

Hans-Joachim Kretschmar

Näherungen für thermodynamische Zustandfunktionen beliebiger Variabler — angewendet als Iterationsstartwertgleichungen

Im vergangenen Jahr wurden die Arbeiten an einer neuen Struktur des Stoffwert-Programmpaketes im Wissenschaftsbereich Thermodynamik der TU Dresden abgeschlossen. Es stellt die Grundlage u. a. für thermodynamische Prozeßberechnungen [2], Dampf tabelberechnungen [3], maschinelle Zustandsdiagramm-Zeichnungen [4] und Datenbanksysteme dar. Voraussetzung für die neuen stoffunabhängigen Berechnungswege war die Bereitstellung von stoffunabhängigen Iterationsstartwertgleichungen für die impliziten Zustandfunktionen.

Die in der Dissertation [1] erarbeiteten Näherungsbeziehungen sollen vorgestellt und deren Genauigkeit diskutiert werden.

Dabei stehen die thermodynamischen Grundlagen der Gleichungen, weniger die Anwendung, über die an anderer Stelle berichtet wird, im Vordergrund.

Formelzeichen und Indizes

Bedeutung	Formelzeichen	
	dimensionsbehaftet	reduziert
Druck	p	$\beta = \frac{p}{p_k}$
Temperatur	T	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
spezifisches Volumen	v	$\chi = \frac{v}{v_k}$
spezifische Enthalpie	h	$\varepsilon = \frac{h}{p_k \cdot v_k}$
spezifische Entropie	s	$\sigma = \frac{s \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$
spezifische Gaskonstante	R	$I = \frac{R \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$
spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	c_v	$\varphi_\chi = \frac{c_v \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$
Dampfanteil	x	
Bedeutung	Index	
kritischer Zustand	k	
Tripelzustand	t	
ideales Gas	ig	
ideale Flüssigkeit	if	

1. Einleitung

Die Suche nach stoffunabhängigen Näherungsgleichungen für thermodynamische Zustandfunktionen mit beliebigen Variablen ist ein zentrales Problem der Stoffwertbereitstellung in maschinellen Prozeßberechnungen.¹

Mit der Arbeit [1] wurde eine Lösung gefunden, die sich inzwischen praktisch bewährt hat.

Analysiert man die Programme zur Berechnung der wichtigsten thermodynamischen Zustandfunktionen, welche in Tabelle 1, Spalten 1 und 2 zusammengestellt sind, so gelangt man zu den, in den Spalten 3 bis 8 eingetragenen, für die Iterationen benötigten Startwertgleichungen. Dabei hat sich die Darstellung der Funktionen mit auf den kritischen Zustand reduzierten Größen als erster Schritt zur Stoffunabhängigkeit bewährt. Da die Programme sowohl das fluide Einphasengebiet (EG) als auch das Zweiphasengebiet Flüssigkeit — Dampf (ZG) berechnen, ist in den Algorithmen jeweils ein Test, ob der gesuchte Zustandspunkt im Ein-

oder Zweiphasengebiet liegt (Phasentest), vorangestellt. Je nachdem, welche Größen gegeben sind, ist bereits im Phasentest, im Einphasengebiet und im Naßdampfbereich zu iterieren, so daß für die Anfangswerte Näherungsgleichungen benötigt werden. Zum Teil unterscheiden sich die zu iterierenden Größen und damit die Startwertfunktionen in Abhängigkeit von der Form der zugrunde gelegten Zustandsgleichungen. Von physikalischer Formulierung (PF) spricht man, wenn die Zustandsgleichungen Funktionen von Temperatur und Dichte sind. Stellen dagegen Druck und Temperatur die Variablen dar, so handelt es sich um eine technische Formulierung (TF).

Der in den bisherigen Ausführungen verwendete Begriff — Stoffunabhängigkeit — bezieht sich auf die in energie wandelnden Prozessen bisher und zukünftig verwendeten Arbeitsmittel, wobei nur reine Stoffe bzw. solche, die sich im interessanten Parameterbereich entsprechend verhalten, betrachtet werden sollen. Neben dem nach wie vor wichtigsten Arbeitsstoff Wasser ist international der Trend zur Berechnung von Kohlendioxid, Natrium und Helium in der Kerntechnik, von Freonen und Ammoniak in der Kältetechnik und von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Äthan, Äthylen u. a. sowie von Ab- und Verbrennungsgasen in thermodynamischen Prozeßberechnungen der Energieanlagentechnik mit EDVA erkennbar. Diese breite Palette von chemisch und physikalisch unterschiedlichsten Stoffen muß von jeder der in Tabelle 1 zusammengestellten 34 thermodynamisch weitgefächerten Näherungsfunktionen ausreichend genau beschrieben werden, was die Komplexität der Aufgabenstellung unterstreicht. Auch der Forschungspartner im Moskauer Energetischen Institut, der Lehrstuhl Thermodynamik, arbeitet an ähnlichen Aufgabenstellungen.

2. Thermodynamische Grundlagen

2.1. Thermische Zustandsgleichung

Auf der Suche nach geeigneten Ansätzen, die die vorangestellten Forderungen erfüllen, wurden u. a. folgende Lösungswege geprüft:

— Mathematisches Vorgehen über Approximationen,

¹ Bei dieser Feststellung wird davon ausgegangen, daß die Berechnung der implizierten Funktionen mittels Iteration erfolgt.

Tabelle 1

Thermodynamische Zustandsfunktionen und Zusammenstellung der darin benötigten Iterationsstartwertgleichungen für Prozeßberechnungen der Energieanlagentechnik

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

$\beta = \frac{p}{p_k}$ $\vartheta = \frac{T}{T_k}$ $\chi = \frac{v}{v_k}$ $\sigma = \frac{s \cdot T_k}{p_k \cdot v_k}$ $\varepsilon = \frac{h}{p_k \cdot v_k}$ d — Sättigungszustand
 ' — Siedelinie
 '' — Taulinie

- Berechnung ausgehend von einfachen kanonischen Zustandsgleichungen,
- Korrektur von einfachen thermodynamischen Ansätzen für das ideale Gas und die ideale Flüssigkeit mittels Approximationen,
- Kombination von allgemeingültigen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten und Differentialgleichungen mit einer einfachen thermischen Zustandsgleichung und einem Ansatz für die Dampfdruckfunktion.

Die geforderte Stoffunabhängigkeit führte zur Entscheidung zugunsten des letzten Lösungsweges.

