboilers te leiden waarin water van 25°C opgewarmd en verdampt wordt. Het rendement van deze boilers wordt geschat op 85%. Dit betekent dat 85% van de enthalpie van het gas wordt overgedragen aan het water en 15% verloren gaat als verlieswarmte naar de omgeving. In de eerste boiler wordt het water verdampt. Om corrosie van



Figuur 5.14: Exergetisch Sankey-diagramma van het zinkvervluchtigingsproces met stoomproductie.

de boilerwanden door metaalchlorides te vertragen, wordt de temperatuur van de stoom hier beperkt tot 250°C bij zijn verzadigingsdruk van 39.2 atm. In de tweede boiler wordt deze stoom oververhit tot 400°C. Hier zou een hogere temperatuur leiden tot corrosie door Cl_2 gas [VERSCHEURE (2008)]. De temperatuur van het restgas zal na de tweede boiler nog 800°C bedragen. Beneden deze temperatuur is stoomproductie niet meer rendabel [VERSCHEURE (2008)]. Uit het enthalpieverschil tussen het inkomende en uitgaande gas kan de hoeveelheid geproduceerde stoom berekend worden. Deze hoeveelheid is gelijk aan 4.37 kg/s. Een exergie-analyse van het proces, uitgebreid met de boilers, wordt voorgesteld in figuur 5.14. Deze uitbreiding verhoogt het procesrendement tot 11.6%. Dit is te wijten aan een toename van het extern exergetisch rendement. Een deel van de exergie in de emissiestroom van restgas werd immers geconsumeerd om de nuttige stroom van stoom te produceren. De stijging van het externe rendement wordt helaas voor een deel tenietgedaan door een afname van het interne rendement. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat de invoerstream van water verdampt wordt om de stoom te genereren, hetgeen gepaard gaat met een relatief grote entropietoename.

Stoom kan enkel als een nuttig product beschouwd worden wanneer nabije installaties die stoom kunnen gebruiken. Als dit niet het geval is, kan er met behulp van een stoomturbine, gekoppeld aan een generator, elektriciteit geproduceerd worden. Onder thermodynamisch ideale omstandigheden is de maximale hoeveelheid elektriciteit gelijk aan het exergieverschil tussen de stoom en het water op figuur 5.14. Dit exergieverschil is immers de arbeid die geproduceerd kan worden met de stoom uit het proces in een Carnot-cyclus. Dergelijke omstandigheden



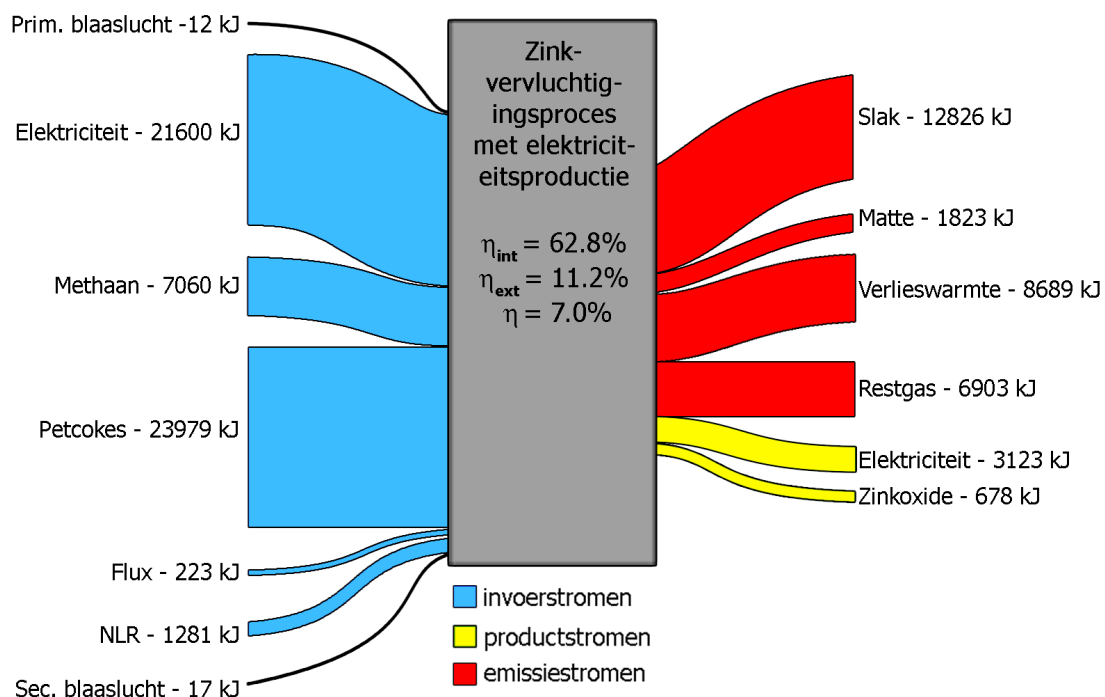
Figuur 5.15: Niet-ideale Rankine-cyclus voor elektriciteitsproductie.

zijn in realiteit evenwel niet te benaderen [CENGEL en TURNER (2005)]. Om een realistischer beeld te krijgen van de rendementswinst die de nevenproductie van elektriciteit toelaat, wordt een analyse uitgevoerd voor een eenvoudige niet-ideale Rankine-stoomcyclus. Deze installatie is schematisch voorgesteld in figuur 5.15. De thermische efficiëntie² van de Rankine-cyclus bedraagt slechts 25% aangezien de kwaliteit van de stoom niet optimaal is voor elektriciteitsproductie. Dit is te wijten aan de temperatuursbeperkingen tijdens de stoomproductie. Het resultaat wordt gepresenteerd in figuur 5.16. Het interne rendement is vergelijkbaar met dat van de stoomproductie. Het externe rendement is echter kleiner. Bij de elektriciteitsproductie zal er immers exergie verloren gaan door warmteverliezen in de condensor en de generator.

5.5 Besluit

In dit hoofdstuk werd een exergieanalyse uitgevoerd voor een zinkrecyclageproces. Uit de analyse in een basisscenario blijkt dat het rendement van dit proces zeer beperkt is. Het proces produceert immers een laagexergetische zinkoxidestroom uit een laagwaardige grondstof en verbruikt daarbij veel energie. Deze kwantitatieve resultaten kunnen als basis dienen voor een optimalisatie van het proces. Enerzijds kan een optimalisatie gebeuren aan de hand van een variantieanalyse op het proces. De beperkte analyse in paragraaf 5.4.1 leert dat het rendement van het proces verhoogd kan worden door het verhogen van de stroom van secundaire blaaslucht. Dit vereist geen aanpassing van het proces en is eenvoudig te realiseren. Anderzijds kan een exergieanalyse gebruikt worden om exergieverliezen te localiseren en proactief op zoek te gaan naar technieken die het procesrendement verhogen. Voor het zinkrecyclageproces blijkt vooral het externe rendement van het proces

²De thermische efficiëntie is gelijk aan de verhouding van het netto geleverde mechanische vermogen van de Rankine-cyclus tot de toegevoerde energie in de boilers.



Figuur 5.16: Exergetisch Sankey-diagramma van het zinkvervluchtigingsproces met elektriciteitsproductie.

