

Masterarbeit

Wärmeübergang von superkritischem CO₂ anhand eines Beispiels in der Zementindustrie

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

„Master of Science“

unter der Leitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Andreas

E302 - Institut für Energietechnik und Thermodynamik

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenbau und Betriebswissenschaften

von

Marko Radulovic, BSc.

0925919

Tannenweg 49, 4052 Ansfelden

Abstract

These days Carbondioxide is a gas that is often labelled as a harmful and unwanted greenhouse gas. In this work, a process is considered, in which CO₂ is used as the working fluid to generate electricity. This interesting use of CO₂ has a lot of potential for the future, because the physical properties of CO₂ may contribute to a safe and thermo-economic power generation.

Data of a cement plant were taken as a basis for calculation. An ORC process is compared with a CO₂ cycle. The ORC process seems to be better than a CO₂ cycle because the CO₂ compressor power is extremely high and affects the efficiency of the cycle dramatically. Nevertheless the high reliability of the CO₂ cycle, the missing of intermediate cycles and the missing of expensive heat transfer fluids of an ORC cycle, provide an economic advantage for the CO₂ cycle.

The design of heat exchangers for CO₂ is influenced by the widely varying physical properties around the critical point. So a program was written, which divides the heat exchanger into smaller parts and the required heat exchange area for every part gets calculated. So it may happen that the calculated areas are significantly lower than that one which is calculated using the VDI Heat-Atlas.

To illustrate the fluctuating heat capacity of CO₂ around the critical point, a scheme for a laboratory experiment has been established. This experiment is designed to bring this subject closer to students and others, who are interested to it.

Kurzfassung

Kohlenstoffdioxid ist ein Gas, welches in der heutigen Zeit oft nur als schädliches und ungewolltes Treibhausgas abgestempelt wird. In dieser Arbeit wird ein Prozess betrachtet, in welchem man CO_2 als Arbeitsmedium zur Stromerzeugung benutzt. Diese interessante Verwendung von CO_2 hat viel Zukunftspotenzial, denn die physikalischen Eigenschaften des CO_2 können zu einer sicheren und thermoökonomischen Energieerzeugung beitragen.

Als Berechnungsgrundlage wurden die Daten eines Zementwerkes herangezogen. Dabei wird ein ORC-Prozess mit einem CO_2 Kreislauf verglichen. Der CO_2 Kreislauf scheint dem ORC-Prozess unterlegen, da die CO_2 -Verdichterleistung hoch ist und den Wirkungsgrad dramatisch beeinflusst. Trotzdem könnten, bei näherer Betrachtung, die hohe Betriebssicherheit des CO_2 -Kreislaufes und der Verzicht auf Zwischenkreisläufe bzw. auf die teuren Wärmeübertragungsmedien eines ORC-Kreislaufes, einen ökonomischen Vorteil liefern.

Bei der Auslegung von Wärmetauschern für CO_2 ist auf die sich stark ändernden physikalischen Eigenschaften um den kritischen Punkt zu achten. Um Abhilfe zu schaffen wurde ein Programm geschrieben, welches den Wärmetauscher in Bereiche unterteilt und für jeden Bereich die benötigte Wärmetauscherfläche berechnet. So kann es vorkommen, dass die so berechneten Flächen signifikant geringer sind als die, die man mit Hilfe des VDI-Wärmeatlas ermittelt.

Um die schwankende Wärmekapazität von CO_2 um den kritischen Punkt zu veranschaulichen wurde noch ein Schema für einen Laborversuch erarbeitet, um so diese Thematik Studenten und anderen Interessierten näher zu bringen.

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1. Wärmerückgewinnung in Zementwerken	1
1.2. Wärmeübertragung	2
1.3. Wärmeübertragungsmedien.....	5
2. Aufgabenstellung	14
2.1. Standort	14
2.2. Berechnung des Kreislauf.....	14
2.3. Wärmetauscherauslegung	15
3. Methodik	19
3.1. Engineering Equations Solver (EES).....	19
4. Berechnung.....	20
4.1. Vergleich Kreislauf	20
4.2. Wärmetauscher	35
4.3. Berechnungsbeispiele in EES.....	43
5. Laborversuch.....	50
5.1. Konzept.....	50
5.2. Auslegungsberechnung.....	51
5.3. Versuchsrechnung	53
6. Schlussfolgerung	53
7. Symbolverzeichnis.....	54
8. Abbildungsverzeichnis.....	56
9. Literaturverzeichnis.....	58

1. Einleitung

1.1. Wärmerückgewinnung in Zementwerken

Das Herstellen von Zement ist ein höchst energieintensives Unterfangen, denn beim Kalkbrennen werden Temperaturen von 1450°C für das Sintern des Brenngutes benötigt. Gleichzeitig werden Gastemperaturen von über 2000°C erreicht. (VDZ, 2002) Bis das Kalk aber in den Drehrohren gelangt, wo die chemische Umsetzung von statten geht, muss es zuerst abgebaut, gemahlen getrocknet und vorgewärmt werden. Dieser Ablauf ist vereinfacht in Abbildung 1 Verfahrensschema Zementwerk dargestellt.

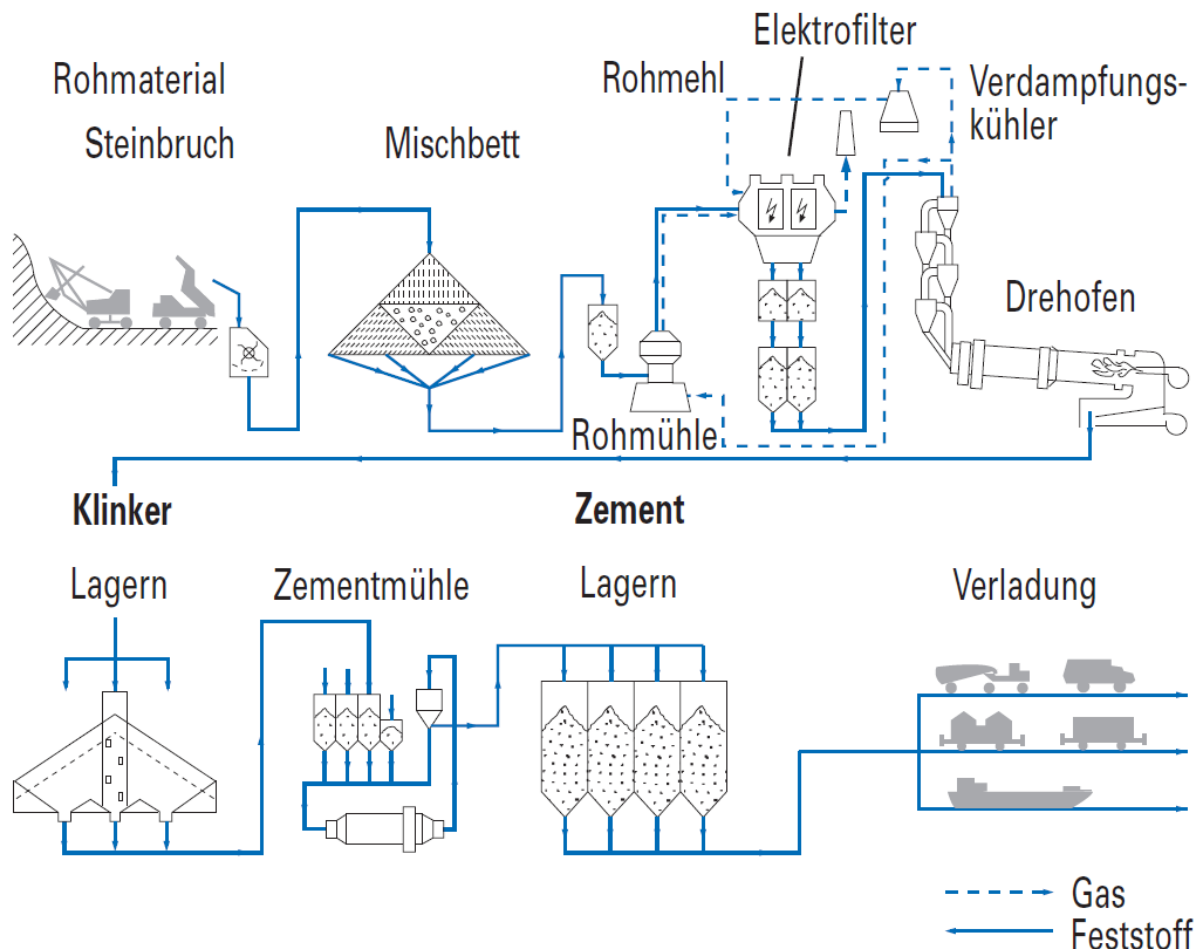


Abbildung 1 Verfahrensschema Zementwerk (VDZ, 2002)

Nach dem Brennen des Kalks wird der sogenannte Klinker abgekühlt, gemahlen, gelagert und schließlich verladen. Das heiße Abgas des Drehrohrens dient zur Vorwärmung und Trocknung des Rohmehls.

Für die Trocknung werden oft Zyklonvorwärmer eingesetzt. Das Rauchgas verlässt diesen wieder mit etwa 300°C. Das Rauchgas ist an diesem Punkt noch mit sehr viel Staub belastet. Mit Hilfe eines elektrischen oder eines filternden Abscheiders wird es vom überflüssigen Staub befreit. Anschließend wird der Rauchgasstrom in einem Verdampfungskühler abgekühlt, bevor er in die Umgebung geleitet wird. Auch die heiße Luft, die den Klinker abkühlt und selbst noch über 400°C haben kann, wird höchstens noch zum Trocknen von Rohstoffen benutzt. Moderne Werke können so einen Anlagenwirkungsgrad von 70% erreichen, aber es wäre möglich die ausgehende Abwärme zur Erzeugung von Prozessdampf oder Heißwasser zu benutzen. Da aber ein Zementwerk selber kaum Prozessdampf benötigt, kann dieser nur an benachbarte Industrieanlagen oder Gemeinden weitergegeben werden. Im Winter, wenn Fernwärme am meisten benötigt wird, arbeiten aber Zementwerke oftmals nicht, da auch wenig gebaut wird. Die einfachste Nutzung dieser Abwärme liegt in der Verstromung dieser. Der Wirkungsgrad liegt zwar weit unter einer thermischen Nutzung der Abwärme, allerdings lässt sich der Strom ohne großen Aufwand an die Verbraucher liefern. In Japan werden alle größeren Zementwerke mit Abhitzeesseln ausgestattet, was aber auch daran liegt, dass der Strompreis dort höher als in Europa ist und somit ein Abhitzeessel überhaupt erst rentabel ist. (Ahrens, 2012)

1.2. Wärmeübertragung

„Wärmetauscher sind Einrichtungen, wo wärmere Stoffe einen Teil ihrer Wärme abgeben, die von kälteren Stoffen aufgenommen wird. Zur Übertragung von Wärme zwischen verschiedenen Medien existieren eine enorme Anzahl von Prinzipien und Apparaten.“ (Wagner, 2005)

Dabei gibt es drei verschiedene Wärmetransportarten:

- Wärmeleitung
- Wärmestrahlung
- Konvektion (Wärmetransport durch Stofftransport)

Praktisch angewendet wird die Wärmeübertragung in Wärmeaustauschern. Diese werden zunächst in zwei Varianten unterteilt: Regeneratoren und Rekuperatoren.

1.2.1. Regenerator

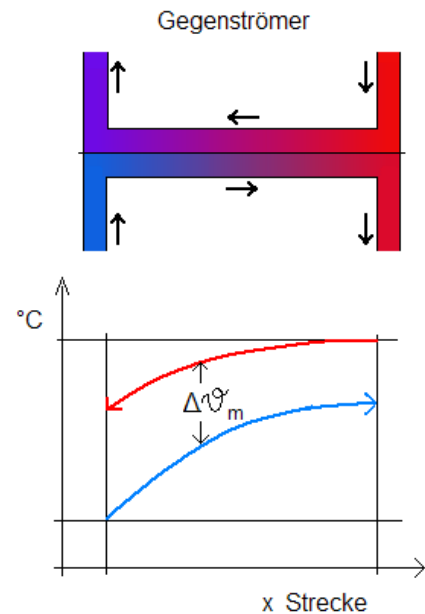
Bei einem Regenerator handelt es sich um einen Wärmespeicher. Dabei wird eine große Wärmespeichermasse abwechselnd von einem heißen und kalten Fluid durchströmt. Das heiße Fluid überträgt zunächst einen Teil seiner Wärme auf den Regenerator, der sich infolgedessen erhitzt. Daraufhin wird der erhitzte Regenerator wiederum mit dem kalten Fluid durchströmt, wobei die Wärme auf dieses übertragen wird. Diese Betriebsweise erlaubt sowohl einen kontinuierlichen, als auch diskontinuierlichen Betrieb. Dies führt allerdings auch zu einer teilweisen Vermischung der Fluidströme, welche aber vernachlässigbar gering ist. Beispiele dafür liefern Gaswärmer, die als ortsfester Winderhitzer oder in Form eines Rotationswärmeaustauschers errichtet werden.

1.2.2. Rekuperator

Man kann Wärme aber auch ohne Hilfe einer Speichermasse übertragen und zwar direkt oder indirekt von Fluid zu Fluid. Ein Beispiel für die direkte Wärmeübertragung ist ein Nasskühlturm. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Stoff und Wärmetransport zwischen Luft und verdunstendem Wasser. Bei der indirekten Wärmeübertragung sind die Fluide räumlich durch eine Wand, die nur Wärme leitet, getrennt. Diese nennt man Rekuperatoren. Wie viel Wärme schließlich übertragen werden kann, hängt von der Stromführung der Fluide ab:

1.2.2.1. Gegenstrom

Hierbei werden die Stoffströme in gegensätzlicher Richtung zueinander geführt. Dabei sollten im Idealfall die Ausgangstemperaturen eines Stoffes der Eingangstemperatur des jeweils anderen Stoffes entsprechen, was einem Wirkungsgrad von 100% entspricht. Praktisch wird der Wert nur angenähert.

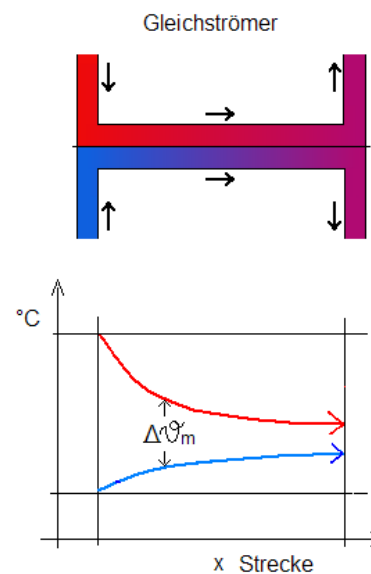


ΔT_m mittlere Temperaturdifferenz

Abbildung 2 Gegenstromwärmeaustauscher

1.2.2.2. Gleichstrom

Die Stoffströme werden parallel zu einander in die gleiche Richtung geführt. Die Endtemperaturen der Fluide nähern sich gegen Ende einander an und befinden sich zwischen den Eingangstemperaturen. Durch den hohen Temperaturunterschied ist anfangs eine schnelle Annäherung der Temperaturen möglich, allerdings ist der Wirkungsgrad in diesem Fall geringer als der einer Gegenstromführung. Auch der hohe Unterschied der Eingangstemperaturen kann zu hohen Belastungen des Wärmetauschermediums führen.



ΔT_m mittlere Temperaturdifferenz

Abbildung 3 Gleichstromwärmeaustauscher

1.2.2.3. Kreuzstrom

Die Strömungsrichtung eines der Fluide ist normal zu der des anderen Fluides. Durch diese Vorgangsweise verbindet man die Vorteile der anderen beiden Stromführungen. Wärmetauscher funktionieren meistens nach dem Gegenstromprinzip, doch durch Umlenkbleche können zusätzlich lokale Kreuzströme erzeugt werden.

1.3. Wärmeübertragungsmedien

1.3.1. Wasserdampf

Das erste Wärmeübertragungsmedium, welches verwendet worden ist, war Wasser. 1776 hat James Watt mit seinem Kofferkessel (Abbildung 4) Dampf über einer Feuerstelle erzeugt.

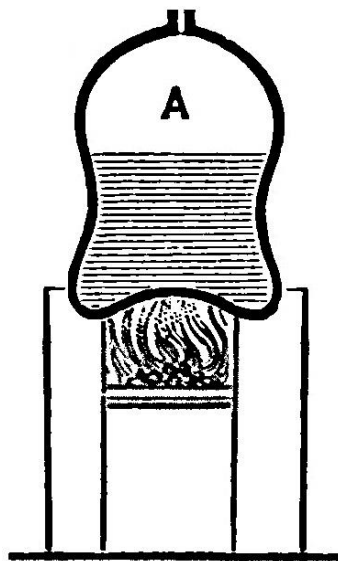


Abbildung 4 Schematische Darstellung von James Watts Kofferkessel (Thurston, 1886)

Das Wasser hat eine außergewöhnlich hohe Wärmekapazität von $4,19 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, deren Wert sogar mit einer eigenen physikalischen Einheit, der Kalorie, benannt wurde. Um die dem Wasser durch Erhitzung zugeführte Energie mechanisch zu können, muss es verdampft und anschließend über eine Turbine entspannt werden. Das Dampf-/Wassergemisch, welches aus der Turbine kommt, wird kondensiert und anschließend wieder zur Wärmequelle gepumpt. Dieser thermodynamische Kreisprozess wurde nach William John Macquorn Rankine und Rudolf Clausius benannt und ist in idealisierter Form in Abbildung 5 zu sehen.

