

Sonderpreis des Fördervereins der Hochschule Zittau/Görlitz 2010

Preisträger: Herr Dipl.-Ing. (FH) Frank Elschner, Fakultät Maschinenwesen

Thema: Berechnung der thermodynamischen Stoffeigenschaften von ausgewählten ORC-Arbeitsfluiden und Kohlendioxid für die Modellierung von Energieumwandlungsprozessen

Kurzfassung

Die hier vorgestellte Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden Gleichungen für thermodynamische Zustandsgrößen und Transportgrößen für CO₂-Feststoff recherchiert, verglichen und bewertet. Die Ergebnisse resultieren in der Erweiterung der Stoffwertprogrammabibliothek LibCO₂. Da mit der Stoffwertprogrammabibliothek LibCO₂ die drei Phasen flüssig, fest und gasförmig und die drei Zweiphasengebiete Nassdampfgebiet, Schmelzgebiet und Sublimationsgebiet berechenbar sind, wird speziell auf die Terminologie eingegangen und qualitativ dargestellt.

Im zweiten Teil wird eine Methodik zur Erstellung von Stoffwertprogrammabibliotheken, basierend auf Fundamentalgleichungen und einer Veröffentlichung von Colonna *et al.* [1], für die Siloxane MDM, MD2M, MD3M und D6 beschrieben. Diese kommen speziell für ORC-Prozesse als Arbeitsfluide in Frage. Es werden zwei Möglichkeiten erläutert wie der Bezugszustand für den Idealgasanteil der Fundamentalgleichung bestimmt werden kann. Ergebnis sind die Stoffwertprogrammabibliotheken LibMDM, LibMD2M, LibMD3M und LibD6. Für jeden dieser Stoffe sind ein *p,v*-Diagramm, ein *h,s*-Diagramm und ein *T,s*-Diagramm erstellt. Dazu wird ein Vergleich der vier Siloxane mittels einer Kreisprozessberechnung vorgenommen. Als Ergebnis liegen die berechenbaren Funktionen in Form von Dynamic Link Libraries (DLLs) vor. Diese können über Koppelprogramme in Anwendersoftware aufgerufen werden.

Berechnung der Stoffeigenschaften von CO₂-Feststoff

Als Quellenmaterial wurden Veröffentlichungen von Hirschberg [2], Kuprianoff [3], Kravchenko, Carbo Kohlen säurewerke verwendet. Es ist ein u. a. eine grafische Auswertung erfolgt (Siehe Abbildung 1 und Abbildung 2). Die genauesten Gleichungen wurden ausgewählt.

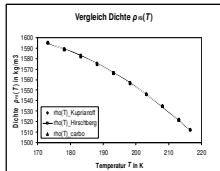


Abbildung 1: Vergleich der Dichte für CO₂-Feststoff

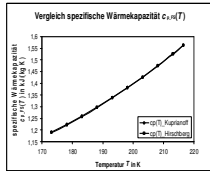


Abbildung 2: Vergleich der spez. isobaren Wärmekapazität für CO₂-Feststoff

Dichte bzw. spezifisches Volumen – Gleichung nach Hirschberg [2]

Spezifische isobare Wärmekapazität – Gleichung nach Hirschberg [2]

Spezifische Enthalpie – $h^s = h_0 + \int_{T_0}^T c_p^s(T) dT$

Spezifische Entropie – $s^s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p^s(T)}{T} dT$

Wärmeleitkoeffizient – Gleichung nach Kuprianoff [3]

Als Ergebnis der Integration von Gleichungen zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von CO₂-Feststoff in die bestehende Stoffwertprogrammabibliothek LibCO₂ können Zustandsgrößen und Transportgrößen durchgängig über einen großen Gültigkeitsbereich berechnet werden (Siehe Abbildung 3).

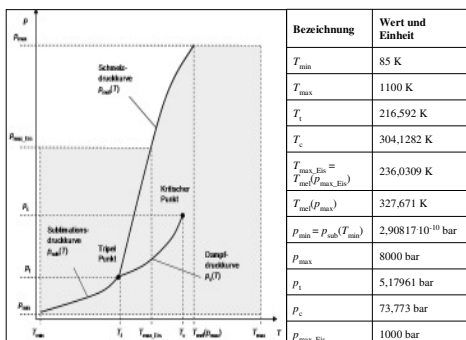


Abbildung 2: Gültigkeitsbereich für LibCO₂ im *p,T*-Diagramm

In Abbildung 4 sind die Einphasengebiete Feststoff, Flüssigkeit und Gasphase sowie die dazugehörigen Zweiphasengebiete qualitativ in einem *Igp,h* Diagramm dargestellt.

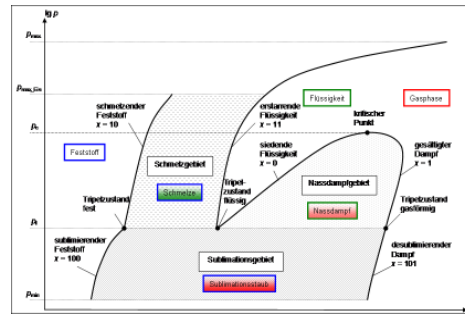


Abbildung 4: Qualitatives *Igp,h* Diagramm für CO₂

ORC-Kreisprozesse

Als ORC-Prozess (Organic-Rankine-Cycle) bezeichnet man rechtsläufige Kreisprozesse mit meist organischen Arbeitsfluiden. Diese Arbeitsfluide besitzen positive thermodynamische Eigenschaften, die speziell für Niedertemperaturwärme Vorteile gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf als Arbeitsfluid aufweisen. Neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen oder Kältemitteln, können auch sog. Siloxane (Silikonöle) eingesetzt werden. Diese besitzen ein anorganisches Basismolekül aus einer Silizium-Sauerstoffverbindung deren freie Valenzen mit Methylgruppen abgesättigt sind. Die Molekülstruktur kann linear oder ringförmig sein (Siehe Abbildung 5).

