

Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen und Transporteigenschaften von feuchten Verbrennungsgasen, feuchter Luft und Absorptionskältemittelgemischen in fortschrittlichen Energieumwandlungsprozessen

Prof. Dr.-Ing. habil. **H.-J. Kretzschmar**, Dr.-Ing. **I. Stöcker**,
Dipl.-Inf. (FH) **I. Jähne**, Dipl.-Ing. (FH) **D. Seibt**, Dipl.-Ing. (FH) **M. Kunick**
Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Zittau

Kurzfassung

Mit dem Ziel, CO₂-freie Kraftwerke zu konzipieren, wird unter anderem die Verbrennung mit reinem Sauerstoff favorisiert, bei der ein Wasserdampf-Kohlendioxid-Gemisch entsteht. Als eine Option zur effizienten Energiespeicherung werden Entspannungsturbinen mit feuchter Luft in Betracht gezogen. Zur Berechnung des Kalina-Prozesses werden die Eigenschaften von Ammoniak-Wasser-Gemischen benötigt. Auf Grund der Nutzung von Abwärme sind Absorptionskältemaschinen und Absorptionswärmepumpen mit Ammoniak-Wasser-Gemischen und Wasser-Lithiumbromid-Gemischen nach wie vor von Interesse.

Für die Berechnung solcher Prozesse wurden Programmbibliotheken zur Ermittlung der thermodynamischen Zustandsgrößen einschl. Umkehrfunktionen und Transporteigenschaften von feuchten Verbrennungsgasen und feuchter Luft sowie der Kältemittelgemische Ammoniak-Wasser und Wasser-Lithiumbromid erstellt.

Die Berechnung der Gasgemische erfolgt als ideale Mischung realer Fluide, wobei die in höherer Konzentration auftretenden Gemischgase mit Fundamentalgleichungen berechnet werden. Die in nur geringer Konzentration vorkommenden Komponenten werden als ideale Gase mit den genauesten Ansätzen für die spezifische Wärmekapazität berechnet. Berücksichtigt wird das Auskondensieren von Wasser, um die Separation von Kohlendioxid berechnen zu können. Es wird gezeigt, in welchen Zustandsbereichen ein Wasserdampf-Kohlendioxid-Gemisch nicht mehr als ideales Gasgemisch berechnet werden kann.

Die Berechnung der Ammoniak-Wasser-Gemische und der Wasser-Lithiumbromid-Gemische erfolgt mit den gegenwärtig genauesten Gemisch-Fundamentalgleichungen.

Die entwickelten Stoffwert-Programmbibliotheken LibHuGas für Gasgemische und LibHuAir für feuchte Luft sind für die Berechnung von Dampfturbinen sowie von Gas- und Entspannungsturbinen mit hoher Wasserdampfbeladung und der zugehörigen Anlagen vorgesehen. Der Kalina-Prozess und Ammoniak-Wasser-Absorptionsanlagen können mit der Bibliothek LibAmWa und Wasser-Lithiumbromid-Absorptionsmaschinen mit der Bibliothek LibWaLi berechnet werden.

Zur komfortablen Nutzung der Stoffwert-Bibliotheken in Excel[®] steht das Add-In FluidEXL zur Verfügung. Für Mathcad[®] wird das Add-On FluidMAT und für Matlab[®] das Interface FluidLAB angeboten.

1 Feuchte Verbrennungsgasgemische und feuchte Luft

Die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von feuchten Verbrennungsgasgemischen und feuchter Luft erfolgt als ideale Mischung realer Fluide. Dazu werden für die Gemischgase Wasserdampf, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff und Argon die gegenwärtig genauesten Fundamentalgleichungen [1-5] verwendet. Die in nur geringer Konzentration vorkommenden Gemischgase Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Neon werden als ideale Gase mit den genauesten Ansätzen für die spezifische Wärmekapazität [6] berechnet. Die Entscheidung, ob ein Verbrennungsgasgemisch in der jeweiligen Prozessmodellierung als ideales Gasgemisch oder als ideale Mischung realer Fluide berechnet werden muss, soll im Folgenden erläutert werden. Bild 1 zeigt als Beispiel den relativen Fehler, der bei der Berechnung der Dichte eines Gemisches aus 50 % Wasserdampf und 50 % CO₂ als ideales Gasgemisch im jeweiligen Druck- und Temperaturbereich entsteht. Bei Temperaturen größer als 900 °C sind die Abweichungen der Dichte unabhängig vom Druck geringer als 0,1 %. Unterhalb 500 °C steigt der Fehler mit steigendem Druck bis auf 10 %.

