



Sonderpreis des Fördervereins der Hochschule Zittau/Görlitz 2012

Preisträger/in: Dipl.-Ing.(FH), Göpfert, Tobias, Fakultät Maschinenwesen

Thema: Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Ethanol und weiteren ORC-Arbeitsfluiden sowie von Kühlfüssigkeiten und Wassereis in energietechnischen Prozesssimulationen

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr.-Ing. habil., Kretschmar, Hans-Joachim, Fakultät Maschinenwesen Dr. rer. nat. Pawellek, STEAG Energy Services GmbH, Zwingenberg

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Berechnung der thermodynamischen Zustands- und Transportgrößen der potentiellen ORC-Arbeitsfluide Ethanol, Iso-Pentan, Neo-Pentan, Iso-Hexan, Toluol, Nonan, Decan, Aceton, Kohlenmonoxid, Kohlenoxidsulfid, Distickstoffmonoxid, Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff. Basierend auf Helmholtz Fundamentalgleichungen wurden die thermodynamischen Zustandsgrößen berechnet. Die partiellen Ableitungen der Fundamentalgleichung wurden gebildet, die Zustandsgrößen auf Siede- und Taulinie durch Lösen des Maxwell-Kriteriums ermittelt, die Transportgrößen durch Sichtung verschiedener Literatur wurden berechnet und die für die energietechnische Simulation wichtigen Umkehrfunktionen wurden implementiert.

Basierend auf verschiedenen IAPWS-Standards wurden die Stoffwerte von Wassereis einschließlich Schmelz- und Sublimationsdruckgebiet für ein Zustandsgebiet mit einer Temperatur von 50 bis 623,15 K und bis zu einem Druck von 100 MPa berechnet. Das Extrapolationsverhalten der Berechnungsgleichungen für die dynamische Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit im Sublimationsdruckgebiet wurde untersucht, Gleichungen zur Berechnung der Transportgrößen im Wassereis- und Sublimationsdruckgebiet wurden aus weiterer Literatur abgeleitet sowie die Zustandsgrößen isobarer kubischer Ausdehnungskoeffizient und isotherme Kompressibilität berechnet.

Für zehn verschiedene Kühlfüssigkeitgemische wurden die thermodynamischen Zustands- und Transportgrößen berechnet. Hierfür wurden die Berechnungsgleichungen modifiziert und weitere, für die energietechnische Simulation benötigten Größen abgeleitet. Die technischen Verwendungen der Gemische wurden dargelegt, die Vor- und Nachteile für Anwendungen der indirekten Kühlung gegenübergestellt und eine ausführliche Ableitung weiterer Größen wurde dokumentiert.

Als Ergebnis dieser Arbeit wurden für alle genannten Fluide und Stoffgemische Stoffwertprogrammibliotheken in der Programmiersprache FORTRAN 77, einschließlich englischsprachiger Programmdokumentationen, erstellt. Die Stoffwertprogrammibliotheken liegen in Form von dynamic link libraries (DLL) vor, welche mit verschiedener Anwendungssoftware, z. B. Microsoft Excel® oder Mathcad® genutzt werden kann.

Mittels des Programms Mathcad® wurde ein ORC-Kreisprozess mit dem ORC-Arbeitsfluid Ethanol berechnet und ein Vergleich dieses Prozesses mit dem Arbeitsfluid Wasser gezogen. Die wesentlichen Vorteile von Ethanol, insbesondere bei Realisierung eines Rechts-Prozesses, mit niedriger oberer Temperaturgrenze, wurde dargestellt.

Berechnung der Stoffeigenschaften der ORC-Arbeitsfluide

Als Quelle für die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen der ORC-Arbeitsfluide dienten die Veröffentlichungen nach Dillon und Penocello [1] für Ethanol sowie nach Lemmon und Span [2] für die weiteren ORC-Arbeitsfluide (siehe „Entwickelte Stoffwertprogrammibliotheken“). Das Zustandsgebiet der Fluide ist von den Tripelparametern bis zu verschiedenen großen Temperaturen und Drücken (siehe Abbildung 1) validiert.

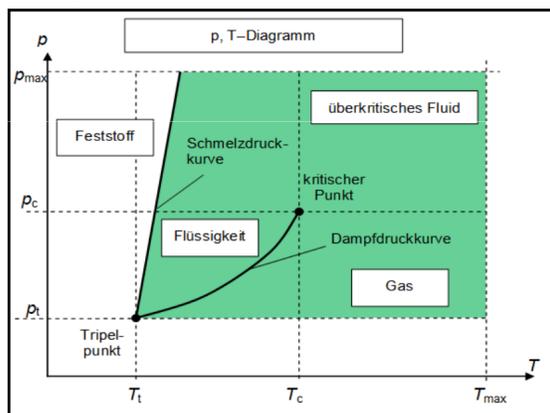


Abbildung 1: Gültigkeitsgebiet der ORC-Arbeitsfluide in einem p, T-Diagramm

Ausgehend von der Fundamentalgleichung der reduzierten spezifischen freien Energie (auch reduzierte Helmholtz-Energie genannt)

$$\frac{f(T, \rho)}{R \cdot T} = \frac{f^0(T, \rho) + f^r(T, \rho)}{R \cdot T} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta),$$

können durch stoffspezifische Konstanten sowie durch die partiellen Ableitungen des Idealgasanteils α^0 und des Residualanteils α^r alle thermodynamischen Zustandsgrößen als Funktion der Temperatur und der Dichte berechnet werden. So lässt sich z. B. der Druck berechnen nach der Gleichung

$$p(T, \rho) = \rho^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T$$

und die spezifische Enthalpie nach der Gleichung

$$h(T, \rho) = f(T, \rho) + \rho \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\rho$$

