

Zur stoffunabhängigen Berechnung von impliziten Zustandsfunktionen – ein Beitrag zur effektiven Bereitstellung von Stoffdaten in thermodynamischen Prozeßberechnungen der Energieanlagentechnik²

1. Einleitung

Die Entwicklung der Anlagentechnik der energie- und stoffwandelnden Industrie ist in den letzten Jahrzehnten durch wachsenden Kompliziertheitsgrad und zunehmende Komplexität gekennzeichnet. Gefordert ist nicht nur eine sichere und optimale Auslegung der Anlagen, sondern bereits in der Phase der Investitionsvorbereitung sind detaillierte Aussagen zur Betriebsführung und zum Teillastverhalten notwendig. Aus diesen Gründen rückte die Entwicklung von Modellen und Programmen zur Simulation des Anlagenverhaltens in der jüngsten Zeit immer stärker in den Mittelpunkt der ingenieurwissenschaftlichen Arbeit. Die notwendige Basis für die Erstellung derartiger Programme sind zuverlässige Stoffdaten sowohl für gegenwärtig eingesetzte als auch für perspektivisch relevante Arbeitsmedien.

Diese Entwicklungsrichtungen waren Anlaß, innerhalb des Wissenschaftsbereiches Thermodynamik der Technischen Universität Dresden Arbeiten zur maschinellen Bereitstellung von Stoffdaten mit dem Jahre 1970 zu beginnen. Dabei waren die Untersuchungen zunächst dadurch geprägt,

¹ Dr.-Ing. Hans-Joachim Kretzschmar und Dr.-Ing. Jochen Klinger, Wissenschaftsbereich Thermodynamik, Sektion Energieumwandlung, Technische Universität Dresden

² gewidmet Prof. Dr.-Ing. N. Elsner anläßlich seiner Emeritierung

stoffspezifische Stoffwert-Unterprogramme für die jeweiligen interessierenden Arbeitsmedien, z. B. Wasser, R 12, R 21, aber auch Natrium und Helium, zu entwickeln.

Es ist leicht einzusehen, daß bei Vorliegen eines stoffunabhängigen Programmsystems die Aufnahme neuer Stoffe außerordentlich rationalisiert und eine wesentliche Erhöhung der Anpassung an vorhandene Programme zur Prozeßrechnung erreicht wird.

Diesem Ziel widmet sich die Dissertation [1], die ein Ergebnis der im Wissenschaftsbereich Thermodynamik unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. N. Elsner durchgeführten Forschungsarbeiten darstellt.

Vorgelegt werden eine neu entwickelte stoffunabhängige Programmstruktur für thermodynamische Zustandsfunktionen mit beliebigen gegebenen Zustandsvariablen sowie die als Voraussetzung dafür erarbeiteten stoffunabhängigen Iterationsstartwertgleichungen für die impliziten Funktionen – eine Fortsetzung der in [2] gezeigten Untersuchungen. Die Aufgabenstellung bewegt sich innerhalb des in [3] dargestellten, seit Jahren im Wissenschaftsbereich beschrittenen ersten Lösungsweges zur Stoffwertberechnung in Prozeßrechnungen: Alle nicht explizit durch Zustandsgleichungen vorliegenden wichtigen thermodynamischen Zustandsgrößen werden *iterativ* aus den entweder in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (technische Formulierung – TF) oder von Temperatur

Thermodynamische Zustandsfunktion	UP Name	benötigte Iterationsstartwertgleichungen					
		Einphasengebiet (EG)		Naßdampfgebiet (ZG)		Phasentest (TEST12)	
		PF	TF	PF	TF	PF	TF
$T_d = T_d(p_d)$	TS	—	—	$\vartheta_d = \vartheta_d(p_d)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(p_d)$	—	—
$v = v(p, T, x)$	VOLUPT	$\chi = \chi(p, \vartheta)$	—	$\chi' = \chi'(p_d, \vartheta_d)$	—	—	—
$\rho, x = \rho, x(T, v)$	DRUKTV	—	$\eta = \eta(\vartheta, \chi)$	—	—	—	—
$T, x = T, x(p, v)$	TEMPPV	$\vartheta = \vartheta(p, \chi)$	$\vartheta = \vartheta(p, \chi)$	—	—	—	—
$\rho, v, x = \rho, v, x(T, s)$	DRVOTS	$\chi = \chi(\vartheta, \sigma)$	$\eta = \eta(\vartheta, \sigma)$	—	—	—	—
$\rho, v, x = \rho, v, x(T, h)$	DRVOTH	$\chi = \chi(\vartheta, \varepsilon)$	$\eta = \eta(\vartheta, \varepsilon)$	—	—	—	—
$\rho, T, x = \rho, T, x(v, s)$	DRTEVS	$\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$	$\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$ $\eta = \eta(\chi, \sigma)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \sigma)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \sigma)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi')$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi')$
$\rho, T, x = \rho, T, x(v, h)$	DRTEVH	$\vartheta = \vartheta(\chi, \varepsilon)$	$\vartheta = \vartheta(\chi, \varepsilon)$ $\eta = \eta(\chi, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi')$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\chi')$
$T, v, x = T, v, x(p, s)$	TEVOPS	$\vartheta = \vartheta(p, \sigma)$	$\vartheta = \vartheta(p, \sigma)$	—	—	—	—
$T, v, x = T, v, x(p, h)$	TEVOPH	$\vartheta = \vartheta(p, \varepsilon)$	$\vartheta = \vartheta(p, \varepsilon)$	—	—	—	—
$\rho, T, v, x = \rho, T, v, x(s, h)$	DTVXSH	$\vartheta = \vartheta(\sigma, \varepsilon)$	$\vartheta = \vartheta(\sigma, \varepsilon)$ $\eta = \eta(\sigma, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma, \varepsilon)$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma')$	$\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma')$
		$\chi = \chi(\sigma, \varepsilon)$		$\chi' = \chi'(\sigma, \varepsilon)$		$\chi' = \chi'(\sigma')$	$\chi' = \chi'(\sigma')$