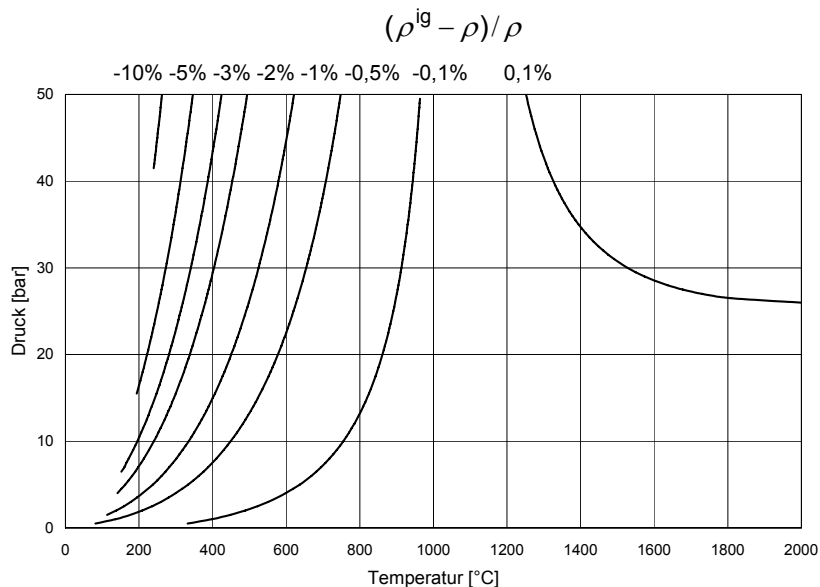


Bild 1: Relative Abweichung der Dichte eines Gemisches aus 50 % Wasserdampf und 50 % CO₂, berechnet als ideales Gasgemisch im Vergleich zur Berechnung als ideale Mischung realer Fluide

Analog ist in Bild 2 die relative Abweichung der isobaren Wärmekapazität dargestellt. Diese Abweichungen sind auf die Genauigkeit der Enthalpie übertragbar und zugleich ein Maß für die maximale Ungenauigkeit von Enthalpiedifferenzen, die in Prozessmodellierungen berechnet werden. Es ist ersichtlich, dass die Abweichungen bei Temperaturen größer als 1000 °C unter –0,5 % bleiben. Bei Temperaturen unter 600 °C steigen die Abweichungen mit sinkender Temperatur und steigendem Druck bis auf –20 %. Das heißt, die als ideales Gasgemisch berechnete Enthalpie ist in diesem Bereich erheblich geringer als die tatsächlich vorhandene.

Davon ausgehend kann die Entscheidung für die jeweilige Prozessberechnung getroffen werden, ob die Dichte und/oder spezifische isobare Wärmekapazität bzw. Enthalpie eines Wasserdampf-Kohlendioxid-Gemisches als ideales Gas berechnet werden kann oder als ideale Mischung realer Fluide berechnet werden muss.