Die partiellen Ableitungen wurden numerisch aufbereitet in den Stoffwertprogramm-bibliotheken hinterlegt. Da für technische Anwendungen meist die Parameter Druck und Temperatur vorliegen, wurden die Funktionen so geändert, dass durch Eingabe von Druck und Temperatur alle Stoffeigenschaften berechnet werden. Hierfür wird durch interne Funktionen zunächst die Dichte iterativ aus dem Druck ermittelt.

Stoffeigenschaften von Wasser, Wasserdampf und Wassereis

Für technische Anwendungen mit Wasser bei niedrigen Temperaturen ist es notwendig, die Stoffeigenschaften von Wasser in allen Aggregatzuständen berechnen zu können. In Abbildung 2 sind das Zustandsgebiet sowie die verwendeten IAPWS-Standards (International Association for the Properties of Water and Steam) in einem log p, h-Diagramm, für die Stoffwertprogramm-bibliothek für Wasser, Wasserdampf und Wassereis, dargestellt.

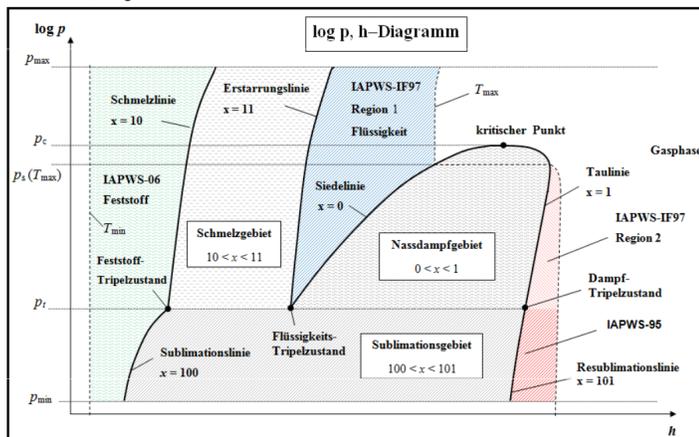


Abbildung 2: Qualitatives log p, h-Diagramm für Wasser

Ableitung der Stoffeigenschaften von Kühlfüssigkeitgemischen

Bei der Realisierung von Kreisprozessen bei niedrigen Temperaturen ist es notwendig, die Gefrieretemperatur eines Stoffes zu berücksichtigen. Um die günstigen thermodynamischen Eigenschaften von Wasser zu nutzen, werden wässrige Lösungen (Kühlfüssigkeitgemische) verwendet. Diese kommen z. B. in solarthermischen Anlagen oder in Kälteprozessen als Wärme/Kälteträger zum Einsatz (Abbildung 3). Die im Wasser gelösten Stoffe reduzieren den Gefrierpunkt des Gemisches in Abhängigkeit des Massenanteils des im Wasser gelösten Stoffes. Basierend auf einer Veröffentlichung des International Institute of Refrigeration [3] konnten die Größen spezifische isobare Wärmekapazität, Dichte, dynamische Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Gefrieretemperatur berechnet werden.

Die für die Energietechnik wichtige Größe spezifische Enthalpie wurde nach dem Ansatz für eine ideale Mischung inkompressibler Fluide berechnet nach der Gleichung

$$H_{mix} = H_{sol} + H_{water}$$

welche sich ausschreiben lässt zu der Gleichung

$$h_{mix}^{if} = h_{0,sol}^{if} \cdot \xi + h_{0,water}^{if} \cdot (1-\xi) + \int_{T_0}^T [\xi \cdot c_{p,sol}^{if} + (1-\xi) \cdot c_{p,water}^{if}] dT$$

Die spezifische Entropie wurde berechnet nach der Gleichung

$$S_{mix} = S_{sol} + S_{water} + \Delta S^{irr}$$

welche sich zu der Gleichung

$$s_{mix}^{if} = s_{0,sol}^{if} \cdot \xi + s_{0,water}^{if} \cdot (1-\xi) + \int_{T_0}^T \left[\frac{1}{T} [c_{p,sol}^{if} \cdot \xi + c_{p,water}^{if} \cdot (1-\xi)] - \left(\frac{dv^{if}}{dT} \right) (p - p_0) \right] dT + \Delta s^{irr}$$

umschreiben lässt. Weitere wichtige Stoffeigenschaften und Umkehrfunktionen wurden auf ähnliche Weise abgeleitet. Die Temperatur als Funktion von Druck, Massenanteil des im Wasser gelösten Stoffes sowie spezifischer Enthalpie, Entropie oder spezifischen Volumens sind solche Funktionen.