$\eta = \frac{p}{\rho_k}$ $\vartheta = \frac{T}{T_k}$ $\chi = \frac{v}{v_k}$ $\sigma = \frac{s - T_k}{\rho_k v_k}$ $\varepsilon = \frac{h}{\rho_k v_k}$ d - Sättigungslinie
 ' - Siedelinie
 " - Taulinie

Tabelle 1. Thermodynamische Zustandsfunktionen für Prozeßberechnungen der Energieanlagentechnik mit zugehörigen Programmnamen und Zusammenstellung der benötigten Iterationsstartwertgleichungen

Tabelle 2. Wichtige Arbeitsstoffe in Anlagen der Energietechnik

Arbeitsstoff	Zustandsgleichung	Literaturquelle	Wert für n im Progr.
H ₂ O	IFC 1968 IFC 1967 RIVKIN und KREMENEVSKAJA VDI 1963	/3/	9
		/7/	2
		/8/	11
		/9/	10
NH ₃ R17 R12 R13 R22 R13/B1 R113 R114 R502	MARTIN-HOU-Gleichung	/14/	20
			21
			22
			23
			24
			25
			26
			27
	28		
R12	BAEHR und HICKEN	/13/	3
CO ₂	ALTUNIN bzw. UIPAC	/10/	5
He	ZEDERBERG	/11/	6
Ne	PEE	/12/	7
N ₂ O ₂ trockene Luft CH ₄ C ₂ H ₆ Äthylen	Einheitliche Zustandsgl.	/15/	12
			14
			15
			16
			17
			18
15 Stoffe	Modell des halbidealen Gases für Verbrennungsrechnungen	/16/	1

und Dichte (physikalische Formulierung – PF) entwickelten stoffspezifischen Zustandsgleichungen berechnet. Bei der Modellierung komplizierter thermodynamischer Prozesse wird die Rechenzeit hauptsächlich von der Effektivität der berechneten thermodynamischen Funktionen bestimmt (vgl. dazu [4]). Dabei werden hohe Anforderungen an die Genauigkeit der verwendeten Stoffwerte, vor allem aber an die Konsistenz der thermodynamischen Funktionen untereinander gestellt. Bedenkt man, daß z. B. bei der Berechnung eines Kraftwerksprozesses die unterschiedlichsten Stoffwerte ständig benötigt werden, so wird verständlich, daß ein hoher Aufwand zur Verbesserung der Effektivität, besonders der rechenzeitintensiven impliziten Zustandsgleichungen, gerechtfertigt ist. Eine weitere wichtige zu verwirklichende Forderung besteht darin, mit geringstem Aufwand die komplette Stoffwertbereitstellung auf neue Stoffe bzw. Zustandsgleichungen erweitern zu können.

Die Aktualität der Aufgabenstellung wird dadurch unterstrichen, daß gleichartige Problemstellungen auch an anderen Hochschulen innerhalb des RGW, so z. B. am Lehrstuhl Thermodynamik des Moskauer Energetischen Institutes, bearbeitet werden.

2. Das neue Stoffwert-Programmpaket

2.1. Wichtige Zustandsgleichungen und Kreisprozeßarbeitsmittel

Die für thermodynamische Prozeßberechnungen der Energietechnik wichtigsten Zustandsgleichungen sind mit den zugehörigen UP-Namen in Tabelle 1 (Spalten 1 und 2) zusammengestellt.

Das ursprüngliche Programmpaket wurde von Fischer [5] im Zusammenhang mit einem universellen UP-System modellierter Bauteile der Energieanlagentechnik von Sellmer [6] konzipiert. Die aufgeführten Funktionen sind ausreichend, da in Prozeßberechnungen nur Zustandsgrößen als Variable auftreten. Mit maximal zwei hintereinander ausgeführten Berechnungen können alle wichtigen ther-

modynamischen Größen – auch Transportgrößen und Differentialquotienten, die in Tabelle 1 nicht enthalten sind – berechnet werden. Die Programme erfassen das fluide Einphasengebiet ($x = -1$ gesetzt) und das Naßdampfgebiet ($0 \leq x \leq 1$).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt stehen im neuen Programmpaket die in Tabelle 2 aufgelisteten Arbeitsstoffe zur Berechnung bereit. Eingearbeitet werden neue Zustandsgleichungen für Wasser und Helium.

2.2. Struktur und Funktionsweise des neuen Programmpaketes

Zum Verständnis soll nachstehend die Struktur des neuen Stoffwert-Programmpaketes erläutert werden, wovon im Bild 1 ein Ausschnitt versinnbildlicht dargestellt ist.

Die Ebene I wird durch beliebige Nutzerprogramme, z. B. eine thermodynamische Prozeßberechnung, repräsentiert. Sie können je nach Aufgabenstellung ein UP – im Bild 1 DRVOTS – mit bestimmten Funktionen gleicher gegebener Größen – hier $p, v, x = p, v, x(T, s)$ – der Ebene II aufrufen. Im stoffunabhängigen Aufruf ist über den Parameter n (vgl. Tabelle 2) vom Nutzer mitzuteilen, für welchen Stoff die Berechnung erfolgen soll. Das heißt, für Funktionen mit gleichen Variablen existiert jeweils ein separates UP, welches bei einem Aufruf eine einmalige Berechnung ausführt. Prinzipiell genügen dem Nutzer diese Informationen, um das System anzuwenden zu können. Die UP der Ebene II, mit der das Stoffwert-Programmpaket beginnt, haben nur die Aufgabe, eingegebene Größen auf ihre zugehörigen kritischen Größen nach Tabelle 1 zu reduzieren und die berechneten zu entziffern. Diese in Anlehnung an die Normierungen des IFC ([3] und [7]) vorgenommene Reduzierung hat sich bewährt. Sie stellt die Voraussetzung für die folgenden stoffunabhängigen Berechnungen dar. Jedes Reduzierungs-UP ruft ein nachfolgendes der Ebene III auf. In den sogenannten Berechnungs-UP – im Bild 1 DVTSRE – sind alle Algorithmen zur Ermittlung der gesuchten Größen enthalten. Das sind u. a. der Test, ob der gesuchte Zustandspunkt im Ein- oder

