

Sem vložte zadání Vaší práce.

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV ENERGETIKY 12115



Bakalářská práce

Organický Rankinův cyklus využívající vícesložkové pracovní látky

Jan Špale

Vedoucí práce: Ing. Václav Novotný

2. června 2018

Poděkování

Děkuji Ing. Václavu Novotnému za vedení této práce, za jeho cenné odborné rady a vstřícný přístup při vypracovávání této práce. Děkuji dále také rodině, přátelům a všem, kteří mě podpořili při tvorbě této práce i v samotném studiu.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o etické přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona, ve znění pozdějších předpisů, zejména skutečnost, že České vysoké učení technické v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 2. června 2018

.....

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta strojní

© 2018 Jan Špale. Všechna práva vyhrazena.

Tato práce vznikla jako školní dílo na Českém vysokém učení technickém v Praze, Fakultě strojní. Práce je chráněna právními předpisy a mezinárodními úmluvami o právu autorském a právech souvisejících s právem autorským. K jejímu užití, s výjimkou bezúplatných zákonných licencí, je nezbytný souhlas autora.

Odkaz na tuto práci

Špale, Jan. *Organický Rankinův cyklus využívající vícesložkové pracovní látky*. Bakalářská práce. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 2018.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá analýzou organického Rankinova cyklu (ORC) využívající vícesložkové směsi jako pracovní látky. Cílem práce je seznámit čtenáře se základy technologie ORC pro výrobu elektrické energie a zhodnotit potenciální nárůst v účinnosti oběhu při použití vícesložkových směsí. Dále byla vytvořena rešerše experimentálních zařízení pracujících na základě ORC s vícesložkovými směsmi. V této práci byl vytvořen bilanční výpočet ORC v prostředí MS Excel s jedno a vícesložkovou pracovní látkou. Byla vytvořena metodika hodnocení oběhu z pohledu energetické účinnosti. V závěru dokumentu je porovnán přínos použití zeotropních směsí oproti jednosložkové pracovní látce a vliv koncentrací jednotlivých složek směsi na celkovou účinnost oběhu.

Klíčová slova organický Rankinův cyklus, ORC, zeotropní směsi, pracovní látky, siloxany, tepelné oběhy

Abstract

This bachelor thesis investigates the performance of Organic Rankine Cycle (ORC) with multicomponent working fluids. The goal of this paper is to introduce the fundamentals of ORC technology for conversion of heat to electricity, research the advantages of multicomponent working fluids and their potential in increasing the energetic efficiency of the cycle. The thesis continues with a literature research of experimental applications of ORCs with multicomponent working fluids, especially zeotropic mixtures. Next, there is developed a numerical model of ORC in MS Excel to predict the first law thermal efficiency of the cycle and the improvement in efficiency using mixtures. In the end, the effect of mixture concentration on thermal efficiency of the cycle will be discussed.

Keywords Organic Rankine Cycle, ORC, zeotropic mixtures, working fluids, siloxanes, thermal cycles

Obsah

Obsah	xi
Úvod	1
1 Organický Rankinův cyklus	3
1.1 Princip ORC	4
1.2 Typické aplikace ORC	6
1.3 Výhody a nevýhody ORC	11
1.4 Výběr pracovní látky ORC	12
2 Rešerše aplikace vícesložkových pracovních látek v organickém Rankinově cyklu	17
2.1 Azeotropní směsi	17
2.2 Zeotropní směsi	18
3 Výpočet organického Rankinova cyklu se zeotropní směsí	29
3.1 Definice okrajových podmínek výpočtu	29
3.2 Popis matematického modelu ORC	31
3.3 Metodika hodnocení	34
3.4 Výsledky neoptimalizovaných modelů ORC	37
3.5 Optimalizace zvolených oběhů	37
3.6 Diskuze nad dosaženými výsledky	40
3.7 Doporučení pro budoucí vývoj	52
Závěr	53
Seznam obrázků	55
Literatura	59
A Seznam použitých zkratk	65

OBSAH

B Q-T diagramy	67
C Obsah přiloženého CD	73

Úvod

Finančně dostupný, stálý a bezpečný zdroj elektrické energie je existenčním požadavkem pro provoz domácností, veřejného života, rozvoj a udržitelnost průmyslu a služeb. Evropská energetická iniciativa i iniciativy na národních úrovních vytváří tlak na vývoj a aplikaci zařízení snižujících spotřebu primárních zdrojů energie a zvýšení účinnosti provozu. V roce 2011 byl navíc Evropskou komisí schválen plán „EU Evropa 2020 pro inteligentní a udržitelný růst podporující začlenění a přechod na ekonomiku účinně využívající zdroje“ [1], jehož hlavním pilířem je cíl ušetřit 20 % spotřeby primárních zdrojů energie do roku 2020, finanční podpora technického a odborného výzkumu v této oblasti, efektivní výroba elektřiny a tepla a povinnost energetické obnovy veřejných budov.

Energetická politika Evropské unie přispěla ke značným úsporám spotřeby energie, ale k dosažení cíle strategie EU Evropa 2020 je stále potřeba v tomto úsilí pokračovat. Zejména závislost na dovozu zdrojů energie ze zahraničí je, v souvislosti s aktuální geopolitickou situací a omezeností zdrojů, aktuálním tématem, které je potřeba řešit k zajištění energetické bezpečnosti a soběstačnosti národa. Tato iniciativa se zaměřuje mimo výše zmíněné i na podporu obnovitelných zdrojů energie (OZE) a využití odpadního tepla (waste heat recovery, WHR).

Světově nejrozšířenější formou výroby elektrické energie je nepřímá konverze z tepla. Nejúčinnější možností, jak tuto přeměnu provést je pomocí tepelných oběhů. Tepelné oběhy bývají realizovány v tepelných strojích, které přeměňují teplo na mechanický výkon a ten pak v generátoru následně na elektřinu. Existují i termoelektrické a termoemisní zařízení konvertující teplo na elektrickou energii přímo, nicméně těmi se tato rešerše nezabývá.

Nositel primární energie pro výrobu elektrické energie tepelnými oběhy bývají nejčastěji fosilní paliva. I dnes je stále nejrozšířenějším palivem uhlí, které bývá spalováno v kotli za účelem generace páry pro pohon turbíny Rankin-Clausiova parního cyklu. Dalším častým palivem je také zemní plyn, používaný pro provoz spalovacích turbín, dále se hojně používají ke spalování

v energetice topné oleje či nafta. Nelze opomenout také jaderné elektrárny.

Trendem dnešní doby je snaha omezit spotřebu fosilních paliv, a proto se výzkum zaměřuje na možnosti výroby elektrické energie z alternativních a obnovitelných zdrojů. Tato studie se zabývá výrobou pouze pomocí tepelných oběhů a strojů, nikoliv tedy větrnými turbínami či fotovoltaickými panely.

Alternativními zdroji pro výrobu elektrické energie rozumíme například biomasu, spalovanou za produkce tepla užívaného k ohřevu pracovního média tepelného oběhu. Dále také geotermální energii. Ta může být ve formě čerpané geotermální brýdy v tzv. flash plants využita přímo, či předává teplo do uzavřené smyčky ORC. Případně své teplo odevzdává pracovní látce, kterou odpaří a ta koná práci. Možností, jak ohřát pracovní médium tepelného oběhu, je také třeba koncentrovaná solární energie, která může být formou reflektorů zaměřena do koncentrátoru, ve kterém ohřívá termo-olej a ten následně ohřívá pracovní látku termodynamického cyklu.

Podstatným zdrojem tepla pro výrobu elektrické energie, na který by nemělo být opomenuto, je odpadní teplo z průmyslových procesů či ze spalovacích motorů a turbín. Využití právě tohoto tepla je do budoucna nejperspektivnější z možností, jak snížit spotřebu primární energie a zároveň zvýšit účinnost průmyslových procesů. [2] Problémem při jeho využití bývají často nízké teploty, o kterých odpadní teplo opouští primární proces. Pokud jde o využití odpadního tepla pro přeměnu v elektrickou energii, parní Rankinův oběh nebývá vhodným řešením, neboť pro jeho provoz je potřeba vysokého absolutního tepelného toku. Řešením může být náhrada pracovní látky, tedy vody, za jinou, organickou, která se vypařuje při vhodnějších provozních podmínkách.

V energetické praxi je tedy nejčastěji realizovaným tepelným oběhem parní Rankin-Clausiiův oběh a jeho modifikace. Jeho nasazení ale není univerzální a vhodné pro všechny aplikace. Jednou z alternativních variant je změna pracovní látky Rankinova cyklu za jinou, organickou látku, s odlišnými (nejen) termofyzikálními vlastnostmi. Tato bakalářská práce se věnuje právě tomuto oběhu - **organickému Rankinově cyklu (ORC)**, zejména pak koncepčnímu výpočtu ORC **využívajícího** alternativní **vícesložkové pracovní látky**. Tento koncept je velmi slibný zejména pro nízkopotenciální zdroje tepla, jakými jsou například geotermální brýdy, odpadní teplo z průmyslových procesů, spalovacích motorů, solárních kolektorů či teplo vzniklé při spalování biomasy.

Organický Rankinův cyklus

Organický Rankinův cyklus pracuje na základě stejného tepelného oběhu, jako běžné parní elektrárny s vodním kondenzačním cyklem. Jedná se o tepelný cyklus s vnějším přívodem tepla, ve kterém se do pracovní látky ze spalin (nebo jiné teplotonosné látky) dodává teplo přes teplosměnnou plochu. Jedná se tedy o tepelný oběh s kontinuálním cyklickým tokem pracovní látky („Closed loop cycle“). Schéma tohoto oběhu je znázorněno na obr. 1.1.

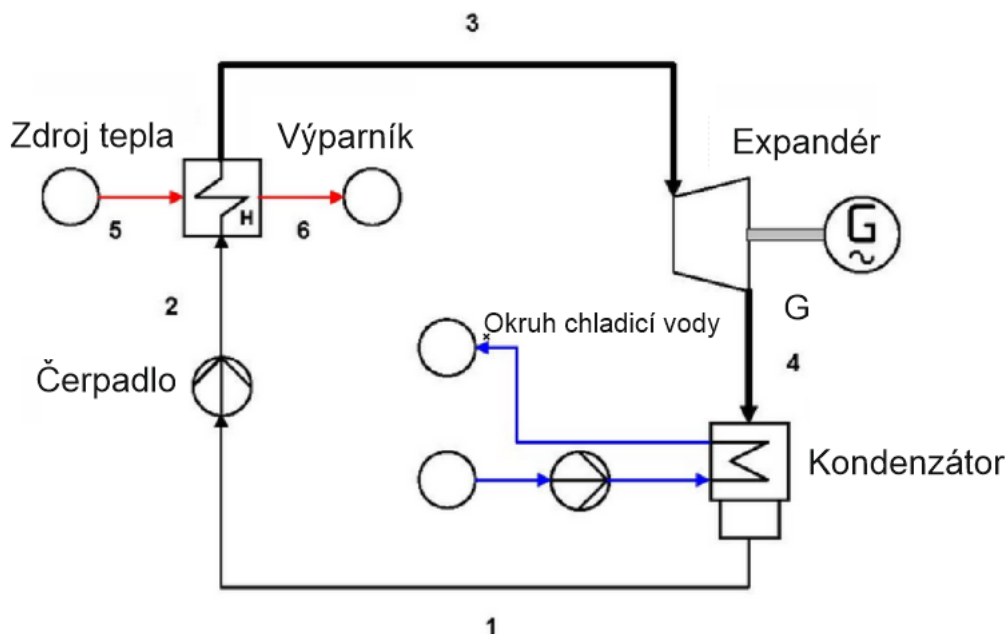
Na rozdíl od Rankin-Clausiova parního oběhu používá organický Rankinův cyklus jako pracovní látku organickou sloučeninu s odlišnými vlastnostmi jako je kritická teplota, měrné skupenské teplo a charakteristické vlastnosti pro přestup tepla. Použití organické látky namísto vody je obecně výhodou pro zdroje tepla o nízkých teplotách ($100 - 350^{\circ}\text{C}$) a/nebo dosahovaných nízkých výkonech (jednotky [kW] až jednotky [MW]). Je také snížena vypařovací teplota při stejném tlaku a jsou sníženy i nároky na rozměry zařízení.

Další výhodou je fakt, že expanze v turbíně pro organické sloučeniny díky (typicky) inverzní části mezní křivky syté páry probíhá v plynné fázi (přehřáté páře) a nedochází ke kondenzaci v turbíně. Tím jsou kladeny menší nároky na odolnost komponent turbíny. Díky použitým pracovním látkám a typicky hermetickému provedení odpadá řada podpůrných systémů z větších parních elektráren, což systém zjednodušuje a umožňuje nasazení i na velmi nízkých výkonech (řádově až stovky [W]). Běžně pro znázornění procesů v ORC používáme diagram termodynamická teplota ku měrné entropii (T-s diagram).

Kritickým bodem je tedy výběr pracovního média ORC pro konkrétní aplikaci, kdy je nutné posoudit jak termodynamické (křivka syté kapaliny-syté páry), tak fyzikální a chemické vlastnosti. Při návrhu je nutné také vzít v potaz toxicitu a škodlivost pro životní prostředí (používají se pro ně hodnotící kritéria jako ODP – ozone depleting parameter a GWP – greenhouse warming potential).

ORC můžeme dále klasifikovat například podle:

- výběru pracovní látky (látky s pozitivním či negativním dT/ds spádem,



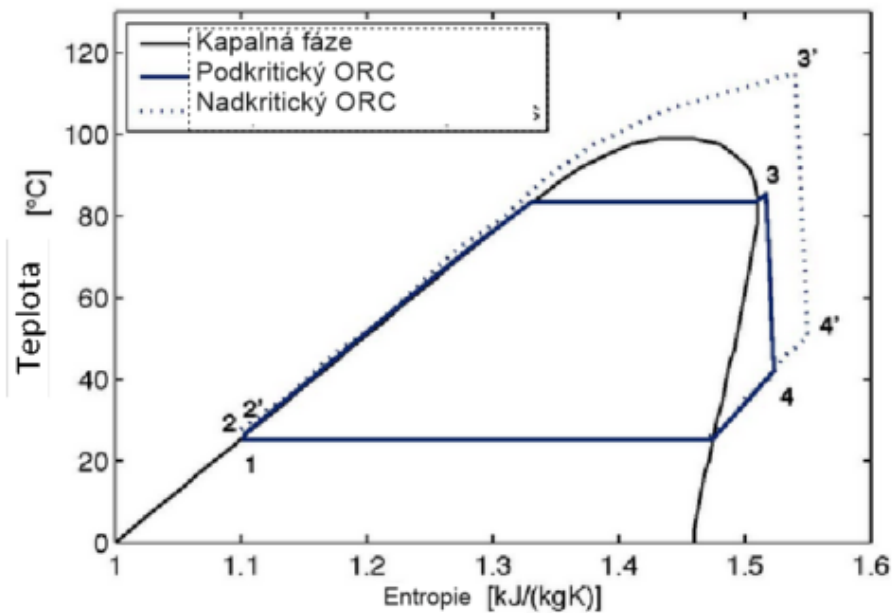
Obrázek 1.1: Příklad schématu ORC, upraveno z [3]

isentropické)

- typu přívodu tepla do oběhu (přímý či s termoolejovým meziokruhem)
- typu expanzního stroje (lopatkový, objemový)
- toho, zda je oběh s rekuperací či bez
- nejvyšší teplotní hladiny, na níž je pracovní látka v oběhu provozována (běžně dělíme na nízkoteplotní - do 150 °C a na vysokoteplotní - do 300 °C).
- stavu pracovní látky před expanzí (na mezi syté kapaliny - trilaterální oběh (TLC), na mezi syté páry, přehřátá pára či pracovní látka v nadkritickém stavu)

1.1 Princip ORC

Termodynamický děj organického Rankinova cyklu na základě T-s diagramu 1.2 lze popsat následovně: Pracovní látka ze stavu syté páry (případně lehce přehřáté), expanduje v turbíně s určitou termodynamickou účinností (kvůli níž není výsledná expanze isentropická), médium se poté dostává do tepelného výměníku, rekuperačního výměníku tepla, kde je ochlazen a zároveň ohřívá



Obrázek 1.2: Znázornění organického Rankinova cyklu v T-s diagramu, upraveno z [4]

pracovní látku na druhé straně cyklu (tento výměník nemusí být vždy v oběhu přítomen). Poté pracovní látka putuje do kondenzátoru, kde se ochladí a zkondukuje. Ze zásobníku v kondenzátoru je pracovní látka čerpána a stlačována čerpadlem na požadovaný tlak. Následně pokračuje přes regenerační výměník do výparníku, kde je isobaricky ohřívána na teplotu varu teplem ze spalin, termooleje nebo jiné teponosné látky. Po dosažení výparné teploty se veškeré dodané teplo spotřebovává jako měrné skupenské teplo vypařování k odpaření pracovní látky a po dosažení stavu syté páry (případně lehkého přehřátí) se pracovní cyklus uzavírá.