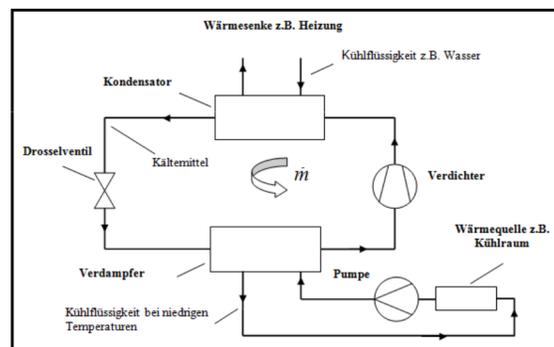


Abbildung 3: Verwendung einer Kühlfüssigkeit in einem Links-Prozess

Literatur:

- [1] Dillon, H.E., Penocello, S.G.: A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol, Int. J. Thermophys., 25 (2), 2004.
[2] Lemmon, E.W., Span, R.: Short Fundamental Equation of State for 20 Industrial Fluids, J. Chem. Eng. Data, Nr. 51, S. 785-850, 2006.
[3] Melinder, A.: Thermophysical properties of liquid secondary Refrigerants, International Institute of Refrigeration, 1997.

ORC-Kreisprozess mit Ethanol

Unter einem ORC-Prozess (Organic-Rankine-Cycle) versteht man einen rechtsläufigen Kreisprozess mit meist organischen Arbeitsfluiden. Diese Fluide weisen insbesondere bei niederkalorischer Wärme bessere thermodynamische Eigenschaften auf als das Arbeitsfluid Wasser bzw. Wasserdampf. Abbildung 4 zeigt ein vereinfachtes Wärmeschaltbild eines ORC-Prozesses mit innerem Wärmeübertrager (Regenerator). Ein solcher Prozess bietet die Möglichkeit, größere Mengen Abwärme, z. B. aus großen Motoren, in elektrische Energie umzuwandeln.

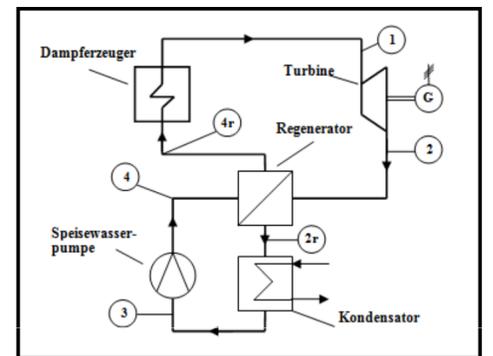


Abbildung 4: Vereinfachtes Wärmeschaltbild des ORC-Prozesses mit Regeneration

Im Zustandspunkt 1 ist der Frischdampfzustand, welcher in die Turbine gelangt. Nach der Entspannung (Zustandspunkt 2) wird der entspannte Dampf in den Regenerator geleitet, wo er einen Teil seiner Energie in Form von Wärme zur Vorwärmung abgibt. Das Fluid im Zustandspunkt 4 kann so zum Zustandspunkt 4r erwärmt werden. Im Zustandspunkt 2r befindet sich abgekühlter Dampf, welcher im Kondensator kondensiert wird. Das in der flüssigen Phase (Zustandspunkt 3) vorliegende Fluid wird mittels der Speisewasserpumpe auf den Frischdampfdruck (Zustandspunkt 4) gepumpt.

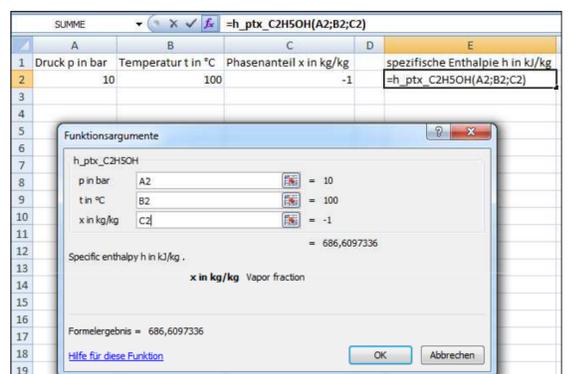
Als Ergebnis der Prozessberechnung konnte gezeigt werden, dass sich Ethanol bei niedriger oberer und hoher unterer Temperaturgrenze in einem ORC-Kreisprozess eignet. Der thermische Wirkungsgrad konnte durch den Einsatz des Regenerators deutlich gesteigert werden.

Entwickelte Stoffwertprogramm-bibliotheken

Table with 3 columns: Stoff, Chemische Schreibweise, Name der Bibliothek. Lists various substances like Aceton, Decan, Ethanol, Iso-Hexan, etc.

ORC-Arbeitsfluide

Add-In FluidEXL Graphics für Excel®



Die entwickelten Stoffwertbibliotheken können mittels des Programms FluidEXL Graphics verwendet werden. Die Stoffeigenschaften der Fluide lassen sich hiermit einfach als Funktion des Druckes p, der Temperatur t und des Phasenanteil x berechnen.