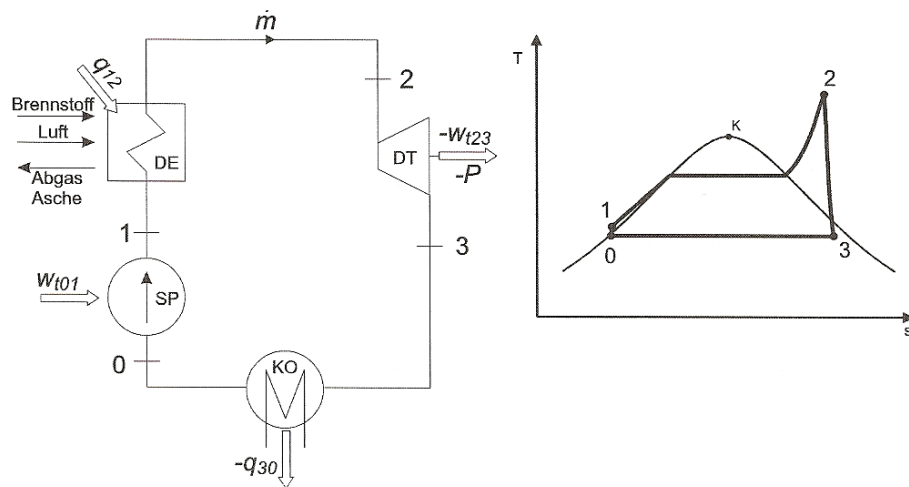


Abbildung 5 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines einfachen Wasserdampfkraftprozesses (Haider, 2010)

Dabei ist der Verlauf wie folgt:

- 0 - 1: isentrope Druckerhöhung in der Speisewasserpumpe
- 1 - 2: isobare Wärmezufuhr zur Erwärmung, Verdampfung und Überhitzung des Dampfes
- 2 - 3: isentrope Expansion des Dampfes in der Turbine
- 3 - 0: isobare Wärmeabfuhr zur Kondensation des Dampfes im Kondensator

Im Laufe der Zeit haben sich viele Verbesserungsmöglichkeiten, wie Turbinendampfableitungen für die Speisewasservorwärmung (Abbildung 6) oder Zwischenüberhitzer (Abbildung 7) entwickelt, welche den Wirkungsgrad der Anlage verbessern.

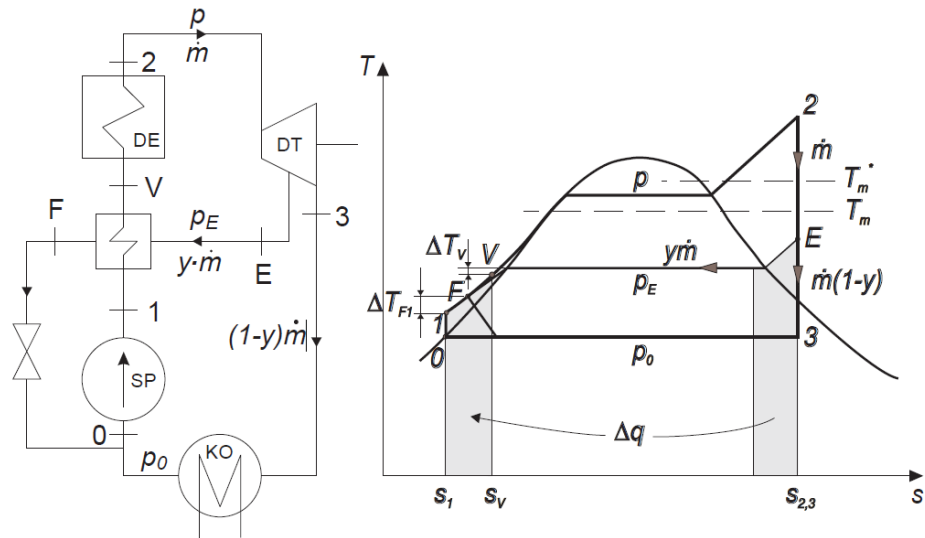


Abbildung 6 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines Wasserdampfkraft-Prozesses mit Speisewasservorwärmung (Haider, 2010)

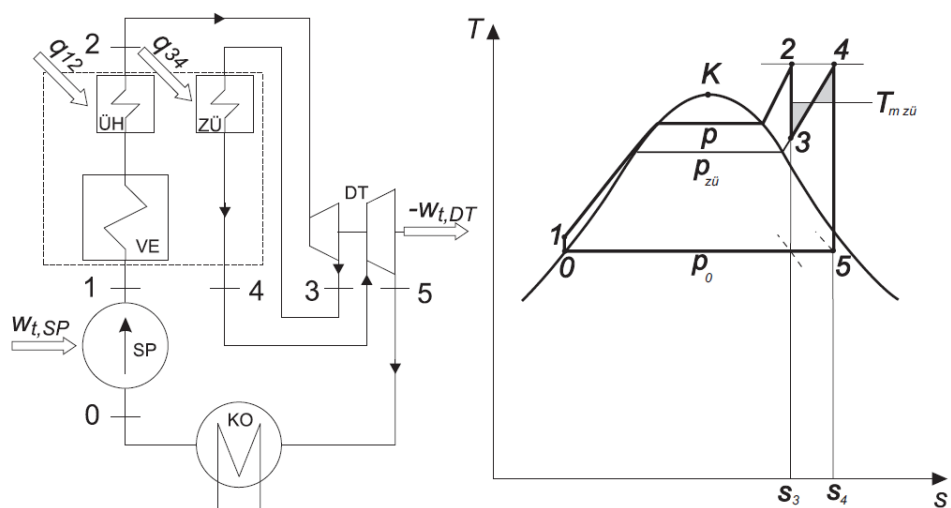


Abbildung 7 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines Wasserdampfkraft-Prozesses mit Zwischenüberhitzung (Haider, 2010)

Diese Möglichkeit der Stromerzeugung wird natürlich vorrangig in kalorischen Kraftwerken genutzt, wo auch die Temperaturen hoch genug sind um Wasser bei hohen Drücken verdampfen zu können.

Es gibt in der Industrie noch viele andere Prozesse bei denen hohe Temperaturen auftreten, welche aber nicht zur Energieerzeugung benutzt werden. Man hat zwar versucht die teils heißen Abgase noch in das System zurückzuführen, um auf diese Art die Energieeffizienz zu steigern, aber dies ist nur bis zu einem bestimmt Punkt möglich.

Als Beispiel dient in dieser Arbeit ein Zementkraftwerk, welches im Drehrohrofen Gastemperaturen von 2000°C aufweisen kann, um die chemische Umwandlung von Kalkstein in Branntkalk einzuleiten. Das heiße Rauchgas wird benutzt, um das Steinmehl vorzuwärmen und zu entfeuchten, allerdings verlässt es diese Vorwärmung mit rund 300°C. Das Rauchgas wird zumeist in einem Verdampferkühler abgekühlt und dann an die Umgebung abgegeben. Da es sich bei einem Zementwerk nicht primär um einen Stromerzeuger handelt, wird dieser Exergieverlust durchaus in Kauf genommen. Heutzutage wird aber die Energieeffizienz immer wichtiger. Aus diesem Grund hatte man die Idee, die restliche Abwärme von industriellen Anlagen zu nutzen um Strom zu erzeugen. Wasser als Arbeitsmedium schien sicher und erprobt zu sein.

1.3.2. Organic-Rankine-Cycle (ORC)

Allerdings erkannte man früh, dass die modernen Dampferzeugungskonzepte, welche in heutigen Kraftwerken ausgeführt werden, verhältnismäßig kostspielig für die produzierte Leistung sind. Die Personalkosten und das schlechte Teillastverhalten sind dabei ausschlaggebend. So wurden andere Wärmeträgermedien erprobt und man entwickelte den sogenannten ORC-Prozess. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen Clausius-Rankine Prozess, welcher allerdings mit einem organischen Lösungsmittel betrieben wird. Um welches Mittel es sich dabei genau handelt hängt ganz von den Betriebsbedingungen und sonstigen sicherheitstechnischen Faktoren ab.

Die wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu einer Dampfkraftanlage sind (Tiefenthaler, 2014):

- Organische Medien weisen eine höhere Dichte auf, woraus sich ein höherer Grad an Kompaktheit bei der Auslegung von Turbinen und Rohrleitungen ergibt.
- Ein weiterer Vorteil vieler organischer Wärmeträger ist, dass die Steigung der Taulinie positiv sein kann. So kann auf eine Überhitzung des Mediums verzichtet werden und direkt nach der Verdampfung in einer Turbine expandiert werden, ohne dass die Expansion zu niedrigen Dampfgehalten hin, in das Zweiphasengebiet fällt. Solche Medien werden als trockene Fluide bezeichnet.

- Die benutzten Fluide weisen eine niedrige Umweltverträglichkeit auf. Aus diesem Grund müssen die Kreisprozesse geschlossen sein; eine Leckageüberwachung sollte installiert sein und ein Evakuierungstank wird benötigt.
- Da die Fluide teilweise aggressiv sind, müssen Oberflächen, wie die der Wärmeaustauscher oder der Turbine, speziell beschichtet werden. Auch die Dichtungen müssen von einer hochwertigen Qualität sein.
- Ein weiterer Vorteil ist, dass die Verdampfungstemperatur bei geeigneter Wahl des Druckes geringer ist als bei Wasser und somit bereits niedrigere Temperaturen ausreichen, um bei technisch akzeptablem Überdruck und damit entsprechendem spez. Volumen das Arbeitsmedium zu verdampfen. Diese Tatsache erlaubt es auf einen Kesselwärmer zu verzichten, da der Druck nach gesetzlichen Vorgaben ausreichend niedrig ist.
- Die Teillastfähigkeit ist, wenn die Turbine mit einem Leitapparat ausgestattet ist, wegen der positiven Steigung der Taulinie hoch, da die Entspannung im überhitzten Bereich stattfindet.

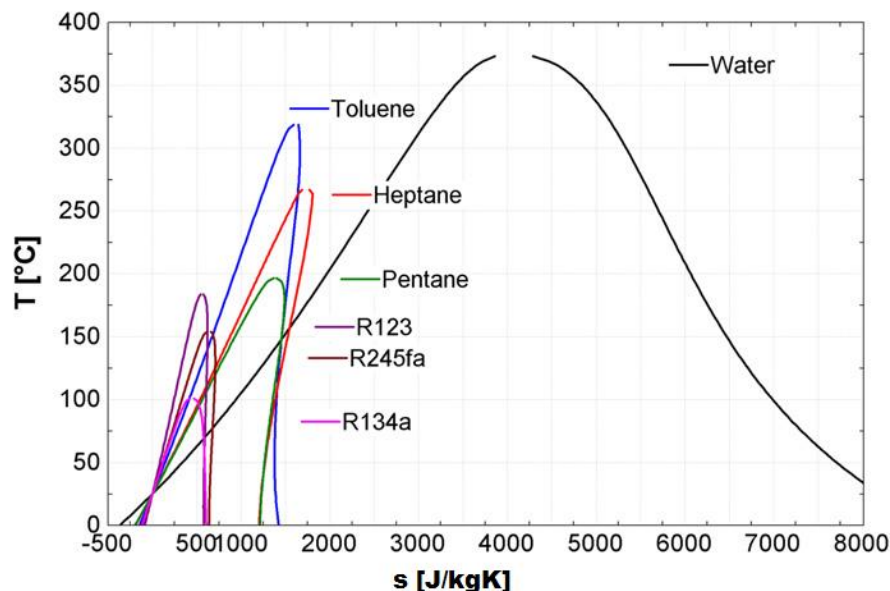


Abbildung 8 T, s-Diagramm von ausgewählten organischen Arbeitsmedien und Wasser (Kobler, 2014)

Zu beachten ist, dass man höheren Massendurchsatz braucht, da die Arbeitsmittel eine niedrigere Verdampfungsenthalpie im Vergleich zu Wasser haben (siehe Tabelle 1).

Chemische Verbindung	Siedetemperatur [°C]	Verdampfungsenthalpie ΔH_v [kJ/kg]
Wasser	100	2257
Ethanol	78	879
n-Heptan	98,42	317
Toluol	110,7	364

Tabelle 1 Verdampfungsenthalpien einiger Fluide

Auch beim Auslegen der Wärmeaustauscher muss eine höhere Flächenreserve vorhanden sein, da aggressivere Fouling-Prozesse zu verminderter Wärmeübertragung führen können.

1.3.3. Superkritisches CO₂

Eine weitere Idee, welche erst in den letzten Jahren realisiert wird ist das Benutzen von CO₂ als Wärmeträgermedium. CO₂ hat gegenüber anderen Arbeitsmedien verschiedene Vorteile (Yang Chen, 2006):

- Es ist billig
- Es kommt in der Natur vor
- Im Vergleich mit anderen Medien ist es chemisch beständig und betriebssicher, da es weder explosiv noch korrosiv ist.
- Aufgrund des hohen Arbeitsdruckes kann das CO₂-System kompakter ausgeführt werden als bei Verwendung anderer Arbeitsmedien, (siehe Abbildung 9)

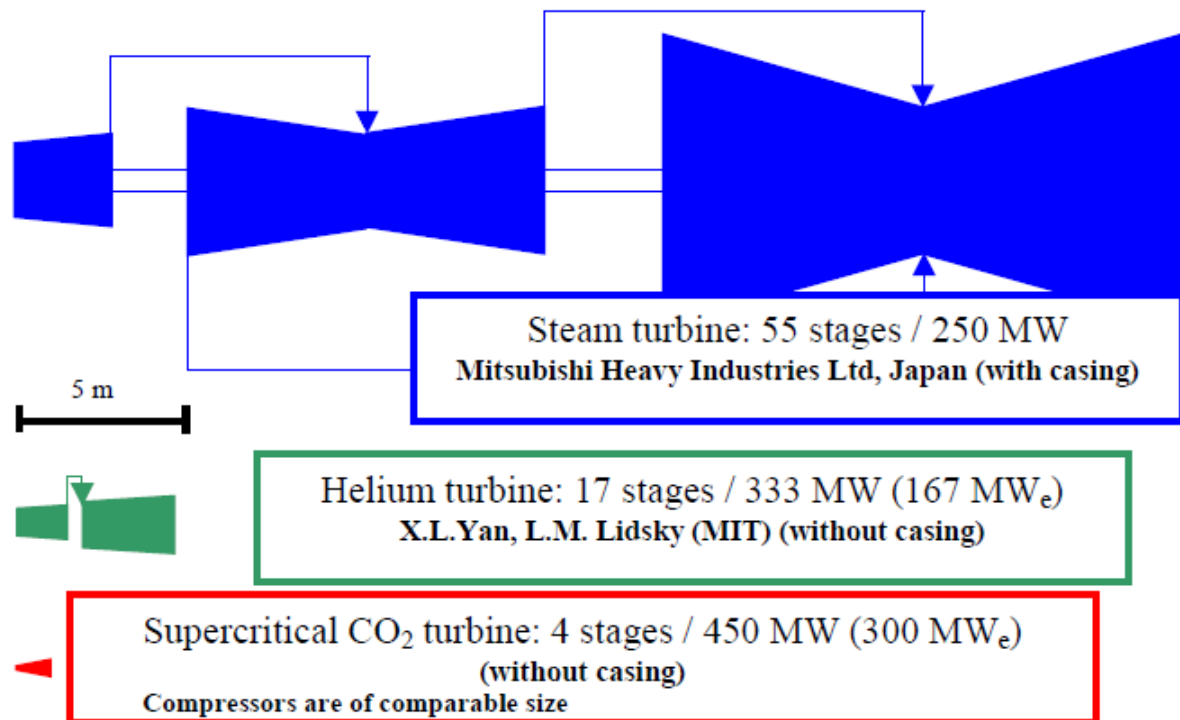


Abbildung 9 Vergleich von Turbinengrößen (V. Dostal, 2004)

So wurde untersucht wie CO₂ als Arbeitsmedium in verschiedenen Bereichen wirkt: z. B. als Kühlmittel, als Arbeitsmedium in der Wärmepumpe, aber auch in der Energieerzeugung. Der kritische Punkt von CO₂ liegt bei 73,8 bar und 31°C.