Testrechnungen mit Zustandsgleichungen des van der Waals-Types zeigten in Übereinstimmung mit internationalen Erfahrungen die Überlegenheit der bekannten Beziehung von O. Redlich und J. N. S. Kwong

$$p = \frac{R \cdot T}{(v - b)} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v \cdot (v + b)} \quad (1)$$

Über den Vietaschen Wurzelsatz gelangt man bei (1) am günstigsten zu den Berechnungsgleichungen für die drei stoffspezifischen Konstanten

$$a = \frac{1}{c_{RK}} \cdot p_k \cdot \sqrt{T_k} \cdot v_k^2 \quad \text{mit } c_{RK} = \sqrt[3]{2} - 1, \quad (2)$$

$$b = c_{RK} \cdot v_k \quad (3)$$

$$\text{und } R = 3 \frac{p_k \cdot v_k}{T_k} \quad (\text{idemitsch mit } z_k = \frac{1}{3}). \quad (4)$$

Ihr Einsetzen in (1) führt zur reduzierten Form der Redlich-Kwong-Gleichung

$$\beta = \frac{3\vartheta}{(\chi - c_{RK})} - \frac{1}{c_{RK} \cdot \sqrt{\vartheta} \cdot \chi \cdot (\chi + c_{RK})} \quad (5)$$

mit $z_k = \frac{1}{3}$. Auf Grund ihrer vollständigen Stoffunabhängigkeit genügt sie dem klassischen Korrespondenzprinzip. Sie beschreibt den kritischen Zustand zwar exakt, gibt jedoch den gesamten Zustandsbereich nur für Fluide mit einer reduzierten Gaskonstante $I = 3$ qualitativ richtig wieder. Für die meisten in der energiewandelnden Industrie verwendeten Arbeitsstoffe ist diese Bedingung nicht oder nur näherungsweise erfüllt. Tabelle 2 zeigt die relativen Abweichungen von (5) im Idealgasgebiet. Da die Fehler auch für Iterationsstartwerte zu groß sind, muß (5) verändert werden. Wird die dritte Bedingung so gewählt, daß (1) im Idealgasgebiet richtig rechnet, erhält man für den kritischen Realgasfaktor den wahren stoffspezifischen Wert

$$z_k = \frac{p_k \cdot v_k}{R \cdot T_k} = \frac{1}{I} \quad (6)$$

Das gemeinsame Einsetzen von (2), (3) und (6) in (1) ergibt eine andere reduzierte Form

$$\beta = \frac{I \cdot \vartheta}{(\chi - c_{RK})} - \frac{1}{c_{RK} \cdot \sqrt{\vartheta} \cdot \chi \cdot (\chi + c_{RK})} \quad (7)$$

Tabelle

Relative I für wicht

Arbeitsst

H₂O
CO₂
Na
He
R 12
NH₃
Luft

mit I
beschre
genau.
für CO₂

Testrec
für die
Reduzi
über v_k
erhält

$$a = \frac{1}{9}$$

$$b = \frac{c_{RK}}$$

Führt
(8) un

β_{MRK}

mit k

als
(MRK)
Lösun
erfüll
im g
kritis
wird.
stoff
mit
im β
(Bild
keits
kiter
Für
Gen
gele
für
gebe
Da

$$\beta =$$

über
anz
Der
MR
ren

(Wi

Tabelle 2

Relative Fehler der reduzierten Redlich-Kwong-Gleichung (5) für wichtige Arbeitsstoffe im Idealgasgebiet

Arbeitsstoff	Reduzierte Gaskonstante I	Relative Fehler von (5) im Idealgasgebiet
H ₂ O	4,26	-29,6%
CO ₂	3,63	-17,4%
Na	5,55	-45,9%
He	3,27	-10,0%
R 12	3,57	-16,0%
NH ₃	4,20	-28,6%
Luft	4,17	-28,0%

mit I als Korrespondenzparameter. Im Gegensatz zu (5) beschreibt diese Gleichung den kritischen Zustand nicht genau. Die Fehler liegen zwischen 9,1% für Wasser und 1,2% für CO₂.

Testrechnungen über die gesamten Zustandsgebiete ergaben für die angegebenen Stoffe, daß es aber günstiger ist, die Reduzierung zu modifizieren. Es wird die Bedingung (4) über $v_k = (R \cdot T_k)/(3p_k)$ in (2) und (3) eingesetzt und man erhält

$$a = \frac{R^2 \cdot T_k^{2,5}}{9 \cdot c_{RK} \cdot p_k} \quad (8)$$

$$b = \frac{c_{RK} \cdot R \cdot T_k}{3 \cdot p_k} \quad (9)$$

Führt man (1) mit (6) und diesen beiden neuen Bedingungen (8) und (9) in ihre reduzierte Form über, ergibt sich

$$\beta_{MRRK} = \frac{\vartheta}{z_k \cdot (\chi - k_1)} - \frac{1}{9c_{RK} \cdot z_k^2 \cdot \sqrt{\vartheta} \cdot \chi \cdot (\chi + k_1)} \quad (10)$$

$$\text{mit } k_1 = \frac{c_{RK}}{3z_k}$$

als modifizierte reduzierte Redlich-Kwong-Gleichung (MRRK-Gleichung). Sie stellt die Grundbeziehung für den Lösungsweg der vorliegenden Arbeit dar. Mit $z_k = 1/I$ erfüllt sie die Grenzbedingung im Idealgasgebiet und rechnet im gesamten fluiden Einphasengebiet genauer als (7). Den kritischen Punkt beschreibt sie exakt, falls $z_k = 1/3$ gesetzt wird. Die Abgrenzung der Gültigkeitsbereiche für z_k kann stoffunabhängig als Polynom approximiert werden. Die mit (10) erreichte Genauigkeit im Vergleich zu Wasser ist im β, ϑ -Diagramm mit Linien konstanten relativen Fehlers (Bild 1) dargestellt. Wie ersichtlich, versagt im Flüssigkeitsgebiet die MRRK-Gleichung, so daß dort nach alternativen Lösungswegen zu suchen ist.

Für andere Stoffe sind die qualitativen und quantitativen Genauigkeitsverhältnisse ähnlich oder günstiger. Davon abgeleitet genügt es, die weiteren Fehlerbetrachtungen nur für den im Verhalten kompliziertesten Stoff Wasser anzugeben.

Da (10) in Richtung Idealgasgebiet (IG) in die Beziehung

$$\beta = \frac{I \cdot \vartheta}{\chi} \quad (11)$$

übergeht, bietet es sich an, diese Gleichung dort sofort anzuwenden.