1.1.1 Termodynamické děje v ORC

Při předpokladu ideálního oběhu je možné ORC popsat pomocí šesti jednoduchých stavových změn jako:

- Děj 1-2 *Adiabatické stlačení*
Pracovní látka v oběhu je stlačována čerpadlem ze zásobníku kondenzátu z nízkého na vysoký tlak pomocí čerpadla.
- Děj 2-3 *Isobarický ohřev*
Médium ORC je nejprve ohříváno za konstantního tlaku v rekuperátoru zbytkovým teplem, které odevzdala látka po expanzi v turbíně. Toto

teplo nedostačuje pro dosažení výparné teploty, proto látka poté bývá dále ohřívána v předehříváku (nejčastěji) pomocí odcházejícího teplosnosného média.

- Děj 3-4 *Isobarické vypařování*

Kapalina o vysokém tlaku a výparné teplotě vstupuje do výparníku, ve kterém se veškeré dodané teplo spotřebovává jako skupenské teplo vypařování na odpaření pracovní látky v oběhu do stavu syté páry. Ze stavu syté páry je pak pracovní látka ještě přehřívána do stavu přehřáté páry. Přehřátí je často konstantní a určuje řízení oběhu.

- Děj 4-5 *Adiabatická expanze*

Do expandéru putuje sytá pára, ideálně probíhá expanze isoentropicky, nicméně reálně je nutné počítat s určitou termodynamickou účinností expanze. Při expanzi koná pára práci a generuje se výkon. Při expanzi je snižován jak tlak, tak teplota par.

- Děj 5-6 *Isobarické ochlazování*

Páry pracovní látky po expanzi v turbíně pokračují přímo do rekuperátoru, výměníku, ve kterém za konstantního tlaku odevzdají teplo médiu v druhé straně oběhu o nižší teplotě.

- Děj 6-1 *Isobarické zkapalnění*

Celý cyklus se uzavírá v kondenzátoru. Páry zbavené svého citelného tepla v kondenzátoru mění své skupenství, kapalní za konstantního tlaku do zásobníku kondenzátu.

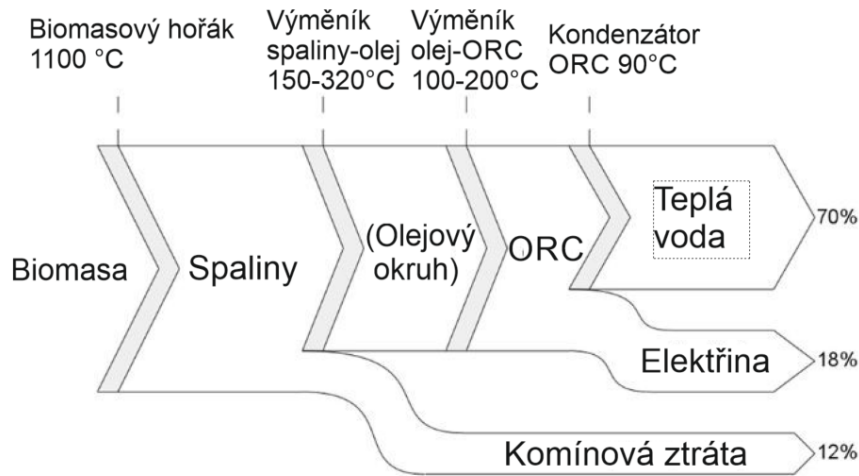
Pozn.: V praxi je dále podchlazení na výstupu z kondenzátoru, mj. pro zajištění kapalného stavu látky v čerpadle (zamezení kavitace).

1.2 Typické aplikace ORC

Organický Rankinův cyklus je vhodné aplikovat všude, kde se nabízí využití nízkopotenciálního tepla k přeměně na mechanickou a posléze elektrickou energii. Rozšíření aplikací ORC rychle roste. [5] Instalované výkony zařízení od 80. let a počet instalovaných zařízení vzrůstají exponenciálně. Nejčastěji se ORC jednotky spojují se zdroji tepla jako biomasa, geotermální zdroje, solární energie či pro WHR.

1.2.1 ORC jednotky spalující biomasu

Biomasa je světově čtvrtým největším primárním zdrojem energie, podílí se na světové produkci elektřiny 10 %. [6] V rozvojových zemích je toto číslo podstatně vyšší a dosahuje podílu až tří čtvrtin z vyrobené elektrické energie. Spalování biomasy má jako hlavní výhodu vyrovnanou bilanci oxidu uhličitého,



Obrázek 1.3: Schéma využití energie z primárního zdroje - biomasy - s použitím smyčky ORC v kogenerační jednotce

neboť při spálení biomasy je uvolněné množství CO_2 opět pohlceno rostlinami v přírodě. Problémem je nízká hustota energie v biomase způsobená nízkou výhřevností a vysokým podílem vlhkosti v palivu. Náklady na dopravu tedy jsou vyšší a je vhodné biomasu spalovat co nejbližší vzniku.

ORC kogenerační jednotky spalující biomasu s výkonem od jednotek kW do několika stovek kW přitahují stále větší pozornost. V současné době na trhu nabízí kogenerační jednotky na principu ORC vícero firem, přičemž většina se zaměřuje na použití v menších a středních podnicích s dostupným odpadním teplem, nebo na použití v kotelnách bytových domů, případně instalace ORC ke zhodnocení energie spalin z motorů. Objevují se i výrobci ORC nejmenších výkonů (jednotky kW) s cílem prodeje integrovaných systémů v plynových kotlech pro účely výroby elektřiny a tepla v domácnostech. Tyto domácí jednotky se vyznačují různým využitím během roku v závislosti na ročním období a klimatických podmínkách. Podle údajů z technických listů výrobců ORC jsou dosahované elektrické účinnosti mikrokogeneračních jednotek v pásmu 5 – 15 %, u nejmenších domácích ORC jsou to jenom jednotky procent. Schéma energetického toku z primárního zdroje (biomasy) do elektrické energie a teplé vody v kogenerační jednotce je znázorněno na obr. 1.3.

Biomasa nemusí být jen spalována, ale lze ji také rozkládat za uvolňování bioplynu fermentací bez přístupu vzduchu. K tomu je vhodná zejména biomasa typu mrva či hnůj. Vzniklý bioplyn obsahuje zejména metan, vodík, čpavek, páru a sirovodík. Jeho výhřevnost bývá mezi 20-25 MJ/m³. [7] Tento bioplyn lze poté spalovat jako palivo ve spalovacích motorech a spaliny z výfuku použít k ohřevu pracovní látky nízkoteplotního oběhu zapojeného sériově, tzv. bottoming ORC.

1.2.2 Využití odpadního tepla

Velké množství tepla o teplotě $150 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ odchází spolu se spalinami z průmyslových podniků nevyužito ven do atmosféry. Kvůli zvyšujícím se cenám energií a snaze minimalizovat emise a ztráty výrobních procesů se v posledních letech prudce zvýšil zájem o využití tohoto tepla. Svou roli tedy hraje hlavně využití odpadního tepla v teplárnách, elektrárnách, ale i z průmyslových procesů a výrobních závodů – odpadní teplo vznikající v cementárnách, sklárnách, hutích, petrochemickém průmyslu a spalovnách odpadu. Nabízí se i využívání odpadního tepla vznikajícího při zemědělských procesech jako například kvašení nebo při zpracování odpadních vod.

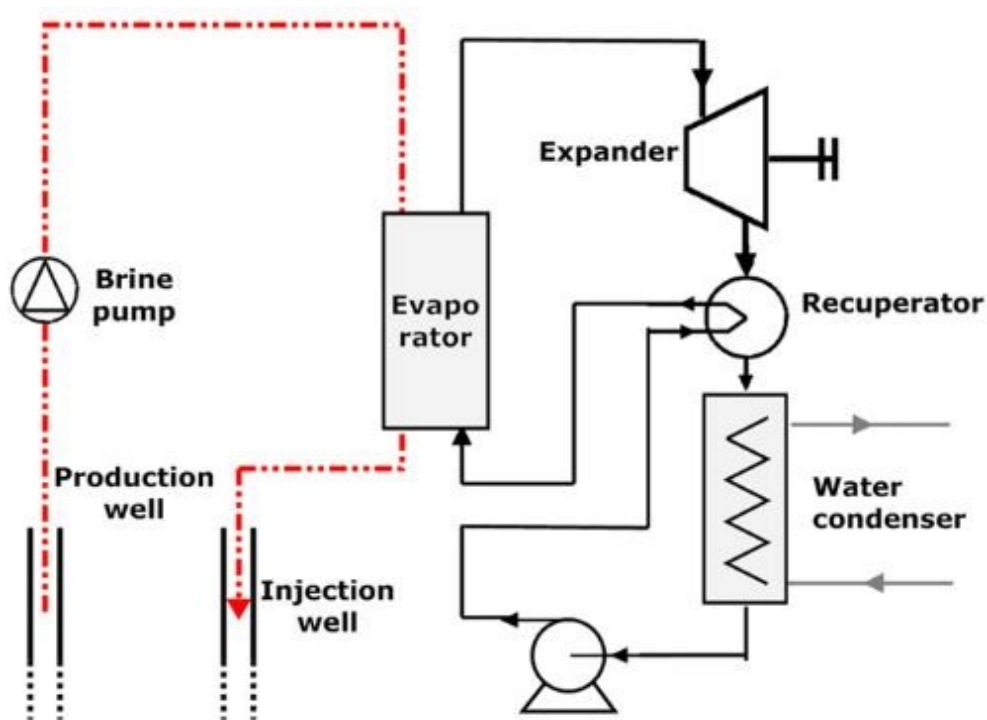
Při použití jednotky pracující na základě organického Rankinova cyklu k využití odpadního tepla pro transformaci na elektrickou energii je jednotka navrhována pro maximální utilizační účinnost zdroje tepla a nikoliv na maximální účinnost oběhu, neboť při započtení vlastních spotřeb oběhu potřebných k chlazení kondenzátoru a k cirkulaci média neznamena větší účinnost cyklu také větší účinnost celého zařízení. Optimalizace na účinnost oběhu by tedy docílila minimální množství zužitkovaného tepla. Optimalizací utilizační účinnosti je nalezen kompromis mezi teplem předaným do oběhu a účinností oběhu. [8]

1.2.3 Geotermální energie

Další důležitou oblastí vývoje ORC je využití geotermální energie. Geotermální zdroje tepla se pohybují v závislosti na lokalitě a hloubce vrtu v rozmezí teplot $50 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9], tedy v ideálním rozsahu pracovních teplot ORC jednotek. Geotermální energie se přirozeně vyskytuje v zemské kůře, kde se zvyšuje teplota v průměru o $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ s každými 100 metry hloubky. [10]

Energie je získávána pomocí hloubkových vrtů (jednotky kilometrů) využitím přímo páry nebo horkého (solného) roztoku na povrch. V některých případech může být pára přímo přiváděna do turbíny. Nejčastěji bývají geotermální elektrárny realizovány jako „flash plant“. V těchto elektrárnách je z vrtu čerpán geotermální vodní roztok, který se seškrtní za vzniku dvoufázové směsi. Ta nejprve putuje do separátoru, cyklónového či gravitačního typu, kde se oddělí plynná fáze od roztoku. Pára je hnána do turbíny a kapalná fáze je odpadní vedlejší produkt. [11] Pokud však nedosahuje geotermální voda požadované čistoty a teploty ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$), je používáno tepla k ohřevu média dalšího okruhu – nejčastěji ORC. [12] ORC lze aplikovat i pro využití tepla ve vyseparované kapalině u flash elektráren. Schéma zapojení je znázorněno na obrázku 1.4.

Nicméně vždy je nutné zanalyzovat výhodnost využití geotermální energie, tzn. provést termo-ekonomickou analýzu. V některých částech Země je totiž geotermální energie dostupnější v nižších hloubkách a větším množství než jinde a není nutné vytvářet tak hluboké vrty. Cenu za instalovanou kilowatthodinu



Obrázek 1.4: Schéma zapojení ORC jednotky pracující s geotermálním zdrojem energie [13]

elektrické energie [kWh_{el}] získanou pomocí ORC z geotermálního zdroje energie by pomohla snížit hromadná výroba těchto zařízení. Nejdražší položkou nicméně stále zůstává provedení hlubkových vrtů.

1.2.4 Ostatní aplikace

Solární energie

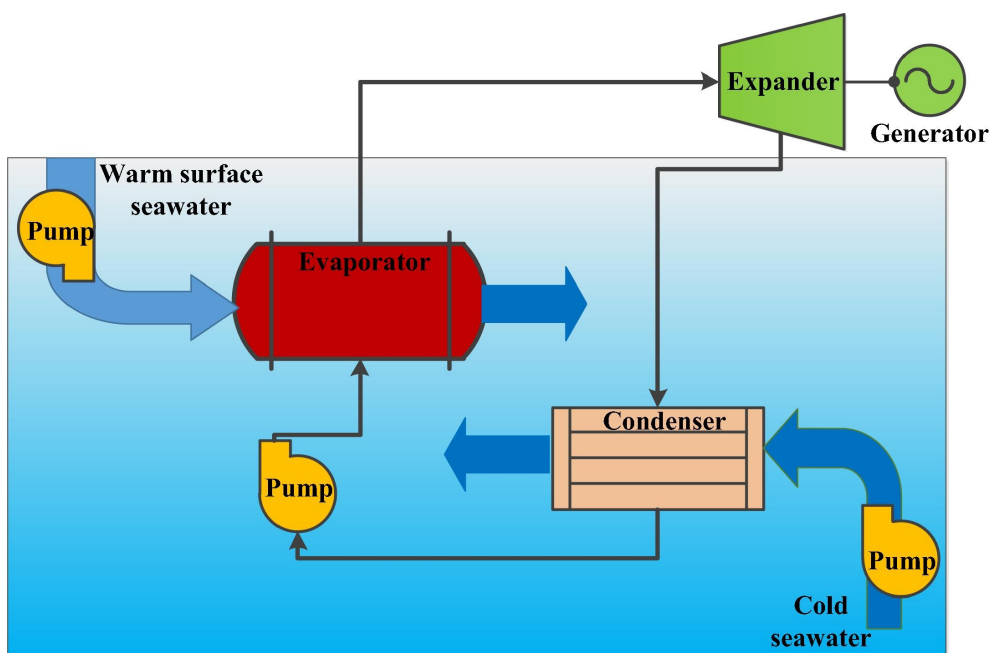
Použití koncentrované solární energie je další z možností aplikací ORC. Solární energie je koncentrována ve svazek za pomoci solárních kolektorů. Tímto způsobem je ohřívána pracovní látka na vysokou teplotu a teplo je poté přeměněno v elektrickou energii v ORC. Zapojení oběhu pracující se solárním zdrojem tepla může být z hlediska teplot dvojí. Buď je oběh vysokoteplotní, kdy je médium ohříváno na více než $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, čímž je dosaženo vyšší účinnosti přeměny energie za cenu dražší expanzní jednotky a kolektorů, anebo může být nízkoteplotní (s dosahovanými teplotami média pod $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) s nižší účinností, ale také pořizovacími náklady. [14, 15]