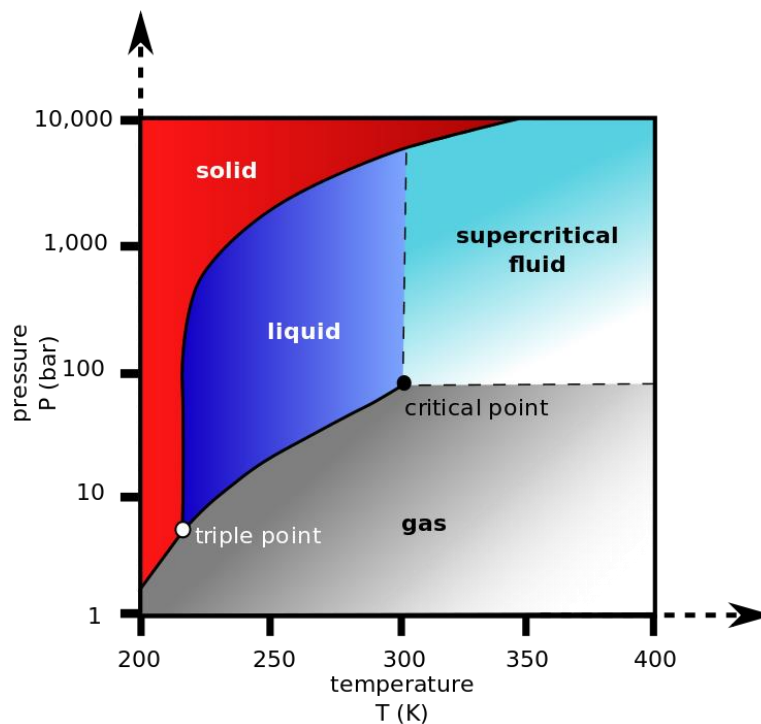


Abbildung 10 CO₂ Druck-Temperatur-Phasendiagramm

Sämtliche Systeme, in denen CO₂ als Arbeitsmedium benutzt wird, sind transkritische oder superkritische Kreisläufe und können so als rekuperativer Prozess geführt werden. (Yang Chen, 2006)

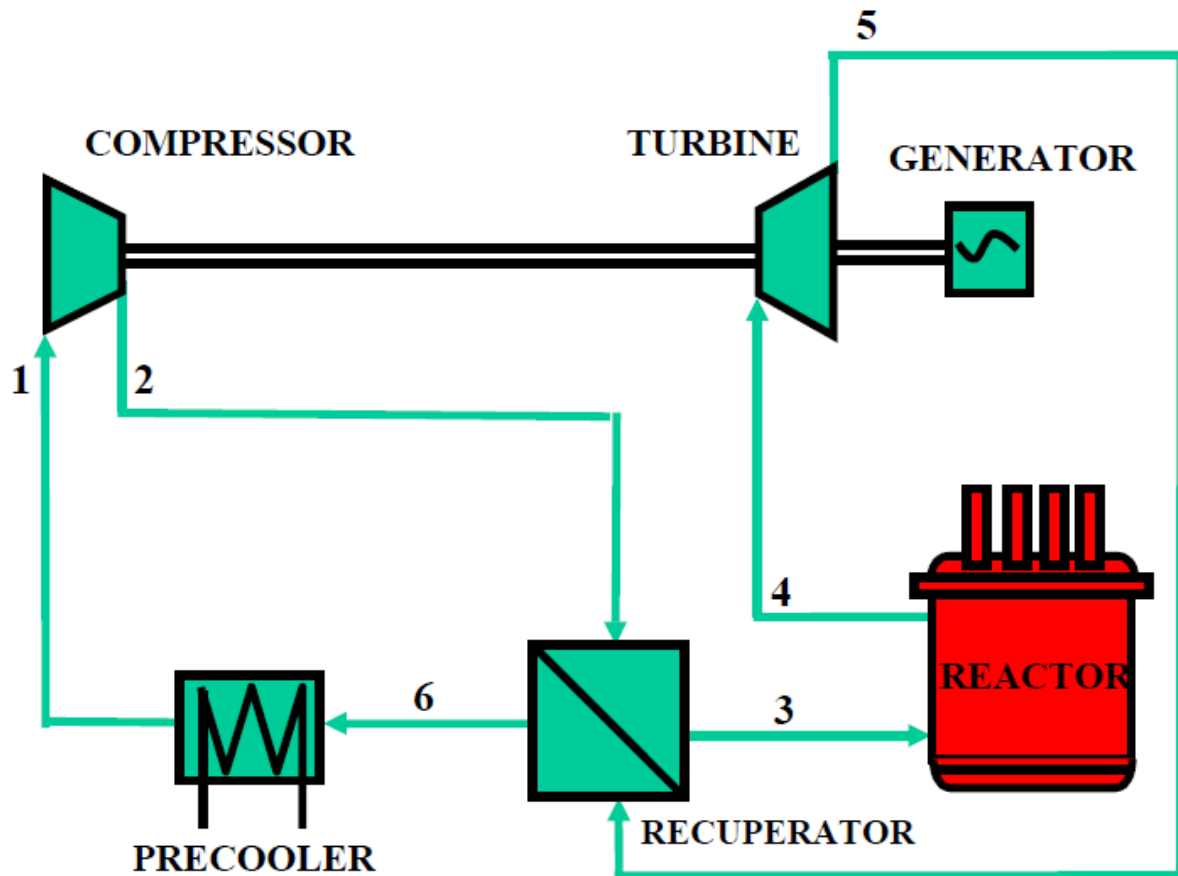


Abbildung 11: Einfacher s-CO₂ Kreislauf, (V. Dostal, 2004)

Um den kritischen Punkt herum verändern sich die Stoffdaten des CO₂ stark. Zum Beispiel steigt die spezifische Wärmekapazität auf das Sechsfache an (siehe Abbildung 12).

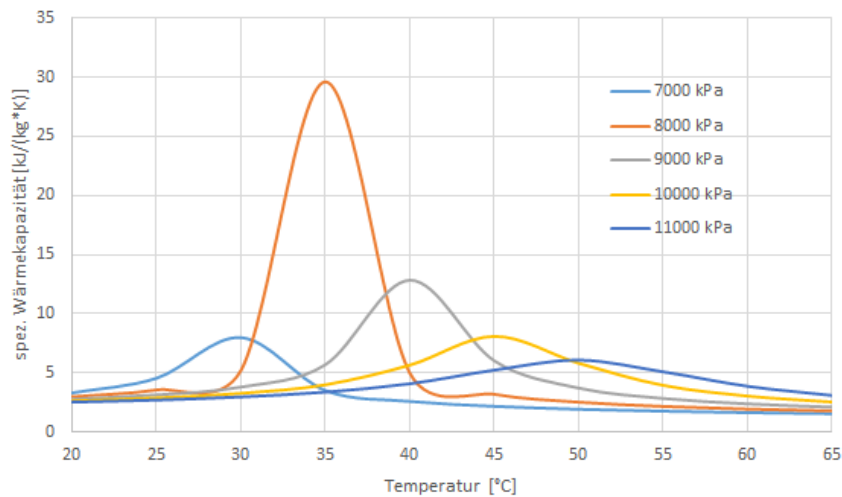


Abbildung 12: Spezifische Wärmekapazität von CO_2 um den kritischen Punkt

Dieses Phänomen ist bei der Auslegung der Wärmetauscher zu beachten, denn es kann zu einer Vergrößerung aber auch zu einer Verkleinerung der Wärmetauscherfläche kommen. Bei einem Wärmeaustausch mit z. B. Rauchgas kann es theoretisch auch zur Bildung eines Pinchpoints kommen, welcher den Wärmeaustauscher limitiert. Praktisch wird das Rauchgas aber nicht so weit abgekühlt, als dass es so weit kommen würde.

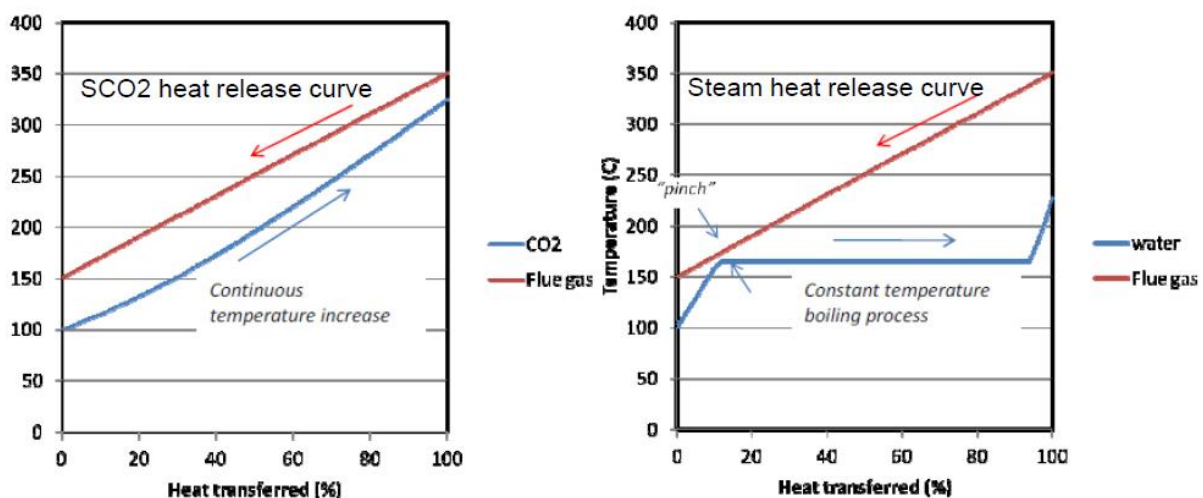


Abbildung 13: Wärmeübertragung in Wärmetauschern mit SCO_2 und Wasser (Grant O. Musgrove, 2014)

2. Aufgabenstellung

In den folgenden Kapiteln wird ein Modell einer Wärmerückführung eines Zementwerkes erstellt, die mit CO_2 als Wärmeträgermedium funktioniert. Weiters werden die einzelnen Wärmeaustauscher ausgelegt.

2.1. Standort

Bei den Berechnungen werden die Prozessdaten des Zementwerkes Hatschek der Firma Rohrdorfer Gruppe, Standort Gmunden, verwendet.

2.2. Berechnung des Kreislauf

Bei der Wärmerückführung aus einem Zementwerk gibt es zwei wichtige Stoffströme aus denen Wärme zurückgewonnen werden kann. Auf der einen Seite ist das der Rauchgasstrom, der nach dem Verlassen des Drehrohrofens noch etwa 1100°C hat. Dieser wird aber zunächst dazu verwendet das Rohmehl aufzuwärmen und zu trocknen, was entweder in einem Rostvorwärmeofen oder mehreren hintereinander geschalteten Zyklonvorwärmern geschieht. Das Rauchgas verlässt den Vorwärmer mit etwa 300°C und wird größtenteils einfach mit einem Verdampfungskühler abgekühlt, wobei die innere Energie des Rauchgases ungenutzt gemindert und an die Umgebung abgegeben wird. Dieser Verdampfungskühler kann durch ein effizientes Wärmerückführsystem ersetzt werden, um so die thermische Energie nicht ungenutzt zu lassen. Ein weiterer Stoffstrom, dessen thermisches Potenzial größtenteils nicht genutzt wurde ist das des Klinkerkühlers. Der Feststoff, welcher den Drehrohrofen verlässt und aus dem Rohprodukt, dem Klinker, des Werkes besteht, hat beim Austritt noch eine Temperatur von bis zu 1400°C . Mit Hilfe von Luft wird dieser im Klinkerkühler mittels eines Rostes abgekühlt, wobei die Luftströme in bis zu drei Bereiche aufgeteilt werden. Im ersten Bereich, wo die Luft mit dem noch frisch gebrannten Klinker in Kontakt kommt, erhitzt sich diese auf bis zu $800\text{-}900^\circ\text{C}$ und wird sofort im Drehrohrofen als Primärluft benutzt. Die Mittenluft, welche den Klinker, der bereits von der Primärluft etwas abgekühlt wurde, weiter abkühlt, wird auf etwa 400°C erhitzt. Schließlich wird der letzte Bereich, die Abluft, auf 200°C erwärmt. Zusammenfassend kann die Mitten- und Abluft des Klinkerkühlers, als auch das Rauchgas dazu benutzt werden, um ein Arbeitsmedium zu erwärmen und zu verdampfen um damit Strom zu erzeugen.

2.3. WärmetauscherAuslegung

2.3.1. Wärmetauschersystem

Da in dem Wärmerückführsystem des Zementwerks nur rekuperative Wärmeaustauscher zum Einsatz kommen, werden auch nur diese näher betrachtet. Grundsätzlich gibt es zwei mögliche Bauformen für einen Wärmeaustauscher, welcher mit superkritischem CO₂ arbeitet: ein Rohrbündelwärmetauscher oder ein Kompaktwärmetauscher.

Rohrbündelwärmetauscher (Grant O. Musgrove, 2014):

Vorteile:

- viele Designmöglichkeiten
- einfache Wartung

Nachteile:

- Niedriger Wärmestromdichte bezogen auf die Größe
- gegebenenfalls Probleme durch Schwingungen
- große Standfläche

Kompaktwärmetauscher (Grant O. Musgrove, 2014):

Vorteile:

- niedrige Kosten
- verschiedene Variationen
- hoher Wärmestromdichte bezogen auf die Größe
- kleine Standfläche
- viele Designmöglichkeiten
- hohe mechanische Festigkeit

Nachteile:

- kleine Strömungskanäle
- niedrige Druckfestigkeit

Als Kompaktwärmetauscher kommen mehrere Designmöglichkeiten in Frage wie zum Beispiel ein Plattenwärmetauscher oder ein Spiralrohrwärmetauscher.

An sich wäre ein Plattenwärmetauscher aufgrund der höheren Wärmestromdichte und geringeren Größe dem Rohrbündelwärmetauscher vorzuziehen, aber da der Betriebsdruck des CO₂ etwa 20MPa beträgt und das heiße Rauchgas mit Staub beladen ist, ist ein Rohrbündelwärmetauscher die bessere Wahl.

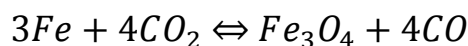
2.3.2. Werkstoffwahl

Ein wichtiger Faktor ist auch die Wahl des richtigen Wärmetauschermaterials. CO₂ ist an sich bei normalen Bedingungen ein inertes und für Materialien ungefährliches Gas. Unter hohen Drücken führt es aber zu Korrosion, was besonders in der Öl- und Gasindustrie Probleme mit sich bringt, da auch durch die Pipelines CO₂ geführt wird (Z.D. Cui, 2005).

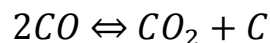
Dabei treten drei mögliche Mechanismen auf:

- Oxidation
- Carbonitisierung
- H₂O-CO₂

Beim oxidativen Mechanismus wird das CO₂ reduziert und Eisen oxidiert.



Die so gebildete Oxidschicht würde mit zunehmender Dicke langsamer wachsen; (Surman, 1973). Das so gebildete CO, oder im Falle, dass bereits CO im Gas vorhanden ist, kann durch die Boudouardreaktion zu CO₂ rekombinieren.



Gleichzeitig würde sich Kohlenstoff im Stahl ablagern und es käme zu einer Aufkohlung. In Abbildung 14 sind die beiden beschriebenen Mechanismen dargestellt.

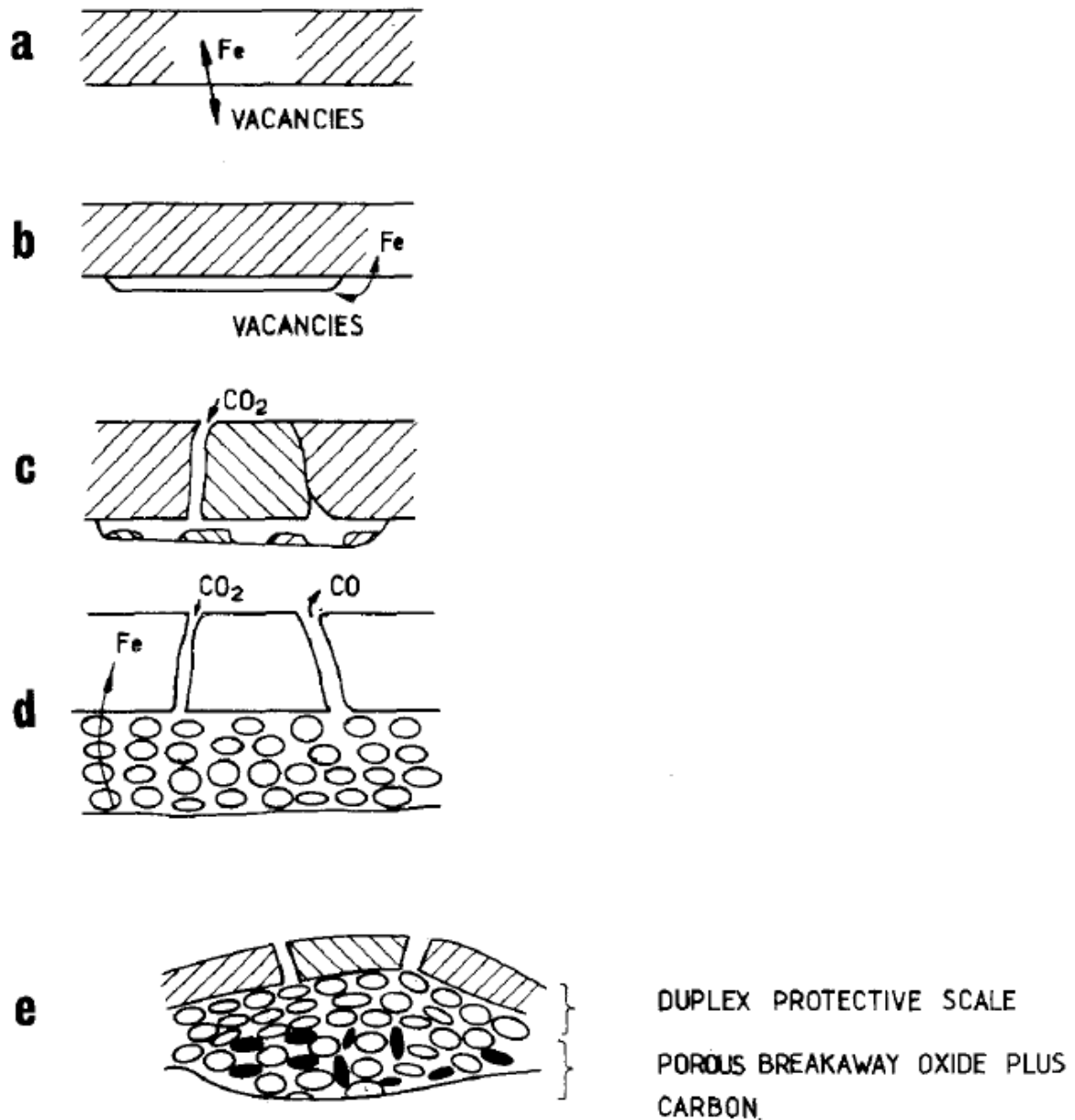


Abbildung 14: Korrosionsmechanismen von niedrig legiertem Stahl in CO₂ (Gibbs, 1973)

- Eisenkationen wandern entlang von Fehlstellen und lagern sich an der Grenzfläche an.
- Es kommt zu einem teilweisen Ablösen der Oxidschicht zum Grundmaterial
- Durch lokale Fehlstellen kann CO₂ in das Material diffundieren.
- Es bildet sich das Redoxpaar CO₂-CO
- Infolge der Boudouardreaktion kommt es zu Kohlenstoff-ausscheidungen, welche mit den Metalloxiden keine Verbindung eingehen können. Dies führt zu einem Aufplatzen der Oxidschicht; (Gibbs, 1973).