Bezeichnung	Strukturformel
MDM Octamethyltrisiloxan, $C_8H_{20}Si_3O_2$	<chem>CCCC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)C</chem>
MD2M Decamethyltetrasiloxan, $C_{10}H_{26}Si_4O_2$	<chem>CCCC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)C</chem>
MD3M Dodecamethylpentasiloxan, $C_{12}H_{34}Si_5O_2$	<chem>CCCC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)C</chem>
D6 Dodecamethylcyclohexasiloxan, $C_{12}H_{26}Si_6O_2$	<chem>CCCC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)OC[Si](C)(C)C</chem>

Abbildung 5: Bezeichnung und Struktur ausgewählter Siloxane

In Abbildung 6 ist ein vereinfachtes Wärmeschaltbild für einen ORC-Prozess mit Regeneration dargestellt. Dabei ist Zustandspunkt 1, der Frischdampfzustand, d. h. am Eintritt in die Turbine. Zustandspunkt 2 ist der Entspannungsendpunkt und liegt bei den Siloxanen immer im Gasgebiet. Um die im Arbeitsmedium noch enthaltene Wärme nicht als Verlust über den Kondensator abführen zu müssen, wird diese Wärmemenge vom Zustandspunkt 2 zum Zustandspunkt 2R genutzt, um das Arbeitsmedium vom Zustandspunkt 4 zum Zustandspunkt 4R vorzuwärmen. Zustandspunkt 3 ist der Zustand am Austritt des Kondensators und Zustandspunkt 4 ist der Zustand nach der Druckerhöhung in der Speisepumpe.

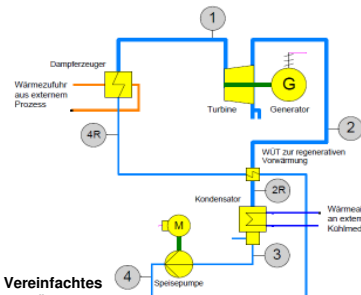


Abbildung 6: Vereinfachtes Wärmeschaltbild für ORC-Prozess mit Regeneration

Berechnung der Stoffeigenschaften ausgewählter Siloxane

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

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

können unter Verwendung der stoffspezifischen Daten, gemäß der Veröffentlichung von Colonna *et al.*, aus der Kombination des Idealgasanteils α^{ig} und dessen Ableitungen und des Residualanteils α^r und dessen Ableitungen alle interessierenden thermodynamischen Zustandsgrößen in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte berechnet werden. Der Druck *p* kann beispielsweise damit berechnet werden, indem man die partielle Ableitung der Fundamentalgleichung nach dem spezifischen Volumen bildet und die Temperatur als konstant betrachtet: $p(T, \rho) = -(\partial f / \partial v)_T$.

Die so berechneten Zustandsgrößen sind numerisch aufbereitet und für jeden der vier Stoffe in einer Stoffwertprogrammabibliothek hinterlegt und stehen in Form von DLLs für Anwendersoftware zur Verfügung. In Abbildung 6 ist als Beispiel der Funktionsaufruf zur Berechnung der spezifischen Enthalpie $h = h(p, T, x)$ dargestellt.

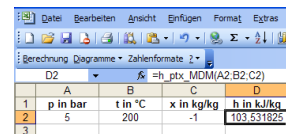


Abbildung 6: Beispiel Funktionsaufruf in Excel für MDM

Zustandsdiagramme

Um dem praktisch tätigen Ingenieur neben den Programmabibliotheken ein weiteres Werkzeug zur Verfügung zu stellen, wurden mittels der Bibliotheken Diagramme erstellt (Siehe Abbildung 4).

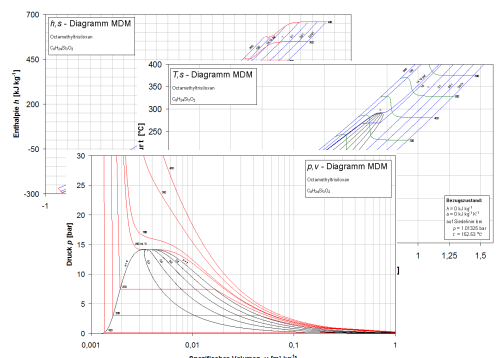


Abbildung 6: Zustandsdiagramme am Beispiel MDM

Literatur

[1] Colonna, P., Nannan, N.R., Guardone, A.: *Multiparameter equations of state for selected siloxanes: [(CH3)3-Si-O]2-[O-Si-(CH3)2]n=1,...,3, and-[O-Si-(CH3)2]6*. Fluid Phase Equilibria 263 115-130, 2008.

[2] Hirschberg, H.G. *Handbuch für Verfahrenstechnik und Anlagenbau (Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit)*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.

[3] Kuprianoff, J. *Die feste Kohlen säure(Trockeneis)- Herstellung und Verwendung*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1953.

[4] Span, R.: *Multiparameter Equations of State*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.

[5] Span, R.; Wagner, W.: *A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100K at pressures up to 800 MPa*. Bochum: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik, 1994.

[6] Hasch, S., Kleemann, L., Seibt, D., Gubsch, T., Kunick, M.: *Stoffwertprogrammabibliothek LibCO2 gemäß [32]*. Fachgebiet Technische Thermodynamik, Hochschule Zittau/Görlitz, 2009.