Tepelná energie oceánů (OTEC)

Vědci pracují na vývoji ORC využívající jako zdroj tepla tepelnou energii oceánů. Takzvaný OTEC (Ocean thermal energy conversion system) funguje

1. ORGANICKÝ RANKINŮV CYKLUS

na principu rozdílu teplot na dně a hladině oceánu (schéma 1.5). Tento teplotní spád musí pro funkci ORC být alespoň 20 °C. Nejvhodnější oblastí pro tuto aplikaci je Tichý oceán, kde poblíž rovníku bývá rozdíl teplot větší než 25 °C. Nicméně čerpadla by musela zajistit natolik vysoké průtoky vody, že zařízení by byla velmi drahá. Dosahovaná účinnost 5 % je také poměrně nízká, vezmeme-li v potaz, že studie nezohledňuje vlastní spotřebu čerpadla. [16]



Obrázek 1.5: Schéma konfigurace OTEC ORC [16]

1.3 Výhody a nevýhody ORC

Výhody	Nevýhody
<ul style="list-style-type: none"> + Vyšší termodynamická účinnost turbíny než u cyklu Rankinova plynoucí z vysoké molární hmotnosti pracovní látky pro nízkopotenciální zdroje tepla + Možnost maximalizace účinnosti systému pomocí vhodného výběru pracovní látky pro konkrétní aplikaci + Jednoduchá konfigurace – malý počet součástí. Jen s čerpadlem, průtokovým ohřivačem, jednostupňovou turbínou, regeneračním výměníkem a kondenzátorem lze dosáhnout vysoké účinnosti + Expanze v turbíně u většiny pracovních látek probíhá celá v plynné fázi, nedochází tedy ke kondenzaci uvnitř expandéru, čímž odpadá problém s korozí lopatek turbíny + Nižší nároky na materiály systému, díky nižším dosahovaným teplotám a tlakům + Možnost využití nízkopotenciálního zdroje tepla – geotermální energie, odpadní teplo, spalování biomasy + Tvary mezních křivek umožňují použití vnitřní regenerace tepla uvnitř cyklu a tím zvýšení elektrické účinnosti cyklu (kde to má význam) 	<ul style="list-style-type: none"> – Často je nutný přídavný termoolejový cyklus zajišťující ohřev pracovního média – Pracovní látky při vyšších teplotách podléhají termickému rozkladu, bývají často toxické a škodlivé životnímu prostředí – Hrozí nebezpečí úniku pracovních látek do okolí a tím poškození životního prostředí – Některé pracovní látky jsou hořlavé – Vysoké nároky na spoje tlakových částí zařízení – Vyšší pořizovací náklady

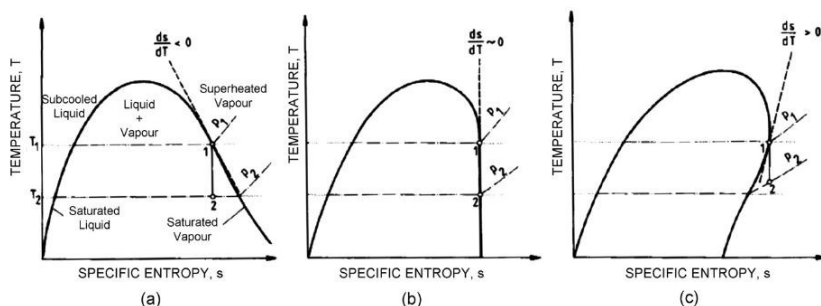
1.4 Výběr pracovní látky ORC

Výběr pracovní látky organického Rankinova cyklu je (spolu s návrhem expandéru) nejzásadnějším prvkem při návrhu oběhu. Mnoho studií např. [14, 17, 18, 19, 20, 21, 22] k dnešnímu dni bylo zaměřeno na nalezení vhodné pracovní látky pro ORC. Jediné, na čem se však všechny studie obecně shodují, je fakt, že univerzální pracovní látka zatím nebyla nalezena a při návrhu je vždy nutné postupovat individuálně na základě teplotního rozsahu oběhu a specifik konkrétní aplikace. Vhodnými jsou látky z hlediska expanze v turbíně „suché“, u kterých nedochází při expanzi ke kondenzaci par v expanzní jednotce, jejich křivka syté kapaliny-syté páry v T-s diagramu vykazuje pozitivní spád. Při výběru je nutné zvážit i různé druhy tepel a jejich absolutní tepelné toky.

Kritéria jako škodlivost životnímu prostředí, bezpečnost, chemická stabilita, termodynamické vlastnosti, fyzikální vlastnosti, dostupnost a cena zužují výběr pracovní látky na několik variant. Těmi jsou nejčastěji: uhlovodíky, fluorované uhlovodíky, hydrochlorfluoruhlovodíky, chlorfluoruhlovodíky, siloxany, alkoholy, aldehydy, étery, hydrofluoroétery, aminy či případně směsi těchto látek. [23]

Ideální pracovní látka by měla mít tyto vlastnosti:

- Křivka syté páry by měla být vertikální nebo mít kladný spád (isoentropické nebo suché látky), znázorněno na obr. 1.6
- Nízké měrné skupenské teplo a vysokou měrnou tepelnou kapacitu pro systémy na využití odpadního tepla (limitace pinch-pointem)
- Vysoké měrné skupenské teplo varu pro systémy se zdrojem tepla o konstantní teplotě
- Přijatelné kondenzační a výparné tlaky – více jak 1 bar pro kondenzaci a méně než 25 barů pro vypařování (nemusí být vždy výhodou z důvodu náročnějšího transportu a zacházení s látkou za běžného stavu).
- Dobré vlastnosti pro přenos tepla, jako jsou nízká viskozita a vysoká tepelná vodivost
- Tepelnou a chemickou stabilitu za vyšších teplot
- Odolnost vůči korozi
- Vysoká energetická a exergetická účinnost pracovní látky v cyklu
- Bezpečnost – pracovní látka by neměla být toxická ani hořlavá
- Nízký dopad na životní prostředí - nízké ODP i GWP



Obrázek 1.6: Znázornění tří typů křivek sytosti pro různé pracovní látky v Rankinově cyklu [26]

- Dostupnost pracovní látky a nízká cena

Bohužel žádná dosud známá látka nemá všechny tyto vlastnosti a je nutno při výběru činit kompromisy. Použití některých pracovních látek je navíc omezeno mezinárodními smlouvami o životním prostředí (Montrealský, Kjótský protokol). [24]

1.4.1 Termofyzikální vlastnosti

Vysoké měrné výparné teplo a vysoká molární hmotnost pracovní látky umožňuje absorbovat více energie ze zdroje tepla do pracovní látky. Tím je snížen průtok látky oběhem, díky čemuž mohou být použita kompaktnější čerpadla. Na druhou stranu vysoké měrné výparné teplo znamená taky horší shodu teplot zdroje a pracovní látky při přestupu tepla. Vhodnost látky ke přehřívání je daná spádem isobar při ohřevu syté páry, pokud je nízký, nevyplatí se médium přehřívát. [22]

Pracovní látka organického Rankinova cyklu by měla vykazovat takové fyzikální vlastnosti, které povedou k dobrému přestupu tepla. Tedy hlavně *nízkou viskozitu*, díky které vzroste koeficient přestupu tepla a sníží se koeficient třecích ztrát a *vysoký součinitel tepelné vodivosti*. Bod tuhnutí pracovní látky by měl být nižší než nejnižší provozní teplota cyklu v zimním období, aby nedošlo k zamrznutí. [25]

Dalším nárokem na fyzikální vlastnosti pracovní látky ORC je *vysoká hustota páry* (a tedy i vyšší molární hmotnost pracovní látky) při vstupu do turbíny. Tento parametr je zejména důležitý pro látky s nízkým kondenzačním tlakem, jako například silikonové oleje. Vyšší objemové průtoky umožňují použít jednodušší (levnější, menší) expandéry. Při návrhu expandéru pro pracovní látky s velmi vysokou molární hmotností (pro malé výkony) výpočtem docházíme k délce lopatek v jednotkách milimetrů, což je prakticky neproveditelné, a je tedy nutné použít objemové expandéry.

Z obrázku 1.6 je patrné porovnání křivek sytosti vody a organických pracovních látek ORC. Voda vykazuje v T-s diagramu negativní spád křivky syté

páry (tzv. mokré látky), což při expanzi v turbíně zapříčiňuje kondenzaci par. To vede ke korozi lopatek turbíny. Proto je nutné vodní páru přehřívat, aby expanze probíhala v páře a kapky vody se v turbíně netvořily (nebo jen minimálně). Naopak organické pracovní látky mají většinou křivky syté páry kolmé (isoentropické látky), anebo s pozitivním gradientem ds/dT (suché látky). Díky tomu není nutné pracovní látku přehřívat. Expanze probíhá v plynné fázi, při které se téměř netvoří kondenzované kapky v expanzní jednotce a nedochází ke korozi. Vhodné pracovní látky jsou suché, u těchto látek je navíc možné použít rekuperační ohřívák pro zvýšení účinnosti oběhu, nejedná-li se tedy o jednotku k využití odpadního tepla.

1.4.2 Životní prostředí

Škodlivost životnímu prostředí je posuzována pomocí dvou hodnot. První je *Global Warming Potential (GWP)*. Tento index byl v minulosti zaveden pro posouzení potenciálu chemických látek přispívat ke skleníkovému efektu planety Země. Index je porovnán s potenciálem oxidu uhličitého, na rozdíl od druhého z indexů zohledňuje více faktorů než jen reaktivitu s ozonem. Ačkoliv některá chladiva dosahují hodnot GWP přes 1000, není používání látek s podobnými hodnotami nijak legislativně omezeno. [27]

Alternativou k jeho použití je hodnota tzv. *TEWI (Total Environmental Warming Impact)*. Tento index zahrnuje nejen přímý dopad uvolnění látky do atmosféry, ale také nepřímý dopad, který vzniká při výrobě látky a energie použité na jeho výrobu. [28]

Druhým indexem je *Ozone Depleting Potential (ODP)*. ODP je index značící potenciál látky poškozovat ozonovou vrstvu. Referenční hodnotou je ODP chladiva R11, které je rovno 1. Látky s vyšším, než jednotkou jsou od roku 1987 zakázány používat v nových aplikacích Montrealským protokolem. Tyto látky byly nahrazeny tzv. hydrogenfluoruhlodíky (HCFCs, např. R245fa) se setinami, maximálně desetiny ODP, které mají být jakýmsi přechodnými sloučeninami než budou cenově dostupné obdobné sloučeniny s nulovým ODP. Pracovní látky s vysokým ODP jsou zejména freony (chlorfluorované uhlovodíky) a ostatní chladiva obsahující ionty halových prvků. Pokud se tyto ionty uvolní do atmosféry, reagují tu s ozonovými kationty za vzniku nestabilních radikálů, které se dále štěpí a reagují znovu s ozonem. [27]

1.4.3 Bezpečnost

Bezpečnost pracovní látky je posuzována ze dvou hlavních hledisek, a těmi jsou *toxicita* a *hořlavost* látky. Americká společnost ASHRAE každoročně aktualizuje analýzu „standard 34“, ve které hodnotí bezpečnost chladiv a dalších pracovních látek Rankinova cyklu. [29] Rozdělení pracovních látek a chladiv do různých kategorií dle standardu ASHRAE 34 je znázorněno v 1.1.

Tabulka 1.1: Rozdělení pracovních látek a chladiv do kategorií podle standardu ASHRAE 34 [29]

Třída	Popis
A	Toxicita pracovní látky není rozeznána při koncentracích pod 400 ppm
B	Příznaky toxicity jsou pozorovány i při koncentracích nižších než 400 ppm
1	Nehořlavá na vzduchu o 18°C a 101kPa. Tato skupina má nejmenší omezení, například maximální množství látky v systému. Účelem omezení je, že v případě poškození zařízení se koncentrace látky v okolí udrží pod hranici nebezpečí vzplanutí.
2	Menší omezení z hlediska hořlavosti, ale největší v ohledu toxicity. K pracovním látkám této třídy bývá dodáváno omezení maximálního množství v systému. Na zřetel je nutné brát také velikost prostor, ve kterých bude zařízení provozováno.
3	Vysoce hořlavé. Pro operaci s těmito látkami jsou nutná speciální opatření na zařízeních, a také speciální oprávnění. Pokud některá pracovní látka není kategorizována ASHRAE 34 standardem, je automaticky posuzována za látku třídy 3.

Bezpečnostním rizikem také může být chemická stabilita pracovních látek, která může omezit použití za zvýšených teplot. Některé látky se totiž při vyšších teplotách rozkládají na látky jednodušší. Tyto jednoduché látky jako např. methan bývají často hořlavé, toxické a mohly by poškodit celé zařízení.

Rešerše aplikace vícesložkových pracovních látek v organickém Rankinově cyklu

Pracovní látka organického Rankinova cyklu nemusí být pouze jednosložková, ale může se skládat z vícero, typicky dvou, složek. Použitím více pracovních látek ve směsi dosáhneme dalšího stupně volnosti oběhu, kterým je koncentrace jednotlivých složek směsi, a také je to jedna z možných metod zvýšení účinnosti oběhu. Navíc je možné použitím směsi potlačit nevýhody dominantní pracovní látky oproti použití jí samotné. Typicky jde například o zvýšení teploty chemického rozkladu pracovní látky či snížení admisního tlaku. Použitím směsi také může být například zamezeno hořlavosti, typicky u směsi R365mfc (45 %) s vodou (55 %), tzv. Solkatherm.

2.1 Azeotropní směsi

Azeotropní směs dvou (nebo více) látek je taková, kterou nelze rozdělit na jednotlivé složky pomocí destilace. Složení kapalně fáze a par směsi je v rovnováze. Při změně skupenství se chová jako jednosložková pracovní látka, tj. změna probíhá za konstantní teploty.

Většina v reálných aplikacích používaných směsí je azeotropních. To může být zejména právě pro to, že je často žádoucí, aby se látka chovala jako jednosložková, a zároveň minoritní složky pomáhají potlačit negativní vlivy dominantní složky směsi (vytvářejí „kompromis“ vlastností v poměru ke koncentracím složek).

Příkladem azeotropní směsi může být v praxi často používaný Solkatherm (SES36), což je směs chladiva R365mfc a vody registrovaná firmou Solvay. Tato azeotropní směs je vhodná pro použití jak do jednotek ORC, tak do chladicích zařízení i do tepelných čerpadel. Za běžných podmínek je kapalná

2. REŠERŠE APLIKACE VÍCESLOŽKOVÝCH PRACOVNÍCH LÁTEK V ORGANICKÉM RANKINOVĚ CYKLU

(do 50 °C) a v tomto stavu nehořlavá. Páry SES36 jsou sice vznětlivé, ale podstatně méně než např. alkány (právě díky obsahu vodních par). Látka je považována za v podstatě netoxickou (nulové hodnoty GWP a ODP). Solkatherm se rozkládá při teplotách dosahujících opakovaně či dlouhodobě 200 °C. Některé společnosti nabízejí azeotropní směsi s proměnlivým obsahem vody ve směsi v závislosti na teplotě zdroje (admisní teplotě oběhu). S vyšší maximální teplotou v oběhu roste podíl vody ve směsi.

Dalšími azeotropními směsmi používanými v ORC jsou například chladiva řad R5xx a R4xx, které jsou směsi chladiv R1xx. Např. R404a je složeno z 44 % R125, 4 % R134a a 52 % R143a. Všechny tyto směsi mají za nedostatek isotermické změny skupenství, které vedou ke špatné shodě pracovní látky se zdrojem tepla. Anisotermický ohřev (zde nemluvíme o vypařování) probíhá až v nadkritických obězích, kdy nedochází ke změně fáze sytá kapalina - sytá pára. Ale ani v nadkritických obězích není odstraněn potenciální problém s isotermickou kondenzací média.