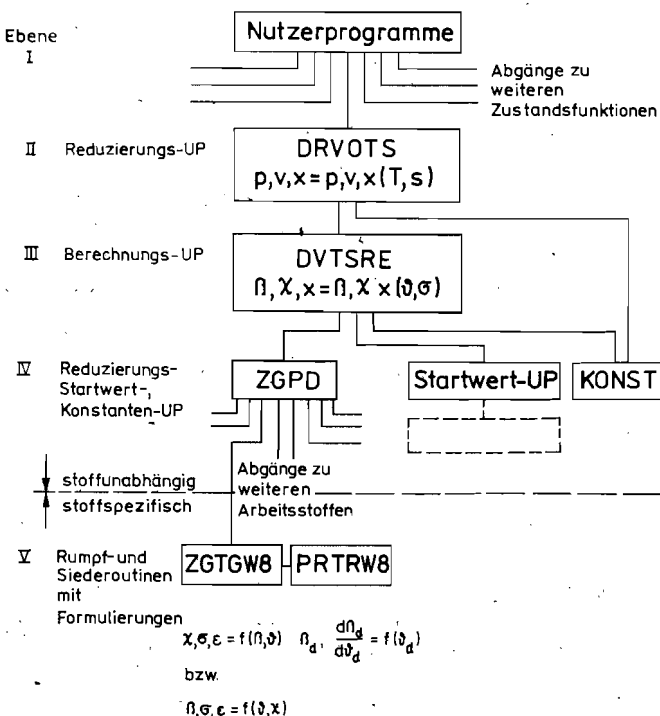


Bild 1. Ausschnitt aus dem neuen Stoffwert-Programmpaket des WB Thermodynamik am Beispiel der Funktionen $p, v, x = p, v, x(T, s)$ für Wasser nach IFC 1968

Zweiphasengebiet liegt, sowie die eigentlichen Berechnungen einschließlich der Iterationszyklen, getrennt für technische und physikalische Formulierung der Zustandsgleichungen. Zurückgegriffen wird nur auf die UP der Ebene V (Rumpfroutinen ZGTG., genannt, welche für die einzelnen Stoffe – zur Kennzeichnung – die thermische Zustandsgleichung und Beziehungen für die Entropie und Enthalpie in Abhängigkeit von p und T bzw. von T und v enthalten, und Siederoutinen PRTR., genannt, welche die Dampfdruckfunktion und deren erste Ableitung speichern). Die Algorithmen in den Berechnungs-UP sind demnach stoffunabhängig, jedoch die Berechnung selbst erfolgt mit dem zum geforderten Stoff gehörenden Zustands- und Dampfdruckgleichungen – im Bild 1 ZGTGW8 und PRTRW8 für Wasser nach IFC1968 [3]. Die Verzweigung nach dem vom Nutzer vorgegebenen Wert des Stoffidentifikators n nimmt das Konvertierungs-UP ZGPD der Ebene IV vor. Alle von den Reduzierungs- und Berechnungs-UP benötigten stoffspezifischen Konstanten sind in globalen Feldern abgespeichert und werden über den Index n gerufen. Das ebenfalls im Bild 1 eingezeichnete UP KONST weist den Feldern die entsprechenden Werte zu.

Wie später erläutert, ist es für die Anwendung des Programmsystems nicht notwendig, die innere Struktur des Systems zu kennen. Der Nutzer benötigt nur eine minimale Anzahl von Informationen, um von seinem Hauptprogramm aus das Stoffwert-Programmsystem anzusprechen.

3. Startwerte für implizite Zustandsfunktionen

3.1. Lösungsweg

Während in den bisherigen Berechnungs-UP der Ebene III für die Iterationen stoffspezifische Startwertgleichungen bzw. Feststartwerte eingesetzt wurden, ist die erste Voraussetzung für die neue stoffunabhängige Programmstruktur der Einbau von stoffunabhängigen Näherungen für die Anfangswertbildung in den Iterationen.³

Bei der Analyse der Iterationen in den einzelnen Berechnungs-UP gelangt man zu den in Tabelle 1 (Spalten 3 bis 8) zusammengestellten, erforderlichen Startwertgleichungen. Falls nicht Druck oder Temperatur gegeben ist, muß schon im Phasentest sowie im Zweiphasengebiet (ZG) iteriert werden. Die Tabelle zeigt, daß 34 z. T. unterschiedlichste thermodynamische Zustandsfunktionen für die in Tabelle 2 aufgeführte breite Palette von Stoffen bereitstellen sind.

Auf Grund der geforderten Stoffunabhängigkeit führte die Suche nach geeigneten Ansätzen zu folgendem Lösungsweg, der aus der Verknüpfung allgemeiner thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten und Differentialgleichungen mit einer einfachen thermischen Zustandsgleichung und einem ebenfalls einfachen Ansatz für den Dampfdruckzusammenhang besteht.