Die Aufkohlung des Grundmaterials ist abhängig vom Chromgehalt des Werkstoffes, der Temperatur, der Zeit und der Oxidschichtzusammensetzung. (Wolf I., 1988) Es wurde gezeigt, dass erst durch einen hohen Chromanteil eine schützende Oxidschicht gebildet werden kann. (W.R. Martin, 1965)

Wasser im CO₂-Kreislauf unterstützt die Korrosion gravierend, da sich Kohlensäure bildet. In Tabelle 2 sind die Gewichtszunahmen von verschiedenen Metallen durch Kohlenstoffaufnahme bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen ersichtlich.

Metal	Gas	Extent of oxidation† (mg/cm ²) geometric area	Surface roughness real area/ geometric area	Carbon pick-up‡	
				(mg/cm ²) geometric area	(% of total wt. gain)
Pure iron	CO ₂	18.5	< 10	0.1	0.5
Rimming steel	CO ₂	12.6	< 13	0.16	1.3
Steel A	CO ₂	11.9	< 10	0.9	7.6
Steel B	CO ₂	8.3	< 10	0.6	7.2
Steel C	CO ₂	6.9	< 10	0.4	5.8
Pure iron	CO ₂ -H ₂ O	10.6	< 10	0.04	0.4
Rimming steel	CO ₂ -H ₂ O	7.6	< 10	0.15	2.0
Steel A	CO ₂ -H ₂ O	13.1	< 10	0.8	6.1
Steel A	CO ₂ -H ₂ O	109	*	11.0	13.2
Steel B	CO ₂ -H ₂ O	8.4	< 10	0.4	4.8
Steel C	CO ₂ -H ₂ O	7.9	< 10	0.6	7.6
Pure iron	CO ₂ -CO-H ₂ O	37	*	2.0	5.4
Rimming steel	CO ₂ -CO-H ₂ O	18	*	0.7	3.9
Steel A	CO ₂ -CO-H ₂ O	10.3	≤ 15	0.9	8.7
Steel B	CO ₂ -CO-H ₂ O	6.8	~ 26	0.7	10.3
Steel C	CO ₂ -CO-H ₂ O	7.0	~ 19	0.6	8.6

*Area high and equilibrium could not be obtained due probably to condensation of Kr in fine pores.

†The time taken to obtain the stated weight gain may be obtained by reference to the appropriate weight gain-time graph.

‡The C pick-ups with gas at 1atm. were comparable with those when protective oxides were formed at 20atm.

Tabelle 2: Kohlenstoffaufnahme von verschiedenen Metallen in einer CO₂ Atmosphäre bei 20atm (J.E. Anthill, 1968)

Nicht zu vernachlässigen ist die Wirkung des Drucks auf die Korrosionstiefe. Durch einen erhöhten Druck sind mehr reaktiver Gasmoleküle pro Flächeneinheit vorhanden und die Gasmenge, welche durch Poren und Kanäle befördert werden kann, steigt; (Hünert, 2010).

3. Methodik

3.1. Engineering Equations Solver (EES)

EES ist ein Programm welches mit einem numerischen Solver ausgestattet ist und damit bis zu 12.000 zusammenhängende nicht-lineare, algebraische Gleichungen und Differentialgleichungen lösen kann. Aufgrund der numerischen Lösungsmethode können sehr hohe Rechengeschwindigkeiten erreicht werden. Die benötigte Rechenzeit kann aber mit zunehmender Komplexität der Gleichungen schnell zunehmen. Es ist unter anderem möglich mit EES Optimierungsaufgaben zu lösen oder eine Fehleranalyse zu machen. Das Programm überprüft auch die physikalischen Einheiten bei Berechnungen. Thermodynamische Stoffeigenschaften von verschiedensten Materialien und Fluiden sind in einer Datenbank gespeichert und können einfach mit Hilfe von eingebauten Funktionen abgerufen werden. Weiters ist es auch möglich Diagramme zeichnen zu lassen, auch diverse Zustandsdiagramme. Die einfache Pseudoprogrammiersprache von EES erlaubt es dem Benutzer eigene Rechenmodule oder Funktionen einzubauen, die man in der eigentlichen Berechnung aufrufen kann. Mit Hilfe von höheren Programmiersprachen können solche Rechenmodule ebenfalls inkludiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit Werte aus einer Excel-Tabelle auszulesen und Lösungen wiederum in dieser anzeigen zu lassen.

Das Setzen von Randbedingungen für Variablen ist beim Berechnen von komplexeren Aufgaben unabdingbar, da das Programm bei Optimierungsaufgaben dazu neigt nicht plausible Werte, wie negative Massenströme oder Temperaturen von unter 0°K, zu berechnen. Auch das Hinwegsetzen über Hauptsätze der Thermodynamik ist möglich, falls die Randbedingungen für einzelne Werte schlecht oder nicht gesetzt wurden. Die Wahl von guten Anfangswerten scheint manchmal die iterative Berechnung überhaupt erst möglich zu machen, da die Lösung von komplexen gekoppelten Gleichungen divergieren kann.

4. Berechnung

4.1. Vergleich Kreislauf

4.1.1. Lastfälle

Wie bereits beschrieben, dienen als Wärmequellen die Mitten- und Abluft des Klinkerkühlers und das Abgas des Drehrohrofens. In den folgenden Tabellen sind die Eintrittstemperaturen und Volumenströme der jeweiligen Gasströme zu sehen. Als Berechnungsgrundlage wurden dabei die Daten aus dem Zementwerk Gmunden gewählt.

Lastfall	1	2	3	4	5
Ofenleistung	1800 tato	1800 tato	2200 tato	2200 tato	2500 tato
Rohmaterialfeuchte	maximal	mittel	mittel	mittel	minimal
Abgastemperatur vor Ofen- WT [°C]	220	270	296	313	329
Volumenstrom [m³]	148.029	143.441	171.053	192.653	190.854

Tabelle 3: Lastfälle Ofenabgas (Tiefenthaler, 2014)

Lastfall	1	2	3	4
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato	upset
Mittenlufttemperatur vor KK-WT [°C]	404	404	401	450
Volumenstrom [m³]	37.500	45.833	52.083	78.083
Ablufttemperatur vor KK- WT [°C]	147	142	132	199
Volumenstrom [m³]	67.500	82.500	83.333	74.479

Tabelle 4 Lastfälle Klinkerkühle (Tiefenthaler, 2014)

4.1.2. ORC-Kreislauf

Bei diesem Kreislauf handelt es sich um einen Organic Rankine Cycle mit einem Zwischenkreislauf der mit Thermoöl betrieben wird. In Abbildung 15 ist ein Fließbild des Kreislaufes zu erkennen. Das Thermoöl wird parallel mit der Mittenluft des Klinkerkühlers und mit den in Serie geschalteten Abluft- und Ofenabgas-Wärmetauschern erwärmt. Der Großteil des Thermoöls wird als Wärmequelle des ORC-Kreislaufs benutzt und ein kleiner Teil wird in die Walzenschüsselmühle geleitet, um dort das Rohmehl zu trocknen.

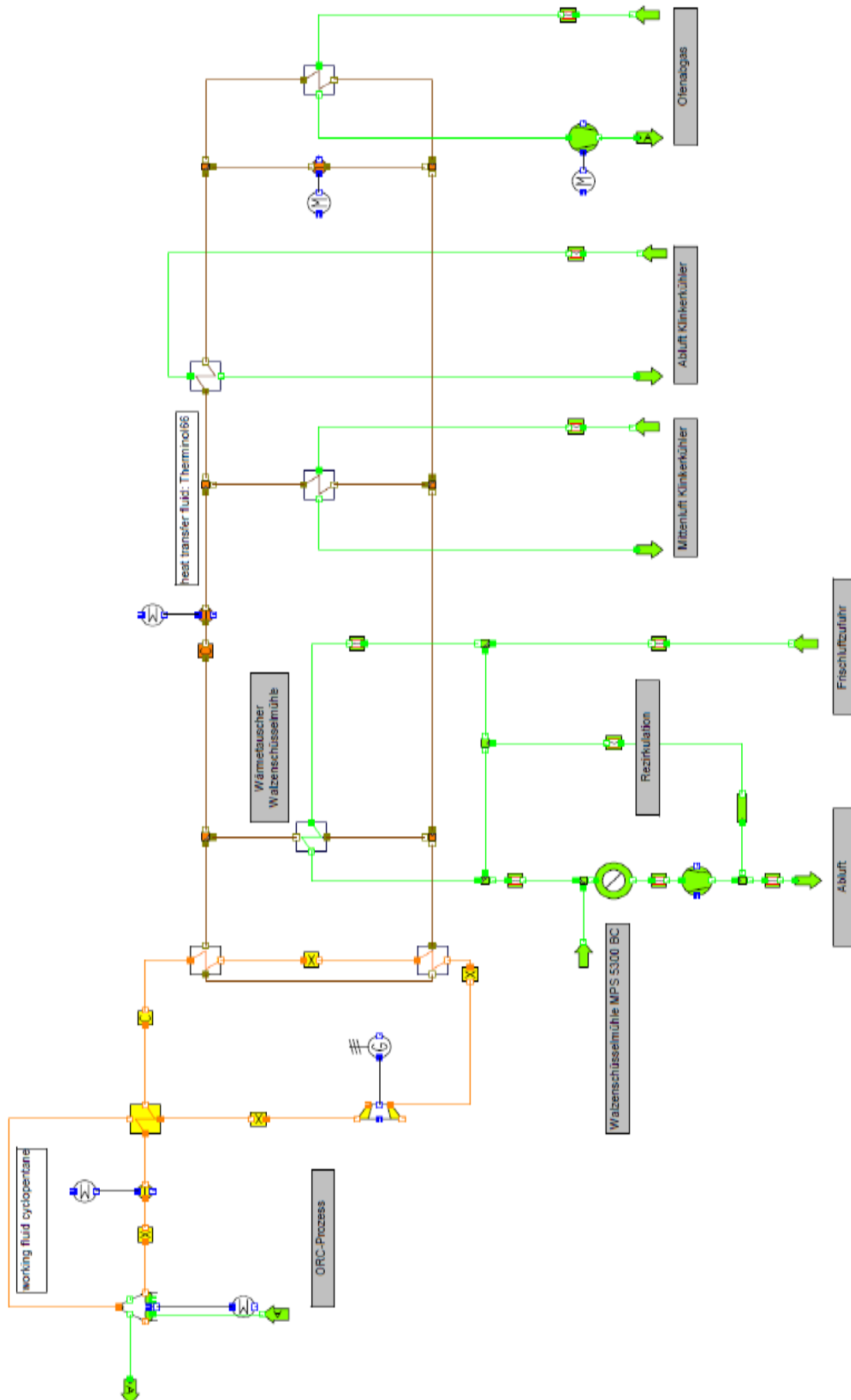


Abbildung 15: ORC-Kreislauf (Tiefenthaler, 2014)

Lastfall	1	2	3	4	5
Ofenleistung	1800 tato	1800 tato	2200 tato	2200 tato	2500 tato
Rohmaterialfeuchte	maximal	mittel	mittel	mittel	minimal
Abgastemperatur vor Ofen-WT [°C]	220	270	296	313	329
Abgastemperatur nach Ofen-WT [°C]	130	130	130	130	130
Volumenstrom [m³/h (i.N.)]	148029	143441	171053	192653	190854
Wärmeleistung [kW]	5526	8390	11894	14830	16000

Tabelle 5: Lastfälle Ofenabgas Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014)

Lastfall	1	2	3	4
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato	upset
Mittenlufttemperatur vor KK-WT [°C]	404	404	401	450
Mittenlufttemperatur nach KK-WT [°C]	100	100	100	100
Volumenstrom [m³/h (i.N.)]	37500	45833	52083	78083
Wärmeleistung [kW]	4117	5031	5.661	9927
Ablufttemperatur vor KK-WT [°C]	147	142	132	199
Ablufttemperatur nach KK-WT [°C]	100	100	100	100
Volumenstrom [m³/h (i.N.)]	67500	82500	83333	74479
Wärmeleistung [kW]	1146	1251	963	2663

Tabelle 6 Lastfälle Klinkerkühler Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014)

Bei unterschiedlichen Betriebsarten sind auch Unterschiede im Thermoölkreislauf fest zu stellen:

Lastfall	1	2	3	4	5
Ofenleistung	1800	1800	2200	2200	2500
	tato	tato	tato	tato	tato
Rohmaterialfeuchte	maximal	mittel	mittel	mittel	upset
Massenstrom TÖ nach KKML-WT [kg/s]	7,88	7,88	11,3	12,71	22,41
Temperatur TÖ nach KKML-WT [°C]	320	320	290	290	290
Wärmeleistung [kW]	4135	4135	5054	5684	10020
Massenstrom TÖ nach KKAL-WT [kg/s]	25,23	24,8	29,18	34,21	40,53
Temperatur TÖ nach KKAL-WT [°C]	108,8	109,3	107,6	99,92	119,3
Wärmeleistung [kW]	1.124	1.124	1.227	943,8	2,622

Tabelle 7 Leistungsfälle ORC-Thermoöl Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014)

Lastfall	1	2	3	4	5
Ofenleistung	1800	1800	2200	2200	2500
	tato	tato	tato	tato	tato
Rohmaterialfeuchte	maximal	mittel	mittel	mittel	upset
Massenstrom TÖ nach OA-WT [kg/s]	28,21	26,48	31,07	37,65	40,68
Temperatur TÖ nach OA-WT [°C]	210	260	286	290	290
Wärmeleistung [kW]	5335	8113	11524	14350	15501
Massenstrom TÖ nach Mischung [kg/s]	33,19	32,68	40,48	46,92	62,94
Temperatur TÖ nach Mischung [°C]	238	275	287	290	290
Wärmeleistung [kW]	10594	13372	17805	20978	28144

Tabelle 8 Leistungsfälle ORC-Thermoöl Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014)

4.1.3. S-CO₂ Kreislauf

In diesem ersten CO₂ Kreislauf (Abbildung 16) kann auf Thermoöl verzichtet werden, da CO₂ nicht brennbar ist und somit auch nicht von der Wärmequelle entkoppelt werden muss. Dadurch kann man auf zwei Wärmetauscher verzichten. Das CO₂ wird wie beim Thermoöl auf zwei Wegen erhitzt. Einerseits beim Klinkerkühler-Mittenluft-Wärmetauscher und über in Serie geschaltetem Klinkerkühler-Abluft-Wärmetauscher und Ofenabgas-Wärmetauscher. Die CO₂ Ströme werden zusammengeführt und werden der Turbine zugeführt, nachdem ein Teil zur Erhitzung der Frischluft für die Walzschlüsselmühle abgezweigt wurde. Ähnlich dem ORC-Kreislauf wird das CO₂ in einem Rekuperator abgekühlt, dann in einem Kühler weiter abgekühlt und einem Verdichter zugeführt. Nach der Druckerhöhung wird Das CO₂ durch den Rekuperator wieder erhitzt. Das erwärmte CO₂ wird mit dem CO₂-Strom des Frischluftherhitzers zusammengeführt womit der Kreislauf geschlossen wird.



Der gesamte Prozess läuft überkritisch ab, was bedeutet, dass der niedrigste Druck mindestens 74bar beträgt und das CO₂ an der kühlgsten Stelle mindestens eine Temperatur von 31°C besitzt. Das Druckverhältnis und der Maximaldruck nach der Pumpe werden so gewählt, dass die Turbinenleistung ein Optimum erreicht. In den folgenden 2 Tabellen sind die Leistung und der Wirkungsgrad bei verschiedenen Druckverhältnissen π und dem Maximaldruck P_{\max} angegeben. Die jeweiligen Werte sind einer farblichen Skala unterworfen.