Der im Flüssigkeitsgebiet relativ große Bereich, in dem die MRRK-Gleichung versagt, kann zu geringeren Temperaturen verschoben werden, falls die zuvor im Phasentest be-

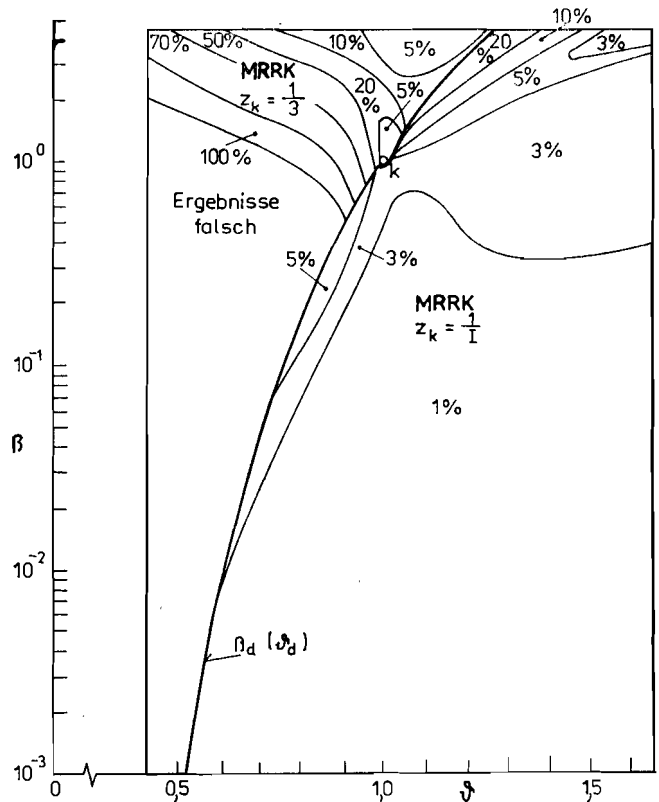


Bild 1. Relative Fehler der modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung (10) im Einphasengebiet für Wasser

rechneten Grenzkurven auf $x = 0$ $\beta_d(\vartheta)$ und $\chi' = \chi'(\vartheta)$ in der Beziehung

$$\beta_{if} = \beta_d(\vartheta) + \beta_{MRRK}(\vartheta, \chi) - \beta_{MRRK}(\vartheta, \chi') \quad (12)$$

genutzt werden. Obwohl die jeweils berechneten Werte von β_{MRRK} z. T. physikalisch unsinnig sind, ist ihre Differenz hinreichend genau. Bei anderen Funktionen kann im idealen Flüssigkeitsbereich (IF) von den Vereinfachungen $d\beta_{if} = 0$ bzw. $(d\vartheta/d\chi)_{if} = \text{const}$ ausgegangen werden, da für technische Anwendungsfälle nur relativ geringe Drücke vorliegen. Zum Beispiel erhält man als Näherung für das reduzierte Volumen

$$\chi = \chi' + \left(\frac{d\chi}{d\vartheta} \right)_{if} \cdot (\vartheta - \vartheta_d) \quad (13)$$

2.2. Energetische Zustandsgleichung

Neben einer thermischen Zustandsgleichung sind Berechnungsansätze für die Wärmekapazitäten notwendig, um alle energetischen Differentialquotienten zu ersetzen. Da ϑ und χ die Variablen der MRRK-Gleichung sind, genügt es, die reduzierte Wärmekapazität bei konstantem Volumen bereitzustellen. Mit

$$\varphi_\chi = \varphi_{\chi ig} + \Delta\varphi_\chi \quad (14)$$

erfolgt die Berechnung.

Der Idealgasanteil $\varphi_{\chi ig}$ wird mit einem quadratischen Ansatz für die Temperaturabhängigkeit

$$\varphi_{\chi ig} = a_1 + a_2\vartheta + a_3\vartheta^2 - I \quad (15)$$

berechnet. Die Realkorrektur $\Delta\varphi_\chi$ kann in der üblichen Weise mit (1) bereitgestellt werden.

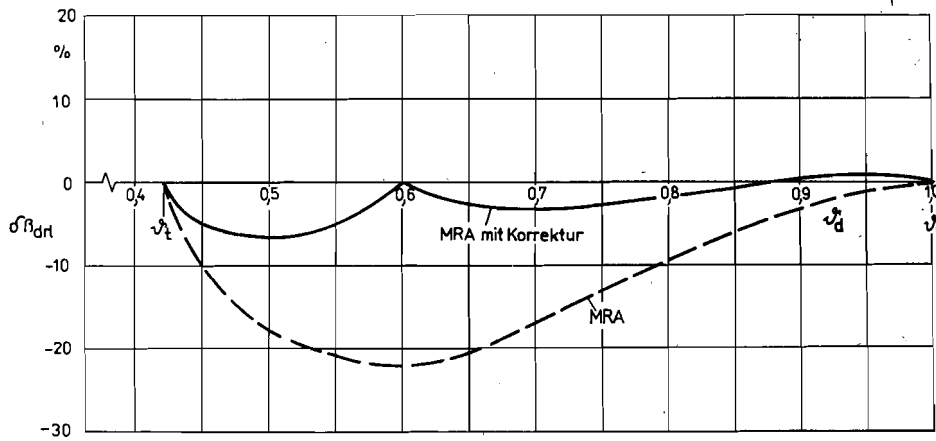


Bild 2. Relative Fehler der modifizierten August-Gleichung (22) als Dampfdruckgleichung für Wasser

Man erhält daraus die Berechnungsgleichung

$$\varphi_x = a_1 - I + a_2\vartheta + a_3\vartheta^2 + \frac{1}{4c_{RK} \cdot z_k \cdot \vartheta^{1.5}} \cdot \ln \left(\frac{\chi + k_1}{\chi} \right) \quad (16)$$

Im Idealgasgebiet wird direkt (15) angewendet, während für die ideale Flüssigkeit $\varphi_x = \text{const}$ als stoffspezifische Konstante mit guter Näherung gilt.

Das Einsetzen von (10) und (16) in die vollständigen Differentiale der Entropie und Enthalpie als Funktionen von Temperatur und Volumen und die anschließende Integration führt zu den Ausgangsgleichungen für die energetischen Zustandsgrößen. Zum Beispiel ergibt sich für die reduzierte Entropiedifferenz

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_0 &= \frac{1}{z_k} \cdot \ln \left(\frac{\chi - k_1}{\chi_0 - k_1} \right) - \frac{1}{6c_{RK}^2 \cdot z_k} \\ &\times \left[\vartheta^{-1.5} \cdot \ln \left(\frac{\chi + k_1}{\chi} \right) - \vartheta_0^{-1.5} \cdot \ln \left(\frac{\chi_0 + k_1}{\chi_0} \right) \right] \\ &+ (a_1 - I) \cdot \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + a_2(\vartheta - \vartheta_0) + \frac{a_3}{2} (\vartheta^2 - \vartheta_0^2) \end{aligned} \quad (17)$$

mit 0 als untere Integrationsgrenze. Im Idealgasbereich erhält man

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_0 &= (a_1 - I) \cdot \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + a_2(\vartheta - \vartheta_0) + \frac{a_3}{2} (\vartheta^2 - \vartheta_0^2) \\ &+ I \cdot \ln \left(\frac{\chi}{\chi_0} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

und im idealen Flüssigkeitsgebiet

$$\sigma - \sigma_0 = \varphi_{\beta f} \cdot \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) \quad (19)$$

Die hier nicht angegebenen Beziehungen für die reduzierte Enthalpie haben einen analogen Aufbau, sind jedoch umfangreicher.