Den Ausgangspunkt bildet eine für diesen Verwendungszweck erarbeitete Modifikation der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung in reduzierter Form (MRRK):

$$\beta = \frac{\vartheta}{z_k \left(\chi - \frac{k_1}{3z_k} \right)} - \frac{1}{9 \cdot k_1 \cdot z_k^2 \sqrt{\vartheta} \left(\chi + \frac{k_1}{3z_k} \right)}, \quad (1)$$

mit $k_1 = \sqrt[3]{2} - 1$ (folgt aus Reduzierung)

und $z_k = \frac{p_k \cdot v_k}{R \cdot T_k}$ für überhitztes und überkritisches Gebiet

³ Für den interessierten Leser findet sich in einem Beitrag der Wissenschaftlichen Zeitschrift der Technischen Universität (1984) eine detailliertere Darstellung des im folgenden nur kurz geschilderten Lösungsweges.

bzw. $z_k = \frac{1}{3}$ für Flüssigkeit und kritischen Bereich.

Die Grenze der Gültigkeitsbereiche für z_k konnte stoffunabhängig mit Polynomansätzen festgelegt werden.

Zur Herleitung der Näherungen im Zweiphasengebiet und auf den Grenzkurven dient ein linearer Ansatz der Dampfdruckfunktion $\beta_d = \beta_d(\vartheta_d)$ in der $\log \beta$, $1/\vartheta$ -Ebene zwischen kritischem (k) und Tripelzustand (t), der eine modifizierte August-Gleichung darstellt.

Durch Bildung der vollständigen Differentiale für die Entropie und Enthalpie als Funktionen von ϑ und χ sowie die Anwendung der Gleichung von Clausius und Clapeyron im Zweiphasengebiet bzw. auf den Grenzkurven und anschließender Integration erhält man die Ausgangsbeziehungen für die gesuchten Näherungen. Es kommt nun darauf an, diese Gleichungen je nach geforderter funktioneller Abhängigkeit umzustellen.

Zum Beispiel erhält man für die reduzierte Entropie $\sigma = \sigma(\vartheta, \chi)$ mit der Beziehung (1) das Zwischenergebnis

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{1}{z_k} \ln \left(\frac{\chi - k_2}{\chi_0 - k_2} \right) - \frac{1}{6k_1^2 \cdot z_k} \left[\vartheta^{-1,5} \ln \left(\frac{\chi + k_2}{\chi} \right) - \vartheta_0^{-1,5} \ln \left(\frac{\chi_0 + k_2}{\chi_0} \right) \right] + (a_1 - I) \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + a_2 (\vartheta - \vartheta_0) + \frac{a_3}{2} (\vartheta^2 - \vartheta_0^2), \quad (2)$$

mit $k_2 = \frac{k_1}{3z_k}$, $I = \frac{R \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$.

Die Koeffizienten a_1 , a_2 , a_3 stammen aus einem quadratischen Ansatz der Temperaturabhängigkeit für die reduzierte Wärmekapazität des idealen Gases. Als untere Integrationsgrenzen 0 dienen im überhitzten und überkritischen Bereich der Idealgaszustand bzw. der Tripelzustand auf der Taulinie und im Flüssigkeitsgebiet der zuvor im Phasentest berechnete Grenzkurvenwert auf $x=0$ bei einer der gegebenen Größen. Für die Iteration, z. B. der Funktionen p , v , $x = p$, v , $x(T, s)$ im UP DRVOTS, wird jedoch die Abhängigkeit $\chi = \chi(\vartheta, \sigma)$ als Startwertgleichung benötigt. Man findet die gesuchte Beziehung durch Umstellung der Gleichung (2) nach χ . Eine explizite Auflösung ist durch die verschiedenen transzendenten Funktionen von χ nicht ausführbar. Um sie dennoch zu ermöglichen, werden die in Gleichung (2) enthaltenen transzendenten Funktionen als Polynome maximal dritten Grades von χ im bekannten Lösungsbereich approximiert. Zur Anwendung kommt das Verfahren der Minimierung der Fehlerquadratsumme. Zweckmäßigerweise werden hier die Funktionen

$$\ln \left(\chi - \frac{k_1}{3z_k} \right) \approx b_1 + b_2 (\ln \chi) + b_3 (\ln \chi)^2 + b_4 (\ln \chi)^3 \quad (3)$$

$$\ln \left(\chi + \frac{k_1}{3z_k} \right) \approx c_1 + c_2 (\ln \chi) + c_3 (\ln \chi)^2 + c_4 (\ln \chi)^3$$

ersetzt.

(Für $z_k = 1/3$ kann die Approximation stoffunabhängig erfolgen, während sie für $z_k = 1/I$ nur mit stoffspezifischen Koeffizienten möglich ist.)

Das Einsetzen von Gleichung (3) in die Gleichung (2) führt zu dem nach Potenzen von $\ln \chi$ geordneten Gesamtpolynom