Tabel 5.2: Vergelijking van de verschillende scenario's.

Scenario	Rendement (%)
Basisscenario	1.2
Verdubbeling van debiet secundaire blaaslucht	2.3
Uitbreiding met loodcondensor	10.8
Uitbreiding met stoomproductie	11.6
Uitbreiding met elektriciteitsproductie	7.0

beperkt te zijn. De analyses per deelreactor tonen dat de grootste exergieverliezen geconcentreerd zijn in de naverbrander. De zinkoxidestroom bevat relatief weinig exergie in vergelijking met de restgasstroom. Ingrepen om het procesrendement te verhogen zijn gebaseerd op ofwel het verhogen van de exergie-inhoud van de zinkoxidestroom, bijvoorbeeld door het gebruik van een loodcondensor, ofwel het verlagen van de exergie in het restgas, bijvoorbeeld door de fysische exergie te recupereren. Tabel 5.2 vergelijkt de scenario's die hier uitgewerkt werden. Deze tabel leert dat energierecuperatie door stoomproductie instaat voor de grootste rendementsverhoging, gevolgd door het gebruik van een loodcondensor. De keuze voor een techniek hangt echter ook af van niet-exergetische randvoorwaarden. In het geval van stoomproductie moet er een afnemer in de buurt zijn voor die stoom. Ook een uitbreiding met een loodcondensor ligt niet voor de hand, aangezien het een complex en mogelijk gevaarlijk apparaat is. Elektriciteitsproductie lijkt de meest geschikte methode voor efficiëntieverhoging te zijn. Dit proces is goed gekend, relatief eenvoudig en er is steeds een afnemer in de buurt. Het zinkrecyclageproces kan die elektriciteit immers ook zelf aanwenden.

Hoofdstuk 6

Een methodiek voor duurzaamheidsanalyse

6.1 Inleiding

In de voorgaande hoofdstukken werd aangetoond hoe een exergieanalyse gebruikt kan worden om de efficiëntie van een proces te verhogen en het verbruik van grondstoffen en de uitstoot van emissieproducten terug te dringen. Uit de algemene inleiding blijkt echter dat de duurzaamheid van een proces ook afhankelijk is van de hernieuwbaarheid van die grondstoffen en de specifieke eigenschappen van die emissiestromen. Daarom gaat dit hoofdstuk op zoek naar een algemene methodiek die geschikt is om de volledige duurzaamheid van een proces te evalueren. Om reden van objectiviteit zal deze methodiek best ook gebaseerd zijn op thermodynamische gronden. In de literatuur worden een aantal methodieken voorgesteld. Deze worden besproken in paragraaf 6.2. In paragraaf 6.3 wordt voortgebouwd op deze technieken en de inzichten uit de vorige hoofdstukken om alzo tot een algemene methodiek voor duurzaamheidsanalyse te komen.

6.2 Methodieken voor duurzaamheidsanalyse

In het verleden werden reeds verschillende methodes voorgesteld om de duurzaamheid van processen en producten te evalueren. De techniek van de levenscyclusanalyse (E: *Life cycle assessment*) of kortweg LCA is het meest ingeburgerd. Deze techniek wordt kort toegelicht in de paragraaf 6.2.1. Het is echter een empirische techniek. Daarom worden er in de literatuur alternatieve, thermodynamisch gefundeerde technieken uitgewerkt. Enerzijds zijn er de uitbreidingen van een klassieke exergieanalyse (paragraaf 6.2.2) en anderzijds is er de techniek van emergieanalyse (paragraaf 6.2.3).

6.2.1 Levenscyclusanalyse

De LCA-techniek werd als standaard vastgelegd in de ISO normen 14040-14043. Daarin wordt een LCA gedefinieerd als volgt:

Een LCA van een product is een samenvatting en een evaluatie van alle mogelijke omgevingsinvloeden van een product gedurende zijn levenscyclus, die begint bij de ontginning van de grondstoffen, doorloopt tijdens de productie en het gebruik van het product en eindigt bij het verwerken van het afvalproduct.

Hoewel deze definitie enkel gewag maakt van een LCA van producten is het bij uitbreiding ook mogelijk om de methode te gebruiken bij het evalueren van de ecologische impact van industriële processen en technieken. Het opstellen van een LCA omvat vier stappen [AZAPAGIC (2006)]:

1. **Bepaling van doel en omvang van de studie:** In deze stap wordt het onderwerp, het doel en de reikwijdte van de LCA vastgelegd. De reikwijdte van de studie bepaalt in hoeverre de milieueffecten meegerekend worden die optreden bij de productie en het transport van de energie, de grondstoffen en de machines die gebruikt worden in het productieproces. Een klassieke LCA hanteert hier het principe “van wieg tot graf” (E: *from cradle to grave*), dus inclusief de ontginning en transport van de grondstoffen en de verwerking van het afvalproduct.
2. **Inventarisatie:** Vervolgens wordt er een inventaris gemaakt van de milieueffecten van alle invoerstromen en uitvoerstromen. Deze “ingrepentabel” geeft weer op welke manier en in welke mate het proces invloed uitoefent op het milieu. Merk op dat een volledige LCA in deze stap zowel rekening houdt met negatieve als met positieve effecten op het milieu.
3. **Normalisatie en impactanalyse:** Tijdens deze stap worden de effecten uit de ingrepentabel gegroepeerd volgens hun impact op de omgeving (bv. broeikas effect, verzuring van de neerslag, geluidshinder ...). Daarna worden de verschillende milieueffecten gewogen en bij elkaar opgeteld om uiteindelijk een duurzaamheidswaarde te bekomen. De wegingsfactoren zijn evenredig met de omvang van de milieu-impact van de verschillende emissies. Omdat deze het eindresultaat sterk kunnen beïnvloeden zijn er een aantal verschillende conventies opgesteld over de manier waarop deze weging moet gebeuren. Deze conventies steunen op onderzoek naar de werking en de toestand van het natuurlijke ecosysteem.
4. **Evaluatie:** Tenslotte worden de resultaten uit de vorige stap kritisch bekeken en worden er conclusies getrokken over de duurzaamheid van het proces in de context van het doel van de LCA zoals vastgelegd in de eerste stap.

Het grote voordeel van de LCA-methodologie is flexibiliteit. De reikwijdte van een LCA kan zo groot genomen worden als nodig. Het is mogelijk om elk milieueffect op een eenvoudige wijze mee te nemen in de analyse. Deze flexibiliteit brengt wel het gevaar mee dat het eindresultaat beïnvloed kan worden, voornamelijk via de keuze van de wegingsfactoren in de normalisatiestap. Deze worden op empirische basis vastgelegd en zijn afhankelijk van de actuele kennis van ecologische processen. Dit vormt de grootste bron van kritiek op de LCA-methodologie en de voornaamste drijfveer om exactere methodes te ontwikkelen.