Leistung		P_{\max} [kPa]				
		19000	21000	23000	25000	27000
π	2	1529	1454	1380	1306	1228
	2,2	1678	1616	1535	1455	1375
	2,4	1343	1735	1666	1582	1498
	2,6	806,3	1622	1763	1690	1605
	2,8	484,5	902,2	1747	1770	1695
	3	215,4	537,7	1003	1778	1762
	3,2	7,837E-10	249,4	584,8	1122	1776
	3,4	1,531E-12	9,073E-10	275,6	629,8	1281
	3,6	2,99E-15	1,772E-12	10,2	296,6	677,3
	3,8	3,923E-18	3,461E-15	5,935E-10	19,2	314,8
	4	2,121E-20	4,542E-18	1,159E-12	5,587E-10	23,7

Tabelle 9: Leistung bei verschiedenen Druckverhältnissen π und Maximaldruck

Wirkungsgrad		P_{\max}				
		19000	21000	23000	25000	27000
π	2	0,1268	0,1309	0,1375	0,1447	0,1493
	2,2	0,1303	0,1314	0,1332	0,1363	0,1402
	2,4	0,1108	0,1335	0,1335	0,1336	0,1344
	2,6	0,07096	0,1256	0,1348	0,1338	0,1326
	2,8	0,04318	0,07655	0,1316	0,1345	0,1328
	3	0,01922	0,0465	0,0825	0,1325	0,1331
	3,2	6,967E-14	0,02168	0,04935	0,08967	0,1315
	3,4	1,353E-16	7,884E-14	0,02346	0,05205	0,09934
	3,6	2,626E-19	1,536E-16	0,0008698	0,0248	0,0549
	3,8	3,423E-22	2,987E-19	5,06E-14	0,001612	0,02589
	4	1,838E-24	3,902E-22	9,862E-17	4,696E-14	0,001962

Tabelle 10: Wirkungsgrad bei verschiedenen Druckverhältnissen π und Maximaldruck

Bei sämtlichen Leistungshöchstwerten liegt der niedrigste Druck bei etwa 85 bar. Für die weiteren Berechnungen wurde ein Maximaldruck von 230 bar und einem Verdichterdruckverhältnis von 2,7 gewählt. Der Grund dafür ist, dass bereits 230 bar sehr hohe Belastungen für die Werkstoffe bedeutet und ein noch höherer Druck keine wirkliche Mehrleistung bringt.

Die Kalkulationen zeigen, dass eine hohe Temperatur bei gleichzeitig möglichst hohem Durchsatz durch die Turbine die höchsten Leistungen bringt.

Zu beachten ist dabei, dass gänzlich auf die Klinkerkühlerabluft verzichtet wird, da die Eintrittstemperatur unter der Temperatur des CO₂ nach dem Rekuperator liegt. Weiters werden weder der Ofenabgasstrom, noch die Klinkerkühlermittenluft auf die vorgegebenen Werte herabgekühlt, da es für die Ausgangsleistung keine Rolle spielt, ob zusätzliche Wärme aus den Abgasen entnommen wird, oder aus dem Rekuperator.

Insgesamt ergeben sich folgende Lastfalldaten:

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
Mittenlufttemperatur vor KK-WT [°C]	404	404	401
Mittenlufttemperatur nach KK-WT [°C]	140	154	171
Volumenstrom [Nm ³ /h]	37500	45833	52083
Wärmeleistung [kW]	3571	4141	4335

Tabelle 11: Lastfälle Mittenluft-Wärmetauscher bei CO₂

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
Abgastemperatur vor Ofen-WT [°C]	270	296	329
Abgastemperatur nach Ofen-WT [°C]	140	151	170
Volumenstrom [Nm³/h]	143441	171053	190854
Wärmeleistung [kW]	6881	9025	11274

Tabelle 12: Lastfälle Ofenabgas-Wärmetauscher bei CO₂

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
CO ₂ Massenstrom [kg/s]	33,3	45,1	55,1
CO ₂ vor Rekuperator heiß [°C]	199	218,3	242,4
CO ₂ nach Rekuperator heiß [°C]	76	76	76
CO ₂ vor Rekuperator kalt [°C]	66	66	66
CO ₂ nach Rekuperator kalt [°C]	137	150	166,3
Wärmeleistung [kW]	5229	8065	11360

Tabelle 13 Lastfälle CO₂ Rekuperator

In einer weiteren CO₂ Konfiguration werden die Abgase auf dieselben Werte abgekühlt, wie sie im ORC-Prozess auftreten. Wie bereits erwähnt hat das auf die Leistung keine steigernde Wirkung, da in diesem Fall einfach nur weniger Wärme im Rekuperator umgeschichtet wird und das CO₂ mehr gekühlt werden muss, damit es die Abgase weit genug abkühlen kann. Allerdings erkennt man sogar eine niedrigere Turbinenleistung, was an der niedrigeren Temperatur des CO₂ vor der Turbine liegt. Die Lastfalldaten schauen wie folgt aus:

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
Mittenlufttemperatur vor KK-WT [°C]	404	404	401
Mittenlufttemperatur nach KK-WT [°C]	100	100	100
Volumenstrom [Nm ³ /h]	37500	45833	52083
Wärmeleistung [kW]	4118	5033	5663
Ablufttemperatur vor KK-WT [°C]	147	142	132
Ablufttemperatur nach KK-WT [°C]	100	100	100
Volumenstrom [Nm ³ /h]	67500	82500	83333
Wärmeleistung [kW]	1146	1252	963

Tabelle 14: Lastfälle Mittenluft-Wärmetauscher bei CO₂#2

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
Abgastemperatur vor Ofen-WT [°C]	270	296	329
Abgastemperatur nach Ofen-WT [°C]	130	130	130
Volumenstrom [Nm ³ /h]	143441	171053	190854
Wärmeleistung [kW]	7397	10484	14069

Tabelle 15 Lastfälle Ofenabgas-Wärmetauscher bei CO₂ #2

Lastfall	1	2	3
Ofenleistung	1800 tato	2200 tato	2500 tato
CO ₂ Massenstrom [kg/s]	37,9	46,6	52,8
CO ₂ vor Rekuperator heiß [°C]	201	220	244
CO ₂ nach Rekuperator heiß [°C]	162	181	205
CO ₂ vor Rekuperator kalt [°C]	66	66	66
CO ₂ nach Rekuperator kalt [°C]	85	84	84
Wärmeleistung [kW]	1270	1657	1941

Tabelle 16: Lastfälle CO₂ Rekuperator #2

Da bei dem zweiten CO₂-Prozess nach dem Rekuperator, vor der Kühlung, noch eine Temperatur von ca. 200°C vorhanden ist, wurde noch eine weitere Kalkulation vollzogen, welche die restliche Wärme nochmals mittels eines ORC-Prozesses verstromt. Dadurch wird die Kühlleistung des CO₂-Kühlers verringert und die erzeugte Turbinenleistung insgesamt erhöht.



Da aber die Temperatur des CO₂ an dieser Stelle nicht so hoch ist wie die des Thermoöls, wird auch das Arbeitsmedium des CO₂-Prozesses nicht so hoch erwärmt wie in diesem. Wenn man weiters bedenkt, welche wirtschaftlichen Kosten eine weitere Turbine und weitere Wärmetauscher mit sich bringen, so kommt man schnell zum Schluss, dass sich für diese Größenordnung der erbrachten Leistung eine solche Lösung nicht rentiert. Deshalb wurde auf weitere Lastfallunterscheidungen eines CO₂ Kreislaufes mit integriertem ORC-Prozess verzichtet.

Bei allen Prozessen wurde versucht möglichst ähnliche Randbedingungen einzusetzen, um einen plausiblen Vergleich der errechneten Werte zu ermöglichen. Die unterste Temperatur dabei liegt immer bei 35°C und die Abgase werden immer auf dieselbe Temperatur, außer beim ersten CO₂-Kreislauf, abgekühlt. Die Drücke der Arbeitsmedien werden jeweils, so gewählt, dass damit eine möglichst hohe Ausgangsleistung erzielt wird. Der Wirkungsgrad steht dabei an zweiter Stelle, denn wie schon erwähnt, wäre der höchste Wirkungsgrad beim ersten CO₂-Prozess zu erreichen wenn die Temperatur vor dem Verdichter möglichst hoch ist oder der Maximaldruck noch höher. Dies wäre zu erreichen indem man beim ersten CO₂-Prozess nur den Klinkerkühler-Mittenluft-Wärmetauscher betreibt, da dort die höchste Abgastemperatur zu finden ist und somit eine höhere CO₂ Temperatur erreicht werden kann. Allerdings ist die Leistung viel geringer, da auf den Ofenabgas-Wärmetauscher verzichtet werden muss. Ein Vergleich aller Leistungsdaten kann man aus folgender Tabelle entnehmen.

Lastfall		1	2	3
		1800 tato	2200 tato	2500 tato
ORC	P [kW]	1534	2204	2844
	η [%]	16,3	16,3	16,3
CO2	P [kW]	935	1400	1907
	η [%]	12,3	14,1	15,42
CO2 #2	P [kW]	882	1212	1603
	η [%]	8,7	9,0	9,2

Tabelle 17 Vergleich der berechneten Leistungsdaten

Wie zu sehen ist, liegen die errechneten Werte aller CO₂ Kreisläufe unter denen des ORC-Thermoöl-Prozesses. Der wohl ausschlaggebendste Grund dafür ist die hohe Leistung, die der CO₂-Verdichter aufbringen muss.

Die Volumensänderungsarbeit, des superkritischen Fluids, welches bei einem Verdichterdruckverhältnis von mehr als 2, geleistet werden muss ist ungemein größer als die Pumpleistung des ORC-Kreislaufs.

Eine Möglichkeit diese, mehr als 10 mal so hohe, Verdichterleistung zu umgehen, wäre es das CO₂ auf einen unterkritischen Druck zu entspannen. Dadurch hat man einen niedrigeren Realgasfaktor beim Eintritt in die Pumpe/Verdichter und somit wäre die benötigte Leistung auch geringer. Allerdings würde es während der Druckerhöhung im Verdichter zu einer Phasenumwandlung von flüssig zu superkritisch kommen, was eine enorme Änderung der Stoffwerte des CO₂ bedeutet. Wenn das CO₂ aber soweit herunter gekühlt wurde, dass es zu keiner Phasenumwandlung in der Pumpe kommt, würde diese im Rekuperator stattfinden. Auf der Seite des heißen CO₂ wäre nur darauf zu achten, dass sich das Fluid in der Gasphase befindet, und erst im Kühler kondensiert wird. Dadurch sollten weitere Komplikationen für die Auslegung des rekuperativen Wärmetauschers vermieden werden. Da dieser Ansatz ein transkritischer Prozess ist, wurde er nicht in dieser Arbeit weiter verfolgt.

4.2. Wärmetauscher

4.2.1. Kennzahlen und Formeln zur Berechnung eines querangeströmten Rohrbündels

Reynoldszahl:

Die Reynolds-Zahl Re kann als Verhältnis der Trägheitskraft zur Reibungskraft angesehen werden.

$$Re = \frac{u * l * \eta}{\rho} \quad (3.1)$$

Für die Frage, ob eine Strömung stabil laminar bleibt, oder ob sich eine turbulente Strömung einstellen kann, ist der Zahlenwert der Reynolds-Zahl das entscheidende Kriterium: Bei der Strömung eines Gases oder einer Flüssigkeit durch ein Kreisrohr ist die kritische Reynolds-Zahl $Re_{kr}=2300$. Für $Re < Re_{kr}$ bleibt die Strömung laminar, für $Re > Re_{kr}$ kann sie turbulent werden. Die charakteristische Länge l ist in diesem Fall gleich dem Rohrrinnendurchmesser.

Prandtlzahl

Die Prandtlzahl gibt das Stoffwertverhältnis von der kinematischen Viskosität

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3.2)$$

und der Temperaturleitfähigkeit.

$$\alpha_{Temp} = \frac{\lambda}{\rho * c_p} \quad (3.3)$$

Daraus ergibt sich folgende Formel für die Prandtlzahl:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha_{Temp}} = \frac{\rho * c_p}{\lambda} \quad (3.4)$$

Sie verbindet dadurch die diffusive und die thermische Konvektion. Wenn man sich die fluiddynamische und die thermische Grenzschicht bei einer konvektiven Strömung anschaut, ist die Prandtlzahl ein Maß für das Verhältnis der Dicken dieser. Bei $Pr=1$ sind die Grenzschichten gleich dick. Bei $Pr>1$ ist Strömungsgrenzschicht größer als die Temperaturgrenzschicht und bei $Pr<1$ ist der Fall umgekehrt.

Nusselt-Zahl

Die Nusselt-Zahl Nu ist ein dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient. Durch sie kann das Verhältnis zwischen Wärmestrom und Wärmeleitung dargestellt werden.

$$Nu = \frac{\alpha * l}{\lambda} \quad (3.5)$$

Weiters ist sie aber auch eine Funktion von weiteren dimensionslosen Kennzahlen:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (3.6)$$

Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient α an einer einzelnen Rohrreihe und in einem Rohrbündel ist definiert durch

$$\dot{q} = \alpha * \Delta\vartheta_{ln} \quad (3.7)$$

Es gilt für die logarithmische Temperaturdifferenz

$$\Delta\vartheta_{ln} = \frac{(\vartheta_W - \vartheta_E) - (\vartheta_W - \vartheta_A)}{\ln \frac{\vartheta_W - \vartheta_A}{\vartheta_W - \vartheta_E}} \quad (3.8)$$

mit der Eintrittstemperatur ϑ_E und der Austrittstemperatur ϑ_A des Strömungsmediums sowie der Rohrwandtemperatur ϑ_W .

4.2.2. Auslegung nach VDI Wärmeatlas – 2013

4.2.2.1. Innerhalb des Rohres

Zunächst wird die Nusseltzahl Nu des Bündels berechnet, um in Folge die Wärmeübergangszahl α daraus zu berechnen. Nu ist nun davon abhängig ob es sich bei der Strömung um eine laminare oder eine turbulente handelt, was man über die Reynoldszahl bestimmen kann.

Für $Re < 2300$ gilt:

$$Nu_{m,q,1} = 4,364 \quad (3.9)$$

$$Nu_{m,q,3} = 0,924 * Pr^{\frac{1}{3}} * \left(Re * \frac{di}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

$$Nu_{m,q,2} = 1,953 * \left(Re * Pr * \frac{di}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

$$Nu_{m,q} = \left(Nu_{m,q,1}^3 + 0,6^3 + (Nu_{m,q,2} - 0,6)^3 + Nu_{m,q,3}^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

$$\alpha := Nu_{m,q} * \frac{\lambda}{d_i} \quad (3.13)$$

Für $2300 < Re < 10000$ gilt:

$$\gamma = \frac{Re - 2300}{10000 - 2300} \quad (3.14)$$

$$Nu_{m,q,1} := 4,364 \quad (3.15)$$

$$Nu_{m,q,2} = 1,953 * \left(2300 * Pr * \frac{di}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.16)$$

$$Nu_{m,q,3} = 0,924 * Pr^{\frac{1}{3}} * \left(2300 * \frac{di}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

$$Nu_{m,q} = \left(Nu_{m,q,1}^3 + 0,6^3 + (Nu_{m,q,2} - 0,6)^3 + Nu_{m,q,3}^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.18)$$

$$\xi = (1,8 * \log_{10}(10000) - 1,5)^{-2} \quad (3.19)$$

$$Nu_m = \frac{\xi}{8} * 10000 * \frac{Pr}{1 + 12,7 * \left(\frac{\xi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} * \left(1 + \left(\frac{di}{l}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \quad (3.20)$$

$$Nu_m := (1 - \gamma) * Nu_{m,q} + \gamma * Nu_{SS_{m_{Turb}}} \quad (3.21)$$

$$\alpha := Nu_m * \frac{\lambda}{d_i} \quad (3.22)$$

Für $Re > 10000$ gilt:

$$\xi = (1,8 * \log_{10}(Re) - 1,5)^{-2} \quad (3.23)$$

$$Nu_m := \frac{\xi}{8} * Re * \frac{Pr}{1 + 12,7 * \left(\frac{\xi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} * \left(1 + \left(\frac{di}{l}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \quad (3.24)$$

$$\alpha := Nu_m * \frac{\lambda}{d_i} \quad (3.25)$$

4.2.2.2. Außerhalb des Rohres

Wie innerhalb des Rohres wird Nu berechnet um α zu erhalten. Allerdings gibt es einige Unterschiede: In die Reynoldszahl fließt noch der Hohlraumanteil des durchströmten Querschnitts ein, und die Überströmlänge:

$$Re = \frac{w * l_{\bar{U}}}{\psi * \nu} \text{ für } 10 < Re < 10^6 \quad (3.26)$$

Sowie der Hohlraumanteil:

$$\psi = 1 - \frac{\pi}{4 * a} \text{ für } b \geq 1 \quad (3.27)$$

$$\psi = 1 - \frac{\pi}{4 * a * b} \text{ für } b < 1 \quad (3.28)$$

Wobei gilt:

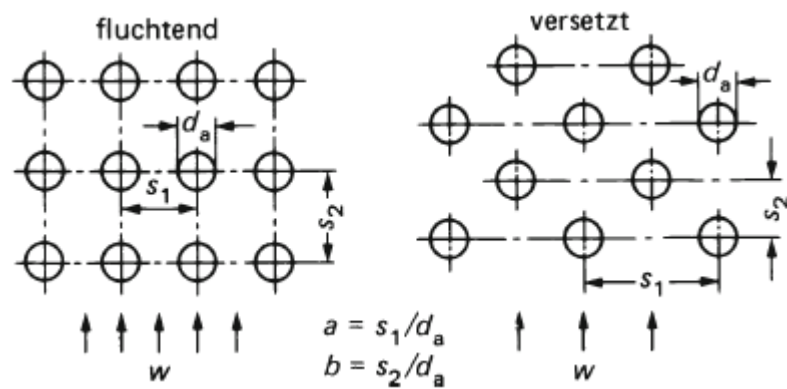


Abbildung 18: Quer- und Längsteilung bei Rohrbündeln VDI

Die Überstromlänge ist dabei:

$$l_{\ddot{U}} = \frac{\pi}{2} * d_a \quad (3.29)$$

Die Nusseltzahl des Bündels $Nu_{0,Bündel}$ besteht aus mehreren partiellen Nusseltzahlen, welche davon abhängen ob es sich um Glatt- oder Rippenrohre handelt und ob die Anordnung versetzt oder fluchtend ist.