$$0 = A (\ln \chi)^3 + B (\ln \chi)^2 + C (\ln \chi) + D, \quad (4)$$

mit

$$A = b_4 \frac{1}{z_k} - c_4 k_3$$

$$B = b_3 \frac{1}{z_k} - c_3 k_3$$

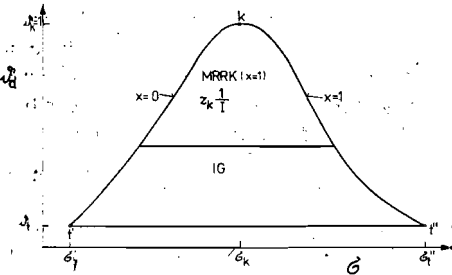
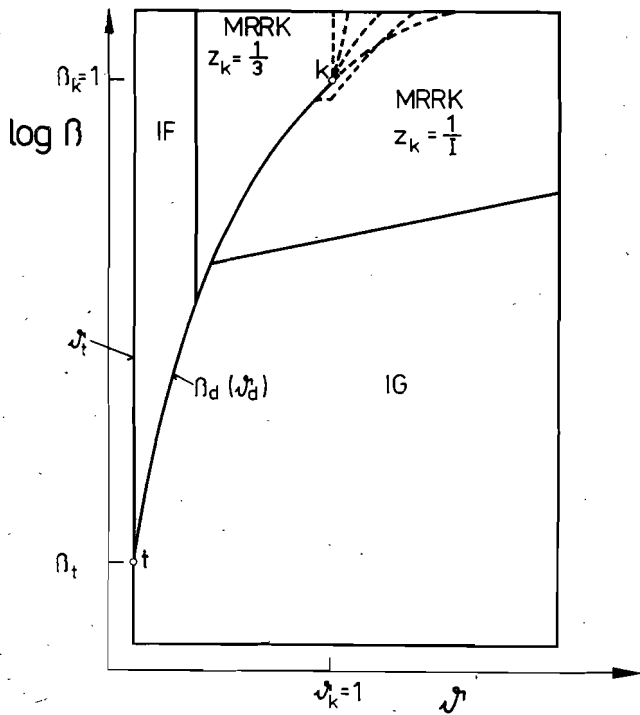


Bild 2. Gültigkeitsbereiche der Näherungsgleichungen im fluiden Einphasengebiet und im Naßdampfgebiet

$$C = \frac{1}{z_k} \left[b_2 \frac{1}{z_k} - (c_2 - 1) K_3 \right]$$

$$D = \frac{1}{z_k} \left[b_1 - \ln(\chi_0 - k_3) \right] - k_3 \left[c_1 - \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{1,5} \ln \left(\frac{\chi_0 + k_3}{\chi_0} \right) \right] + (a_1 - I) \cdot \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + a_2 (\vartheta - \vartheta_0) + \frac{a_3}{2} (\vartheta^2 - \vartheta_0^2) + \sigma_0 - \sigma$$

$$k_3 = \frac{1}{6 \cdot k_1^2 \cdot z_k \cdot \vartheta^{1,5}}$$

Zu beachten ist, daß das Gesamtpolynom nicht höher als 3. Grades sein darf, damit eine explizite Umstellung entsprechend [17] noch möglich ist. Gewählt wurde die angegebene dritte Lösungsmethode – Verwendung von Hilfsgrößen –, welche sich mittels UP-Technik gut verwirklichen läßt. Dabei sind die durch die Approximationen (3) entstehenden Fehler zur exakten Lösung von Gleichung (2) im Vergleich zum Modellfehler der modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung selbst vernachlässigbar. Die demonstrierte Methode – Einzelfunktionsapproximation – Zusammenfassung zu Gesamtpolynomen und deren explizite Auflösung – wird auch bei allen anderen notwendigen Eliminierungen angewendet.

3.2. Modell zur Startwertberechnung und erreichte Genauigkeit

Um in allen Zustandsbereichen eine effektive Startwertberechnung zu erreichen, können die nachstehenden Vereinfachungen vorgenommen werden:

- Bei großen Volumina bzw. Temperaturen kann mit der Idealgasgleichung (IG) gerechnet werden, wie sich aus Gleichung (1) unschwer ableiten läßt.
- Bei für energiewandelnde Prozesse niedrigen Drücken ist es weiterhin möglich, einen Bereich idealer Flüssigkeit (IF) abzutrennen. Hier wird von den Vereinfachungen $dp = 0$, $c_p = \text{const}$ und $dv/dT = \text{const}$ ausgegangen.

Bild 2 zeigt in einem β, ϑ -Diagramm die Bereichseinteilung für das Einphasengebiet (EG).

Die Berechnungen im Naßdampfgebiet beziehen sich auf Effektivitätsgrößen immer auf die Taulinienwerte. Somit läßt sich auch dort, wie Bild 2 veranschaulicht, ein Idealgasbereich abspalten.

Eine Unterteilung der Grenzkurven in Unterbereiche wird sinngemäß vorgenommen.

An zwei ausgewählten Beispielen soll die erreichte Genauigkeit der Gleichungen demonstriert werden. Untersuchungen zeigten, daß es genügt, die Testdaten für den kompliziertesten Stoff – Wasser nach IFC 1968 – zu ermitteln. Alle anderen wichtigen Arbeitsmittel werden gleich gut oder genauer beschrieben. – Das β, ϑ -Diagramm im Bild 3 mit Linien konstanter relativer Fehler der Funktion $\chi = \chi(\vartheta, \sigma)$ verdeutlicht die in den verschiedenen Bereichen des Einphasengebietes für Iterationsstartwerte ausreichende Genauigkeit. Die steigenden Fehler mit zunehmender Temperatur in der Nähe der Taulinie sind eine bekannte Schwäche der Redlich-Kwong-Gleichung. Unter dem Aspekt, daß die Werte des reduzierten Volumens im gesamten Lösungsbereich fünf Zehnerpotenzen durchlaufen, sprechen die erhaltenen relativen Abweichungen für die Leistungsfähigkeit des Modells. – Im Zweiphasengebiet werden ähnliche gute Ergebnisse erreicht (Bild 4). Bei der im Beispiel dargestellten Funktion $\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma, \epsilon)$, die die komplizierteste der in Tabelle 1 aufgelisteten ist, nehmen die relativen Fehler nur nahe $x = 0$ zu. Im interessieren-