6.2.2 Uitbreiding van een exergieanalyse

Zoals eerder werd aangehaald, houdt een klassieke exergieanalyse enkel rekening met de exergetische omvang van de processtromen en niet met hun specifieke interacties met het ecosysteem. Een volledige duurzaamheidsanalyse op basis van exergie vereist dus een uitbreiding van de klassieke benadering. In de literatuur worden een aantal uitbreidingen voorgesteld:

CEC-analyse

De Cumulatieve Exergie Consumptie (CEC) analyse, soms ook Exergetische LevensCyclus Analyse (ExLCA) genoemd, houdt niet alleen rekening met de actuele exergie-inhoud van de processtromen, maar bekijkt hun volledige levenscyclus [SZARGUT et al. (1988), SCIUBBA en ULGIATI (2005)]. Dit verloopt analoog aan een gewone LCA-analyse (zie sectie 6.2.1), met het verschil dat hier alle exergiebehoeften uit de levenscyclus van een product geïnventariseerd worden. Dit betekent dat de exergetische waarde van de invoerstromen vermeerderd wordt met de exergie die nodig is voor de ontginning en transformatie van de natuurlijke bronnen. Merk op dat deze aanpak geen rekening houdt met de intrinsieke waarde van deze natuurlijke bronnen maar enkel met de exergetische ontginnings- en transformatiekosten. Voor emissiestromen wordt de cumulatieve exergie beschouwd die nodig is om hen onschadelijk te maken voor het ecosysteem. Zo wordt er onderzoek verricht naar het wegbergen van CO₂ emissiegassen in lege aardgasbellen of zelfs metallurgische slakken. Het is echter duidelijk dat de ontginnings-, transformatie en verwerkingsmethoden steeds afhankelijk zijn van de stand der techniek. Dit maakt het moeilijk om hiervoor een eenduidige exergiewaarde te bepalen.

EEA-analyse

Een alternatieve manier om hernieuwbaarheid van bronnen en impact van emissies op te nemen in een exergieanalyse is door hen een arbitraire exergetische last toe te kennen. Dit is het ondersteunende principe van de methode van Extended Exergy Accounting (EEA) [MILIA en SCIUBBA (2006)]. Deze methode werd ontwikkeld om externe productiefactoren zoals kapitaal en arbeid te verrekenen in een exergetische evaluatiemethodiek voor processen, maar het is ook mogelijk om rekening te houden met duurzaamheidscriteria. Het spreekt voor zich dat deze methode afbreuk doet aan het thermodynamische karakter van een klassieke exergieanalyse.

Andere exergetische indicatoren

In de literatuur worden er ook methoden voorgesteld waar exergieanalyses gecombineerd worden met andere indicatoren om tot een duurzaamheidswaarde van een proces te komen. Zo geeft de gemiddelde waarde van het aandeel hernieuwbare bronnen en de exergetische efficiëntie van een proces een indicatie van de procesduurzaamheid [DEWULF et al. (2000)]. Via een set van meerdere indicatoren kan eventueel ook een genuanceerder beeld geschetst worden [DEWULF en VAN LANGENHOVE (2005)].

In zekere zin vormt ook de methodologie die gebruik maakt van het begrip “emergie” een uitbreiding van de exergiebenadering. Deze methode vertrekt echter vanuit een geheel verschillende attitude. Beide methoden worden grondig met elkaar vergeleken door SCIUBBA en ULGIATI (2005). Emergieanalyse wordt apart behandeld in de volgende paragraaf.

6.2.3 Emergieanalyse

Het begrip emergie is afgeleid van het Engelse “EMbodied enERGIE”, wat kan vertaald worden als “omsloten energie”. Het is de totale hoeveelheid exergie die het natuurlijke ecosysteem direct of indirect levert aan het proces. De emergiebenadering vertoont gelijkenissen met de CEC/ExLCA-uitbreidingen maar daar begint een levenscyclus bij de ontginning van natuurlijke bronnen, terwijl de emergiebenadering ook rekening houdt met de inspanningen van het ecosysteem om die natuurlijke rijkdommen te produceren. Daartoe vertrekken emergieanalyses van de cumulatieve hoeveelheid zonneëxergie die vervat zit in een materiaal- of energiestroom [BHAKSHI (2000)]. Alle processen die zich afspelen in de ecosfeer worden immers direct of indirect aangedreven door zonnestraling, inclusief de regeneratieprocessen voor de aanmaak van natuurlijke bronnen. In die zin zijn natuurlijke bronnen zoals hout, ertsen of fossiele brandstoffen te beschouwen als een geconcentreerde vorm van opgeslagen zonne-exergie. Dit wordt verduidelijkt in voorbeeld 6.1.

Emergie als duurzaamheidsindicator

Het berekenen van een specifieke emergie-inhoud per eenheid nuttige productie vormt een directe manier om de globale efficiëntie te bepalen van alle ecologische en industriële processen die bijdragen aan deze nuttige productie. Een methodologie om duurzaamheid te karakteriseren via het emergiebegrif zal echter ook rekening moeten houden met de hernieuwbaarheid van de grondstoffen en de schadelijkheid van de emissies. Het eerste aspect wordt impliciet verrekend door de ecologische processen mee te nemen die de grondstoffen genereren. Bij de generatie van hernieuwbare bronnen wordt er over het algemeen veel minder exergie geconsumeerd dan bij niet-hernieuwbare bronnen. Er is relatief weinig zonneëxergie nodig voor de generatie van hernieuwbare bronnen en daarom worden deze ook op grotere schaal geregenereerd door het ecosysteem. Bij de vorming van niet-hernieuwbare bronnen zal veel meer zonneëxergie geaccumuleerd worden. Op deze manier wordt de hernieuwbaarheid van een processtroom rechtstreeks meegenomen in een emergietische benadering van het concept duurzaamheid. Verbruik van niet-hernieuwbare bronnen resulteert immers in een hogere emergieconsumptie. Dit komt ook tot uiting in voorbeeld 6.1.

De impact van emissiestromen wordt bepaald via de processen die nodig zijn om deze stromen te neutraliseren, net zoals in een CEC/ExLCA-benadering. Deze neutralisatieprocessen verbruiken een hoeveelheid emergie die wordt toegekend aan de processtroom. De neutralisatie kan gebeuren door natuurlijke processen of via artificiële processen. In een emergieanalyse is het niet nodig een onderscheid te

Voorbeeld 6.1. De emergie-inhoud van hout is de som van de hoeveelheid zonne-exergie die nodig is voor het fotosyntheseproces dat een boom doet groeien en de emergie die vervat zit in de neerslag die de boom voor uitdroging behoedt. De emergie van die neerslag omvat de zonne-exergie die nodig is voor het verdampen van het water in de neerslag en de emergie in de wind die dit water transporteert. Bemerk dat slechts een beperkt deel van de exergie in de zonnestraling die invalt op de boom zal geconsumeerd worden in het fotosyntheseproces. Een veel groter deel gaat verloren door de opwarming van de bladeren van de boom.

Het hout kan ook omgezet worden in steenkool, een niet-hernieuwbare grondstof. Dit proces vraagt niet alleen veel tijd, maar ook veel indirecte zonne-exergie. Het resulteert in een grotere specifieke emergie-inhoud van steenkool.

maken. In beide gevallen wordt de invloed van deze processen immers herleid tot de totale inspanning van het natuurlijke ecosysteem. Dit vormt meteen een groot voordeel van een emergetische aanpak. Ze is onafhankelijk van de stand der techniek om de impact van emissies te bepalen.