2.3. Dampfdruckgleichung

Unter den bekannten Voraussetzungen $\chi' \ll \chi''$, $\chi'' = (I \cdot \vartheta) / \beta$ und $\Delta \varepsilon_d = \varepsilon' - \varepsilon'' = \text{const}$ führt die Integration der Gleichung von Clausius und Clapeyron zur reduzierten August-Gleichung [5]

$$\ln \left(\frac{\beta_{d2}}{\beta_{d1}} \right) = \frac{\Delta \varepsilon_d}{I} \cdot \left(\frac{1}{\vartheta_{d1}} - \frac{1}{\vartheta_{d2}} \right) \quad (20)$$

Sie enthält den zwischen d_1 und d_2 konstant angenommenen stoffspezifischen Mittelwert der reduzierten Verdampfungsenthalpie $\Delta \varepsilon_d$. Wird demgegenüber $\Delta \varepsilon_d$ mit (20) aus tatsächlichen Stoffdaten β_d und ϑ_d ermittelt, ergeben sich für die einzelnen Stoffe nahezu konstante Werte zwischen kritischem und Tripelzustand. Die Ursache dafür liegt in den getroffenen Vereinfachungen, die sich teilweise aufheben. Damit genügt $\Delta \varepsilon_d$ näherungsweise der Beziehung

$$\Delta \varepsilon_d = \frac{I \cdot \ln \left(\frac{\beta_k}{\beta_t} \right)}{\left(\frac{1}{\vartheta_t} - \frac{1}{\vartheta_k} \right)} \quad (21)$$

Das Einsetzen von (21) in (20) führt zu einer Geradengleichung in der $\ln \beta, 1/\vartheta$ -Ebene. Sie lautet

$$\beta_d = \exp \left\{ \ln(\beta_t) \cdot \frac{(1 - 1/\vartheta_d)}{(1 - 1/\vartheta_t)} \right\} \quad (22)$$

mit d_1 als Tripel- und d_2 als gesuchter Zustand d . Die Beziehung (22) stellt eine modifizierte reduzierte August-Gleichung (MRA-Gleichung) dar, deren Aufbau stoffunabhängig ist. Ihre Genauigkeit im Vergleich zu Wasser ist im Bild 2 ersichtlich. Der relative Fehler für den berechneten Dampfdruck steigt bis auf maximal 23% an. Durch eine einfache Korrektur und Unterteilung in zwei Unterbereiche verringert er sich auf 7%. Für die anderen Stoffe sind die Genauigkeitsverhältnisse ähnlich bzw. günstiger und somit für Iterationsstartwerte ausreichend.

3. Lösungsweg und Ergebnisse

3.1. Näherungsbeziehungen für das fluide Einphasengebiet

Auf der Grundlage der im vorangegangenen Abschnitt hergeleiteten Ausgangsgleichungen müssen nun die benötigten Näherungen nach Tabelle 1 bereitgestellt werden. Dafür sind die mit der MRRK- und der MRA-Gleichung berechneten Beziehungen nach den gesuchten Größen umzustellen.

Im folgenden können nur Beispiele stellvertretend für alle ermittelten Gleichungen diskutiert werden.

Zur Iteration der Funktionen $p, T, x = p, T, x(v, s)$ im UP DRTEVS wird im Einphasengebiet die Startwertgleichung $\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$ benötigt. Man kann sie durch Umstellung von (17) nach der Temperatur gewinnen. Eine direkte Auflösung ist jedoch nicht möglich, da (17) mehrere verschiedene transzendente Funktionen von ϑ enthält. Um dennoch eine explizite Gleichung zu finden, werden diese

Funktionen durch die Ansätze

$$\left. \begin{aligned} \ln \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) &\approx b_1 + b_2 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + b_3 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^2 + b_4 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^3 \\ \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{-1,5} &\approx c_1 + c_2 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) + c_3 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^2 + c_4 \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

ersetzt.

Die notwendig werdenden Approximationen der Koeffizienten sind für den größten Temperaturbereich der in Betracht kommenden Stoffe mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadratsumme vorzunehmen. Dadurch werden die Koeffizienten der Polynome b_i und c_i stoffunabhängig. Im Bereich $1 \leq \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \leq 4$ betragen die Approximationsfehler

weniger als 3% bei der ersten Funktion und weniger als 8% für die zweite. Der Definitionsbereich für ϑ/ϑ_0 ergibt sich aus der später beschriebenen Wahl der unteren Integrationsgrenze in (17). Das Einsetzen der Ersatzfunktionen in (17) führt zu einem Gesamtpolynom, das nach Potenzen von (ϑ/ϑ_0) geordnet die Form

$$0 = Ay^3 + By^2 + Cy + D \quad (24)$$

mit der Substitution $y = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$ hat.

Die Koeffizienten lauten

$$\left. \begin{aligned} A &= -c_4 k_2 + b_4 (a_1 - I), \\ B &= -c_3 k_2 + b_3 (a_1 - I) + \frac{a_3}{2} \vartheta_0^2, \\ C &= -c_2 k_2 + b_2 (a_1 - I) + a_2 \vartheta_0 \quad \text{und} \\ D &= -c_1 k_2 + b_1 (a_1 - I) + \frac{1}{z_k} \cdot \ln \left(\frac{\chi - k_1}{\chi_0 - k_1} \right) \\ &\quad + \frac{1}{6c_{RK}^2 \cdot z_k \cdot \vartheta_0^{1,5}} \cdot \ln \left(\frac{\chi_0 + k_1}{\chi_0} \right) \\ &\quad - a_2 \vartheta_0 - \frac{a_3}{2} \vartheta_0^2 + \sigma_0 - \sigma, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

worin $k_2 = \frac{1}{6c_{RK}^2 \cdot z_k \cdot \vartheta_0^{1,5}} \cdot \ln \left(\frac{\chi + k_1}{\chi} \right)$ bedeutet.