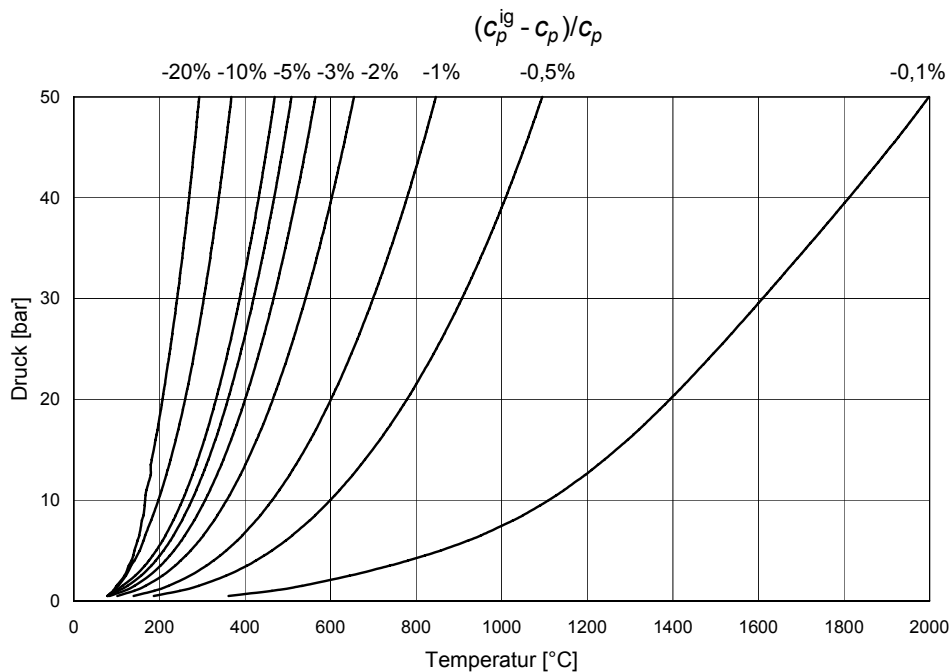


Bild 2: Relative Abweichung der spezifischen isobaren Wärmekapazität eines Gemisches aus 50 % Wasserdampf und 50 % CO_2 , berechnet als ideales Gasgemisch im Vergleich zur Berechnung als ideale Mischung realer Fluide

2 Ammoniak-Wasser-Gemische

Die Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Ammoniak-Wasser-Gemischen erfolgt nach der IAPWS-Guideline [7]. Darin werden die Gemischpartner Ammoniak und Wasser nach den genauesten Fundamentalgleichungen [1, 8] berechnet. Die berechenbaren Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgelistet. Neben den Funktionen für den gesamten Zustandsbereich Flüssigkeit, überhitzter Dampf und Nassdampf sind Berechnungen für siedende Flüssigkeit und gesättigten Dampf ausgehend von Druck, Temperatur und/oder Zusammensetzung möglich. Des Weiteren sind die in Prozessberechnungen benötigten Umkehrfunktionen von Druck und Enthalpie, Druck und Entropie sowie Enthalpie und Entropie berechenbar. Bild 3 zeigt das mit der entwickelten Programmbibliothek berechnete h, ξ -Diagramm für Ammoniak-Wasser-Gemische.

3 Wasser-Lithiumbromid-Gemische

Die Ermittlung der thermodynamischen Zustandsgrößen von Wasser-Lithiumbromid-Gemischen erfolgt mit der Fundamentalgleichung [9]. Berechenbar sind die in Tabelle 1 analog aufgelisteten Funktionen, wobei bei diesem Gemisch die Dampfphase als reiner

Wasserdampf berechnet wird. Bild 4 zeigt das berechnete h, ξ -Diagramm für Wasser-Lithiumbromid-Gemische.

4 Stoffwert-Programmbibliotheken für Excel®, Mathcad® und Matlab®

Die folgenden Stoffwert-Programmbibliotheken wurden entwickelt:

- LibHuGas für feuchte Verbrennungsgasgemische
- LibHuAir für feuchte Luft
- LibAmWa für Ammoniak-Wasser-Gemische
- LibWaLi für Wasser-Lithiumbromid-Gemische.