Evaluatie

Emergieanalyse is een methodiek die initieel uitgewerkt werd voor ecologische processen. Geleidelijk wordt dit domein uitgebreid naar industriële toepassingen, hoewel voorbeelden in de literatuur nog beperkt zijn. Zo bestudeerden SCIUBBA en ULGIATI (2005) de productie van bio-ethanol en werd de productie van cement geanalyseerd door PULSELLI et al. (2008). De kracht van een emergieanalyse is zijn volledigheid. Een emergetische analyse houdt per definitie rekening met alle ingrepen van een proces op het ecosysteem. De transformiteiten van alle processen die de primaire zonneënergiestroom omzetten in processtromen worden beschouwd. Dit impliceert dat het opstellen van een emergieanalyse steeds een omvangrijke operatie is. Bovendien is er een grondige kennis nodig van ecologische processen om hun transformiteit te bepalen. Helaas is die kennis beperkt en zijn betrouwbare data vooralsnog schaars beschikbaar.

6.3 Gecombineerde methodiek

Uit het voorgaande blijkt dat er verschillende benaderingen zijn om een evaluatiemethodologie voor duurzaamheid op te stellen. Deze benaderingen kunnen ruwweg opgedeeld worden in empirische en thermodynamische benaderingen.

De empirische methode van de levenscyclusanalyse biedt een praktische en flexibele manier om de invloed van industriële processen op de natuur te kwantificeren. Bovendien is deze methode ingeburgerd en quasi oneindig uitbreidbaar. Het grote nadeel van deze methode is echter zijn empirische karakter. De normalisatiestap is het onderwerp van een zekere willekeur. LCA is dus geen universeel geldende methode. Een meer geschikte methodologie zal de volledige levenscyclus van processtromen op een objectieve manier evalueren.

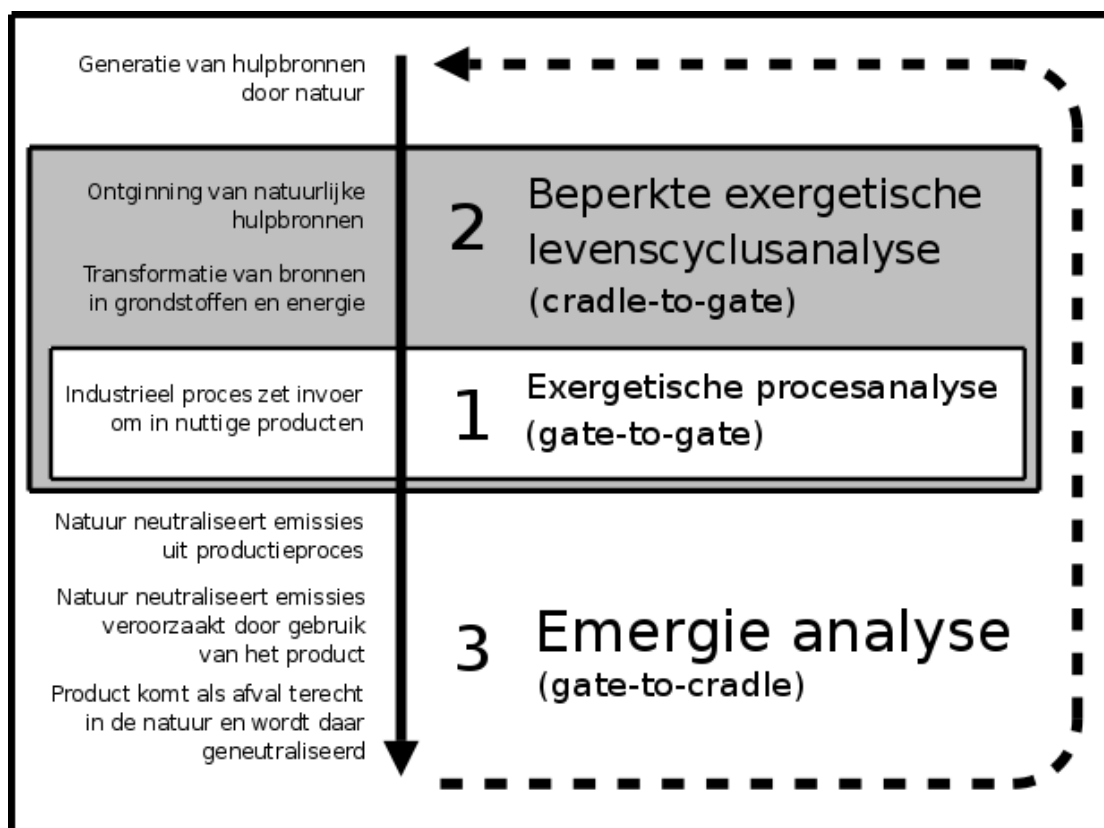
De CEC-methode combineert op het eerste zicht het beste van de LCA en de exergiebenadering. Deze methode beschouwt een volledige levenscyclus en neemt de totale exergieconsumptie als maat voor de duurzaamheid, inclusief de exergie nodig voor de neutralisatie van de procesemissies. Deze neutralisatieprocessen zijn echter afhankelijk van de actuele stand der techniek. Dit geeft aanleiding tot bezwaren gelijkaardig aan de kritiek op een klassieke LCA. Ook hier is de uitkomst afhankelijk van keuzes die tijdens de analyse gemaakt worden.

Een manier om deze subjectieve invloeden te vermijden, is door een emergiebenadering te hanteren voor de verwerking van procesemissies. Zo wordt er steeds teruggerepen naar natuurlijke processen en is de analyse niet meer afhankelijk van de keuze van technieken om procesemissies te verwerken. Bovendien houdt een emergetische analyse ook rekening met de impact van extractie van grondstoffen uit het natuurlijke ecosysteem door het emergieverbruik van de generatiemechanismen voor deze grondstoffen op te nemen. Uiteindelijk wordt de cumulatieve hoeveelheid zonneëxergie als maat voor de duurzaamheid van een proces genomen. De kennis van de natuurlijke regeneratiemechanismen is echter beperkt en zal dus ongetwijfeld een limiterende factor zijn wat de betrouwbaarheid van een volledige analyse betreft.

Voorstel van een gecombineerde methodologie

De verschillende benaderingen voor duurzaamheidsanalyse kunnen worden gecombineerd. Zo kan de reikwijdte van een klassieke exergetische procesanalyse stelselmatig worden vergroot tot een volledig beeld van de duurzaamheid bekomen wordt. Dit is schematisch weergegeven in figuur 6.1.