Da die Koeffizienten A, B, C, D bekannt sind, ist die Lösung des Polynomes (24)

$$\vartheta = \vartheta_0 \cdot y \quad (26)$$

die gesuchte Startwertgleichung. Ihr mathematischer Apparat kann [6] entnommen werden. Unter Verwendung der Hilfsgrößen

$$\left. \begin{aligned} h_1 &= \frac{C}{3A} - \left(\frac{B}{3A} \right)^2, \\ h_2 &= \left(\frac{B}{3A} \right)^3 - \frac{B \cdot C}{6A^2} + \frac{D}{2A}, \\ h_3 &= \sqrt{|h_1|} \cdot \text{sign}(h_2) \quad \text{und} \\ h_4 &= \frac{h_2}{h_3} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

man vier voneinander abgegrenzte Lösungsgruppen. für diese Probleme ausreichenden jeweils ersten Lösun-

gen lauten nach einigen Umformungen

$$\left. \begin{aligned} 1. \text{ für } h_1 < 0 \wedge h_4 \leq 1 \\ y &= -\frac{B}{3A} - 2h_3 \cdot (b_1 + b_2 h_4) \\ \text{mit } \cos \left[\frac{1}{3} \cdot \arccos(h_4) \right] &\approx b_1 + b_2 h_4 \\ 2. \text{ bzw. } 3. \text{ für } (h_1 < 0 \wedge h_4 > 1) \vee h_1 > 0 \\ y &= -\frac{B}{3A} - h_3 \cdot \left[h_5 - \frac{1}{h_5} \cdot \text{sign}(h_1) \right] \\ \text{mit } h_5 &= \sqrt[3]{h_4 + \sqrt{h_4^2 + 1} \cdot \text{sign}(h_1)} \\ \text{und } 4. \text{ für } h_1 = 0 \\ y &= -\frac{B}{3A}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Mittels Unterprogrammtechnik läßt sich dieser recht kompliziert erscheinende Algorithmus leicht verwirklichen.

Für den in (23) und (25) vorkommenden Bezugszustand 0 ist im überhitzten und überkritischen Bereich ($\chi > 1$) der genügend weit im Idealgasgebiet liegende Tripelzustand auf der Taulinie (t'') einzusetzen. Der kritische Realgasfaktor z_k hat hier den stoffspezifischen Wert $1/I$. Im Flüssigkeitsgebiet ($\chi \leq 1$) wird der aus dem zuvor im Programm stattfindenden Phasentest bekannte Zustand auf der Siedelinie bei gegebenem Volumen (d') als untere Integrationsgrenze verwendet. Für $z_k = 1/3$ gesetzt, erhält man in diesem Bereich die genaueren Ergebnisse. Zur Verdeutlichung der Abgrenzung der MRRK-Bereiche für $z_k = 1/3$ und $z_k = 1/I$ sowie der Bereiche des idealen Gases und der idealen Flüssigkeit dient das σ, χ -Diagramm des Bildes 3. Eine Darstellung in der sonst nicht üblichen σ, χ -Ebene ist zweckmäßig, da χ und σ hier die gegebenen Größen sind.

Im Idealgasgebiet liefert die nach ϑ umgestellte Gleichung (18) die benötigten Iterationsstartwerte, wobei zuvor die Funktion $\ln(\vartheta/\vartheta_0)$ zu ersetzen ist. Als Bezugszustand dient wiederum t'' .

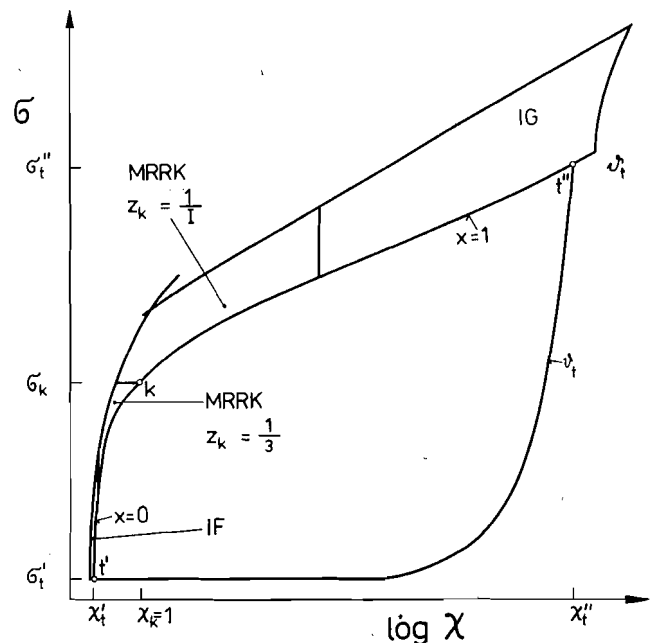


Bild 3. Darstellung der Gültigkeitsbereiche für die Funktion $\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$ in Abhängigkeit der gegebenen Größen als Koordinaten