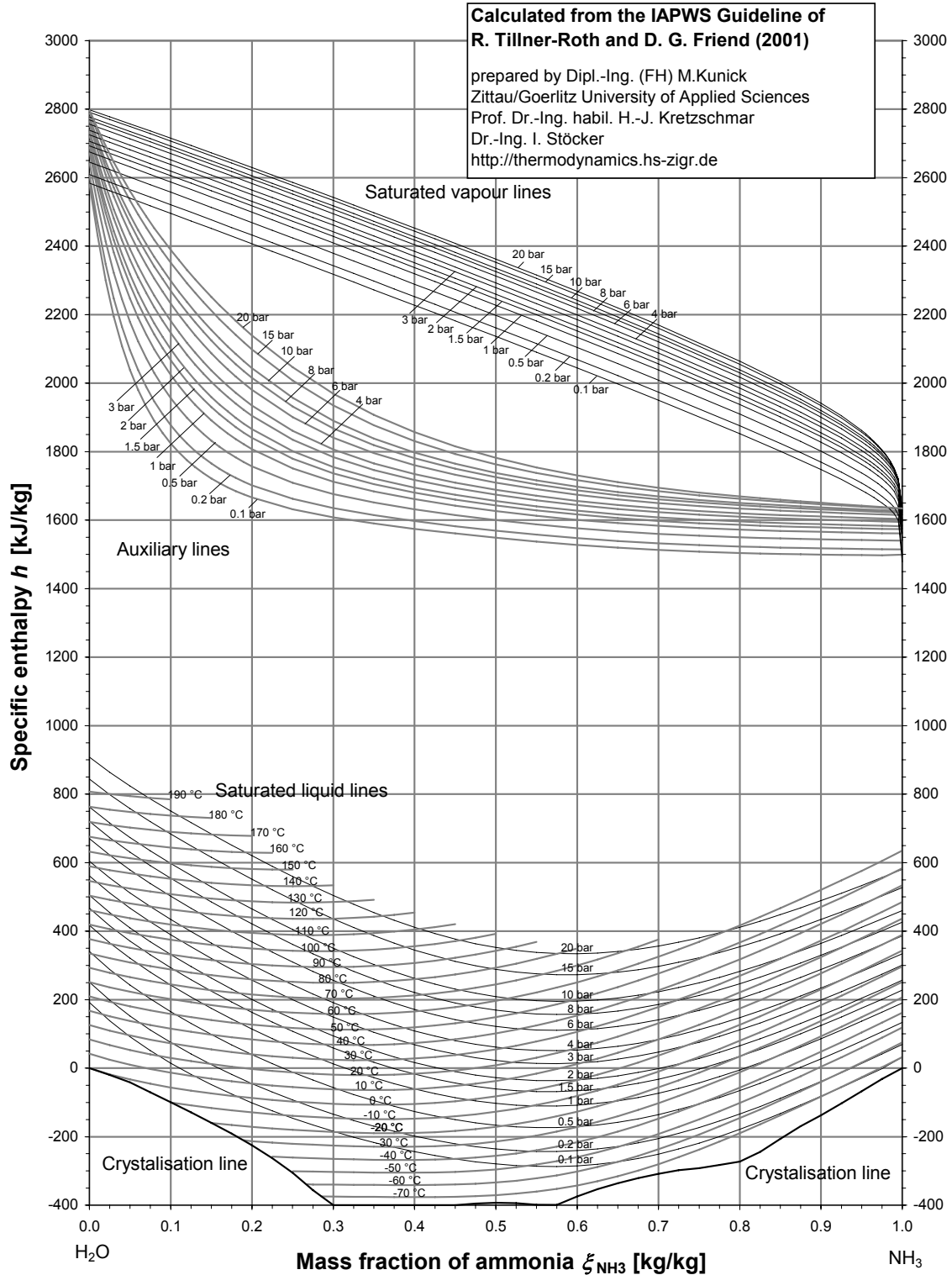
Zur komfortablen Nutzung der Bibliotheken in Excel® steht das Add-In FluidEXL zur Verfügung. Für Mathcad® wird das Add-On FluidMAT und für Matlab® das Interface FluidLAB angeboten.

Weitere Informationen sind der Website <http://thermodynamik.hs-zigr.de> zu entnehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. IAPWS Secretariat, Dooley, B., EPRI, Palo Alto CA, (1995)
- [2] Span, R.; Wagner, W.: A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region for Temperatures from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressure up to 800 MPa. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 25 (1996) No. 6, pp. 1509-1596
- [3] Span, R.; Lemmon, E. W.; Jacobsen, R. T.; Wagner, W.; Yokozeki, A.: A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures from 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 29 (2000) No. 6, pp. 1361-1433
- [4] de Reuck, K. M.; Wagner, W.: Oxygen, International Thermodynamic Tables of the Fluid State 9. Blackwell Scientific Publications LTD (1987)
- [5] Tegeler, Ch.; Span, R.; Wagner, W.: A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressure up to 1000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 28 (1999) No. 3, pp. 779-850
- [6] Bucker, D.; Span, R.; Wagner, W.: Thermodynamic Property Models of Moist Air and Combustion Gases. J. Eng. for Gas Turbines and Power 125 (2003) pp. 374-384
- [7] Guideline on the IAPWS Formulation 2001 for the Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures. IAPWS Secretariat, Dooley, B., EPRI, Palo Alto CA, (2001)
- [8] Baehr, H. D.; Tillner-Roth, R.: Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel, Zustandsgleichungen und Tafeln für Ammoniak, R22, R134a, R152a und R123. Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [9] Kim D. S.; Infante Ferreira, C. A.: A Gibbs Energy Equation for LiBr/H₂O Solutions. Proceedings of the 6th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Glasgow, U.K. (2004)