1. De eerste stap bestaat uit een klassieke exergetische procesanalyse zoals uitgevoerd in de vorige hoofdstukken. Aan de hand hiervan kan de efficiëntie van het proces zelf geoptimaliseerd worden. Deze analyse maakt gebruik van procesgegevens die met behulp van metingen, energiebalansen en massabalansen verzameld kunnen worden. De verkregen resultaten zullen relatief betrouwbaar en gedetailleerd zijn.
2. In de tweede stap wordt de efficiëntie bekeken waarmee natuurlijke bronnen aangewend worden door het proces. Hiertoe wordt ook het cumulatieve emergieverbruik tijdens de preparatie van de invoerstromen berekend. De combinatie van de resultaten uit de eerste en de tweede stap vormen een gedeeltelijke CEC/ExLCA-analyse waarin de invloed van de procesemissies niet verrekend werd. Dit vereist immers subjectieve keuzes omtrent een verwerkingsmethode voor de emissiestromen. De betrouwbaarheid van de resultaten uit deze stap zal afhangen van de (soms beperkte) kennis van de voorgeschiedenis van de invoerstromen.
3. Om een volledig beeld te krijgen van de duurzaamheid van een proces zal tenslotte het totale emergieverbruik, de emergie, van het proces bepaald worden. Deze derde stap vertrekt van een “wiegtot-wieg” (*E: cradle-to-cradle*) benadering om de levenscyclus van de processtromen te sluiten. Hiertoe



Figuur 6.1: Een schematisch overzicht van de voorgestelde methodologie voor duurzaamheidsanalyse. Deze is opgebouwd uit drie deeltappen waarbij elke stap een groter deel van de levenscyclus van het product of proces beschouwd. De eerste stap is een exergetische procesanalyse “van poort tot poort” (*E: gate-to-gate*). In de tweede stap wordt de exergie berekend die nodig is om natuurlijke grondstoffen om te zetten in de invoerstromen voor het proces. Dit komt neer op het uitvoeren van een beperkte exergetische levenscyclusanalyse op de invoerstromen. De processtromen worden dan bekeken “van wieg tot poort” (*E: cradle-to-gate*). In een derde stap wordt de cyclus vervolledigd door de volledige emergiebalans van het proces op te stellen. De transformatie van procesemissiestromen in nieuwe grondstoffen wordt bekeken “van poort tot wieg” (*E: gate-to-cradle*).

wordt het exergieverbruik van de natuurlijke regeneratiemechanismen gekwantificeerd. Zo wordt er rekening gehouden met de inspanningen die het ecosysteem moet leveren om grondstoffen te genereren en emissies te verwerken. (Bulk)emissieproducten die weinig energie verbruiken zullen op grotere schaal verwerkt kunnen worden dan (micro)emissieproducten waarvan de neutralisatie omslachtig en energie-intensief is. Op analoge wijze zal de generatie van hernieuwbare bronnen minder energie vereisen dan de aanmaak van niet-hernieuwbare bronnen. Deze stap maakt gebruik van ecologische en geologische data die zeer moeilijk te bepalen zijn. Dit zal de nauwkeurigheid van de analyse sterk beperken. Betrouwbare resultaten uit deze deelstap geven wel een sluitend beeld van de duurzaamheid van een proces. Uiteindelijk zal een proces volledig duurzaam zijn als het niet meer energie verbruikt dan waar het recht op heeft op basis van zijn aandeel in de globale industriële omgeving. De globale industrie zal pas duurzaam zijn - in de meest strikte betekenis van het concept - wanneer de totale energiebehoefte kleiner is dan de toegevoerde exergiestroom van de zon.

6.4 Besluit

Er bestaan verschillende methoden voor het beschrijven van de milieu-impact van industriële processen. Op dit moment is de empirische techniek van de levenscyclusanalyse het sterkst ingeburgerd. Maar omwille van zijn empirische karakter is deze methode minder geschikt voor het vellen van een objectief oordeel over de duurzaamheid van een proces. Daarom worden er alternatieve methoden voorgesteld die steunen op een exergetische procesbenadering. Op procesniveau kan een exergetische analyse betrouwbare informatie geven over de thermodynamische efficiëntie van een proces. Op het niveau van de klassieke levenscyclus kan een exergetische analyse gebruikt worden om de rechtstreekse milieu-impact van een proces te kwantificeren. Dit is het domein van de cumulatieve exergieanalyse of exergetische levenscyclusanalyse. Bij een verdere uitbreiding van deze levenscyclus kan een exergetische analyse gebruikt worden om alle interacties van een proces met het natuurlijke ecosysteem te onderzoeken en zo een sluitend beeld van de duurzaamheid van een proces te schetsen. Dit vereist het uitvoeren van een emergetische analyse op ecologisch en geologisch niveau. Op basis van deze inzichten wordt er een gecombineerde methodologie voorgesteld. In drie deelstappen tracht deze methodologie de voordelen van de verschillende voorgestelde exergetische benaderingen te verenigen en hun zwaktes zoveel mogelijk achterwege te laten. Helaas is het niet mogelijk om deze methodiek volledig uit te voeren binnen het tijdsbestek van dit werk. Een nauwkeurige uitvoering van de tweede en vooral de derde stap zou jaren onderzoek vereisen.

Hoofdstuk 7

Algemene besluiten

Oorspronkelijke doelstellingen

In dit werk werd getracht een objectieve methodiek te ontwikkelen om de duurzaamheid van pyrometallurgische processen te kunnen kwantificeren. Exergieanalyse werd vooropgesteld als mogelijke techniek. De mogelijkheden en beperkingen van deze techniek voor pyrometallurgische toepassingen dienden verduidelijkt te worden. Ter illustratie moest de techniek worden toegepast op een concreet zink-recyclageproces.

Synthese

In de literatuurstudie werd de thermodynamische achtergrond van een exergieanalyse geschetst. Exergie is gelijk aan de maximale arbeid die een stroom in zijn referentieomgeving kan verrichten. In tegenstelling tot een klassieke energieanalyse houdt een exergieanalyse wél rekening met de thermodynamische bovengrens voor het energetische rendement van een proces, hetgeen een objectief beeld geeft van de werkelijke procesefficiëntie. Bovendien maakt een exergieanalyse geen onderscheid tussen massastromen en energiestromen, wat een vlotte analyse mogelijk maakt. Er werd ook in detail toegelicht hoe een exergieberekening voor complexe multicomponentstromen in vier stappen kan worden opgebouwd. Daarbij wordt achtereenvolgens de exergie berekend van de zuivere elementen in de stroom, de componenten in de stroom, de volledige stroom bij referentieomstandigheden en de volledige stroom bij stroomomstandigheden. Dit laat toe een onderscheid te maken tussen chemische en fysische exergie om zo een transparant beeld van de exergie-inhoud van een stroom te vormen. De gedetailleerde uitwerking van deze berekening vormt een meerwaarde van dit werk ten opzichte van de beknopte aanpak die in de open literatuur over exergieanalyse gehanteerd wordt.