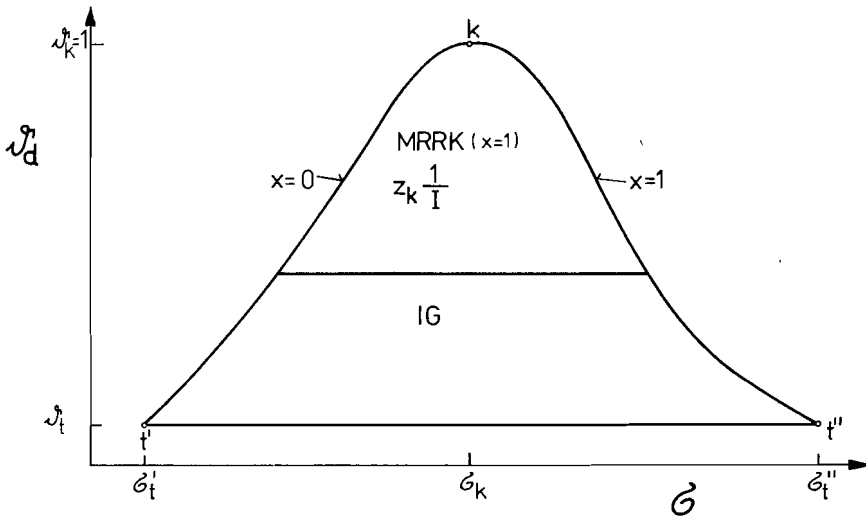
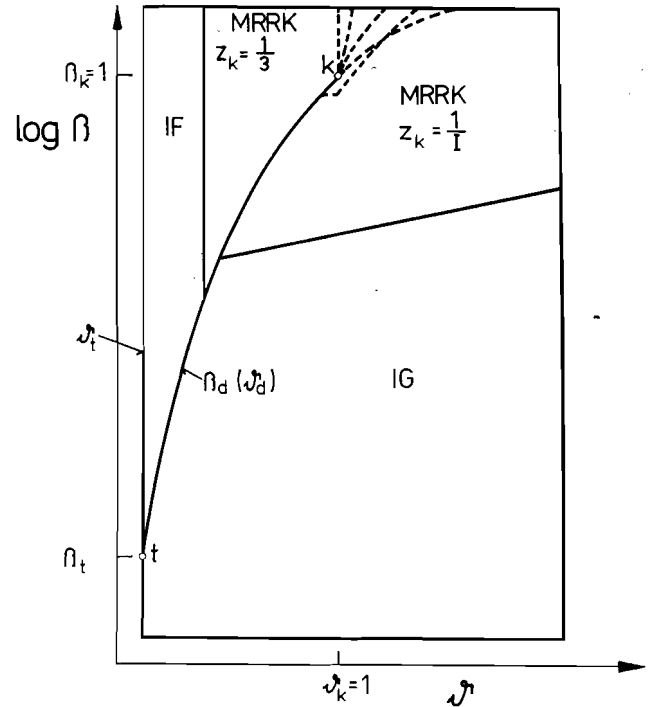
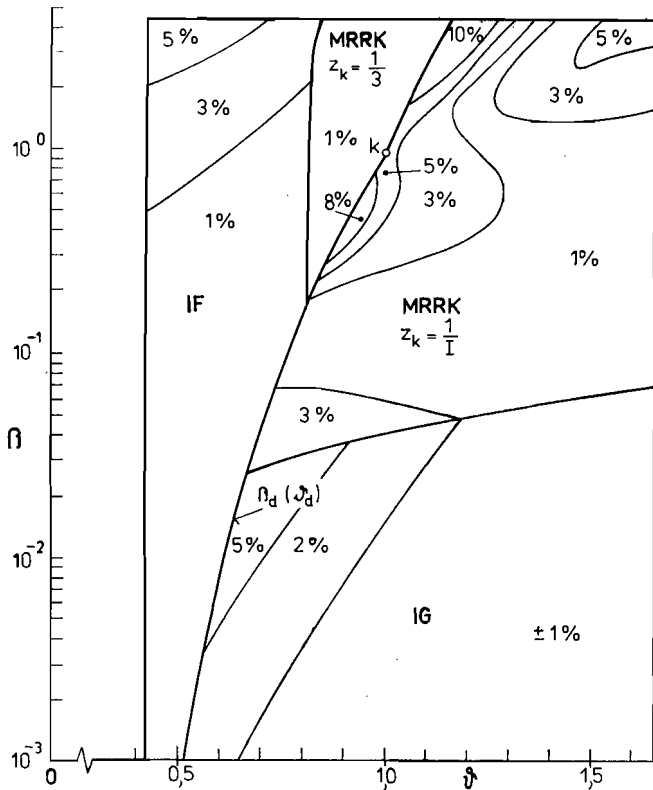


Bild 4 (links oben). Relative Fehler der Näherungsfunktion $\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$ im Einphasengebiet für Wasser

Bild 5 (rechts oben). Gültigkeitsbereiche der Näherungsgleichungen im fluiden Einphasengebiet in qualitativer Darstellung

Bild 6 (links unten). Gültigkeitsbereiche der Näherungsgleichungen im Naßdampfgebiet in qualitativer Darstellung

Im idealen Flüssigkeitsbereich genügt die nach der reduzierten Temperatur aufgelöste Beziehung (19) den Anforderungen einer Startwertgleichung. Die untere Iterationsgrenze bildet der Zustand d' . Für φ_{if} ist ein stoffspezifischer Mittelwert einzusetzen.

Die mit den Näherungen in den Unterbereichen erreichte Genauigkeit im Vergleich zu Wasser ist im β, ϑ -Diagramm mit Linien konstanten relativen Fehlers der Funktion $\vartheta = \vartheta(\chi, \sigma)$ (Bild 4) zu erkennen. Insgesamt steigt die Ungenauigkeit nicht über 10%. Die mit 8% relativ hohen Fehler nahe der Taulinie resultieren aus der bekannten Schwäche der Redlich-Kwong-Gleichung in diesem Bereich.

Folgende Verallgemeinerungen können für die Näherungen im fluiden Einphasengebiet getroffen werden:

- Die Unterteilung in die Bereiche der MRRK-Gleichung mit $z_k = 1/I$ und $z_k = 1/3$, der Idealgasgleichung und der Beziehungen für die ideale Flüssigkeit wird bei allen geforderten Funktionen vorgenommen. Wie Bild 5

qualitativ in einem β, ϑ -Diagramm veranschaulicht, unterscheiden sich jedoch die Bereichsgrenzen in ihrer Lage, da bei ihrer Bildung immer von den gegebenen Größen ausgegangen werden muß.

- Die Umstellung der Ausgangsgleichungen wird funktionsunabhängig mit der Methode der Ersatzfunktionsapproximation und der expliziten Auflösung des resultierenden Gesamtpolynoms vorgenommen. Um die Umstellung zu gewährleisten, dürfen die Ersatzpolynome nicht höher als dritten Grades sein. Die Bereiche, in denen die transzendenten Funktionen ersetzt werden, sind identisch mit den Zustandsbereichen der zu iterierenden Größen.

Umfangreiche Vergleiche zeigten, daß die bei den Approximationen auftretenden Fehler je nach Gewicht der ersetzten Funktionen auf das Ergebnis unterschiedlichen Einfluß haben. Im Vergleich zum Modellfehler der MRRK-Gleichung sind diese Ungenauigkeiten jedoch gering.

3.2. N.
Grenz
Die B
Siedet
sind.
 $x = 1$
werde
eines
nung
chung
sowie
Strahl
ten.
Zum
 $\vartheta_d =$
besch
Aus
 $\sigma =$
 $\chi =$
erhä
 $\sigma =$
für
Mit
mit
 $\sigma =$
mit

3.2. Näherungsgleichungen für das Naßdampfgebiet und die Grenzkurven

Die Berechnungen werden so vorgenommen, daß neben der Siedetemperatur nur Größen auf der Taulinie enthalten sind. Dieser Lösungsweg ist günstig, da die Zustände auf $x = 1$ von der MRRK-Gleichung recht genau wiedergegeben werden. Außerdem ist, wie Bild 6 ausweist, die Abtrennung eines Idealgasgebietes möglich. Grundlagen für die Berechnung im Zweiphasengebiet sind die mit der MRRK-Gleichung hergeleiteten Beziehungen, die MRA-Gleichung sowie die Gleichung von Clausius und Clapeyron und die Strahlenbeziehungen, welche den Dampfgehalt x beinhalten.

Zum Beispiel wird für die Bildung der Näherungsfunktion $\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \sigma)$ im Zweiphasengebiet folgender Lösungsweg besprochen.