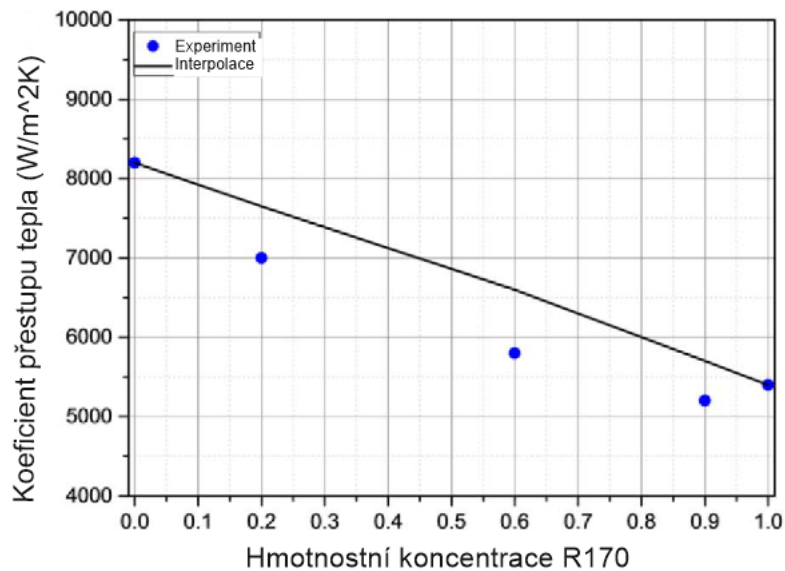
2.2 Zeotropní směsi

Naopak zeotropní směs je (nejčastěji) dvousložková směs, ve které se v žádné kombinaci koncentrací nevyskytuje azeotropní bod. Směs se v žádném stavu nevypařuje ani nekondenzuje za konstantní teploty, ale naopak, teplota varu je proměnlivá, s podílem vypařeného média roste.

Tento efekt nastává z důvodu rozdílných teplot varu jednotlivých složek směsi, těkavější pracovní látka se částečně odpaří, čímž dojde k porušení rovnováhy mezi parou a kapalnou fází a zvýší se teplota varu směsi. Tím je doprovázeno odpaření i méně těkavé složky směsi a tento kontinuální proces narušování rovnováhy mezi parami a kapalnou fází je hnacím motorem procesu vypařování zeotropní směsi. Tím je zefektivněn přestup tepla (navýšena maximální dosažená teplota ohřivaného média) a vzrůstá exergetická účinnost výměníku díky efektu tzv. „*temperature glide*“ nebo-li teplotního skluzu. Díky klouzavé teplotě varu směsi může být dosaženo lepší shody teploty pracovní látky se zdrojem tepla. Změnou koncentrace směsi je pak možné v některých případech dosáhnout až konstantního rozdílu teplot mezi zdrojem tepla a pracovní látkou.

Nejčastější historicky uvažovanou zeotropní směsí pro tepelné oběhy je směs amoniaku s vodou, která je používána v Kalinově oběhu. Zeotropní směsi jsou také často používané v chladicí technice. [30]

Použití jiných zeotropních směsí pro ORC než amoniaku s vodou byly dříve studovány téměř vždy jen v teoretické rovině. [31] Většina studií navíc nezkoumala problematiku příliš do hloubky, a ani neuvažovaly změny v charakteristice přenosu tepla směsi na rozdíl od čistých látek. Zeotropní směs totiž díky své nestabilní charakteristice varu má nižší hodnoty koeficientu přestupu tepla než var jednosložkové pracovní látky. [32] Teprve v posledních



Obrázek 2.1: Rozdíl v interpolovaných a experimentálních hodnotách vlastností směsi, upraveno z [34]

pěti letech se objevují studie zaměřené na konkrétní směsi pracovních látek a experimentální aplikace. Hodnotí také použití směsí i z termoeconomického hlediska.

Problémem návrhu oběhů pracujících se zeotropními směsmi je mimo jiné nepřesnost ve výpočtu termodynamických vlastností směsi. Jelikož softwary pracují s databází experimentálních hodnot pouze pro jednosložkové látky a v případě směsí pouze aproximují předpokládané vlastnosti (typicky REFPROP, COOLPROP), dochází tak k nepřesnostem a chybám v simulaci oběhů. Například REFPROP určuje vlastnosti směsi pákovým pravidlem mezi vlastnostmi jednotlivých složek směsi v poměru ke koncentraci. Nicméně reálné experimentální hodnoty nevykazují takto lineární závislost. [33]

Experimentální hodnoty většinou nejsou přesně známé, nicméně bylo zjištěno, že vlastnosti přestupu tepla zeotropních směsí jsou horší (koeficienty přestupu tepla nižší) než u jednosložkových látek samotných při stejných pracovních podmínkách. [35]

2.2.1 Specifika zeotropních směsí v ORC

Možnou cestou ke kompenzaci snížení hodnoty součinitele přestupu tepla u zeotropních směsí je zvýšit teplosměnnou plochu, tedy větší výparník a kondenzátor, což vede k vyšším investičním nákladům. Při návrhu výměníků tepla pro oběhy se zeotropickými směsmi vykazujícími teplotní skluz je doporučováno striktně protiproudé zapojení, z tohoto důvodu je lepší variantou použití deskových výměníků. Snížení projevu zeotropie na vlastnosti přestupu tepla

2. REŠERŠE APLIKACE VÍCESLOŽKOVÝCH PRACOVNÍCH LÁTEK V ORGANICKÉM RANKINOVĚ CYKLU

směsi je možné dosáhnout pomocí vysoce turbulentního proudění a mechanického mísení směsi ve výměníku. [35]

Problémem v reálných aplikacích zeotropních směsí do ORC jednotek je fakt, že opakované vypařování a kondenzace směsi mění časem poměr koncentrací složek směsi oproti původní. Postupně dochází k ovlivnění celého oběhu, zvýšení kondenzačního tlaku, snížení výstupního výkonu a tepelné účinnosti v porovnání s ideálními simulacemi. [36]

Pro optimalizaci zařízení je vhodné monitorovat změnu složení a korigovat ji pro zachování optimálních parametrů v oběhu. Ke změně v koncentraci složek v systému dochází zejména, pokud je směsi v oběhu umožněno se na některém z míst hromadit (typicky nádrž kondenzátu). Z tohoto důvodu není doporučeno používat zatopené trubkové kondenzátory typu Shell&Tube, ale raději deskové výměníky umožňující kontinuální proudění směsi. [37]

Se změnou koncentrací složek směsi souvisí i možné nebezpečí oddělení jednotlivých složek. To hrozí zejména při použití chladiv o velmi rozdílných teplotách varu. Hrozí že nastane frakční destilace směsi, díky které se páry nasatí pouze těkavější složkou a v kapalně fázi zůstane složka o vyšší teplotě varu. K zamezení tomuto jevu je důležité, aby teplotní skluz směsi nepřesáhl určitou hodnotu, doporučenou bývá 15 °C. [32]

2.2.2 Nízkoteplotní zeotropní směsi

Výzkum v oblasti zeotropních směsí byl po většinu let zaměřen na nízkoteplotní aplikace zejména pro geotermální systémy (směsi chladiv, Kalinův cyklus). Důvodem je větší navýšení účinnosti oběhu (až o 20 % v porovnání s čistou prac. látkou, platí pro směs R245fa/R365mfc [35]) díky vhodným termodynamickým vlastnostem. Dříve však nebyly však uvažovány problémy vzniklé zhoršením charakteristik přestupu tepla (kvůli nedostatku experimentálních dat) a tím narůstající teplosměnné plochy ve výměníku (pro výše zmíněnou zeotropní směs chladiv až o 83 %). S narůstající teplosměnnou plochou samozřejmě vzrůstá i cena zařízení jako takového, a tedy i cena za jednotku vyrobené elektřiny.

Nevýhodnost využití směsí chladiv pro nízkoteplotní aplikace odůvodňuje například termoeconomická studie nízkoteplotních zeotropních ORC čínského vědce Donga [38] jejímž závěrem je, že výhodnější je pro takto nízkoteplotní aplikace raději, než směs chladiv, při zohlednění nárůstu teplosměnných ploch, použít chladiva čistá.

Studie [39] ukázala, že zeotropní směsi jsou vhodnější než čisté pracovní látky pro transkritické oběhy. A to zejména díky lepší shodě teplot se zdrojem při vypařování. V této studii Goswami a kol. také studovali použití zeotropních směsí chladiv jakožto pracovních látek nadkritického ORC. Porovnáním s konvenčním ORC byla podstatně navýšena exergetická účinnost oběhu, a to zejména díky exergeticky efektivnější kondenzaci média s teplotním skluzem.

Jako vhodnou zeotropní směsí pro tuto konkrétní aplikaci se ukázala být směs chladiv R134a a R32 v poměru 0,7/0,3.

Problémem, který je také spojován s komerční aplikací zeotropních směsí chladiv pro decentralizované ORC jednotky v domácnostech, je problém s optimalizací koncentrace jednotlivých složek směsi v případě úniku. Pokud k tomu dojde, ztráta nejtěkavější ze složek je disproporčně vyšší než ztráta ostatních složek směsi. V případě prostého doplnění pracovní směsi nemohou být zaručeny navržené provozní podmínky a může dojít k poškození zařízení. Tento problém může být vyřešen instalací zařízení monitorujících koncentraci složek ve směsi a regulující ji na stálou hodnotu, což vede na další zvýšení investičních nákladů. [39]

Studie [40] se zaměřuje na použití směsi fluoridu sírového a oxidu uhličitého ($SF_6 - CO_2$) jako alternativní pracovní látky Rankinova cyklu pro systémy využívající geotermální energii jako zdroj tepla. Zamýšlený oběh je koncipován jako nadkritický, neboť tato látka dosahuje kritického stavu při 45,5 °C a tlaku 3,76 MPa. V této studii byly také vypočteny potřebné teplosměnné plochy výměníků a zhodnocen přínos fluoridové složky ve směsi na termodynamickou účinnost oběhu. Ideálním podle numerické simulace se ukázala být směs $SF_6 - CO_2$ s poměrem molárních koncentrací 0,2/0,8. SF_6 bylo zvoleno z důvodu nízké kritické teploty při nízkém kritickém tlaku a zároveň vysoké hustoty. Dosahovaný výkon turbíny je totiž proporční hustotě pracovní směsi.

Hodnota GWP směsi je podstatně vyšší než čistého CO_2 , pro správnou funkci je tedy nutné správné izolace okruhu a zamezení únikům pracovní látky. Jedná se totiž o extrémně potentní skleníkový plyn (nejvyšší GWP ze všech vyhodnocovaných látek ASHRAE). Důvodem této hodnoty je molekulární stabilita, a tedy dlouhá životnost v atmosféře (až 3200 let). [40] Nicméně na druhou stranu je inertní vůči atmosférickému ozonu, hodnota ODP je tedy nulová. Také pokud vezmeme v potaz uvolněné množství této látky do atmosféry, zjistíme že celkový přínos globálnímu oteplování (TEWI) je zhruba desetina procenta. Evropská regulace řadí SF_6 mezi tzv. „F-gases“ (stejná kategorie jako freony), jejichž použití je zakázáno nebo přísně monitorováno. Od 1. 1. 2006 je použití SF_6 zakázané ve všech aplikacích vyjma vysokonapětových spínačů.

2.2.3 Vysokoteplotní zeotropní směsi - siloxany

Donedávna byly studie zabývající se použitím zeotropních směsí jako pracovních látek vysokoteplotních oběhů (admisní teplota vyšší než 180 °C) ojedinělé. Vhodné k použití se jeví zejména směsi silikonových olejů například pro využití tepla vzniklého ze spalování biomasy nebo odpadního tepla z bioplynové stanice.

Angelino a Colonna [31] byli v roce 1998 se svou studií směsí lineárních siloxanů průkopníky v tomto odvětví. Po zveřejnění jejich studie let vysokoteplotní zeotropní směsi nejméně 15 let unikaly zájmu vědeckých kolektivů a

2. REŠERŠE APLIKACE VÍCESLOŽKOVÝCH PRACOVNÍCH LÁTEK V ORGANICKÉM RANKINOVĚ CYKLU

teprve v posledních pěti letech se výzkum této oblasti začal naplno věnovat. Dong a kol. [41] analyzoval směs silikonových olejů hexamethyldisiloxanu a octamethyltrisiloxanu (MM/MDM) pro zdroj tepla o teplotě 280 °C. V porovnání s nízkoteplotními aplikacemi sice tato směs vykazuje navýšení účinnosti pouze o jednotky procent, nicméně zhoršení vlastností přestupu tepla není natolik vysoké jako u chladiv.

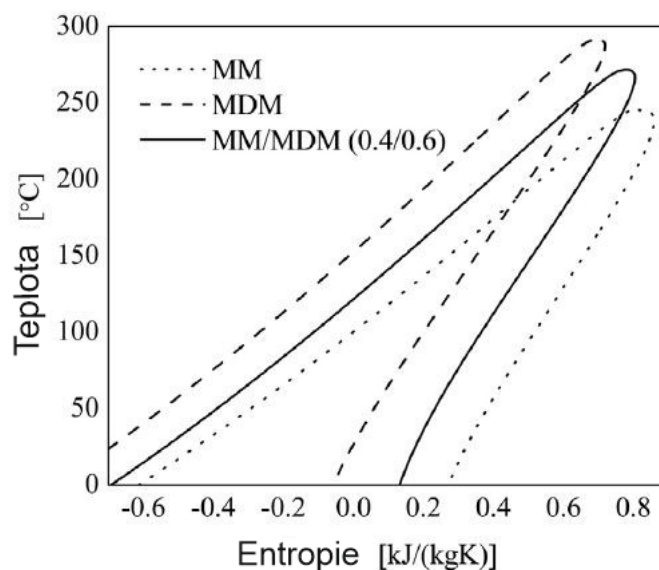
Pro chladiva a jejich směsi jsou charakteristiky přestupu tepla známé zejména z použití pro chlazení. To samé bohužel nelze tvrdit o siloxanech a jejich směsích, pro které stále chybí dostatek experimentálních dat a je nutné pro jejich výpočet používat interpolační korelace. Výsledky měření koeficientů přestupu tepla z experimentu německých vědců Preiðingera a kol. [32] byly v této analýze porovnány s Kandlikarovými korelacemi. Díky experimentálně získaným datům byly tyto korelace zpřesněny a mohou být použity pro výpočet potřebné teplosměnné plochy v regeneračním ohříváku i výparníku. Na rozdíl od předpokládaných hodnot počítačovou simulací Preiðinger došel pro směs MM/MDM k hodnotám přestupu tepla až o 14 % nižším než byly předpokládané hodnoty lineární interpolací. Křivky sytosti těchto médií a jejich směsi jsou znázorněny na obr. 2.2.

Siloxany byly pro tvorbu zeotropní směsi zvoleny pro své dobré vlastnosti při vysokoteplotních aplikacích a tepelné stabilitě až do teplot 300 °C. Pokud je teplota zdroje podstatně vyšší, je vhodné instalovat přídatný okruh s termo-olejem pro zajištění rovnoměrného ohřevu a zamezení tepelného rozkladu média. Vhodné jsou také z pohledu nízké toxicity a hořlavosti. Nezpůsobují navíc fouling¹ teplosměnných ploch. Tyto dva konkrétní oleje mají nižší teplotu varu než ostatní silikonové oleje, a tak není dosahováno tak nízkých kondenzačních tlaků.

To, jestli je použití směsi siloxanů výhodné a nárůst účinnosti oběhu dostatečný pro obhájení narůstající teplosměnné plochy výměníků, je nutné zvážit nárůst v ceně zařízení a také zvážit klesající účinnost turbíny (případně i čerpadla). Preiðinger došel s použitím experimentálních hodnot k závěru, že směs MM/MDM v poměru 0,6/0,4 vede ke zvýšení teplosměnné plochy výparníku o 14 %. Změna teplosměnné plochy kondenzátoru není natolik výrazná, aby ovlivňovala cenu zařízení. Teplosměnná plocha regeneračního výměníku se nemění, neboť v něm nedochází ke změně skupenství.