Glattrohr

$$Nu_{0,Bündel} = \frac{(1 + (n_{Reihen} - 1) * f_A)}{n_{Reihen}} * Nu_{l,0} \text{ für } n_{Reihen} < 10 \quad (3.30)$$

$$Nu_{0,Bündel} = f * Nu_{l,0} \text{ für } n_{Reihen} \geq 10 \quad (3.31)$$

$$Nu_{l,0} = 0,3 + \sqrt{Nu_{l,lam}^2 + Nu_{l,turb}^2} \quad (3.32)$$

$$Nu_{l,lam} = 0,664 \sqrt{Re_{\psi,l}} \sqrt[3]{Pr} \quad (3.33)$$

$$Nu_{l,turb} = \frac{0,037 Re_{\psi,l}^{0,8} Pr}{1 + 2,443 Re_{\psi,l}^{-0,1} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (3.34)$$

$$f_{A,fl} = 1 + \frac{0,7}{\psi^{1,5}} \frac{\left(\frac{b}{a} - 0,3 \right)}{\left(\frac{b}{a} + 0,7 \right)^2} \quad (3.35)$$

$$f_{A,vers} = 1 + \frac{2}{3 b} \quad (3.36)$$

Rippenrohr

$$s_f = \frac{1}{n_R} - s_R \quad (3.37)$$

$$faktor = 25,4 * \frac{0,2}{1000} \quad (3.38)$$

$$A_{fo} = 2 * \pi i * faktor * n_R * (da + faktor) + \pi * n_R * (da + faktor) * \frac{2 * (h_R - faktor) * (s_B + s_R) + s_B * s_R}{s_B} \quad (3.39)$$

$$A_{po} = \pi * da * (1 - n_R * s_R) \quad (3.40)$$

$$A_o = A_{fo} + A_{po} \quad (3.41)$$

$$d_f = d_a + 2 * h_R \quad (3.42)$$

$$h_{ripp,red} = h_R + \frac{s_R}{2} \quad (3.43)$$

$$Re_G = w_a * d_a / Nu_{a[1]} \quad (3.44)$$

$$Nu_0 = 0,25 * C_3 * C_5 * Re_G^{0,65} * Pr_{a[1]}^{\frac{1}{3}} * \left(\frac{d_f}{d_a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.45)$$

$$Fakt_M = 2 * \frac{s_R + s_B}{s_R * s_B} \quad (3.46)$$

$$Nu = Nu_0 * \left(\frac{T_{mG}}{T_W} \right) \quad (3.47)$$

$$\alpha_{ripp} = Nus * \frac{\lambda_{a[1]}}{d_a} \quad (3.48)$$

$$m_{Ripp} = h_{ripp,red} * \left(\alpha_{ripp} * \frac{Fakt_M}{\lambda_{RMat}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.49)$$

$$X_{Ripp} = \frac{\tanh(m_{Ripp})}{m_{Ripp}} \quad (3.50)$$

$$E_{Ripp} = X_{Ripp} * (0,9 + 0,1 * X_{Ripp}) \quad (3.51)$$

$$\alpha_{RR0} = \alpha_{ripp} * \frac{E_{Ripp} * A_{fo} + A_{po}}{A_o} \quad (3.52)$$

C3 und C5 sind Konstanten welche davon abhängig sind, ob die Geometrie der Rohre fluchtend oder versetzt ist:

- Fluchtende Anordnung

$$C_3 = 0,35 + 0,5 * e^{\left(-0,35 * \frac{h_R}{s_f} \right)} \quad (3.53)$$

$$C_5 = 1,1 - \left(0,75 - 1,5 * e^{(-0,7 * n_{Reihen})} \right) * e^{\left(-2 * \left(\frac{t_l}{t_q} \right) \right)} \quad (3.54)$$

- Versetzte Anordnung

$$C_3 = 0,55 + 0,45 * e^{-0,35 * \frac{h_R}{s_f}} \quad (3.55)$$

$$C_5 = 0,7 + (0,7 - 0,8 * e^{-0,15 * n_{Reihen}^2}) * e^{-\left(\frac{t_l}{t_q}\right)} \quad (3.56)$$

Mit dem Erhalt der konvektionsbedingten Wärmeübergangskoeffizienten innerhalb und außerhalb des Rohres, α_{innen} und $\alpha_{außen}$, und der Kenntnis des Wärmeleitkoeffizienten des Rohrmaterials λ_{RMat} lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient, k-Wert, über das Rohr berechnen

$$k_{Wert} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{außen}} + \left(\frac{da}{2 * \lambda_{RMat}} * \ln\left(\frac{da}{di}\right) + \frac{da}{di * \alpha_{innen}} \right) * \frac{A_o}{da * \pi}} \quad (3.57)$$

Dieser ist erforderlich um die benötigte Wärmetauscherfläche A_{WT} berechnen zu können.

$$A_{WT} = \frac{\dot{Q}}{\Delta\vartheta_{ln} * k} \quad (3.58)$$

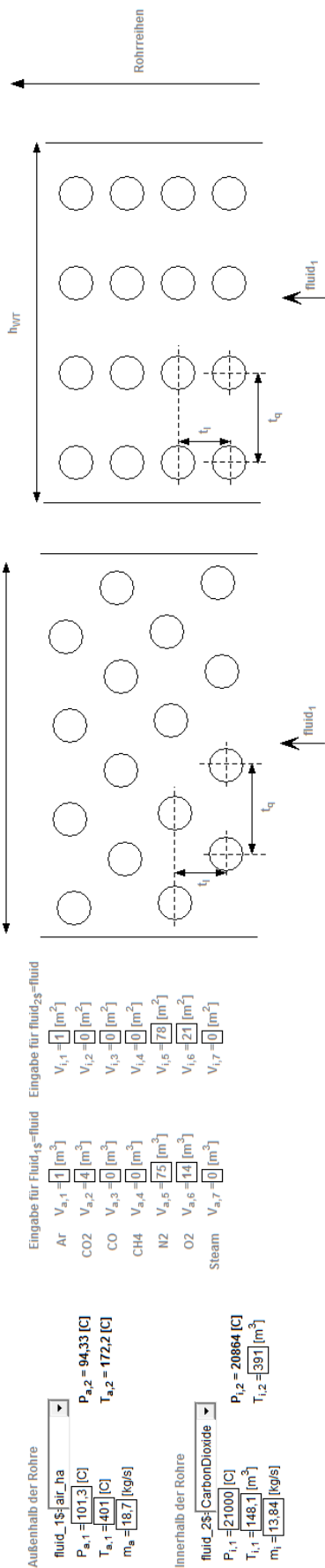
Nun kann man die erforderliche mit der tatsächlichen, zur Berechnung herangezogenen Wärmetauscherfläche vergleichen und die tatsächliche so lange anpassen bis sie in etwa mit der erforderlichen übereinstimmt bzw. bis sie um einen bestimmten Sicherheitsfaktor größer ist.

Hinzuzufügen ist noch, dass die gesamte Berechnung iterativ verlaufen muss, da sämtliche stoffspezifische Fluid-Eigenschaften immer auf den mittleren Druck und die mittlere Temperatur bezogen sind. Um diese zu berechnen muss man zunächst einen Startwert für die Endtemperaturen wählen, um so einen ersten Berechnungsschritt durchführen zu können. Wie bereits erwähnt, ist es von essentieller Notwendigkeit plausibel und dem Ergebnis naheliegende Startwerte zu wählen, damit die Berechnung konvergiert.

4.3. Berechnungsbeispiele in EES

In EES wurde ein Eingabefenster konzipiert, bei dem man die Fluide innerhalb und außerhalb der Rohre wählt, sowie deren Temperaturen, Drücke und Massenströme. Es ist auch möglich mit einem Gasgemisch zu rechnen. Dazu werden nur die Volumensanteile der einzelnen Komponenten bei Normbedingungen benötigt. Weiters ist eine Dimensionierung des Wärmetauschers erforderlich. Dazu gehören unter anderem die Rohrabmessungen, der Wärmedurchgangskoeffizient des Rohrmaterials, die Rohrrauigkeit, Anzahl der Rohre, usw.

Nach dem Drücken des „Calculate“-Buttons wird die Berechnung durchgeführt und im selben Fenster ausgegeben. Dazu gehört unter anderem die Strömungsgeschwindigkeit im Kanal, als auch im Rohr, der berechnete k-Wert, die berechnete Wärmetauscherfläche und die benötigte Wärmetauscherfläche. Zusätzlich wird eine Abschnittsberechnung vollzogen, welche den übertragenen Gesamtwärmestrom in Abschnitte unterteilt und für jeden Abschnitt die benötigte Fläche und Temperaturen berechnet bei konstantem k-Wert. Auf diese Weise kann man bei stark temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten andere Flächen berechnen. In diesen Beispielen kann diese Änderung eine signifikante Rolle spielen wie man in beiden Fällen sehen kann.



Außenhalb der Rohre
 fluid_1=air_ha
 P_{a,1}=101.3 [C]
 T_{a,1}=401 [C]
 m_a=18.7 [kg/s]
 P_{a,2}=94.33 [C]
 T_{a,2}=172.2 [C]

Innerhalb der Rohre
 fluid_2=CarbonDioxide
 P_{i,1}=21000 [C]
 T_{i,1}=148.1 [m³]
 m_i=13.84 [kg/s]
 P_{i,2}=20864 [C]
 T_{i,2}=391 [m³]

Eingabe für Fluid_{gs}=fluid
 Ar V_{a,1}=1 [m³]
 CO2 V_{a,2}=4 [m³]
 CO V_{a,3}=0 [m³]
 CH4 V_{a,4}=0 [m³]
 N2 V_{a,5}=75 [m³]
 O2 V_{a,6}=14 [m³]
 Steam V_{a,7}=0 [m³]

Eingabe für Fluid_{gs}=fluid
 V_{i,1}=1 [m³]
 V_{i,2}=0 [m³]
 V_{i,3}=0 [m³]
 V_{i,4}=0 [m³]
 V_{i,5}=75 [m³]
 V_{i,6}=21 [m³]
 V_{i,7}=0 [m³]

Kanaldimensionen:
 h_{vrr}=1.1 [m]
 b_{vrr}=2.5 [m]

Strömungsgeschwindigkeiten
 wa=11.18 [m/s]
 wi=10.86 [m/s]

berechneter k-Wert
 k_{Wert}=0.0605 [kW/(K·m²)]

Rohranordnung=versetzt
 Rohrtart=Rippenrohr
 Anzahl der parallelen Rohre n_{para}=10
 Rohrreihen n_{reihen}=160
 Längsteilung t_l=0.06 [m]
 Querteilung t_q=0.11 [m]

falls Rippenrohr, folgendes ausfüllen:
 Anzahl der Rippen pro Meter n_R=236 [1/m]
 Rippenhöhe h_R=0.0159 [m]
 Segmentbreite s_S=0.0045 [m]
 Rippendicke s_R=0.0012 [m]

Anzahl der Abschnitte für Abschnittsberechnung
 n_{Abschnitte}=30

tatsächliche WT-Fläche
 A_{vrr,ges}=4763 [m²]
 kA_{ist}=288.2 [kW/K]

erforderliche WT-Fläche
 nach NTU A_{erf,NTU}=4605 [m²]
 kA_{erf,NTU}=278.6 [kW/K]

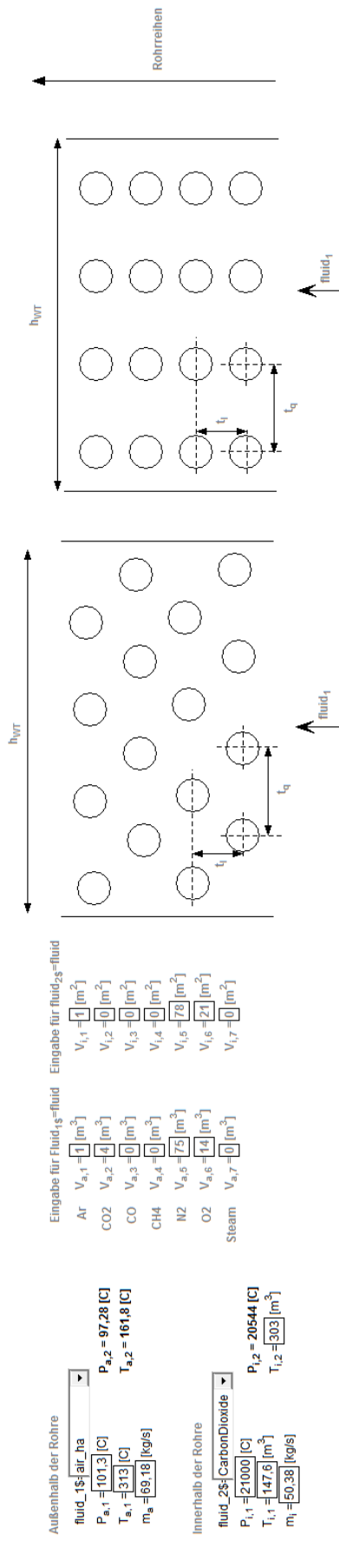
nach Abschnittsberechnung
 A_{erf,Abschnitt}=3439 [m²]
 kA_{erf}=278.6 [kW/K]

erforderliche Rohranzahl bei gleichbleibender Fläche
 nach NTU n_{Rohr,erf,NTU}=1547
 n_{Rohr,erf}=1547

nach Abschnittsberechnung
 n_{Rohr,erf,Abschnittsb}=1155

Calculate

Abbildung 19 Wärmetauscheranlegung des Mittenluft-WT



WT-Dimensionierung

Massenstromdichte im Rohr $m_{i, \text{flux, gew}} = 700$ [kg/(s·m²)]

Äußerdurchmesser Rohr $d_a = 0.0337$ [m]

Wanddicke Rohr $s_w = 0.0032$ [m]

Länge Rohr / Kanalbreite $L = 3$ [m]

Wärmedurchgangskoeffizient Rohr $k_{\text{real}} = 50$ [W/(m²·K)]

Rohrrauhigkeit $k_{\text{NW}} = 0.00003$ [m]

Rohranordnung= versetzt

Rohrart= Rippenrohr

Anzahl der parallelen Rohre $\eta_{\text{para}} = 35$ $\eta_{\text{para, gew}} = 123$

Rohrreihen $\eta_{\text{reihen}} = 130$

Längsteilung $t_l = 0.06$ [m]

Querteilung $t_q = 0.11$ [m]

falls Rippenrohr, folgendes ausfüllen:

Anzahl der Rippen pro Meter $\eta_R = 236$ [1/m]

Rippenhöhe $h_R = 0.0159$ [m]

Segmentbreite $s_P = 0.0045$ [m]

Rippendicke $s_R = 0.0012$ [m]

Anzahl der Abschnitte für Abschnittsberechnung

$\eta_{\text{Abschnitte}} = 30$

Kanaldimensionen:

$h_{WT} = 3.85$ [m] $\eta_{\text{para}} \times t_q$

$b_{WT} = 3$ [m] $b_{WT} = L$

Strömungsgeschwindigkeiten

$w_a = 8.845$ [m/s]

$w_i = 9.886$ [m/s]

berechneter k-Wert

$k_{\text{Wert}} = 0.05726$ [kW/(K·m²)]

tatsächliche WT-Fläche

$A_{WT, \text{ges}} = 16252$ [m²]

$kA_{\text{ist}} = 930.6$ [kW/K]

erforderliche WT-Fläche

nach NTU $A_{\text{erf, NTU}} = 15782$ [m²]

nach Q/LMTD-k·A_{erf} $A_{\text{erf}} = 15782$ [m²]

$kA_{\text{erf, NTU}} = 903.7$ [kW/K] $kA_{\text{erf}} = 903.7$ [kW/K]

nach Abschnittsberechnung

$A_{\text{erf, Abschnitt}} = 12076$ [m²]

tatsächliche Rohranzahl

$\eta_{\text{Rohre}} = 4550$

erforderliche Rohranzahl bei gleichbleibender Fläche

nach NTU $\eta_{\text{Rohre, erf, NTU}} = 4419$

nach Q/LMTD-k·A_{erf} $\eta_{\text{Rohre, erf}} = 4419$

nach Abschnittsberechnung

$\eta_{\text{Rohre, erf, Abschnitts}} = 3381$



Abbildung 20 Wärmetauscherauslegung des Ofenabgas-WT

Man kann erkennen, dass die berechnete Fläche mit Hilfe der Abschnittsberechnung, in beiden Fällen kleiner ist als die erforderlichen Flächen. Wenn man die Temperaturverläufe der Wärmetauscher näher betrachtet, erkennt man beim Ofenabgas-WT nach etwa 30% der Fläche und beim Mittenluftwärmetauscher nach etwa 20% der Fläche den größten Temperaturgradienten zwischen dem CO₂ im Rohr und der Außenluft.