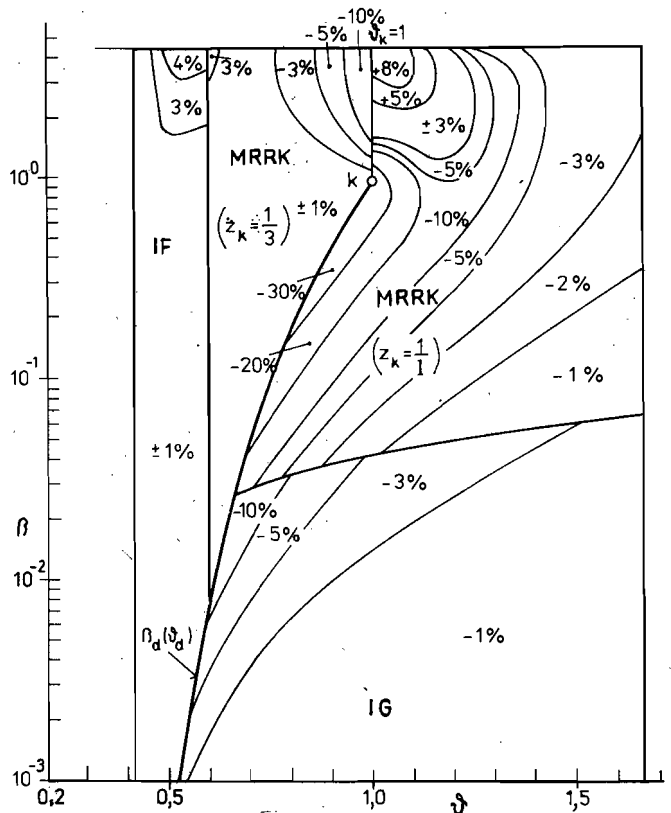


Bild 3. Relative Fehler der Näherungsfunktion $\chi = \chi(\vartheta, \sigma)$ im Einphasengebiet für Wasser

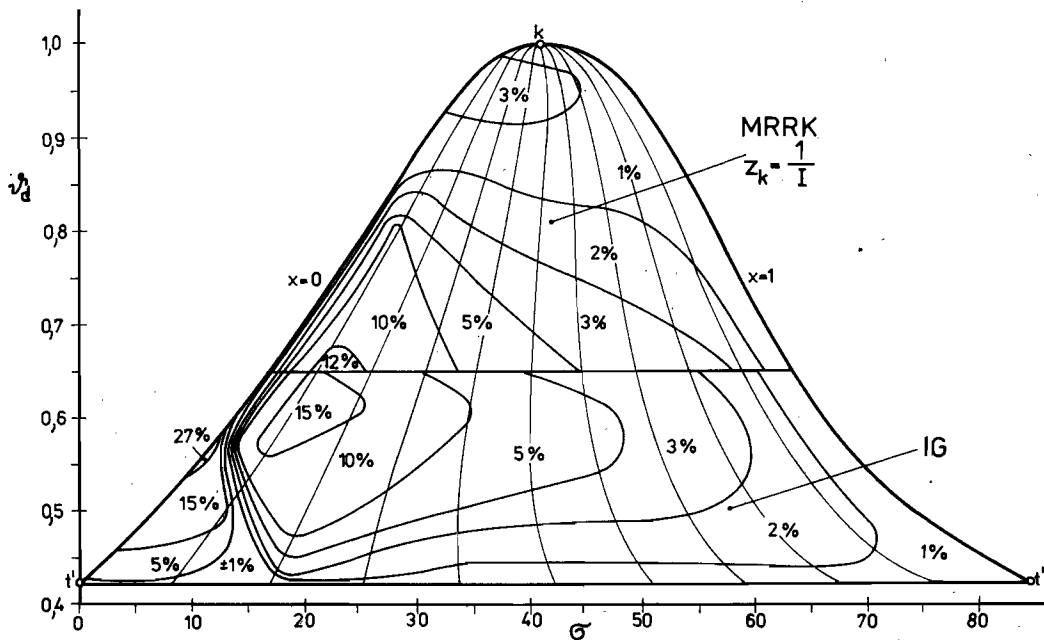


Bild 4. Relative Fehler der Näherungsfunktion $\vartheta_d = \vartheta_d(\sigma, \epsilon)$ im Naßdampfgebiet für Wasser

den Bereich (zwischen $x = 0,8$ und $x = 1$) ist die Genauigkeit sehr hoch.

4. Schlussfolgerungen und Nutzung der Ergebnisse

4.1. Einschätzung der Näherungsgleichungen

Die aufgestellten Näherungen benötigen nur wenige, ohne Tabellenmaterial berechenbare stoffspezifische Koeffizienten. Damit sind sie schnell auf neue Stoffe anwendbar. Es konnte die Gültigkeit des Modells für alle interessierenden reinen Stoffe nachgewiesen werden, ebenso für Gemische, die sich physikalisch wie reine Stoffe verhalten (z. B. trockene Luft).

Die für Prozeßberechnungen energietechnischer Anlagen relevanten thermodynamischen Funktionen werden vollständig erfaßt. Durch das Modell – modifizierte Redlich-Kwong-Gleichung, modifizierte August-Gleichung, ideales Gas, ideale Flüssigkeit – ist es möglich, in allen Zustandsbereichen hinreichend genaue Näherungen bereitzustellen. Bei einem vorgegebenen relativen Fehler von 0,0001 (Funktions- und Endwertabgleich) sind mit dem seit Jahren im Wissenschaftsbereich Thermodynamik angewendeten ein- und zweidimensionalen Iterationsverfahren regula falsi nur vier bis sieben Iterationsschritte notwendig, um das geforderte Ergebnis zu erreichen. Die Vereinfachungen im idealen Flüssigkeits- und idealen Gasgebiet gestatten es, für jeden Kompliziertheitsgrad der genauen Zustandsgleichungen im Programmpaket eine effektive Startwertberechnung vorzunehmen. Eine direkte Verwendung der Näherungsbeziehungen für überschlägliche Prozeßberechnungen wäre prinzipiell möglich, wobei die Inkonsistenz zwischen den Gleichungen und an den Bereichsgrenzen beachtet werden müßte.