Skupina vědců z univerzity Politecnico di Milano prezentovala na ORC konferenci v Miláně 2017 příspěvek [36] zabývající se tepelnou stabilitou zeotropických směsí siloxanů a změnou fyzikálních a termodynamických vlastností při částečné změně molárních koncentrací složek směsi. Zdůraznili, že to, co omezuje použití zeotropních směsí je zejména riziko strukturálních změn směsi, čímž by došlo ke změně jednotlivých parametrů v oběhu a bylo by náročné je optimalizovat a řídit. Při ignorování těchto změn hrozí podstatná ztráta výkonu či dokonce poškození zařízení. Při tomto experimentu byla měřena data

¹zanášení povrchu výměníku připékáním tenké vrstvy média



Obrázek 2.2: Křivky sytosti MM,MDM a poměru MM/MDM 0,4/0,6 v T-s diagramu vygenerovaném v prostředí REFPROP [33]

pro tepelnou stabilitu a rozklad MDM. Zjištěna byla nestabilita sloučeniny v rozmezí 250 až 260 °C, při vyšších teplotách je stabilní až do 350 °C. Při rozkladu vznikaly páry jednoduchých uhlovodíků – methanu, ethanu a také oxidu uhličitého.

Novější experimenty prováděné na Politecnico di Milano dále ukazují, že při zvýšení teploty siloxanů nad 200 °C sice způsobí jejich částečný rozklad mj. za vzniku určitého množství oxidu křemičitého, nicméně při dodržení hermetických podmínek se tato degradace zastaví a nepokračuje až do vysokých teplot. V takových situacích je nutné s částečnou degradací počítat, ale to není důvodem k upuštění od směsi siloxanů pro vysokoteplotní ORC aplikace. [42]

Zajímavým alternativním konceptem použití vysokoteplotních zeotropních směsí je studie [43] britských vědců, ve které představili koncept dynamického ORC, který je schopen přizpůsobovat se měnícím se okolním podmínkám pomocí změn koncentrace směsi. Tyto změny jsou prováděny adekvátně tak, aby vždy oběh pracoval s co nejvyšší účinností. Tento oběh uvažuje fluktuaaci teplot okolí v rozmezí třicetistupňového intervalu. Koncentraci roztoku lze dynamicky měřit a upravovat za provozu, čímž je docíleno ideální shody přestupu tepla mezi zdrojem a oběhem. Systém je uvažován pouze v teoretické rovině, nicméně je tento koncept zajímavým způsobem využití stupně volnosti variabilní koncentrace směsi pro zvýšení účinnosti oběhu.

2. REŠERŠE APLIKACE VÍCESLOŽKOVÝCH PRACOVNÍCH LÁTEK V ORGANICKÉM RANKINOVĚ CYKLU

Tabulka 2.1: Experimentální aplikace zeotropních směsí v ORC jednotkách

Vědecký tým	Výkon jednotky	Pracovní látka	Teplotní úroveň zdroje	Technologie	Ref.
Wang et al.	6 – 8 W	R245fa/R152a (0,9/0,1) a R245fa/R152a (0,7/0,3)	110 °C	škrtící ventil, solární kolektory	[15]
Weith, Preisinger	600 – 1000 W	MM/MDM (0,4/0,6)	300 °C	ohřev Joulovým teplem, účel jednotky pro měření vlastností přestupu tepla zeotropní směsí	[32]
Pang et al.	1 600 W	R245fa/R123	120 °C	simulátor odpadního tepla, scroll expandér, termoolejový okruh, chladicí věž	[44]
Jung et al.	700 W	R245fa/R365 mfc (0,485/0,515)	300 °C	spaliny z 30kW plynové turbíny, spirálový expandér, termoolejový okruh	[9]
Li et al.	500 W	R245fa/R601a (0,72/0,28)	130 °C	spirálový expandér, simulátor geotermální solanky,	[22]
Bamorovat Abadi	1000 W	R245fa/R134a (0,6/0,4)	100 °C	využití nízkopotenčního odpadního tepla	[34]

2.2.4 Experimentální ORC zařízení pracující se zeotropními směsmi

Důležité je zmínit, že ač jsou zeotropní látky pro ORC v centru pozornosti světových vědců v této oblasti, drtivá většina studií je pouze numerickými simulacemi, které jsou často zjednodušené (či pracují s interpolačními korelacemi) a nelze z nich činit obecné závěry. Často bývají zanedbané tlakové ztráty ve výměnících tepla, nadhodnocené účinnosti čerpadel a expandérů a také bývá předpokládáno konstantní složení pracovní směsi v oběhu. Jediným způsobem, jak dosáhnout obecných závěrů je provést experiment a porovnat jej se simulacemi.

K současnému datu (r. 2018) bylo k autorovu vědomí sestaveno pouze šest experimentálních okruhů pracujících se zeotropními směsmi. Důvodem pro tak nízké číslo může být mnoho faktorů, jmenovitě například zvýšená náročnost návrhu jednotky se zeotropní směsí, bezpečnostní problémy, ale i nedůvěra investorů a průmyslu ve smysluplnost experimentů. Tabulka 2.1 shrnující experimentální aplikace zařízení se zeotropními směsmi je zmíněna

výše.

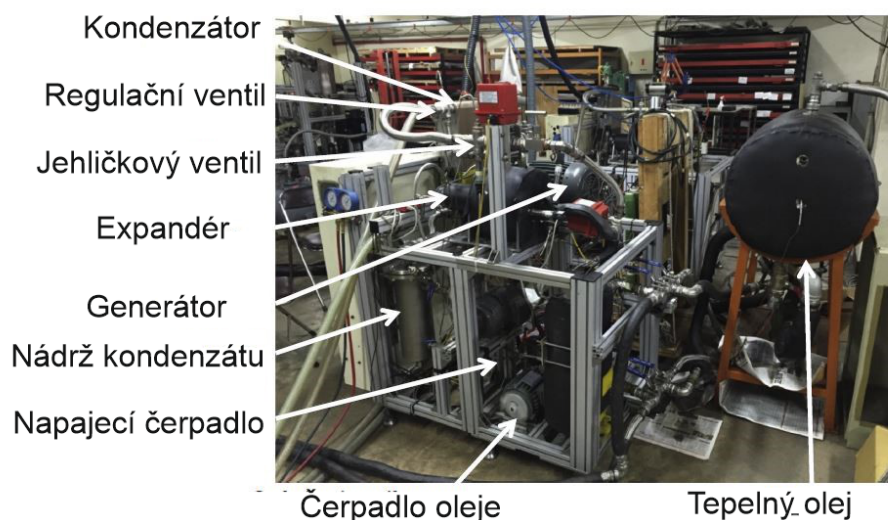
Prvním ze sestavených zařízení je Wangova jednotka pracující s nízko-teplotní solární energií jakožto zdrojem tepla pro Rankinův oběh. Použitou referenční pracovní látkou bylo chladivo R245fa, porovnávané zeotropní směsi byly R245fa/R152a (0,9/0,1) a R245fa/R152a (0,7/0,3). Místo expandéru byl pro jednoduchost zařízení použit škrtkový ventil. Pracovní látka se zahřívala v solárním kolektoru na 110 °C. Relativní nárůst v účinnosti R245fa/R152a (0,7/0,3) směsi oproti čisté látce činil 29 % a oproti druhé směsi 28 %. Celková účinnost oběhu se pohybovala mezi 4 až 6 %. Průměrný dosažený výkon byl pouze 6 až 8 W. Proto tato data nejsou směrodatná a průkazná jsou pouze pro konkrétní podmínky. Miniaturní rozměry jednotky mohly také ovlivnit naměřené hodnoty. [15]

Zeotropní směs MM a MDM cirkulující v oběhu organického Rankinova cyklu zkoumal kolektiv bavorských vědců v čele s Preißingerem v práci [32]. Tento tým sestavil experimentální trať, na které měřili hodnoty koeficientů přestupu tepla zeotropní směsi ve výměnících. Směs byla ohřívána elektrickým průtokovým ohříváčem. Na mnoha místech ve výparníku byla měřena teplota pro experimentální ověření přestupu tepla. Kondenzátor byl pro jednoduchost koncipován způsobem „trubka v trubce“. Teplota a tlak byly měřeny na jedenácti místech podél výparníku i kondenzátoru.

Ve studii z roku 2017 čínský vědec Pang a kol. [44] publikovali záznam z provozu testovacího zařízení pracující se směsí R245fa/R123. Zkoumaným parametrem byl ideální poměr složek směsi pro maximalizaci utilizační účinnosti jednotky. Pro simulaci odpadního tepla z průmyslového procesu vědci použili horkou vodu o konstantní teplotě 120 °C a s konstantním hmotnostním průtokem. Experiment prokázal maximální účinnost pro poměr směsi 2:1 (oproti čistému R245fa nárůst z 1,56 na 1,66 kW a o 0,5 % utilizační energetické účinnosti). Teplá voda ohřívala ve výměníku tepelný olej, který poté předával teplo pracovní směsi. Komponenty ORC byly vybrány následující – plunžrové čerpadlo, výparník, expanzní jednotka typu „scroll“ a kondenzátor. Plunžrové čerpadlo je ovládáno frekvenčním měničem. Jak výparník, tak kondenzátor jsou řešeny jako deskové výměníky tepla izolované pomocí azbestu a PUR pěny. Chladicí okruh je řešen pomocí chladicí věže instalované na střeše budovy, kde je zařízení instalováno, a odvádí tak teplo z kondenzátoru do okolí. Průtok chladicí vody byl regulován jehlovým ventilem. Toto zařízení je vyobrazeno na obr. 2.3.

Další ORC jednotku, ve které cirkuluje zeotropní směs, sestavil kolektiv vědce Junga. [9] Konkrétně použitou směsí byla chladiva R245fa/R365mfc v molárním poměru (0,485/0,515). Sestavený oběh je základní čtyřkomponentový ORC se spirálovým expandérem. Zdrojem tepla této jednotky jsou spaliny z plynové turbíny o výkonu 30 kW a o teplotě 300 °C. Součástí jednotky je olejový okruh s tepelným olejem o teplotě 150 °C ke zrovnoměření ohřevu pracovní směsi. Nejvyšší dosažený výkon jednotky činí 700 W a celková účinnost ORC dosahovala až 3,9 %. Vypočtená energetická bilance ve výparníku a

2. REŠERŠE APLIKACE VÍCESLOŽKOVÝCH PRACOVNÍCH LÁTEK V ORGANICKÉM RANKINOVĚ CYKLU



Obrázek 2.3: Fotodokumentace zařízení čínských vědců Pang a kol. pracujícího se zeo. Směsí R245fa/R123 [44]

kondenzátoru této jednotky se neshodovala, je tedy nutné pohlížet na naměřené výsledky s odstupem a rezervou. Porovnání s oběhem s čistým chladivem nebylo provedeno.

Li a kol. ve své práci [22] představili experimentální zařízení pracující se směsí R245fa/R601a (0,72/0,28 mol.) a s čistým chladivem R245fa pro referenci. Použitým expandérem byl 500W spirálový expandér a pro simulaci geotermální vody vědci použili vodu ohřátou elektrickým ohříváčem. Dosažovaná teplota vody byla mezi 70 a 130 °C. Naměřený nárůst účinnosti při použití zeotropní pracovní směsi byl téměř zanedbatelný.

Dalším ze zmíněných zařízení je ORC jednotka [34] pro využití nízkopotenciálního tepla o teplotách 80 – 120 °C pracující s výkonem 1kW a pracovní směsí chladiv R245fa/R134a (0,6/0,4 mol.). Nárůst v účinnosti u této jednotky byl patrný zejména v rozmezí teplot od 80 do 100 °C.

Experimentální určování charakteristik přestupu tepla při dvoufázovém varu zeotropní směsi chladiv bylo popsáno ve studii [45] z roku 1997. Koeficienty získané experimentálně byly porovnány s těmi z měření jednosložkových chladiv. Ověřován byl předpoklad nižšího koeficientu přestupu tepla pro zeotropní vícesložkovou směs, a tedy nutnost použití větších výměníků. Ohřev byl zajištěn elektrickým proudem v horizontální trubce. Tepelný i hmotnostní tok byl stejný pro všechna měření.

Bylo prokázáno, že koeficienty přestupu tepla silně závisí na tepelném toku dodávaného do horizontální trubky, neboť při vyšším tepelném toku probíhá

po delší dobu bublinkový var², jehož koeficienty přestupu tepla jsou podstatně vyšší. Ve chvíli, kdy dojde k ukončení bublinkového varu koeficient silně poklesne až do chvíle, kdy se odpaří větší množství plynné fáze a nastane převážně konvekce. V této fázi varu prakticky vymizí závislost koeficientu na tepelném toku. Koeficienty byly měřeny ve čtyřech místech po obvodu trubky. Na vrchních termočláncích byly nepřekvapivě měřeny vyšší teploty.

Film kapalně fáze jednotlivých chladiv je totiž díky gravitaci silnější u dna trubky, zatímco ve vrchní části je tenčí. Tento jev však nenastává u binární zeotropní směsi. Hodnota koeficientu přestupu tepla ve vrchní části po obvodu trubky není vyšší než u tří ostatních z měřených míst, ale naopak je nižší. Což znamená, že se ve vrchní části tvoří tenčí vrstva filmu kapalně fáze. Tento jev byl popsán více výzkumnými týmy experimentálně testujícími přenos tepla zeotropních směsí. [46, 47] Při dalším zvýšení suchosti páry ve výparníku dojde ke promíchání filmu kapaliny usazeného po obvodu trubky s plynnou fází a koeficienty přestupu tepla se opět srovnají pro jednotlivé termočláncí umístěné po obvodu. Naměřená data z výparníku byla porovnána s Gungor-Wintertonovou korelací varu vícesložkové směsi, průměrná odchylka od korelace činila 30,5 %. Pokles koeficientů přestupu tepla pro zeotropní směsi chladiv nejsou lineární funkcí složení směsi.

²fáze varu, při které se tvoří v celém objemu bubliny plynné fáze a zintenzivňuje přestup tepla oproti samotnému ohřevu

Výpočet organického Rankinova cyklu se zeotropní směsí

V této práci byl navrhnout model jednoduchého Rankinova oběhu pracujícího se zeotropní směsí organických látek. Model byl navržen v prostředí MS Excel za pomoci add-inu **REFPROP** [33] pracujícího s databází termofyzikálních vlastností pracovních látek NIST³ a Peng-Robinsonovou stavovou rovnicí. Schéma zapojení tohoto výpočtového modelu je na obr. 3.1.

Knihovna termofyzikálních vlastností REFPROP již v současnosti obsahuje přibližně 670 binárních směsí. Z důvodu velmi přesné metody s doplněním o experimentální data, byla použita právě knihovna REFPROP. Pro případ neznámých experimentálních dat dané směsi je použito tzv. Lorentz-Berhelotova modelu, nebo lineárního směšovacího pravidla. Tyto metody nejsou z principu doporučovány, jelikož některé z výsledných aproximací mohou způsobit neprojevnutí základních důležitých vlastností směsí, jako například azeotropie. Proto je nutné tyto výpočty prověřit experimentem.

3.1 Definice okrajových podmínek výpočtu

Okrajové podmínky uvnitř samotného oběhu (minimální teplotní rozdíly, dosahované tlaky) byly stanoveny na základě kapitoly 2. Zdroj tepla je definovaný jako spaliny (pro zjednodušení autor uvažuje horký vzduch), o konstantním hmotnostním toku 1 kg/s a teplotě 450 °C . Tento zdroj tepla simuluje odpadní teplo odcházející spaliny ze vznětového motoru.

Další zásadní okrajovou podmínkou je teplota a tlak okolního vzduchu, neboť přímo ovlivňují odvod tepla z oběhu. Pro tento model je uvažován odvod tepla suchým chladičem do okolní atmosféry. Teplo je do okolí odváděno přes vodní mezikruh (příkon suchého chladiče a oběhového čerpadla vodního mezikruhu je započten do vlastních spotřeb a do celkové účinnosti zařízení).