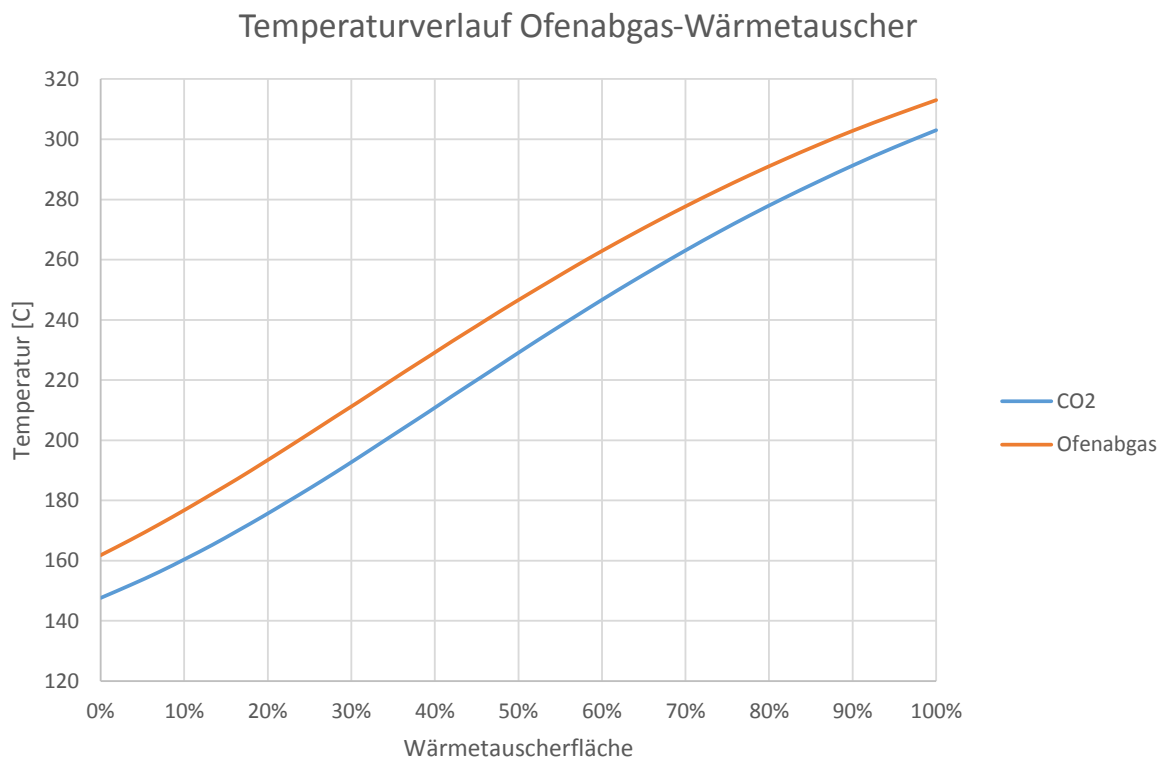


Diagramm 1 Temperaturverlauf des Ofenabgas-Wärmetauschers

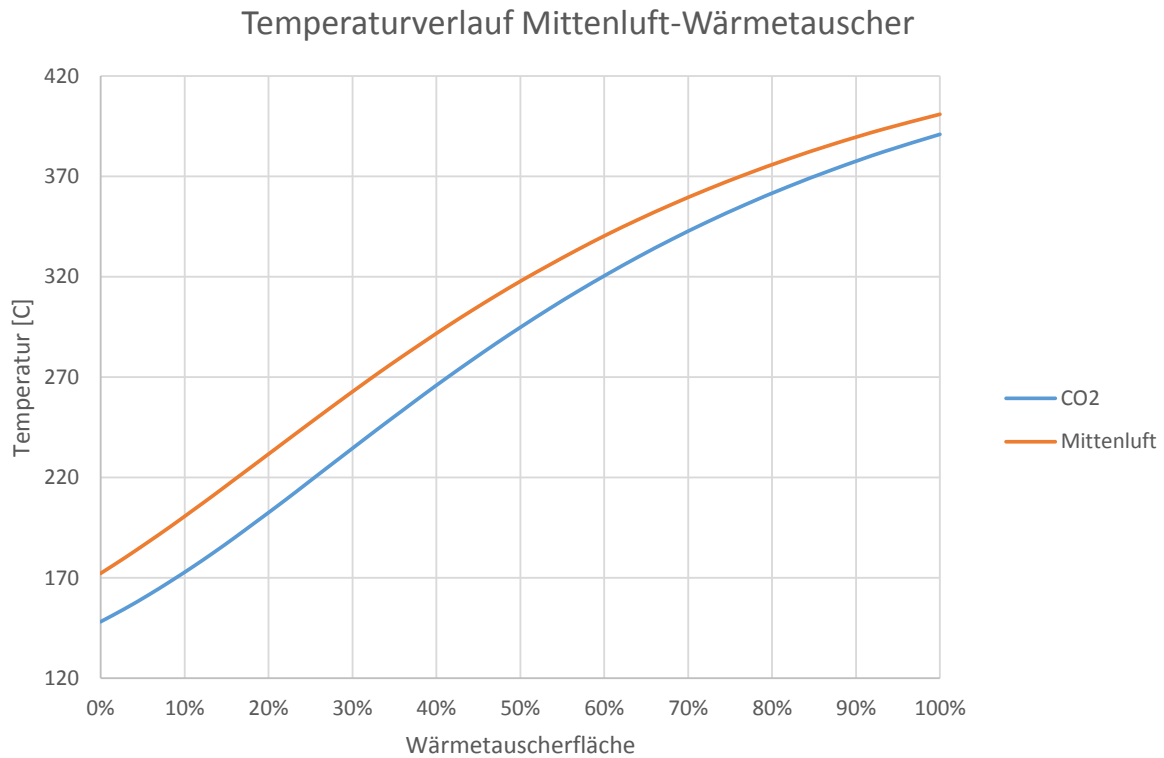


Diagramm 2 Temperaturverlauf des Mittenluft-Wärmetauschers

In den dazu gehörigen Tabellen ist dieses Phänomen ersichtlicher:

Ofenabgas-Wärmetauscher					Mittenluft-Wärmetauscher				
Fläche [%]	LMTD [°C]	T_CO2 [°C]	T_Gas [°C]	Fläche [m²]	Fläche [%]	LMTD [°C]	T_CO2 [°C]	T_Gas [°C]	Fläche [m²]
100	10,36	303	313	607	100	10,63	391	401	231,3
95	11,08	297,3	308	567,5	93	11,92	382,3	393,6	206,4
90	11,78	291,6	303,1	533,7	87	13,18	373,5	386,1	186,6
86	12,46	285,9	298,1	504,7	82	14,42	364,8	378,6	170,5
82	13,11	280,3	293,1	479,6	77	15,64	356,1	371,1	157,2
78	13,74	274,7	288,1	457,8	72	16,84	347,4	363,6	146,1
74	14,34	269,1	283,1	438,7	68	18	338,7	356,1	136,6

70	14,9	263,5	278,1	422	64	19,14	330	348,6	128,5
67	15,44	257,9	273,1	407,4	60	20,24	321,3	341,1	121,5
63	15,94	252,4	268,1	394,6	57	21,3	312,7	333,5	115,4
60	16,41	246,9	263,1	383,4	53	22,32	304,1	325,9	110,2
57	16,83	241,4	258,1	373,7	50	23,3	295,5	318,4	105,6
54	17,22	236	253	365,4	47	24,22	287	310,8	101,5
51	17,56	230,6	248	358,3	44	25,08	278,5	303,2	98,05
48	17,85	225,2	243	352,4	41	25,88	270,1	295,6	95,01
45	18,1	219,9	237,9	347,6	39	26,62	261,7	287,9	92,39
42	18,29	214,7	232,9	343,9	36	27,27	253,3	280,3	90,17
39	18,43	209,4	227,8	341,4	33	27,85	245,1	272,7	88,31
36	18,5	204,3	222,8	339,9	31	28,33	236,9	265	86,81
34	18,52	199,2	217,7	339,6	28	28,71	228,8	257,3	85,66
31	18,47	194,1	212,6	340,5	26	28,98	220,8	249,6	84,85
28	18,36	189,1	207,6	342,6	23	29,13	212,8	241,9	84,41
25	18,17	184,2	202,5	346,2	21	29,16	205	234,2	84,34
22	17,91	179,4	197,4	351,3	18	29,04	197,4	226,5	84,69
19	17,56	174,6	192,3	358,1	16	28,77	189,8	218,8	85,49
16	17,14	169,9	187,2	367	13	28,33	182,4	211	86,8
13	16,63	165,2	182,2	378,2	11	27,72	175,2	203,3	88,71
10	16,03	160,7	177,1	392,3	8	26,92	168,2	195,5	91,34
7	15,34	156,2	172	409,9	6	25,93	161,3	187,8	94,84
4	14,56	151,9	166,9	431,9	3	24,73	154,6	180	99,46
0		147,6	161,8		0		148,1	172,2	

Tabelle 18 Temperaturverlauf und benötigte Abschnittsflächen des Ofenabgas- und Mittenluftwärmetauschers

In beiden Tabellen erkennt man jeweils ein Maximum der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz, welche farblich gekennzeichnet sind.

Auf Höhe dieser Maxima befinden sich auch gleichzeitig die Minima der benötigten Wärmetauscher-Flächen. Dieses Phänomen ist auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der beiden Gase zurück zu führen. In Diagramm 3 sind die jeweiligen spezifischen Wärmekapazitäten über den, für die zuvor berechneten Wärmeaustauscher, Temperaturbereich zu sehen.

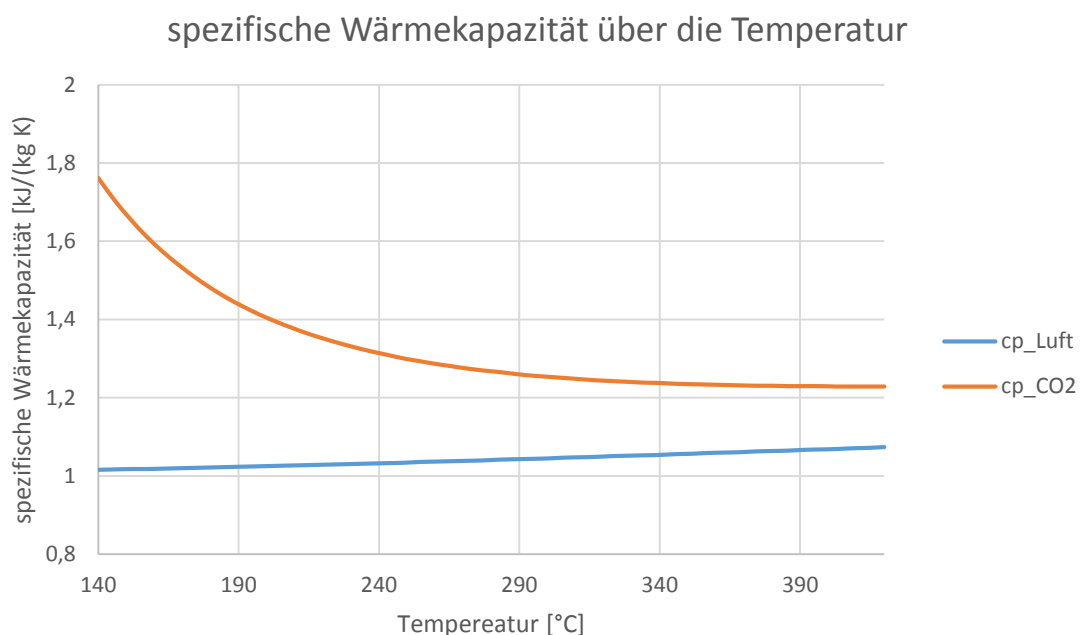


Diagramm 3 spezifische Wärmekapazität über die Temperatur von CO₂ und Luft

Die spezifische Wärmekapazität des CO₂ ist im niedrigeren Temperaturbereich beider Wärmetauscher viel höher als die der Luft und sinkt mit steigender Temperatur. Da man bei der Auslegung von einen bestimmten Abstand der Temperaturen, in diesem Fall 10 °C, am Ausgang des CO₂-Stromes ausgeht, führt dies unweigerlich zu einer Vergrößerung des Temperaturunterschiedes der beiden Fluidströme und damit zu einer reduzierten Wärmetauscherfläche in solch einem Abschnitt.

5. Laborversuch

CO₂ hat eine sehr wechselhafte spezifische Wärmekapazität um den kritischen Punkt. Um im Zuge einer Laborübung an der Universität diese Eigenschaften des CO₂ den Studenten und Interessierten näher bringen zu können, wurde ein kleiner Versuchsstand konzipiert.

5.1. Konzept

Die Wärmekapazität sagt aus, wie viel Energie einem Stoff mit der Masse von einem Kilogramm zugeführt werden muss, damit sich dieser um einen Grad Celsius erwärmt. Aus dieser Definition lässt sich ein einfaches Versuchsmodell ableiten, wie man die Wärmekapazität mit einem Wärmetauscher bestimmen kann. CO₂ wird durch ein Rohr geleitet und erwärmt. In Abbildung 21 ist ein solches Konzept schematisch dargestellt.

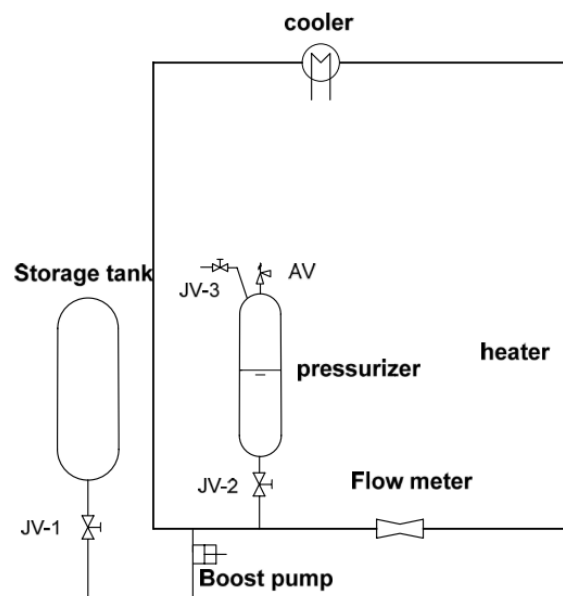


Abbildung 21 Schema eines Naturumlauf-Versuchsstandes (WANG, HUANG, ZANG, & LIU, 2014)

Flüssiges CO₂ wird zunächst aus der Flasche in das System geleitet. Der Dampfdruck bei 20°C beträgt dabei etwa 57,25bar. Dieser Druck liegt noch unterhalb des kritischen Druckes, weshalb ein Blasenspeicher (pressurizer) angebracht ist. Dieser soll, nach Befüllen des Systems mit CO₂, den Druck auf einen überkritischen Wert bringen und diesen konstant halten.

Unmittelbar nachgeschaltet werden muss ein Durchflussmesser (flow meter), da die genaue Kenntnis des genauen Massendurchsatzes unabdingbar für die weiteren Berechnungen ist. Das CO_2 gelangt anschließend in einen Rohrabschnitt, in dem erwärmt wird. Gleichzeitig wird an gleichmäßig verteilten Punkten, innerhalb dieses Abschnitts, die Temperatur gemessen. Als Wärmequelle kann man Heizspiralen an die Außenwand dieses Rohrabschnitts legen oder man führt gesättigten Dampf über das Rohr. Dazu müsste das Rohr, durch welches das CO_2 geleitet wird, sich innerhalb eines zweiten Rohres mit einem größeren Durchmesser befinden, durch welches der Dampf geführt werden kann. Auf diese Art kann man eine konstante Rohraußenwandtemperatur erreichen. Das Rohr sollte nach kurzen Abständen mit einem Thermoelement versehen werden, um die CO_2 -Temperatur messen zu können. Bei der Auslegung wird dabei angenommen, dass die Länge dieses Erwärmungsprozesses etwa 2m beträgt, um sicher zu stellen dann man genug Messstellen anbringen kann, da der CO_2 -Fluss klein gehalten wird und sich deshalb eine schnelle Erwärmung vollzieht. Die Temperatur am Ende dieses Vorgangs muss nicht höher sein als 80°C , da sich oberhalb keine bemerkenswerten Änderungen der Wärmekapazität mehr ergibt. Das erhitzte superkritische CO_2 muss anschließend wieder herabgekühlt werden. Das kann durch ein einfaches Umströmen der Rohre mit Leitungswasser erreicht werden. Durch das Erwärmen des CO_2 sinkt die Dichte von diesem und so kann ein Naturumlauf erzeugt werden, wodurch sich der Massenstrom selber einregelt. Eine zusätzliche Pumpe könnte den Durchfluss sicherstellen.