De exergieberekening werd geïmplementeerd in een bruikbaar computerprogramma. Aangezien pyrometallurgische processtromen een complexe samenstelling en structuur kunnen bezitten, zoals bijvoorbeeld een vloeibare slak, wordt in dit werk voor het eerst gebruik gemaakt van aangepaste oplossingsmodellen om de exergie in deze stromen nauwkeurig te bepalen. In dit programma wordt de exergieberekening uitgevoerd op basis van een toestand van thermodynamisch evenwicht tussen vooraf geselecteerde fasen. Zo laat het programma toe om complexe stromen een-

voudig in te voeren aan de hand van hun globale samenstelling, maar gebeurt de exergieberekening toch vanuit een gedetailleerde stroombeschrijving die rekening houdt met de specifieke fasesamenstelling van de stroom. Door fasen in de evenwichtsberekening te onderdrukken, is het mogelijk om deze stroombeschrijving goed te laten aansluiten bij de werkelijke verschijningsvorm. Dit zal belangrijk zijn voor een nauwkeurige exergieberekening. De beschrijving van de stroom blijkt immers het numerieke resultaat van een exergieanalyse sterk te kunnen beïnvloeden. Idealiter worden stromen beschreven aan de hand van hun reële fasefracties en fasesamenstellingen. Dit vergt echter een uitgebreide karakterisering van alle processtromen, hetgeen in praktijk vaak onmogelijk is. Daarom worden stromen meestal beschreven op basis van hun elementaire samenstelling. Deze worden aan de hand van empirische relaties of, zoals in dit werk, thermodynamische evenwichtsberekeningen omgezet in fasefracties en fasesamenstelling. Vergelijkingen tussen eigen berekeningen en literatuurwaarden tonen echter dat deze benaderingen tot verschillende numerieke resultaten leiden. Ook de thermodynamische gegevensbron en de referentieomgeving blijken een invloed te hebben op het numerieke resultaat. Hieruit blijkt dat het vergelijken van verschillende exergieanalyses voor complexe multicomponentstromen moeilijk is. Daarvoor zijn de resultaten immers te sterk afhankelijk van de gehanteerde technieken en gegevens.

Indien er echter een consistente werkwijze gehanteerd wordt, biedt een exergieanalyse een krachtig hulpmiddel voor de optimalisatie van de procesefficiëntie. Dit wordt bevestigd door een exergieanalyse van een recent ontwikkeld zinkrecyclageproces. In het basisscenario blijkt het rendement van dit proces zeer beperkt (1.2%), voornamelijk door het lage exergetische rendement van de zinkvervluchting ter vorming van zinkoxide. Exergieberekeningen tonen echter aan dat dit rendement reeds beperkt verhoogd kan worden door een aangepaste samenstelling van de invoerstromen te gebruiken, zonder verdere procesmodificaties. Door gerichte aanpassingen en procesuitbreidingen kunnen ook aanzienlijke efficiëntieverhogingen gerealiseerd worden. Zo laat het gebruik van een loodcondensor toe om het zink onder metallische vorm te recupereren en het procesrendement te verhogen tot ongeveer 10.8%. De molaire exergiewaarde van zinkmetaal ligt immers aanzienlijk hoger dan die van zinkoxide. Een alternatieve oplossing is energierecuperatie uit de restgassen van het proces. Het produceren van stoom als bijproduct gaat gepaard met een rendementswinst vergelijkbaar met die bij de loodcondensor. In dit geval is er echter een afnemer voor die stoom vereist. Indien deze niet beschikbaar is, kan uit de stoom ook elektriciteit geproduceerd worden. Dit gaat wel gepaard met extra exergieverliezen ten opzichte van stoomproductie. Bij gebruik van een eenvoudige Rankine-cyclus wordt het totale procesrendement geschat op 7.0%. Bij deze analyses dient wel opgemerkt te worden dat er enkel rekening wordt gehouden met theoretische exergieverliezen. In de praktijk zal het rendement van de verschillende processen lager liggen omwille van extra verliezen, zoals in leidingen, pompen en compressoren.

Het rendement van een proces is echter niet de enige bepalende factor voor duurzaamheid. Ook hernieuwbaarheid van invoerstromen en schadelijkheid van emissiestromen hebben een invloed op de duurzaamheid van een proces. Deze fac-

toren kunnen meegenomen worden in een volledige duurzaamheidsanalyse door de levenscyclus van de processtromen te bekijken. In dit werk werd er hiervoor een stapsgewijze methodiek voorgesteld. Deze methodiek vertrekt vanuit een klassieke exergetische procesanalyse en vergroot stelselmatig de reikwijdte van de analyse over de levenscyclus van de processtromen. Uiteindelijk wordt er voorgesteld om de energieconsumptie van een proces als maat te nemen voor de duurzaamheid. Deze energie is de totale exergie die het ecosysteem direct of indirect levert om het proces in stand te houden. De bepaling van deze energie moet echter gebeuren op basis van weinig nauwkeurige gegevens over ecologische en geologische processen. Bovendien is een volledige inventarisatie van deze processen vooralsnog zeer omslachtig, zo niet onmogelijk. Toch lijkt het de enige manier om een integraal beeld te krijgen van de duurzaamheid van een proces.

Evaluatie

Uit het voorgaande blijkt dat de oorspronkelijke doelstellingen van dit werk grotendeels gerealiseerd zijn. De techniek van exergieanalyse voor pyrometallurgische processen werd uitgebreid bestudeerd aan de hand van een literatuurstudie en een eigen softwarematige implementatie. Hierbij kwamen de mogelijkheden en de voordelen van een exergieanalyse aan bod, maar daarnaast werden er ook een aantal factoren geïdentificeerd die de algemene bruikbaarheid beperken. Ter illustratie werd een gedetailleerde exergieanalyse uitgewerkt voor een zinkrecyclageproces. Tenslotte werd een algemene, objectieve methodiek voorgesteld om de duurzaamheid van een proces te evalueren. Een volledige uitwerking van deze methodiek voor het zinkrecyclageproces blijkt evenwel niet mogelijk te zijn binnen het tijdsbestek van dit werk. Naast de vooropgestelde doelstellingen leverde dit werk bovendien een aantal suggesties op om de efficiëntie van het bestudeerde zinkrecyclageproces aanzienlijk te verhogen.

Verder werk

Het is duidelijk dat dit werk nog op allerlei vlakken kan worden verdergezet. Zo lijkt het zeer interessant om de exergieanalyse voor het zinkrecyclageproces uit te breiden met de volgende stappen uit de voorgestelde methodiek, om zo tot een sluitend beeld van de duurzaamheid te komen. Dit is echter een zeer omvangrijk werk dat naar schatting meerdere jaren werk vergt. Ook op korte termijn dienen er zich talrijke mogelijkheden aan. Zo kan de exergieanalyse van het zinkrecyclageproces overgedaan worden op basis van reële procesgegevens om op die manier de invloed van de theoretische aannames uit dit werk te kwantificeren. Een andere optie is het uitbreiden van de variantieanalyse op het zinkrecyclageproces uit dit werk om op die manier tot een optimaal procesrendement te komen. Daarnaast lijkt het ook nuttig om het proces eens te vergelijken met alternatieve processen voor zinkrecyclage. Het logingsresidu kan immers ook via hydrometallurgische weg verwerkt worden. Enerzijds zal het zinkrendement dan lager liggen, maar anderzijds is deze methode minder energie-intensief. Een exergieanalyse kan uitsluitsel brengen over wat vanuit ecologisch perspectief de meest efficiënte verwerkingsoptie voor NLR is. Een laatste mogelijkheid is tenslotte het combineren van meerdere processen in één analyse om zo mogelijke exergetische synergieën te onderzoeken.