³Národní institut standardů a technologie USA

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

Tabulka 3.1: Výčet okrajových podmínek modelu ORC

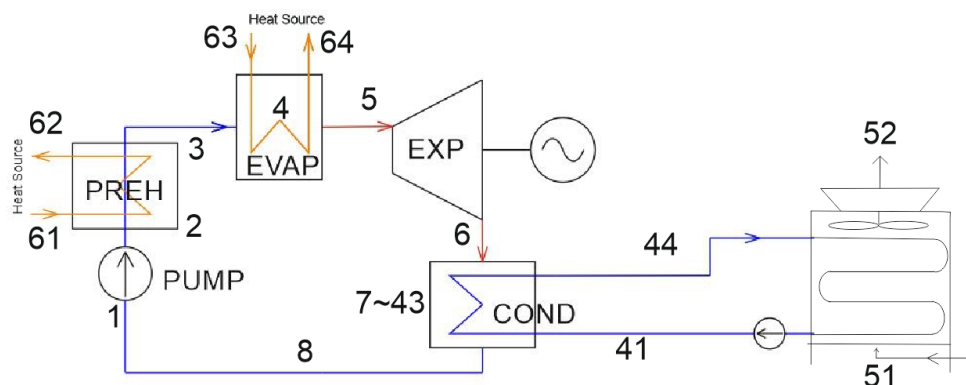
Teplota okolí	T_{amb}	15 °C
Atmosferický tlak	p_0	101,325 kPa
Účinnost expandéru	η_{exp}	65 %
Účinnost čerpadla	η_{pump}	60 %
Účinnost suchého chladiče	η_{fan}	75 %
Teplota zdroje	T_{hs}	450 °C
Zdroj tepla	hs	air
Hmotnostní tok pracovní látky	m_{hs}	1 kg/s
Min. teplotní rozdíl ve výparníku	ΔT_{hot}	50 °C
Min. teplotní rozdíl v kondenzátoru	ΔT_{cold}	5 °C
Min. delta T meziokruhu	ΔT_w	0 °C
Min. teplotní rozdíl v chladiči	ΔT_{chlad}	10 °C
Tlakový spád v suchém chladiči (strana vzduchu)	$p_{drop_{air}}$	200 Pa
Tlakový spád v suchém chladiči (strana vody)	p_{drop_w}	0 Pa
Maximální dmisní tlak	p_{ad}	0,8 * p_{crit}
Konečná kondenzační teplota	T_{cond}	40 °C
Přehřátí pracovní látky	T_{sh}	10 °C
Podchlazení pracovní látky	T_{sc}	5 °C

Při výpočtu je uvažováno těchto předpokladů:

- Jednotka je provozována v návrhovém stavu
- Výměníky jsou ideální, protiproudé
- Tlakové ztráty jsou zanedbány
- Tepelné ztráty jsou zanedbány
- Nedochozí k úniku média z oběhu
- Nedochozí ke změně koncentrace složek směsi v oběhu
- Okolní teplota a tlak jsou neměnné

Výčet veškerých okrajových podmínek uvažovaných při návrhu modelu ORC jsou vyjmenovány v tabulce 3.1.

Posuzovány jsou oběhy z hlediska dosahované účinnosti (energetické, exergetické i utilizační) a celkového výkonu jednotky. Výpočet je založen na pinch-point analýze definující přestup tepla. Oběhy jsou také posuzovány podle dosahovaných admisních a emisních tlaků. Zjištěna je také ideální volba pracovní látky z hlediska termodynamických vlastností a maximální dosažené účinnosti oběhu.



Obrázek 3.1: Schéma výpočtového modelu ORC se zeotropními směsmi

3.2 Popis matematického modelu ORC

Ohřívák média (Preheater)

Pro realizaci výpočtového modelu na základě pinch-pointu byl simulován ohřev média přes dva výměníky, nejprve v ohříváku pracovního média a pak ve výparníku. Tímto rozdělením se také vyhneme zmatku ve značení. Entalpii na vstupu do předehříváku pracovní látky je shodná s entalpií za čerpadlem.

$$h_{in,preh} = h_{out,pump} \quad (3.1)$$

Na výstupu z ohříváku je v ideálním modelovém případě dosaženo stavu syté kapaliny. Entalpii v tomto stavu tedy určujeme jako entalpie na mezi syté kapaliny pro danou teplotu.

$$h_{out,preh} = h_{liqsat,wf}(T_{sat}) \quad (3.2)$$

Stejně tak pro tento stav můžeme určit entropii:

$$s_{out,preh} = s_{liqsat,wf}(T_{sat}) \quad (3.3)$$

Celkové předané teplo ze zdroje můžeme vyjádřit rovnicí:

$$Q_{PREH} = m_1 \cdot (h_{out,preh} - h_{in,preh}) \quad (3.4)$$

Kde m_1 značí hmotnostní tok pracovní látky a násobí rozdíl entalpií na vstupu a výstupu z ohříváku.

Výparník

Z předehříváku média v modelovém případě putuje pracovní látka bez jakýchkoliv ztrát ve stavu syté kapaliny do výparníku, na vstupu má tedy stále entalpii:

$$h_{in,evap} = h_{liqsat,wf}(T_{sat}) \quad (3.5)$$

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

Stejně tak určíme i entropii na vstupu do výparníku jako:

$$s_{in,evap} = s_{liqsat,wf}(T_{sat}) \quad (3.6)$$

Ve výparníku je pak dodáváním tepla ze zdroje dosaženo stavu syté páry, kdy se dostane pracovní látka do plynného skupenství. Entalpii v tomto stavu vyjadřujeme pomocí REFPROP jako:

$$h_{vapsat} = h_{vapsat,wf}(T_{sat}) \quad (3.7)$$

Modelové výpočty počítají s přehřátím v řádu $10^{\circ}C$. To zajišťuje, že na výstupu z výparníku bude veškerá pracovní látka odpařena a expanze nebude probíhat do oblasti syté páry, což by mohlo mít negativní účinek na účinnost a životnost expandéru. Na výstupu je tedy nutné znát entalpii před expanzí přehřáté páry. Tato entalpie je nejvyšší v celém oběhu a určíme ji ze znalosti teploty:

$$T_{out,evap} = T_{sat} + T_{sh} = T_{sat} + 10^{\circ}C \quad (3.8)$$

a admisního tlaku jako:

$$h_{out,evap} = h_{wf}(T_{out,evap}, p_{in,exp}) \quad (3.9)$$

Celkové předané teplo ve výparníku určíme ze znalosti rozdílu entalpií na vstupu a výstupu do výměníku a ze stálého hmotnostního toku v oběhu z rovnice 3.10.

$$Q_{EVAP} = m_1 \cdot (h_{out,evap} - h_{in,evap}) \quad (3.10)$$

Expandér

Pro výpočet entalpického spádu, a tedy i práce vykonané v expandéru je nutné nejprve spočítat entalpii na výstupu z expandéru při isentropické expanzi s ideální účinností. Tu určíme ze znalosti entropie ve stavu před expanzí a z kondenzačního tlaku za expandérem. Jelikož je expanze ideální, nemění se mezi stavy entropie. Můžeme tedy entropii ze stavu před expanzí použít jako vstupní parametr do funkce pro zjištění entalpie za expanzí.

$$h_{is} = h(wf; s = s_{in}; p = p_{out}) \quad (3.11)$$

Reálná entalpie na výstupu z expandéru bude vyšší než ideální. Entalpický spád a vykonaná práce v expandéru bude tedy nižší. Pro výpočet reálné entalpie na výstupu použijeme následující vztah:

$$h_{out} = h_{in} - (h_{in} - h_{is}) \cdot \eta_{exp} \quad (3.12)$$

Pro tento stav určíme také reálnou entropii, která bude vyšší než při isentropické expanzi. Vstupní parametry pro funkci entropie používáme kondenzační tlak a reálnou entalpii za expandérem.

$$s_{out} = s(wf; p = p_{out}; h = h_{out}) \quad (3.13)$$

Suchost páry po expanzi určujeme pro zjištění, zda se pracovní látka nachází ve stavu přehřáté páry nebo v oblasti směsi páry s kapalinou. V ideálním případě u pracovních látek s pozitivním sklonem mezní křivky probíhá expanze do oblasti přehřáté páry. Suchost určujeme z kondenzačního tlaku a entalpie na výstupu z expandéru.

$$x_{wf} = \text{QualityMass}(wf; p = p_{cond}; h = h_{out}) \quad (3.14)$$

Celkovou práci v expandéru můžeme tedy stanovit ze znalosti entalpického spádu v expandéru a hmotnostního průtoku média v daném oběhu z rovnice 3.15.

$$W_{exp} = m_1 \cdot (h_{in} - h_{out}) \quad (3.15)$$

Kondenzátor

Po expanzi pokračuje pracovní látka do kondenzátoru, kde je ochlazována chladicím oběhem. Nejprve se dostane médium do stavu syté páry, kde určujeme entalpii ve stavu syté páry pro daný kondenzační tlak pomocí funkce *Enthalpy*:

$$h_{vapsat} = \text{Enthalpy}_{vapsat, wf}(p_{cond}) \quad (3.16)$$

Případně entropii funkcí *Entropy*:

$$s_{vapsat} = \text{Entropy}_{vapsat, wf}(p_{cond}) \quad (3.17)$$

Dalším odebíráním tepla se pracovní látka dostává do stavu syté kapaliny, ve kterém pro stejný kondenzační tlak určujeme entalpii:

$$h_{liqsat} = \text{Enthalpy}_{liqsat, wf}(p_{cond}) \quad (3.18)$$

Pro stav syté kapaliny:

$$s_{liqsat} = \text{Entropy}_{liqsat, wf}(p_{cond}) \quad (3.19)$$

Stejně tak jako ve výparníku dochází k přehřátí média, v kondenzátoru pro zajištění jeho stoprocentní kondenzace a pro zamezení kavitace čerpadla podchlazujeme pracovní látku o několik stupňů pod kondenzační teplotu. Entalpii v podchlazeném stavu můžeme vyjádřit ze znalosti kondenzačního tlaku a teploty podchlazení.

$$h_{subcool} = \text{Enthalpy}_{wf}(p_{cond}; T_{subcool}) \quad (3.20)$$

Celkové odvedené teplo z tepelného oběhu do chladícího oběhu můžeme vyjádřit ze znalosti rozdílu entalpií po expanzi a entalpie podchlazené pracovní látky (3.27). Uvažujeme konstantní hmotnostní tok v oběhu, a tedy platí:

$$Q_{out; sum} = m_1 \cdot (h_{out, exp} - h_{subcool}) \quad (3.21)$$

Čerpadlo

Podchlazená pracovní látka pokračuje do čerpadla, kde je stlačována na požadovaný admisní tlak. Na výstupu z čerpadla určujeme entalpii pracovní látky podobně jako v expandéru, ze znalosti entalpie při isentropické kompresi a z účinnosti čerpadla. Pomocí matematického vzorce tuto skutečnost vyjadřujeme jako:

$$h_{out,pump} = h_{subcool} + \frac{(h_{out,is} - h_{subcool})}{\eta_{pump}} \quad (3.22)$$

Kde $h_{1,is}$ je entalpie pracovní látky po isentropické kompresi a je určena z admisního tlaku a isentropické teploty za čerpadlem:

$$h_{out,is} = \text{Enthalpy}_{wf}(p_{out,pump}; T_{is}) \quad (3.23)$$

a T_{is} je isentropická teplota, která je funkcí admisního tlaku a entropie na vstupu do čerpadla (při isentropické změně je entropie na vstupu i výstupu komponenty konstantní). Teploty v tomto stavu jsou určeny zavoláním funkce `Temperature` z add-inu `REFPROP`.

$$T_{is} = \text{Temperature}_{wf}(p_{out,pump}; s_{in,pump}) \quad (3.24)$$

Reálnou teplotu na výstupu z čerpadla určujeme například ze znalosti tlaku a entalpie za čerpadlem, čímž je s jistotou určen jeden bod.

$$T_{out,pump} = \text{Temperature}_{wf}(p_{out,pump}; h_{out,pump}) \quad (3.25)$$

Reálná entropie za čerpadlem je stejně jako teplota funkcí admisního tlaku a entalpie za čerpadlem, a zjistíme ji jako:

$$s_{out,pump} = \text{Entropy}_{wf}(p_{out,pump}; h_{out,pump}) \quad (3.26)$$

Ze zákona zachování hmotnosti plyne, že v celém uzavřeném okruhu je shodný hmotnostní tok pracovního média, a tak můžeme přistoupit k výpočtu potřebného příkonu čerpadla pro stlačení pracovní látky na požadovaný tlak z rovnice (3.27).

$$W_{pump} = m_1 \cdot (h_{out,pump} - h_{subcool}) \quad (3.27)$$

Výměníky tepla v celém oběhu jsou uvažovány jako ideální protiproudé, a tak lze pomocí entalpické bilance zapsat:

$$m_1 \cdot \Delta h_1 = m_2 \cdot \Delta h_2 \quad (3.28)$$

3.3 Metodika hodnocení

Z hlediska hodnocení tepelných oběhů se rozlišuje hrubá a čistá účinnost (resp. výkon), kde hrubý výkon značí samotný výkon expandéru, od kterého jsou

odečteny příkony zařízení nutných pro funkci oběhu, tj. napájecího čerpadla. Tato veličina nezahrnuje energetickou potřebu pro chlazení. Jako vnější vstup se bere pouze teplo, které se do oběhu přivedlo. Tato výpočtová a hodnotící metodika vychází z metodiky použité například v [48, 8]. Výkon a účinnost jsou získány z rovnic (3.29) a (3.30).

$$W_{plant} = \sum W_{exp} - \sum W_{pump} \quad (3.29)$$

$$\eta_{plant} = \frac{w_{plant}}{q_{PREH} + q_{EVAP}} \quad (3.30)$$

Čistá účinnost, respektive čistý výkon, bere v potaz vlastní spotřebu pomocných systémů oběhu. Řada z nich je špatně kvantifikovatelná, nicméně lze poměrně dobře určit příkon zařízení pro odvod tepla (vždy ventilátor) a čerpadla všech meziokruhů. Dále by se dalo při specifikaci tlakové ztráty určit příkon ventilátoru na straně zdroje tepla, ten je zde ale zanedbán. Jediné zařízení zde uvažované je proto ventilátor pro odvod tepla. Jeho příkon vzhledem k velice nízkým změnám tlaku (a tím i objemu) lze určit ze vztahu pro technickou práci $dwt = v * dp$ s konstantním objemem. Práce ventilátoru je pak určena:

$$W_{fan} = m_{air} \cdot v \cdot \Delta p \cdot \eta_{fan}^{-1} \quad (3.31)$$

Celkový výkon jednotky tedy bude o tuto vlastní spotřebu nižší:

$$W_{net} = W_{plant} - W_{fan} \quad (3.32)$$

Z celkového výkonu jednotky určujeme účinnost celé jednotky ze vztahu:

$$\eta_{net} = \frac{w_{net}}{q_{PREH} + q_{EVAP}} \quad (3.33)$$

Pro aplikace se zdroji tepla o dané vstupní teplotě, jakými je právě zamýšlené využití odpadního tepla, je velmi důležitý průběh teploty v rámci přestupu tepla ze zdroje do oběhu. V rámci teplotního rozdílu mezi teplou (ochlazovanou) a chladnou (ohřívanou) látkou roste entropie a vznikají exergetické ztráty. Další ztráty také vznikají proto, že není možné, v důsledku dodržení minimálních (a kladných) teplotních rozdílů ve výměnících tepla, předat veškeré teplo do tepelného oběhu. Výstupní teplota zdroje tepla je pak vyšší, než je teplota okolí, ale tento potenciál je z hlediska možnosti produkce práce zcela ztracen (ekvivalent komínové ztráty u fosilních elektráren). V tomto kontextu je pro využití odpadního tepla (WHR) nutné počítat účinnost vůči tepelnému obsahu ve zdroji tepla, určeném následující rovnicí.

$$Q_{hs} = m_{hs} \cdot (h_{hs,in} - h_{hs;T_{amb}}) \quad (3.34)$$

Účinnost je pak nutné počítat vůči tomuto potenciálu, pro rozlišení bude nazývána jako utilizační účinnost. Zde lze opět počítat s hrubou a čistou účinností, které jsou definovány následujícími rovnicemi.

$$\eta_{plant_{util}} = \frac{W_{plant}}{Q_{hs}} \quad (3.35)$$

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

$$\eta_{met;util} = \frac{W_{net}}{Q_{hs}} \quad (3.36)$$

Jak je vidět, v této situaci již není vhodné užívat měrné veličiny, protože se jedná o různé hmotnostní toky na straně zdroje tepla a pracovní látky.