5.2. Auslegungsberechnung

Das Ziel der Berechnung ist es, fest zu stellen, ob bei einer vorgegebener Rohrdimensionierung, Massenstrom und Rohraußenwandtemperatur die Temperaturen des CO_2 sich über die Länge des beheizten Bereiches signifikant verändern, um eine Aussage über die spezifische Wärmekapazität machen zu können.

Zunächst wird wieder die Nusselt-Zahl für Innerhalb des Rohres berechnet, nach demselben Vorgang wie im Abschnitt Wärmetauscher-Auslegung. Daraus ergibt sich wieder der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient, mit dessen Hilfe man den k-Wert berechnen kann. Ein Vorteil gegenüber der Wärmetauscherberechnung, welcher die Berechnung stark vereinfacht, ist, dass man von einer konstanten Außentemperatur ausgehen kann oder von einem fixen Wärmeeintrag pro

Meter Rohr. Da sich während der Durchströmung des Rohres die Stoffwerte des CO₂, aufgrund des Phasenwechsels, drastisch ändern, wird das Rohr in Abschnitte unterteilt. Da bei einer ausreichend großen Anzahl von Abschnitten die Länge dieser klein ist, kann man von einer konstanten Temperatur des CO₂ innerhalb eines Abschnitts ausgehen. Angefangen beim ersten Abschnitt, in welchem das CO₂ erstmals erwärmt wird, kann die übertragene Wärmeleistung ermittelt werden und mit Hilfe dieser kann die Temperatur des nächsten Abschnitts vorausgesagt werden. Wenn man für alle Abschnitte diese Berechnungsweise wiederholt, erfährt man die Temperatur die das CO₂ am Ende des Heizbereiches haben sollte.

Eine einfache Berechnung ist in Abbildung 22 zu sehen.

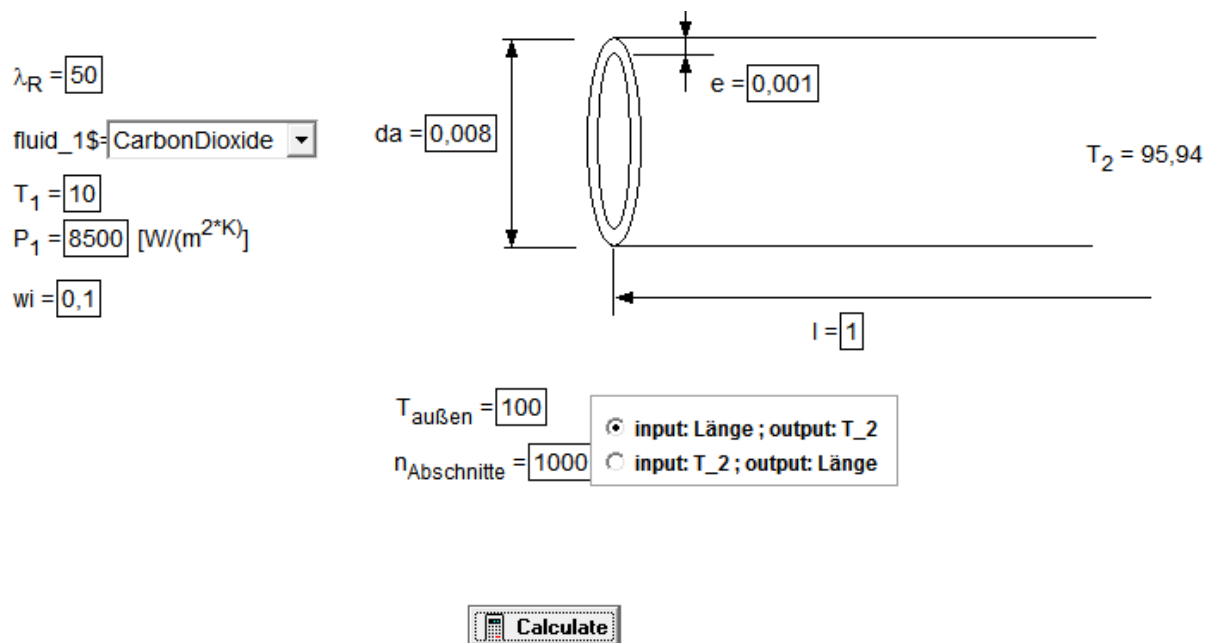


Abbildung 22 Berechnung der Wärmetauscherrohrlänge für Versuchsstand

5.3. Versuchsberechnung

Die Berechnungen, die man als Versuchsteilnehmer vorzunehmen hat, sind denen der Auslegungsberechnung ähnlich. Der größte Unterschied ist der, dass man die Anzahl der Abschnitte nicht frei wählt. Diese sind durch die Anzahl der Messstellen im beheizten Bereich vorgegeben. Das Ziel ist es, die mittlere Wärmekapazität für jeden Abschnitt zu berechnen. Dieser kann bestimmt werden, indem man die Enthalpieänderung zwischen zwei Messstellen vergleicht. Diese ist wiederum dem zugeführten Wärmestrom gleich, welcher aufgrund der Temperaturdifferenz von CO_2 und Rohrwand zustande kommt. Man muss also, wie bei der Auslegungsberechnung, für jeden Abschnitt den Wärmestrom bestimmen.

6. Schlussfolgerung

Die Leistungsdaten des berechneten superkritischen CO_2 -Prozesses zeigen gute Ergebnisse, auch wenn sie nicht an die Leistung und den Wirkungsgrad des ORC-Prozesses heran kommen. Dies liegt hauptsächlich an der Pumpleistung, welche das superkritische CO_2 auf den gewünschten Druck bringt. Interessant wäre in diesem Zusammenhang ein transkritischer Prozess, um so die benötigte Pumpleistung zu senken und damit den Wirkungsgrad zu erhöhen. Die hohe Betriebssicherheit und chemische Beständigkeit von Kohlenstoffdioxid sprechen für sich. Auf jeden Fall sollten weitere Modelle für einen CO_2 -Prozess simuliert und getestet werden, denn superkritisches Kohlenstoffdioxid ist ein sicheres und hervorragendes Wärmeübertragungsmedium. Auch die Auslegung der Wärmetauscher und die Berechnung der nötigen Wärmetauscherfläche kann durch die gezeigte Berechnungsmethode verbessert werden.

7. Symbolverzeichnis

a	Querteilungsverhältnis	-
a_{Temp}	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
b	Längsteilungsverhältnis	-
A_{fo}	Rippenoberfläche pro Meter Rohr	m^2/m
A_{po}	Nicht von den Rippen eingenommene äußere Rohroberfläche pro Meter Rohr	m^2/m
A_0	Gesamte äußere Oberfläche pro Meter Rohr	m^2/m
A_{WT}	Wärmetauscherfläche	M^2
$C3, C5$	Geometrieabhängige Konstanten	-
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
d_a	Rohraußendurchmesser	m
d_i	Rohrinnendurchmesser	m
d_f	Äußerer Rippendurchmesser	m
Fakt_M	Faktor für Rippenwirkungsgrad	$1/\text{m}$
faktor	Umrechnungsfaktor	m
$f_{A,\text{fl}}$	Rohranordnungsfaktor bei fluchtender Anordnung	-
$f_{A,\text{vers}}$	Rohranordnungsfaktor bei versetzter Anordnung	-
h_R	Rippenhöhe	m
$h_{\text{ripp,red}}$	Reduzierte Rippenhöhe	m
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie	kJ/kg
l	Charakteristische Länge	m
$l_{\text{Ü}}$	Überstromlänge	m
n_{Reihen}	Anzahl der Rohrreihen	-
n_R	Anzahl der Rippen pro Meter	$1/\text{m}$
Nu	Nusseltzahl	-
$Nu_{m,q,x}$	Lokale Nusseltzahlen im Rohr	-
$Nu_{l,\text{lam}}$	Nusseltzahl für laminare Strömung	-
$Nu_{l,\text{turb}}$	Nusseltzahl für turbulente Strömung	-
$Nu_{l,0}$	Nusseltzahl für Einzelrohr	-
$Nu_{0,\text{Bündel}}$	Nusseltzahl des Rohrbündels	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
Re	Reynoldszahl	-
Pr	Prandtlzahl	-
s_1, s_2	Rohrabstand	m
s_f	Rippenteilung	-
s_R	Rippendicke	m
s_B	Segmentbreite	m
u, v, w	Strömungsgeschwindigkeit von Fluid	m/s

Griechische Symbole

α	Mittlerer Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2 \cdot K)$
α_{innen}	Wärmeübergangskoeffizient innerhalb des Rohres	$W/(m^2 \cdot K)$
$\alpha_{\text{außen}}$	Wärmeübergangskoeffizient außerhalb des Rohres	$W/(m^2 \cdot K)$
α_{ripp}	Wahre Konvektive Wärmeübergangszahl	$W/(m^2 \cdot K)$
α_{RRO}	Scheinbare Wärmeübergangszahl für das Rippenrohr	$W/(m^2 \cdot K)$
η	Dynamische Viskosität	$Pa \cdot s$
ρ	Dichte	kg/m^3
ν	Kinematische Viskosität	m^2/s
λ	Wärmeleitfähigkeit	%
ϑ_A	Austrittstemperatur	K
ϑ_E	Eintrittstemperatur	K
ϑ_W	Rohrwandtemperatur	K
$\Delta\vartheta_{\ln}$	logarithmische Temperaturdifferenz	K
ζ	Druckverlustbeiwert	-
ψ	Hohlraumanteil	%

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Verfahrensschema Zementwerk (VDZ, 2002).....	1
Abbildung 2 Gegenstromwärmeaustauscher.....	4
Abbildung 3 Gleichstromwärmeaustauscher.....	4
Abbildung 4 Schematische Darstellung von James Watts Kofferkessel (Thurston, 1886).....	5
Abbildung 5 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines einfachen Wasserdampfkraftprozesses (Haider, 2010).....	6
Abbildung 6 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines Wasserdampfkraft-Prozesses mit Speisewasservorwärmung (Haider, 2010).....	7
Abbildung 7 Anlagenschaltbild sowie T, s-Diagramm eines Wasserdampfkraft-Prozesses mit Zwischenüberhitzung (Haider, 2010).....	7
Abbildung 8 T, s-Diagramm von ausgewählten organischen Arbeitsmedien und Wasser (Kobler, 2014)	9
Abbildung 9 Vergleich von Turbinengrößen (V. Dostal, 2004).....	11
Abbildung 10 CO ₂ Druck-Temperatur-Phasendiagramm.....	11
Abbildung 11: Einfacher S-CO ₂ Kreislauf, (V. Dostal, 2004)	12
Abbildung 12: Spezifische Wärmekapazität von CO ₂ um den kritischen Punkt. 13	
Abbildung 13: Wärmeübertragung in Wärmetauschern mit SCO ₂ und Wasser (Grant O. Musgrove, 2014).....	13
Abbildung 14: Korrosionsmechanismen von niedrig legiertem Stahl in CO ₂ (Gibbs, 1973).....	17
Abbildung 15: ORC-Kreislauf (Tiefenthaler, 2014)	22
Abbildung 16 sCO ₂ Kreislauf	26
Abbildung 17 CO ₂ Kreislauf mit integriertem ORC-Prozess.....	32
Abbildung 18: Quer- und Längsteilung bei Rohrbündeln VDI.....	39
Abbildung 19 Wärmetauscherlegung des Mittenluft-WT.....	44
Abbildung 20 Wärmetauscherlegung des Ofenabgas-WT.....	45
Abbildung 21 Schema eines Naturumlauf-Versuchsstandes (WANG, HUANG, ZANG, & LIU, 2014)	50
Abbildung 22 Berechnung der Wärmetauscherrohrlänge für Versuchsstand ...	52

<i>Diagramm 1 Temperaturverlauf des Ofenabgas-Wärmetauschers</i>	<i>46</i>
<i>Diagramm 2 Temperaturverlauf des Mittenluft-Wärmetauschers</i>	<i>47</i>
<i>Diagramm 3 spezifische Wärmekapazität über die Temperatur von CO₂ und Luft</i>	<i>49</i>
<i>Tabelle 1 Verdampfungsenthalpien einiger Fluide.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabelle 2: Kohlenstoffaufnahme von verschiedenen Metallen in einer CO₂ Atmosphäre bei 20atm (J.E. Anthill, 1968).....</i>	<i>18</i>
<i>Tabelle 3: Lastfälle Ofenabgas (Tiefenthaler, 2014)</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle 4 Lastfälle Klinkerkühle (Tiefenthaler, 2014)</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle 5: Lastfälle Ofenabgas Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014)</i>	<i>23</i>
<i>Tabelle 6 Lastfälle Klinkerkühler Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014).....</i>	<i>23</i>
<i>Tabelle 7 Leistungsfälle ORC-Thermoöl Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014) ..</i>	<i>24</i>
<i>Tabelle 8 Leistungsfälle ORC-Thermoöl Wärmetauscher (Tiefenthaler, 2014) ..</i>	<i>25</i>
<i>Tabelle 9: Leistung bei verschiedenen Druckverhältnissen π und Maximaldruck</i>	<i>27</i>
<i>Tabelle 10: Wirkungsgrad bei verschiedenen Druckverhältnissen π und Maximaldruck</i>	<i>27</i>
<i>Tabelle 11: Lastfälle Mittenluft-Wärmetauscher bei CO₂.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 12: Lastfälle Ofenabgas-Wärmetauscher bei CO₂.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabelle 13 Lastfälle CO₂ Rekuperator.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabelle 14: Lastfälle Mittenluft-Wärmetauscher bei CO₂ #2</i>	<i>30</i>
<i>Tabelle 15 Lastfälle Ofenabgas-Wärmetauscher bei CO₂ #2</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 16: Lastfälle CO₂ Rekuperator #2.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabelle 17 Vergleich der berechneten Leistungsdaten.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabelle 18 Temperaturverlauf und benötigte Abschnittsflächen des Ofenabgas- und Mittenluftwärmetauschers.....</i>	<i>48</i>

9. Literaturverzeichnis

- Ahrens, R. H. (19. 11 2012). <http://www.dw.de>. Von <http://dw.de/p/16cz9> abgerufen
- Gibbs, G. B. (1973). *A Model for Mild Steel Oxidation in CO₂*. New York: Plenum Publishing Corporation.
- Grant O. Musgrove, R. L. (September 2014). *Heat Exchangers for Supercritical CO₂ Power Cycle Applications. The 4th International Symposium for Supercritical CO₂ Power Cycles*. Pittsburgh PA.
- Haider, M. (2010). *Angewandte Thermodynamik - Skriptum*. Technische Universität Wien.
- Hünert, D. (2010). *Korrosionsprozesse und Aufkohlung von ferritischmartensitischen Stählen in H₂O-CO₂ Atmosphären - Dissertation*. Freiberg: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.
- J.E. Anthill, K. P. (1968). Oxidation of mild and low-alloy steels in CO₂ based atmospheres. In *Corrosion Science*. Great Britain: Pergamon Press.
- Kobler, P. (2014). *Verstromung von Abwärme aus Zementdrehrohröfen mittels CO₂-Kreisprozessen - Diplomarbeit*. Wien: Technische Universität Wien,.
- Surman, P. L. (1973). *The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures II. Carbon monoxide-carbon dioxide*. Great Britain: Pergamon Press.
- Thurston, R. H. (1886). *A History of the Growth of the Steam-Engine*. New York: D. Appleton and Company.
- Tiefenthaler, W. G. (2014). *Betrachtung des Wärmeverchiebesystems im Zementwerk Hatschek - Diplomarbeit*. Wien: Technische Universität Wien.
- V. Dostal, M. D. (März 2004). *A Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next Generation Nuclear Reactors - Dissertation*. Von <http://web.mit.edu/web.mit.edu/22.33/www/dostal.pdf> abgerufen
- VDZ. (2002). *Zement - Taschenbuch*. Düsseldorf: Verein Deutscher Zementwerke.
- W.R. Martin, J. W. (1965). Influence of chromium content on carburization of chromium-nickel iron alloys in carbon dioxide. In *Journal of Nuclear Materials* (S. 19-21). Tennessee, USA: Elsevier.

- Wagner, D. W. (2005). *Wärmeaustauscher*. Würzburg: Vogel.
- WANG, J., HUANG, Y., ZANG, J., & LIU, G. (2014). Research activities on supercritical Carbon Dioxide power conversion technology in China. *ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition*. Düsseldorf, Deutschland.
- Wolf I., H. G. (1988). Carbon transport through oxide scale on Fe-Cr. In *Oxidation of Metals*. Plenum Publishing Corporation.
- Yang Chen, P. L. (2006). Analysis of supercritical carbon dioxide heat exchangers in cooling process. *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, (S. 9). Purdue.
- Z.D. Cui, S. W. (2005). *Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO₂*. Tianjin China: Tianjin University.