Aus den bekannten Strahlensatzbeziehungen

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sigma'' - (1-x) \cdot (\sigma'' - \sigma') \\ \chi &= \chi'' - (1-x) \cdot (\chi'' - \chi') \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

erhält man

$$\sigma = \sigma'' - (\chi'' - \chi) \cdot \frac{(\sigma'' - \sigma')}{(\chi'' - \chi')} \quad (30)$$

für ϑ_d bzw. $\beta_d = \text{const.}$

Mit der nach ϑ_d abgeleiteten MRA-Gleichung in Verbindung mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung ergibt (30)

$$\sigma = \sigma'' - (\chi'' - \chi) \cdot \frac{1}{\vartheta_d^2} \cdot c_A \cdot \exp \left\{ c_A \cdot \left(1 - \frac{1}{\vartheta_d} \right) \right\} \quad (31)$$

mit $c_A = \frac{\ln \beta_t}{\left(1 - \frac{1}{\vartheta_t} \right)}$ als spezifische Konstante.

Neben den gegebenen Größen χ und σ enthält (31) noch σ'' und χ'' als Funktionen der gesuchten Siedetemperatur ϑ_d . Diese beiden Größen können mit der MRRK-Gleichung berechnet werden. Die Entropie σ'' erhält man mit (17) für $0 = t''$, während sich χ'' durch explizite Umstellung der Gleichung dritten Grades (10) ergibt, wobei der benötigte Siededruck zuvor mit (22) zu ermitteln ist. Das Einführen dieser beiden Beziehungen in (31) und deren Umstellung führt zur gesuchten Näherung $\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \sigma)$. Auf Grund der mehrfach ineinander eingesetzten Gleichungen entstehen jedoch verschachtelte transzendente Funktionen, die auch mit Hilfe der beschriebenen Methode der Ersatzfunktionsapproximation nicht vereinfacht werden können. Da die analytischen Methoden versagen, bleibt nur eine numerische Behandlung des Problems, wenn das Konzept der MRRK-Gleichung beibehalten werden soll. Unter Berücksichtigung des Vorranges der Stoffunabhängigkeit und eines geringen Vorbereitungsaufwandes beim Einbau neuer Stoffe in das Stoffwert-Programmpaket, erfolgte die Entscheidung für einen Iterationszyklus. Als Verfahren dient wegen der Einfachheit eine lineare Intervallhalbierung. Sie wird bei einer Genauigkeit von 1% bzw. nach 7 Schritten abgebrochen. Der Abgleich wird zwischen der mit (31) berechneten und der gegebenen Entropie vorgenommen.

Im Idealgasgebiet wird ebenfalls von (31) ausgegangen, jedoch wird für χ'' die Idealgasgleichung und für σ'' (18) eingesetzt. Es entsteht die nach ϑ_d aufzulösende Beziehung

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_t'' &= a_1 \cdot \ln \left(\frac{\vartheta_d}{\vartheta_t} \right) + a_2 (\vartheta_d - \vartheta_t) + \frac{a_3}{2} (\vartheta_d^2 - \vartheta_t^2) \\ &- I \cdot \left[\ln \left(\frac{1}{\beta_t} \right) + c_A \right] \\ &+ c_A \cdot \chi \cdot \frac{1}{\vartheta_d^2} \cdot \exp \left\{ c_A \cdot \left(1 - \frac{1}{\vartheta_d} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (32)$$

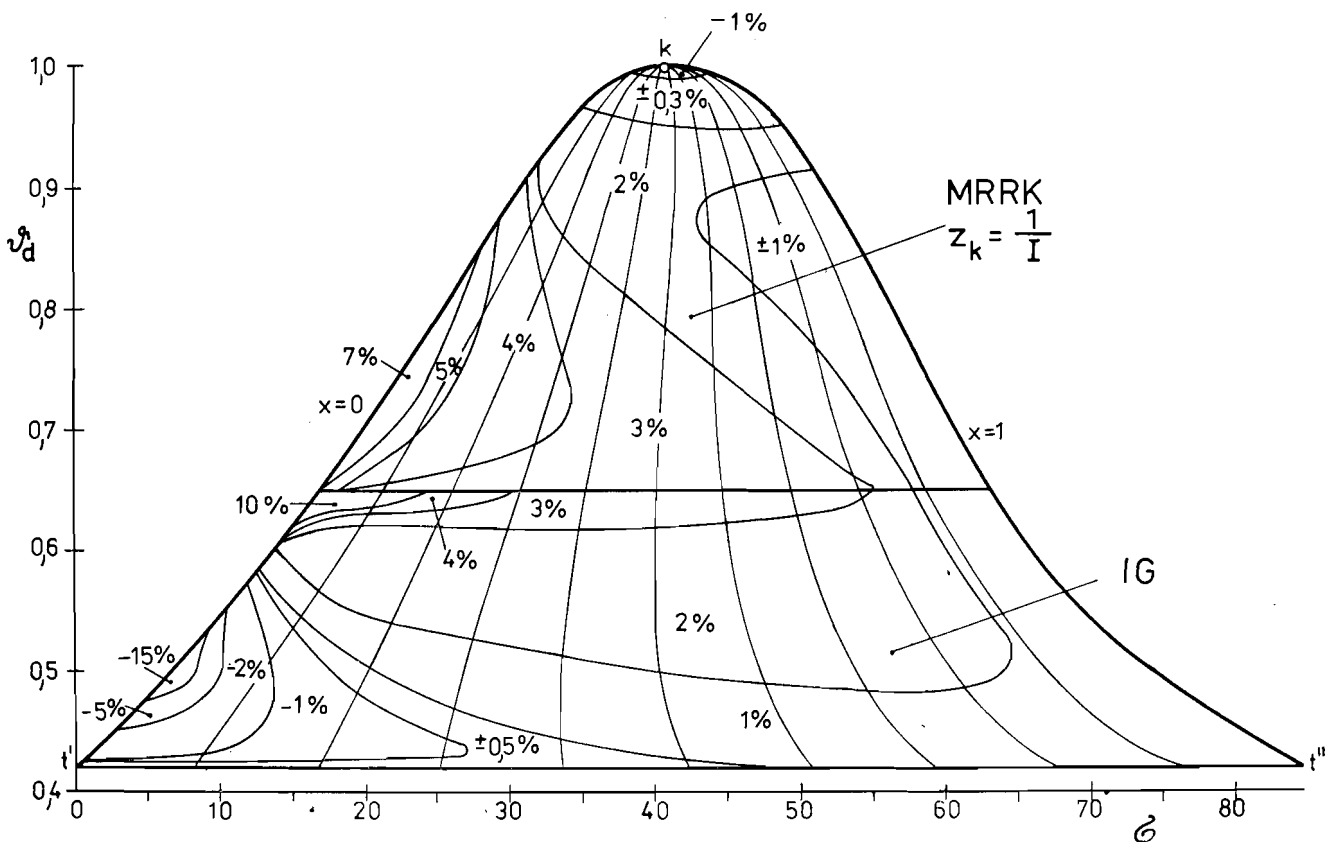


Bild 7. Relative Fehler der Näherungsfunktion $\vartheta_d = \vartheta_d(\chi, \sigma)$ im Naßdampfgebiet für Wasser

Als Bezugszustand wurde t'' gewählt.