V rámci termodynamických zákonů nelze vždy převést veškeré teplo na práci, ale pouze jeho část. Pro zdroje o konstantní teplotě je limitem velmi dobře známá tzv. Carnotova účinnost⁴. Pokud je ale zdrojem tepla tok látky, která poté odchází do okolního prostředí, je maximální potenciál, který lze převést na práci, definován exergií rovnicí (3.37). V této rovnici je nutné teplotu okolí T_{amb} , u které již nemá teplo žádný potenciál ke konání práce (tzv. dead state) dosazovat v Kelvinech.

$$Ex_{hs} = m_{hs} \cdot (h_{hs,in} - h_{T_{amb}} - T_{amb} \cdot (s_{hs,in} - s_{hs,out})) \quad (3.37)$$

Díky znalosti exergie lze pak určit utilizační účinnost z pohledu druhého zákona termomechaniky, to znamená určit, jak moc jsme schopni využít potenciál práce, který zdroj tepla nabízí. Této účinnosti se také říká exergetická nebo také „2nd law efficiency“ (η^{2nd}). Účinnost lze opět určit na základě hrubého i čistého výkonu zařízení, konkrétně pak:

$$\eta_{ex;plant;util} = \frac{W_{plant}}{Ex_{hs}} \quad (3.38)$$

$$\eta_{ex;net;util} = \frac{W_{net}}{Ex_{hs}} \quad (3.39)$$

V rámci exergetického hodnocení lze podobně, jako v případě čistě energetické účinnosti určit s jakou účinností je na výkon převedeno pouze teplo, které je přivedené do oběhu. Zde se nejprve určí exergie, která je ze zdroje předána do oběhu:

$$Ex_{cycle} = m_{hs} \cdot (h_{hs,in} - h_{hs,out} - T_{amb} \cdot (s_{hs,in} - s_{hs,out})) \quad (3.40)$$

Následně lze opět určit čistou i hrubou exergetickou účinnost cyklu:

$$\eta_{ex;plant;cycle} = \frac{W_{plant}}{Ex_{cycle}} \quad (3.41)$$

$$\eta_{ex;net;cycle} = \frac{W_{net}}{Ex_{cycle}} \quad (3.42)$$

V rámci hodnocení systému jsou nejdůležitější čisté utilizační účinnosti, které udávají míru využití potenciálu, který je v odpadním teple. Korektnější

⁴Účinnost Carnotova cyklu závisí pouze na poměru termodynamických teplot, mezi nimiž tepelný stroj pracuje. Účinnost není závislá na druhu použitého plynu

Tabulka 3.2: Základní charakteristiky vybraných zeotropních směsí pro výpočet

Vybrané zeo. směsi	$T_{crit}[^{\circ}C]$	$p_{crit}[MPa]$	Reference
MM/MDM	245,5 / 290,9	1,94 / 1,42	[32, 41, 49, 50]
MM/D5	245,5 / 346,6	1,94 / 1,16	[51, 34, 52]
R245fa/R134a	154 / 101,1	3,66 / 4,1	[34, 12, 53, 44, 54, 34]
R245fa/R365mfc	154 / 186,9	3,66 / 3,23	[55, 9, 35]
RC318/R1234yf	115,2 / 94,7	2,77 / 3,23	[56, 54, 51]
MM/MD2M	245,5 / 326,25	1,94 / 1,227	[31]

je použití exergetické účinnosti, neboť ta zahrnuje nutnost respektování termodynamických zákonů a skutečný tepelný potenciál odpadního tepla. V rámci hodnocení oběhů a variant mezi sebou ale exergetická účinnost odpovídá energetické v tom smyslu, že nejvhodnější oběh z hlediska energetické účinnosti automaticky bude nejvhodnější i z hlediska exergetické účinnosti. Hrubá účinnost sama o sobě nehraje velkou roli, ale rozdíl mezi hrubou a čistou účinností ukazuje, jak moc je zásadní při následném detailnějším návrhu brát v potaz systémy vlastní spotřeby.

3.4 Výsledky neoptimalizovaných modelů ORC

Model byl navržen pro pět různých zeotropních směsí, směs siloxanů MM/MDM, MM/D5 a MM/MD2M, dále směsi chladiv R245fa/R134a, RC318/R1234yf a R245fa/R365mfc. Tyto směsi byly použity na základě výše zmíněné rešerše. Základní charakteristiky těchto pracovních směsí jsou znázorněny v tabulce 3.2.

Průběh teplotního skluzu pro jednotlivé směsi pracovních látek v závislosti na koncentraci směsi je znázorněno na obr. 3.6. Q-T diagramy pro jednotlivé oběhy jsou pak součástí přílohy B.

Dosažené účinnosti a výkony pro tyto neoptimalizované oběhy jsou znázorněny v tabulce 3.3.

3.5 Optimalizace zvolených oběhů

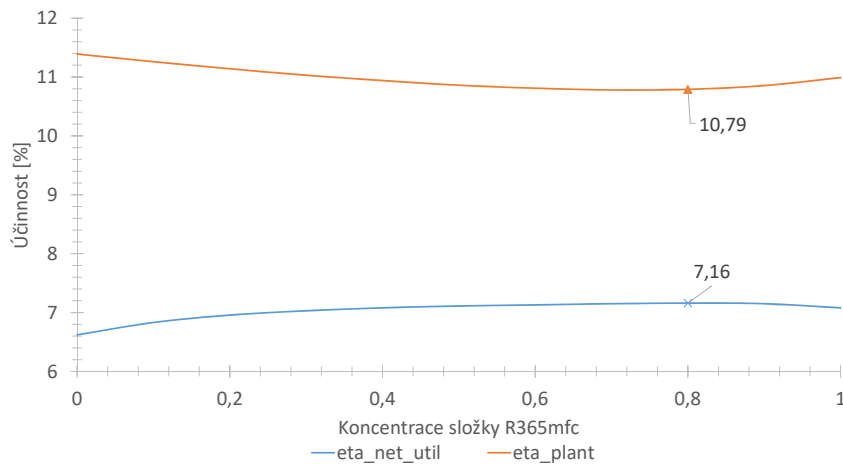
Optimalizovány byly pro dostatečnou názornost a také kvůli rozsahu této bakalářské práce pouze dva oběhy a to ORC s nízkoteplotní směsí chladiv **R245fa/R365mfc** a s vysokoteplotní směsí lineárních siloxanů **MM/MDM**. Oběhy byly optimalizovány pro maximalizaci utilizační účinnosti tepla ze zdroje a to pro jednoduchost manuálně pomocí citlivostní analýzy.

Stupně volnosti byly teplota syté kapaliny, kondenzační teplota a navíc oproti jednosložkovým pracovním látkám také koncentrace složek směsi.

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

Tabulka 3.3: Výsledky neoptimalizovaných cyklů pro vybrané zeotropní směsi

Zeotropní směs	η_{net_util} [%]	η_{plant} [%]	Výkon [kW]	$\eta_{ex;net_util}$
MM/MDM(0,6/0,4)	7,98	10,83	35,95	20,27
MM/D5(0,5/0,5)	6,39	8,55	28,74	16,20
R245fa/R134a(0,5/0,5)	4,48	8,25	15,41	13,24
R245fa/R365mfc (0,485/0,515)	7,10	12,06	32,00	18,04
RC318/R1234yf (0,6/0,4)	4,02	6,70	4,02	9,4
MM/MD2M(0,6/0,4)	7,08	9,46	34,51	17,97



Obrázek 3.2: Optimalizace koncentrace směsi chladiv R245fa a R365mfc

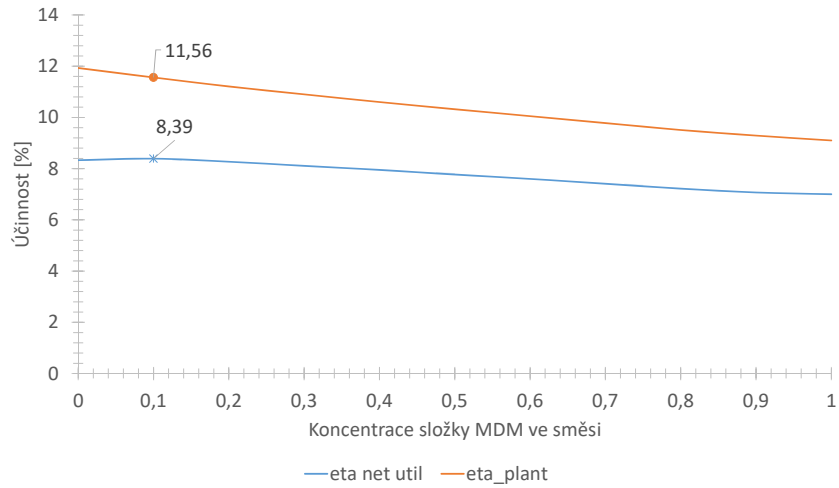
Maximální možná zvolená teplota syté kapaliny T_{liq_sat} byla omezena shora maximálním definovaným admisním tlakem $0,8 * p_{crit}$. Pokud došlo při ohřevu ke změně pinch-pointu v Q-T diagramu, nebyla dále měněna teplota a předchozí teplota byla nastavena jako fixní, aby ke změně nedošlo.

Citlivostní analýzy jsou znázorněné na obrázcích 3.2, 3.3, 3.4, 3.5.

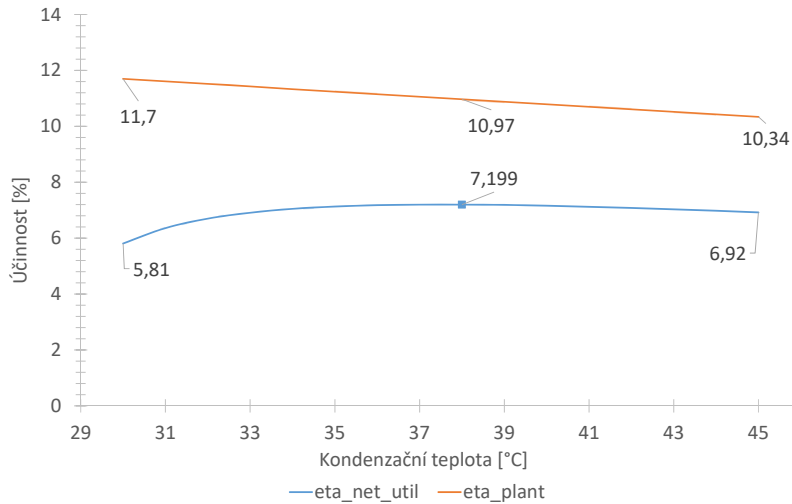
3.5.1 Výsledné parametry optimalizovaných oběhů

Dosažené výsledky modelu ORC se zeotropními směsmi jsou názorně zobrazeny v Q-T diagramech. 3.7, 3.8, 3.9, 3.10. V těchto diagramech se na ose x na-

3.5. Optimalizace zvolených oběhů

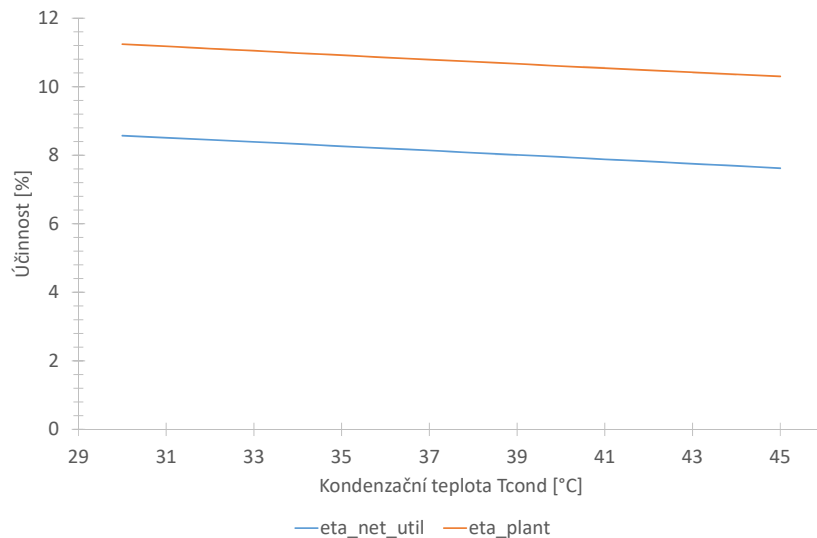


Obrázek 3.3: Optimalizace koncentrace směsi siloxanů MM a MDM



Obrázek 3.4: Optimalizace kondenzační teploty směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ



Obrázek 3.5: Optimalizace kondenzační teploty směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)

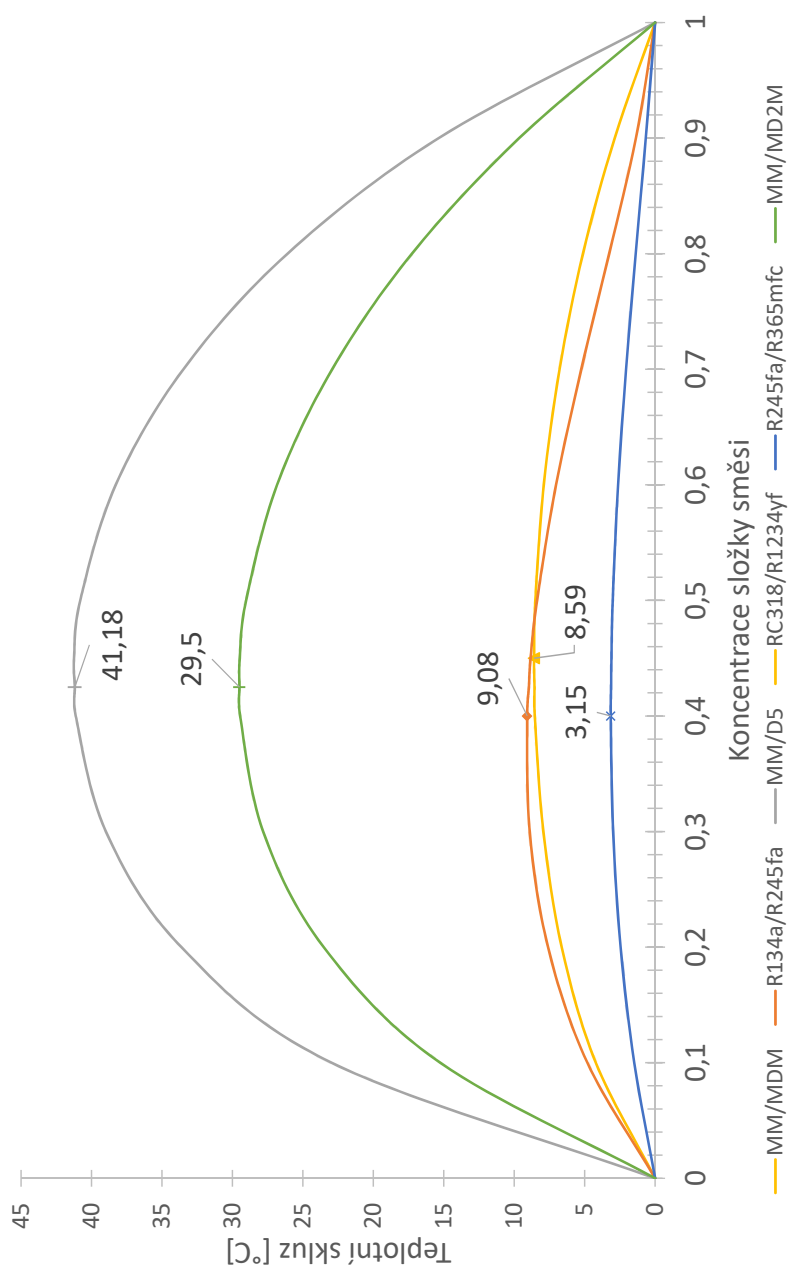
chází dodaný/odvedený tepelný výkon a na ose y pak teplota média. Krok tepelného výkonu byl zvolen jako padesátina celkového dodaného či odvedeného tepelného výkonu. Tento krok je dostatečně jemný pro hladké a přesné vykreslení oběhu včetně teplotního skluzu při změně skupenství pracovní směsi.