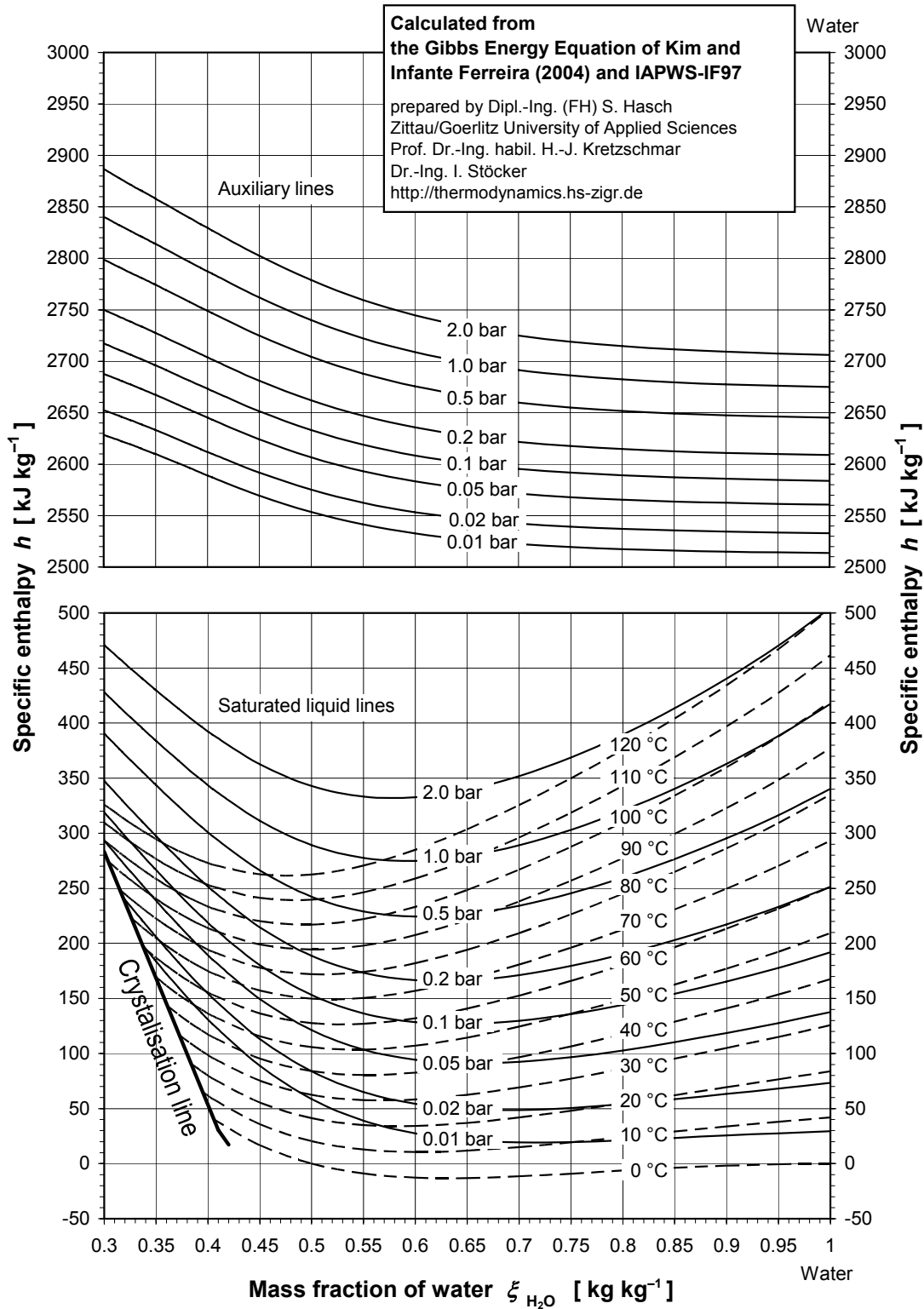
h - ξ Diagram for Ammonia / Water Mixtures



Reference states: NH_3 : $h' = 2.333 \text{ kJ/kg}$ at triple point temperature $t_t = -77.655 \text{ }^\circ\text{C}$
 H_2O : $h' = 0.00061178 \text{ kJ/kg}$ at triple point temperature $t_t = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$