4.2. Die neue Qualität der Programmstruktur

Um einen nahtlosen Übergang in der Anwendung zu gewährleisten, wurde die Kompatibilität des neuen hier vorgestellten Stoffwert-Programmpaketes für den Nutzer der bisherigen Versionen gesichert. Ihm präsentiert sich das neue Paket mit einer verbesserten Funktionsfähigkeit. Durch die genaueren Anfangswerte wird in den Berechnungs-UP eine sichere Konvergenz der Iterationen gewährleistet. Merkbare Einsparungen sind vor allem im Rechenzeitverbrauch und bei der parallelen Berechnung mehrerer Arbeitsstoffe im Speicherplatzbedarf der EDVA

zu verzeichnen. Für Wasser nach IFC 1968 zeigt die Tabelle 3 einige erreichte durchschnittliche Rechenzeiteinsparungen bezogen auf jeweils einen Zustandspunkt. Da die Vergleichswerte relativ und getrennt nach technischer und physikalischer Formulierung angegeben sind, ist eine Übertragung auf die anderen Stoffe möglich. Die ersichtlichen Reduzierungen der Rechenzeit bis auf 50 % der bisherigen werden durch folgende Maßnahmen erreicht:

- Einbau der neuen genaueren Iterationsstartwertgleichungen,
- Verwendung effektiver Algorithmen durch die konsequente Trennung der Berechnungen für die technische und physikalische Formulierung,
- Konzipierung neuer Berechnungswege im Zweiphasengebiet mit der Gleichung von Clausius und Clapeyron.

Die neue Qualität des Stoffwert-Programmpaketes gegenüber der in [2] und [4] beschriebenen Version besteht zweitens in der Stoffunabhängigkeit der Berechnungs-UP. Für thermodynamische Funktionen gleicher Variabler existiert jetzt nur noch ein UP. Während bisher diese UP für jeden Stoff immer wieder neu geschrieben werden mußten, fällt ihre formale Programmierung zukünftig weg. Daraus folgt die Möglichkeit, im Auftrag eines Nutzers neue Arbeitsstoffe bzw. Zustandsgleichungen schnell in das Programmpaket aufnehmen zu können. Zu erstellen sind nur noch die Rumpf- und Siederoutinen mit den Zustands- und Dampfdruckgleichungen. Der Einbau der stoffspezifischen Konstanten in das UP KONST erfolgt nach einer fi-

Tabelle 3. Rechenzeitvergleich einiger UP des neuen Programmpaketes mit den bisherigen Versionen am Beispiel Wasser nach IFC 1968

Funktion	UP	relative Rechenzeit (bisherige Version = 100%)		
		PF	TF	ZG
$T_d = f(p_d)$	TS	—	—	108%
$v = f(p, T, x)$	VOLUPT	85%	106%	115%
$\rho, v, x = f(T, s)$	DRVOTS	46%	54%	107%
$T, v, x = f(p, s)$	TEVOPS	45%	45%	86%
$T, v, x = f(p, h)$	TEVOPH	70%	38%	98%
$\rho, T, v, x = f(s, h)$	DTVXSH	29%	69%	38%

xierten Vorschrift und bereitet ebenfalls keine Schwierigkeiten. Damit sinkt der Vorbereitungsaufwand für einen neuen Arbeitsstoff in Abhängigkeit von Umfang und Kompliziertheitsgrad der Zustandsgleichungen auf 20 bis 10 % des bisherigen.

4.3. Anwendung und Nutzung

Durch Aufrechterhaltung der Schnittstelle Anwender – Programmpaket kann der Nutzer älterer Versionen des Wissenschaftsbereichs, wie bereits festgestellt, ohne Veränderungen auf das neue System übergehen. Bemerkenswert sollte, daß das Paket neben den beschriebenen Zustandsfunktionen auch Transportgrößen und wichtige thermodynamische Differentialquotienten entsprechend [3] enthält.

Allen Interessenten, nicht nur aus der energiewandelnden Industrie, steht das Stoffwert-Programmpaket als „black box“ (FORTRAN-4-Quellmodul bzw. BESM-6-Objektmodul) bereit. Für die Anwendung benötigt der Nutzer neben den interessierenden Rahmen-Programmen (UP-Ebenen II–IV) die UP der Ebene V für den (die) gewünschten Stoff(e). Die Auswahl kann er auf der Grundlage einer Liste mit den UP-Aufrufen und eines Kataloges der Arbeitsmittel treffen.

In seinem Hauptprogramm hat der Nutzer die Eingangsparameter für die Berechnung in SI-Einheiten bereitzustellen. Er erhält die Ergebnisse für die gesuchten Größen zur weiteren Prozeßberechnung ebenfalls als Parameter in SI-Einheiten. Die in den Abschnitten 2.2., 3. und 4.1. gegebenen Informationen beziehen sich auf den Inhalt bzw. die Funktionsweise des Programmpaketes, sind aber für die Anwendung des Systems nicht notwendige Details.

Da das vorgestellte Programmsystem Zustandsgleichungen verschiedenster Genauigkeit enthält (vgl. Tab. 2), genügt es sowohl Anforderungen überschläglicher als auch genauester Berechnungen.

Indem nunmehr auch die Iterationsfehlerschranken mit geringem Aufwand global variiert werden können, hat es der Nutzer besser als bisher in der Hand, optimale Stoffwertgenauigkeiten zu wählen und damit günstige Rechenzeiten für Prozeßmodellierungen zu erreichen.

Um den Inhalt des Systems auch in Form einer Datenbank nutzbar machen zu können, wird gegenwärtig an entsprechenden Systemen für Dialog- und Stapelbetrieb gearbeitet.