Referentielijst

- CARNOT S., *Réflexions sur la puissance motrice du feu sur les machines propres a developper cette puissance*, Bachelier, Paris, 1824.
- GIBBS J.W., “A method of geometrical representation of thermodynamic properties of substances by means of surfaces”, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 2, 382–404, 1873.
- RANT Z., “Exergie, ein neues Wort fur ‘Technische Arbeitsfahigkeit’”, *Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens*, 22, 36–37, 1956.
- ADAMI A., MACREK H., MASSION W., “Three years of zinc production in an imperial smelting furnace at ‘Berzelius’”, *Technical publications on the ISF proces*, 2, 191–207, 1970.
- MEADOWS D.H., MEADOWS D.L., RANDERS J., BEHRENS III W.W., *The limits to growth*, Universe Books, New York, 1972.
- TEMPLE D., “Zinc-lead blast furnace - the key developments”, *Metallurgical transactions B*, 11, 343–352, 1980.
- MORRIS D.R., STEWARD F.R., “Exergy analysis of a chemical metallurgical process”, *Metallurgical transactions B*, 15, 645–654, 1984.
- THE WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, red., *Our common future*, Oxford university press, Oxford, 1987.
- SZARGUT J., MORRIS D.R., STEWARD F.R., *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes*, Hemisphere publishing company, New York, 1988.
- ERIKSSON G., HACK K., “ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria”, *Metallurgical Transactions B*, 21, 1013–1023, 1990.
- MORAN M.J., SCIUBBA E., “Exergy analysis: principles and practice”, *Engineering for gas turbines and power*, 116, 285–290, 1994.
- MASINI A., AYRES R.U., “An application of exergy accounting to four basic metal industries”, *Insead working paper*, 1996.
- HABASHI F., *Handbook of extractive metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

- ROSEN M.A., DINCER I., “On exergy and environmental impact”, *Energy research*, 21, 643–654, 1997.
- CHASE M.W., “NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition”, *Physical and chemical reference data*, 9, 1–1951, 1998.
- BHAKSHI B.R., “A thermodynamic framework for ecologically conscious process systems engineering”, *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1767–1773, 2000.
- DEWULF J., VAN LANGENHOVE H., MULDER J., VAN DEN BERG M.M.D., VAN DER KOOI H.J., DE SWAAN ARONS J., “Illustrations towards quantifying the sustainability of technology”, *Green chemistry*, 2, 108–114, 2000.
- DINCER I., “Thermodynamics, exergy and environmental impact”, *Energy sources*, 22, 723–732, 2000.
- WALL G., GONG M., “On exergy and sustainable development - Part 1: Conditions and concepts”, *Exergy*, 3, 128–145, 2001.
- BALE C.W., CHARTRAND P., DEGTEROV S.A., ERIKSSON G., HACK K., R. BEN MAHFOUD, MELANCON J., PELTON A.D., PETERSEN S., “FactSage Thermochemical Software and Databases”, *Calphad*, 26, 189–228, 2002.
- ROINE A., “Outokump Research”, *HSC Chemistry 5.1*, 2002.
- OXTOBY D.W., FREEMAN W.A., BLOCK T.F., *Chemistry, science of change*, Thomson, Brooks/Cole, Pacific Grove, 2003.
- VERHAEGHE F., *Modelleren van een loodhoogoven*, scriptie, Katholieke Universiteit Leuven, 2003.
- CENGEL Y.A., TURNER R.H., *Fundamentals of thermal-fluid sciences*, McGraw-Hill, New York, 2005.
- DEWULF J., VAN LANGENHOVE H., “Integrating industrial ecology principles into a set of environmental sustainability indicators for technology assessment”, *Resources, conservation and recycling*, 43, 419–432, 2005.
- MONTIELONGO-LUNA J.M., YOUNG B.R., SVRCEK W.Y., “An open source exergy calculator tool”, in *Proceedings of 2th international conference on design education, innovation, and practice (CDEN2005)*, Kananaskis, Alberta, Canada, 2005.
- NIST, “National institute of standards and technology: standard reference database number 69”, Website, 2005, URL <http://webbook.nist.gov/>.
- SCIUBBA E., ULGIATI S., “Emergy and exergy analyses: Complementary methods or irreducible ideological options?”, *Energy*, 30, 1953–1988, 2005.

- SZARGUT J., VALERO A., STANEK W., VALERO A.D., "Towards an international reference environment of chemical exergy", in Proceedings of 18th international conference on efficiency, cost optimization, simulation and environmental impact of energy systems (ECOS2005), Berlin, Germany, 2005.
- AZAPAGIC A., Life Cycle Assessment as an Environmental Sustainability Tool., hoofdstuk 6, 85–110, Renewable resources, Wiley, West Sussex, 2006.
- DE MEESTER B., DEWULF J., JANSSENS A., VAN LANGENHOVE H., "An improved calculation of the exergy of natural resources for exergetic life cycle assessment", Environmental science and technology, 40, 6844–6851, 2006.
- MILIA D., SCIUBBA E., "Exergy-based lumped simulation of complex systems: An interactive analysis tool", Energy, 31, 100–111, 2006.
- RIVERO R., GARFIAS M., "Standard chemical exergy of elements updated", Energy, 31, 3310–3326, 2006.
- AMINI S., REMMERSWAAL J.A.M., CASTRO M.B., REUTER M.A., "Quantifying the quality loss and resource efficiency of recycling by means of exergy analysis", Journal of Cleaner Production, 15, 907–913, 2007.
- GALOVIC A., RISOVIC S., ZIVIC M., "Exergy and entropy analysis of adiabatic mixing of two streams of identical ideal gases at different temperatures and environmental pressure", Strojarstvo, 49, 159–166, 2007.
- IPPC, "Climate change 2007: the physical science basis", Technisch rapport, Intergovernmental panel on climate change, 2007.
- VERSCHEURE K., High-temperature zinc fuming in water-cooled reactors - thermodynamic modeling and experimental investigation, proefschrift, Katholieke Universiteit Leuven, 2007.
- VERSCHEURE K., VAN CAMP M., BLANPAIN B., WOLLANTS P., HAYES P., JAK E., "Continuous fuming of zinc-bearing residues: Part I. Model Development", Metallurgical and materials transactions B, 38, 13–20, 2007a.
- VERSCHEURE K., VAN CAMP M., BLANPAIN B., WOLLANTS P., HAYES P., JAK E., "Continuous fuming of zinc-bearing residues: Part II. The submerged-plasma zinc-fuming process", Metallurgical and materials transactions B, 38, 21–33, 2007b.
- BILGEN S., KAYGUSUZ K., "The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values", Applied energy, 2008, doi:10.1016/j.apenergy.2008.02.001.
- JOB G., "Table of chemical potentials", Website, 2008, URL <http://job-stiftung.de/index.php?id=54,0,0,1,0,0>.
- PETERSEN S., ERIKSSON G., "GTT-Technologies", Persoonlijke correspondentie, 2008.

PULSELLI R., SIMONCINIA E., RIDOLFIA R., BASTIANONI S., “Exergy-based efficiency and renewability assessment of biofuel production”, *Ecological Indicators*, 8, 647–656, 2008.

THE EXERGOECOLOGY PORTAL, “Easy exergy calculator”, Website, 2008, URL <http://www.exergoecology.com/excalc>.