Bild 3: h, ξ - Diagramm für Ammoniak-Wasser-Gemische

h - ξ Diagram for Water / Lithium Bromide Mixtures



Reference states: Pure water: $h_{H_2O} = 0.6118$ J/kg at triple point $p_t = 0.00611657$ bar, $t_t = 0.01$ °C on saturated liquid line
 Saturated liquid mixture with $\xi_{H_2O} = 0.5$ kg/kg: $h_{0.5} = -20.9415$ J/kg at $t = 0$ °C

Bild 4: h, ξ - Diagramm für Wasser-Lithium Bromid Gemische

Tabelle 1: Stoffwertfunktionen der Bibliothek LibAmWa

Funktionsname	Stoffwert	Funktionale Abhängigkeit	Maßeinheit Ergebnis
a_ptxi_AmWa	Temperaturleitfähigkeit	$a = f(p, t, \xi)$	m ² /s
cp_ptxi_AmWa	Spezifische isobare Wärmekapazität	$c_p = f(p, t, \xi)$	kJ/(kg K)
cv_ptxi_AmWa	Spezifische isochore Wärmekapazität	$c_v = f(p, t, \xi)$	kJ/(kg K)
eta_ptxi_AmWa	Dynamische Zähigkeit	$\eta = f(p, t, \xi)$	Pa s
h_ptxi_AmWa	Spezifische Enthalpie	$h = f(p, t, \xi)$	kJ/kg
lambda_ptxi_AmWa	Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = f(p, t, \xi)$	W/(m K)
nue_ptxi_AmWa	Kinematische Viskosität	$\nu = f(p, t, \xi)$	m ² /s
p_hsxi_AmWa	Umkehrfunktion: Druck aus Enthalpie, Entropie und Massenteil NH ₃	$p = f(h, s, \xi)$	bar
Pr_ptxi_AmWa	Prandtl-Zahl	$Pr = f(p, t, \xi)$	-
ps_txil_AmWa	Dampfdruck	$p_s = f(t, \xi')$	bar
ps_txiv_AmWa	Dampfdruck	$p_s = f(t, \xi'')$	bar
region_phxi_AmWa	Phasengebiet aus Druck, Enthalpie und Massenanteil NH ₃	$region = f(p, h, \xi)$	-
region_psi_AmWa	Phasengebiet aus Druck, Entropie und Massenanteil NH ₃	$region = f(p, s, \xi)$	-
region_ptxi_AmWa	Phasengebiet aus Druck, Temperatur und Massenanteil NH ₃	$region = f(p, t, \xi)$	-
region_hsxi_AmWa	Phasengebiet aus Druck aus Enthalpie, Entropie und Massenteil NH ₃	$region = f(h, s, \xi)$	-
s_ptxi_AmWa	Spezifische Entropie	$s = f(p, t, \xi)$	kJ/(kg K)
t_phxi_AmWa	Umkehrfunktion: Temperatur aus Druck, Enthalpie und Massenteil NH ₃	$t = f(p, h, \xi)$	°C
t_psi_AmWa	Umkehrfunktion: Temperatur aus Druck, Entropie und Massenanteil NH ₃	$t = f(p, s, \xi)$	°C
ts_psil_AmWa	Siedetemperatur	$t_s = f(p, \xi')$	°C
ts_pxiv_AmWa	Siedetemperatur	$t_s = f(p, \xi'')$	°C
v_ptxi_AmWa	Spezifisches Volumen	$v = f(p, t, \xi)$	m ³ /kg
w_ptxi_AmWa	Schallgeschwindigkeit	$w = f(p, t, \xi)$	m/s
xd_ptxiv_AmWa	Dampfanteil	$x_\delta = f(p, t, \xi)$	kg/kg
xd_hsxi_AmWa	Umkehrfunktion: Dampfanteil aus Enthalpie, Entropie und Massenteil NH ₃	$x_\delta = f(h, s, \xi)$	kg/kg
xil_ptxiv_AmWa	Massenanteil NH ₃ siedender Flüssigkeit	$\xi' = f(p, t, \xi'')$	kg/kg
xiv_ptxil_AmWa	Massenanteil NH ₃ gesättigten Dampfes	$\xi'' = f(p, t, \xi')$	kg/kg
<p>p - Druck in bar t - Temperatur in °C ξ - Massenanteil NH₃ in (kg NH₃)/(kg Gemisch)</p>			