Eine weitere vom Wissenschaftsbereich Thermodynamik der Technischen Universität Dresden mögliche Serviceleistung ist die Erstellung von gewünschten Tabellen. Die im Jahr 1982 berechnete und direkt von der EDVA BESM 6 gedruckte Wasserdampf tafel [3] basierte zwar noch auf der bisherigen Version, wurde aber bereits mit dem neuen Paket in äquivalenter Form nachgerechnet. Solche und weitere Tabellen können für alle im Paket ent-

haltenen Stoffe auf Anfrage berechnet werden, wobei Parameterbereich und Schrittweiten variabel sind. Zusätzlich ist es möglich, Ablese- und Übersichtsdiagramme mit beliebigen Koordinaten und bis zu fünf wählbaren Parametern (Zustands-, Transportgrößen, Differentialquotienten) für die angegebenen Arbeitsstoffe maschinell mit dem EDVA-System BESM 6-DIGIGRAF 1008 zu zeichnen. Vorzugeben sind hierbei vom Nutzer das Diagramm und der interessierende Zustandsbereich. Grundlage der Diagrammzeichnung ist ebenfalls das vorgestellte Stoffwert-Programmpaket.

Literatur

- [1] Kretzschmar, H.-J.: Beitrag zur effektiven Startwertbereitstellung für implizite Zustandsfunktionen. Dissertation A, TU Dresden, Sektion Energieumwandlung, 1982
- [2] Elsner, N., Klinger, J., und Rasmus, S.: Maschinelle Berechnung thermodynamischer Zustands- und Transportgrößen von Kreisprozeßarbeitsmitteln – ein Beitrag zur thermodynamischen Berechnung von Anlagen der Energietechnik. Energietechnik 29 (1979) 6, S. 229–235
- [3] Elsner, N., Fischer, S., und Klinger, J.: Thermophysikalische Stoffeigenschaften von Wasser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- [4] Fischer, S., Pawlowitsch, A., und Sellmer, H.: Ein Beitrag zur Modellierung thermodynamischer Prozesse. Energietechnik 29 (1979) 6, S. 218–224
- [5] Fischer, S.: Ein Beitrag zur Modellierung thermodynamischer Prozesse. Dissertation B, TU Dresden, Sektion Energieumwandlung, 1977
- [6] Sellmer, H.: Die thermodynamische Modellierung der Baugruppen von Energiemaschinen zur Berechnung des stationären Betriebsverhaltens. Dissertation A, TU Dresden, Sektion Energieumwandlung, 1977
- [7] Grigull, U.: Properties of Water and Steam in SI-Units. Springer Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1979
- [8] Riwkin, S. L., und Kremeneuskaja, E. A.: Urawnienie sostojanija wodi i wodjanowo para dlja maschinich rastschjotow prozessow i oborudowanija elektrostanzij. Teploenergetika 14 (1977) 3, S. 69–73
- [9] Schmidt, E.: VDI-Wasserdampf tabeln. 6. Auflage, Ausgabe B. Springer Verlag Berlin – Heidelberg – New York 1963
- [10] Altunin, W. W.: Teplofisischeskie swoistwa dwuokisi ugleroda. Isdatelstwo standartow, Moskau 1975
- [11] Zederberg, N. W., Popow, W. N., und Morosowa, N. A.: Termodinamitscheskie i teplofisischeskie swoistwa gelija. Atomisdat, Moskau 1969
- [12] Pee, A.: Stoffdaten von Natrium. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktortechnik, 1969
- [13] Baehr, H. D., und Hicken, E.: Die thermodynamischen Eigenschaften von CF_2Cl_2 (R12) im kältetechnisch wichtigen Bereich. Kältetechnik 17 (1965) 5, S. 143–150
- [14] ILKA-Berechnungskatalog. 8. Stoffdaten. Institut für Luft- und Kältetechnik, Dresden 1977
- [15] Termodinamitscheskie swoistwa asota. Isdatelstwo standartow, Moskau 1977
- [16] Elsner, N.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik. Akademie Verlag, Berlin 1980
- [17] Bronstein, I. N., und Semendjajew, K. A.: Taschenbuch der Mathematik. 13. Auflage, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1974

Manuskripteingang am 19. 12. 1983

ENA 9803

NEUERSCHEINUNG

Flüssige Kristalle in Tabellen II

Von Prof. Dr. rer. nat. habil. *Dietrich Demus*
und Prof. Dr. rer. nat., *Horst Zäschke*
Etwa 544 Seiten · Format 16,5 cm × 23 cm
Kunstleder etwa 270,- M
Bestell-Nr.: 541 768 6

Die wissenschaftliche und technische Entwicklung der letzten Jahre bewirkte einen starken Aufschwung der Synthese flüssiger Kristalle. Die Anwendungen liegen vor allem auf den Gebieten Herstellung optoelektronischer Bauelemente (Displays), Thermographie, chemische und physikalische Analytik, Gaschromatographie.

In Ergänzung des 1974 erschienenen Buches „Flüssige Kristalle in Tabellen“ enthält dieser Band etwa 8 000 in den letzten Jahren neu synthetisierte kristallin-flüssige Verbindungen mit ihren Umwandlungstemperaturen, der Charakterisierung der Phasen sowie zugehörigen Literaturzitate. Die übersichtlichen Tabellen ermöglichen einen schnellen Überblick über das vorhandene Material, erlauben eine sinnvolle Auswahl und erleichtern die Konzipierung neuer Synthesen.

Dieses auf dem Flüssigkristallgebiet einzige Tabellenbuch ist dadurch ein unentbehrliches Nachschlagewerk.

Bestellungen nehmen alle Buchhandlungen entgegen.

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