Nach der hier nur stoffspezifisch möglichen Funktionsapproximation

$$\frac{\vartheta_t}{\vartheta_d} \cdot \exp \left\{ c_A \cdot \left(1 - \frac{1}{\vartheta_t} \cdot \frac{\vartheta_t}{\vartheta_d} \right) \right\} \approx c_1 + c_2 \left(\frac{\vartheta_d}{\vartheta_t} \right) + c_3 \left(\frac{\vartheta_d}{\vartheta_t} \right)^2 + c_4 \left(\frac{\vartheta_d}{\vartheta_t} \right)^3 \quad (33)$$

im Bereich $1 \leq \vartheta_d/\vartheta_t \leq 3$ mit einem mittleren relativen Fehler von 0,09% kann (32) explizit mit (28) nach ϑ_d umgestellt werden.

Die mit den angegebenen Näherungen im Vergleich zu Wasser erreichte Genauigkeit ist im Bild 7 dargestellt. Das ϑ_d , σ -Diagramm enthält Linien konstanten relativen Fehlers. Es ist zu erkennen, daß im für Turbinenspannungen wichtigen Gebiet $0,8 \leq x \leq 1$ der Fehler von ϑ_d unter 3% liegt. Nur in kleineren Bereichen nahe $x = 0$ steigen die Abweichungen bis auf maximal 15% an.

Für die Iterationen im Phasentest müssen Näherungsgleichungen, die die Grenzkurven $x = 0$ und $x = 1$ beschreiben, gefunden werden.

Den umgekehrten Dampfdruckzusammenhang $\vartheta_d = \vartheta_d(\beta_d)$ erhält man durch Umstellung von (22) nach ϑ_d , wobei die relativen Fehler für die untersuchten Stoffe weniger als 2% betragen.

Zu den anderen gesuchten Startwertgleichungen gelangt man durch Verknüpfung der MRRK-Gleichung mit der MRA-Gleichung, worin auf der Siedelinie $z_k = 1/3$ und auf der Taulinie $z_k = 1/I$ gesetzt wird. Wieder können Bereiche idealer Flüssigkeit (auf $x = 0$) und idealen Gases (auf $x = 1$) abgetrennt werden. Es gelingt für alle Näherungen explizite Gleichungen bereitzustellen.

Die relativen Fehler von ϑ_d liegen unter 8% und die von χ' bzw. χ'' unter 15%. Bedenkt man, daß das reduzierte Volumen auf der Taulinie über fünf Zehner-Potenzen läuft, so ist der erreichte maximale Fehler von 15% bei gewahrter Stoffunabhängigkeit ein recht gutes Ergebnis.

4. Zusammenfassung

Das vorgestellte Modell von Näherungsgleichungen auf der Grundlage der modifizierten Redlich-Kwong-Gleichung, der modifizierten August-Gleichung sowie der Vereinfachungen im idealen Gasgebiet und im idealen Flüssigkeitsbereich

liefert für die Iterationsstartwertberechnung hinreichend genaue Ergebnisse. Mit den angewendeten ein- und zweidimensionalen Näherungsverfahren regula falsi werden in den anschließenden Iterationen vier bis sieben Schritte benötigt, um eine relative Genauigkeit von 0,00001 zu erreichen.

Durch die Abtrennung der Bereiche für ideales Gas und ideale Flüssigkeit ist in allen Zustandsbereichen eine der Kompliziertheit des physikalischen Verhaltens entsprechende, rationelle Näherungsberechnung möglich.

Die aufgestellten Gleichungen haben eine stoffunabhängige Struktur und benötigen nur wenige, ohne Tabellenmaterial nach fixierter Vorschrift erstellbare stoffspezifische Koeffizienten. Damit sind sie mit geringem Aufwand auf weitere Stoffe übertragbar. Die Gültigkeit der Näherungen konnte für die in der energiewandelnden Industrie gegenwärtig und prognostisch zur Anwendung kommenden reinen Stoffe nachgewiesen werden.

Da auch alle in thermodynamischen Prozeßberechnungen benötigten Zustandsfunktionen im fluiden Einphasengebiet und im Naßdampfgebiet von den Gleichungen erfaßt werden, war der für ihre Aufstellung benötigte Aufwand in bezug auf weitere in das Stoffwert-Programmpaket einzuführende Arbeitsmittel ein einmaliger.

Eine direkte Anwendung der Näherungsgleichungen zur Stoffwertbereitstellung in überschlüsslichen Prozeßberechnungen ist prinzipiell möglich. Beachtet werden mußte jedoch die thermodynamische Inkonsistenz der Gleichungen untereinander und an den Unterbereichsgrenzen.

Literatur

- [1] Kretzschmar, H.-J.: Beitrag zur effektiven Startwertbereitstellung für implizite Zustandsfunktionen. Diss. A, TU Dresden 1981
- [2] Fischer, S.; Pawlowitsch, A.; Selmer, H.: Ein Beitrag zur Modellierung thermodynamischer Prozesse. Energietechnik, Berlin, 29 (1979) 6, S. 218 bis 224
- [3] Elsner, N.; Fischer, S.; Klünger, J.: Thermophysikalische Stoffeigenschaften von Wasser. Leipzig 1982
- [4] Kretzschmar, H.-J.; Klünger, J.; Grimmer, Th.: Maschinelle Berechnung und Zeichnung beliebiger thermodynamischer Zustandsdiagramme. Forschungsbericht, TU Dresden, Sektion Energieumwandlung, 1983
- [5] Elsner, N.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik. Berlin 1980
- [6] Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.: Taschenbuch der Mathematik, 13. Auflage, Leipzig 1974

Verfasser:

Dr.-Ing. Hans-Joachim Kretzschmar
Sektion Energieumwandlung der TU Dresden

<i>Schlüsselwörter:</i>	angenäherte thermodynamische Zustandsgleichungen — Anfangswerte in Iterationen — beliebige Zustandsvariable
<i>Ключевые слова:</i>	приближенные термодинамические уравнения состояния — начальные значения при итерации — произвольные параметры состояния
<i>Key terms:</i>	approximate thermodynamic equations of state — initial values in iterations — random variables of state
<i>Mots-clés:</i>	équations d'état thermodynamiques approchées — valeurs initiales en itérations — variable d'état arbitraire