VERSCHEURE K., “Projectmanager, Umicore”, *Mondelinge bespreking*, 2008.

Bijlagen

B.1 Processtromen in het zinkvervluchtigingsproces

De verschillende processtromen in het zinkrecyclageproces uit hoofdstuk 5 worden hier voorgesteld. Ook de interne processtromen komen aan bod. Een analyse van deze interne stromen laat immers toe om een exergetisch rendement per deelreactor te bepalen en zo een gedetailleerder beeld te vormen van de efficiëntie van het totale proces. Per processtroom wordt de temperatuur, het debiet en de samenstelling (in gewichtspercentages) gegeven voor het basisscenario dat in de volgende sectie onderzocht wordt. Componenten die minder dan 1% van een stroom vertegenwoordigen worden achterwege gelaten bij de stroombeschrijving maar wel meegenomen in de exergieberekening.

B.1.1 Invoerstromen

De invoerstromen bevinden zich allemaal op omgevingstemperatuur (25°C).

- **Logingsresidu:** De primaire productie van zink gebeurt vooral via hydro-metallurgische weg. Hierbij worden oxidisch gerooste zinkertsen opgelost in een licht zure oplossing van zwavelzuur waarop vervolgens elektrowinning wordt toegepast. Tijdens deze neutrale logingsstap wordt de zuurtegraad van de oplossing voldoende hoog gehouden om te vermijden dat zinkferrietverbindingen (ZnFe_2O_4) in oplossing gaan. Aanwezigheid van ijzer zal het stroomrendement in de elektrowinningsstap namelijk negatief beïnvloeden. De zinkferrieten komen terecht in het residu van de loggingstap (NLR), dat bijgevolg nog een belangrijke hoeveelheid zink bevat. Het zinkgehalte schommelt typisch tussen 20% en 30%. De samenstelling van het residu in de exergieanalyse is 53.0% ZnFe_2O_4 , 17.9% ZnSO_4 , 9.5% PbSO_4 , 5% SiO_2 , 4.8% H_2O , 4.6% CaSO_4 , 2.2% Cu_2O , 1.2% Al_2O_3 en 1.1% Zn_2SiO_4 . Het proces verwerkt 22.14 ton NLR per uur (6.151 kg/s).
- **Fluxen:** Er wordt dolomietflux toegevoegd aan het smeltbad met een debiet van 1.39 kg/s. De samenstelling van deze stroom is 54.3% CaCO_3 , 39.8% MgCO_3 en 4.8% H_2O .
- **Petcokes:** Petroleum Cokes of petcokes worden gebruikt als reductiemiddel aan een snelheid van 0.74 kg/s. Ze bevatten 95.2% C en 4.8% H_2O , het aandeel van de andere componenten is verwaarloosbaar.

- **Methaangas:** Om de reductiecapaciteit van de reactor verder op te drijven wordt er zuiver methaangas (CH_4) in het smeltbad geïnjecteerd met een debiet van 0.74 kg/s ofwel 1.03(% Nm^3)/s.
- **Primaire en secundaire blaaslucht:** De primaire blaaslucht wordt via de plasmatoorts met een debiet van 2.80 kg/s (2.22 Nm^3 /s) aangevoerd. De secundaire blaaslucht wordt door de naverbrander aangezogen met een snelheid van 3.93 kg/s (3.11 Nm^3 /s). De samenstelling van deze atmosferische lucht wordt benaderd als 23.3% O_2 en 76.7% N_2 .
- **Elektriciteit:** Via de plasmatoorts wordt er elektrische energie toegevoerd aan de reactor met een vermogen van 21.6 MW.

B.1.2 Interne stromen

- **Plasmagas:** Het plasmagas bestaat uit de primaire blaaslucht die in de plasmatoorts werd opgewarmd tot een temperatuur van 3815°C. Bij deze temperatuur bevat de stroom 3.1% O_2 , 4.8% NO , 17.6% O en 74.3% N_2 .
- **Reductiegas:** Reductiegas wordt gevormd bij het mengen van het plasmagas en het methaangas. De temperatuur na deze menging bedraagt 3390°C. De samenstelling is 1.2% H_2O , 2.9% OH , 3.4% O_2 , 3.7% NO , 7.6% CO , 8.1% O en 71.4% N_2 .
- **Fuminggas:** Dit gas bevat het metallisch zinkgas en de andere vluchtige componenten. De temperatuur bedraagt 1342°C, het debiet is gelijk aan 7.55 kg/s. De voornaamste componenten zijn 1.6% Pb , 4% PbS , 7.7% H_2O , 11.5% CO , 16.5% Zn , 28.5% N_2 en 29.4% CO_2 .
- **Naverbrandingswarmte:** De nettowarmtestroom van de naverbrander naar het smeltbad door convectie en straling bedraagt in totaal 1.55 MW. 99,5% van deze warmte is afkomstig vanuit het gas in de naverbrander op een temperatuur van 1550°C, de rest is stralingswarmte van de wanden van de naverbrander.

B.1.3 Uitvoerstromen

- **Zinkoxide:** De stroom van gereoxideerd zink verlaat de naverbrander op een temperatuur van 1550°C. Er wordt 0.755 kg poeder per seconde geproduceerd. Dit product bevat ongeveer 98.6% ZnO en 1.4% PbO .
- **Restgas:** Samen met het zinkoxidepoeder wordt het restgas afgezogen uit de naverbrander. Dit gas bevindt zich ook op een temperatuur van 1550°C. De samenstelling is: 48.2% N_2 , 33.3% CO_2 , 6.5% H_2O , 6.0% Zn , 3.5% PbO en 1.3% SO_2 . In het basisscenario bevat dit gas dus nog een resthoeveelheid zink die niet geoxideerd werd. Het gasdebiet is gelijk aan 10.7 kg/s.

- **Slakken:** De slakfase accumuleert zich in het smeltbad en wordt afgetapt tegen 3.42 kg/s op een temperatuur van 1342°C. De belangrijkste componenten in deze slakfase zijn 37.3% FeO, 13.1% CaO, 11.4% Fe₂O₃, 9.7% SiO₂, 9.2% FeS, 6.7% MgO, 3.4% ZnO, 3.4% CaS, 2.4% Al₂O₃ en 1.9% MgS.
- **Matte:** De matte in het smeltbad wordt samen met de slakfase afgetapt aan een debiet van 0.253 kg/s bij een temperatuur van 1342°C. Van deze fase is enkel de elementaire samenstelling bekend: 25.5% S, 17.6% Fe, 42.2% Cu, 9.6% Zn, 5.0% Pb.
- **Warmteverliezen:** Tenslotte zijn er nog de warmteverliezen naar de omgeving. Het merendeel van de verlieswarmte stroomt weg via de wand van de naverbrander. Het gaat 3.39 MW bij 1429°C. Er wordt ook warmte verloren via de vrieslaag naar de zijwand van de vervluchtiger, 1.66 MW bij 1283°C. Daarnaast zijn er nog kleinere warmteverliezen via de bovenkant van de naverbrander (0.947 MW bij 1331°C) en via de bodem van de vervluchtiger (78.1 kW bij 1283°C).