Jednotlivé parametry optimalizovaných oběhů se směsmi MM/MDM a R245fa/R365mfc jsou přehledně sumarizované v tabulce 3.6.

Pro optimalizované oběhy se směsí MM/MDM a R245fa/R365mfc jsou kromě Q-T diagramů také demonstrovány dosahované parametry teploty, tlaku a entalpie v jednotlivých stavech tepelného cyklu. Tyto parametry jsou v tabulkách (3.4, 3.5), kde stavy 1 – 10 odpovídají samotnému ORC oběhu, stavy 6x pak zdroji tepla - spalínám, 4x chladičímu vodnímu okruhu a 5x vzduchovému ventilátoru. Číslování odpovídá obr. 3.1.

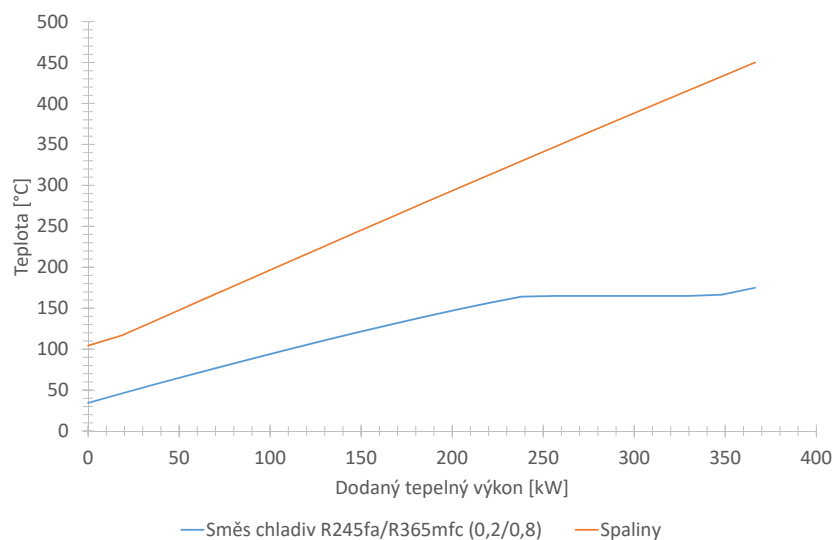
3.6 Diskuze nad dosaženými výsledky

Ruční optimalizace volných parametrů nebyla ideální metodou pro nalezení optimálního stavu, ani tedy maxima utilizační účinnosti. Pro přesnější optimalizaci autor navrhuje využít numerické optimalizační metody, jako napří-

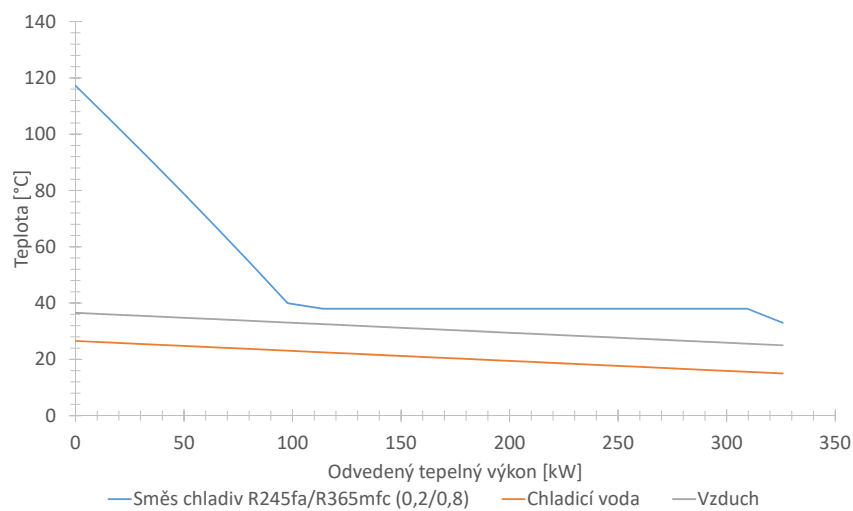


Obrázek 3.6: Průběh teplotního skoku v závislosti na koncentraci složek směsi

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

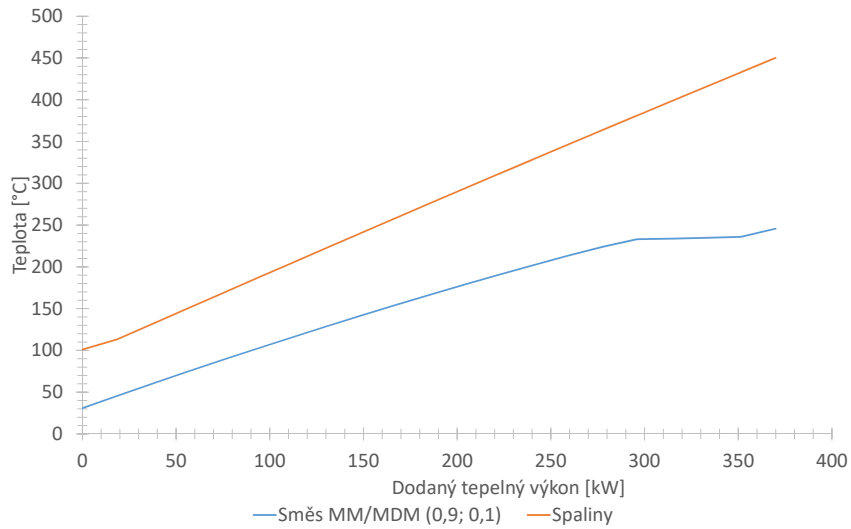


Obrázek 3.7: Q-T diagram ohřevu směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)

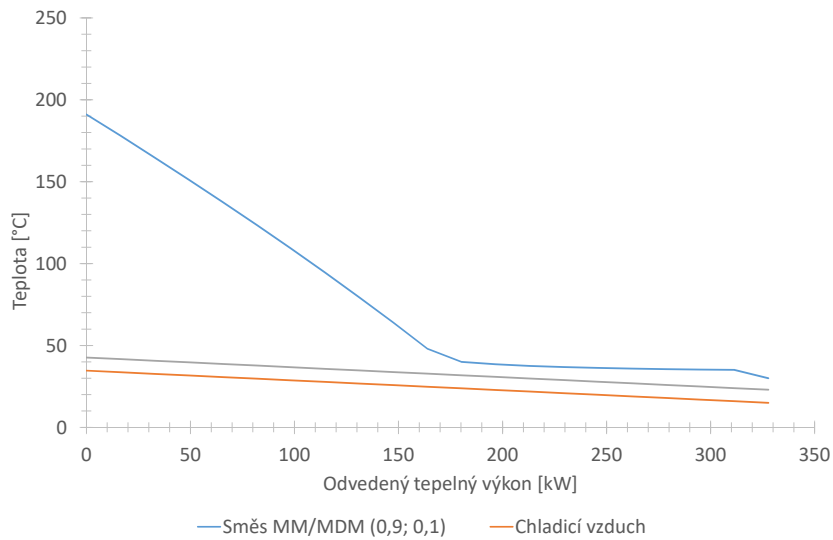


Obrázek 3.8: Q-T diagram odvodu tepla ze směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)

3.6. Diskuze nad dosaženými výsledky



Obrázek 3.9: Q-T diagram ohřevu směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)



Obrázek 3.10: Q-T diagram odvodu tepla ze směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

Tabulka 3.4: Parametry pro jednotlivé stavy optimalizovaného oběhu R245fa/R365mfc (0,2/0,8)

	T [°C]	p [MPa]	h [kJ/kg]
1	33	0,12397	244,5947
2	34,57191	2,620983	247,6561
3	165	2,620983	457,117
4	166,8522	2,620983	537,8225
5	176,8522	2,620983	558,9682
6	115,3843	0,12397	522,6086
7	42,01134	0,12397	442,984
8	38	0,12397	251,5348
61	450	0,101325	738,7811
64	104,5719	0,101325	372,6791
0 (dead)	15	0,101325	288,383
41	25	0,101325	104,9201
43	37,01134	0,101325	155,1258
44	41,8327	0,101325	175,2761
51	15	0,101325	288,383
52	31,8327	0,101325	305,3254

Tabulka 3.5: Parametry pro jednotlivé stavy optimalizovaného oběhu MM/MDM (0,9/0,1)

	T [°C]	p [MPa]	h [kJ/kg]
1	30	0,00827	-144,87
2	30,9394	1,45765	-141,88
3	233	1,45765	302,811
4	235,697	1,45765	388,19
5	245,697	1,45765	417,035
6	191,05	0,00827	350,285
7	41,0066	0,00827	91,9877
8	35	0,00827	-135,39
61	450	0,10133	738,781
64	100,939	0,10133	368,842
0 (dead)	15	0,10133	288,383
41	23	0,10133	96,5566
43	32,3944	0,10133	135,83
44	42,642	0,10133	178,659
51	15	0,10133	288,383
52	34,642	0,10133	308,154

Tabulka 3.6: Dosahované parametry optimalizovaných cyklů pro vybrané zeotropní směsi

Parametr	MM/MDM (0,9/0,1)	R245fa/R365mfc (0,2/0,8)
Admisní teplota [°C]	233	165
Admisní tlak [MPa]	1,46	2,23
Kondenzační teplota [°C]	35	38
Kondenzační tlak [MPa]	0,008	0,094
Hmotnostní tok [kg/s]	0,662	1,15
Teplo předané do oběhu [kW]	370	366,4
Teplo odvedené z oběhu [kW]	327,7	325,9
Výkon expandéru [kW]	44,2	43,54
Příkon čerpadla [kW]	1,97	3,04
Příkon ventilátoru chlazení [kW]	4,16	7,04
Utilizační energetická účinnost [%]	8,45	7,42
Utilizační exergetická účinnost [%]	21,45	18,86
Výkon W_{net} [kW]	37,9	34,2

klad genetický algoritmus. Optimalizovaný parametr koncentrace složek směsi je navíc závislý na sekvenci optimalizačních parametrů. Pokud by byla nejprve optimalizována koncentrace směsi a poté teprve admisní a kondenzační teplota, není zaručené, že by bylo dosaženo stejného stavu, jako při jiném sledu optimalizačních úkonů. Optimalizaci parametrů také limitovalo několik definovaných okrajových podmínek, které zamezily nalezení maxima. Pokud by například maximální admisní tlak neomezoval poměr ku kritickému tlaku, mohl by být použit nadkritický oběh s potenciálně vyšší účinností oběhu. [57, 39, 58, 59]

Z tabulky 3.3 jsou patrné nízké hodnoty výkonu a účinností pro zeotropní směsi chladiv. Z tohoto výsledku ale nelze činit závěr, že zeotropní směsi chladiv nejsou obecně vhodnou pracovní směsí v ORC. Pokud by byly definovány okrajové podmínky jinak, zejména teplota zdroje tepla na nižší úrovni, byly by dosažené výsledky naopak více ve prospěch zeotropních směsí chladiv. Lze tedy prohlásit, že pro vysokoteplotní aplikace nejsou chladiva vhodná, a stejně tak jejich směsi s nízkými kritickými teplotami. Zejména pak, není-li oběh optimalizovaný (to je patrné např. z porovnání dosažených výsledků pro optimalizovaný oběh s R245fa/R365mfc u neoptimalizované varianty). V této teplotní hladině se ukázaly zeotropní směsi siloxanů jasnými favority.

U dvou optimalizovaných oběhů bylo díky použití zeotropní směsi namísto jednosložkových pracovních látek dosaženo navýšení v účinnosti i výkonu jednotky. Jmenovitě šlo o relativní nárůst utilizační energetické účinnosti zařízení u zeotropní směsi MM/MDM o 4,9 % v porovnání se samotným MM a

⁵ včetně vlastních spotřeb

3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ

Tabulka 3.7: Porovnání dosažených výsledků pro optimalizovaný a neoptimalizovaný model ORC

Oběh	$\eta_{net_{util}}$ [%]	$\eta_{gross_{cycle}}$ [%]	Výkon [kW] ⁵
MM/MDM neopti.	7,96	10,83	35,9
MM/MDM opti.	8,42	11,94	37,9
R245fa/R365mfc neopti.	7,25	11,15	32,9
R245fa/R365mfc opti.	7,6	11,85	34,2

Tabulka 3.8: Porovnání dosažených hodnot pro optimalizované oběhy se zeotropní směsí s jednosložkovými pracovními látkami a zahraničními publikacemi

Pracovní látka	$\eta_{net_{util}}$ [%]	W_{net} [kW]	Ref. nárůst ⁶ $\eta_{net_{util}}$ [%]	Vypočtený nárůst $\eta_{net_{util}}$ [%]
MM/MDM (0,9/0,1)	8,42	37,9	5	4,9
MDM	8,02	36,4	-	-
R245fa/R365mfc (0,2/0,8)	7,6	34,2	8	9,3
R365mfc	7,1	32	-	-

u směsi chladiv R245fa/R365mfc oproti čistému R365 mfc až o 9 %, přičemž u této směsi hrubá účinnost oběhu naopak klesla. Co se týče výkonu jednotky, byl u směsi chladiv dosažen nárůst o více než 4 kW oproti čistému chladivu a u vysokoteplotních lineárních siloxanů nárůst o 1,5 kW. Porovnání dosažených výsledků před a po optimalizaci oběhů je znázorněno v tab. 3.7.

Potvrdil se také předpoklad z rešeršní části, že při vzrůstající teplotě zdroje bude klesat nárůst v účinnosti oběhu se zeotropní směsí oproti jednosložkové pracovní látce. [32] U vysokoteplotních zeotropních směsí zároveň klesá nárůst potřebné teplosměnné plochy (nárůst o 16 % plochy u směsi MM/MDM (0,6/0,4) vs. 84 % u směsi R245fa/R134a (0,5/0,5)). [51]

Zajímavým faktem je, že oběh se zeotropními směsmi pracující s neoptimalizovanými parametry vykazoval po výpočtu horší dosaženou utilizační účinnost a dodávaný výkon než optimalizovaný oběh s jednosložkovou pracovní látkou.

Porovnáním autorových dosažených výsledků s výsledky publikovanými v odborných publikacích lze dojít k závěru, že autorovým výpočtem byly dosaženy nižší hodnoty účinností a dosahovaných výkonů. Toto porovnání lze nalézt v tab. 3.8. Autor přičítá tuto skutečnost zejména realistickým až pesi-

⁶Relativní nárůst „1st law efficiency“ ($\eta_{net_{cycle}}$ [%]) oproti jednosložkovým pracovním látkám v odborných publikacích

mistickým odhadům okrajových podmínek účinností jednotlivých komponent a minimálních teplotních rozdílů. Účinnost jednotky také zahrnovala vlastní spotřebu nejen ventilátorů suchých chladičů, ale také napájecího čerpadla.

Pro vysokoteplotní směs siloxanů nebylo citlivostní analýzou potvrzeno tvrzení německých vědců Weitha a Preißingera, kteří tvrdí, že optimální koncentrace směsi MM/MDM pro utilizační účinnost oběhu je poměr 0,6/0,4 nezávisle na ostatních parametrech oběhu. Z obrázku 3.6 je zřejmé, že pro tuto koncentraci také nastává maximum teplotního skluzu. Optimalizací oběhu autor došel k závěru, že pro tyto okrajové podmínky a konfiguraci oběhu je nejvýhodnější poměr koncentrací 0,9/0,1.

Při citlivostní analýze kondenzační teploty směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1, graf 3.5) nebylo nalezeno maximum funkce v daném rozsahu. Byla tedy zvolena minimální kondenzační teplota, pro kterou stále ještě nedochází ke kolizi s minimálním teplotním rozdílem v kondenzátoru mezi pracovní směsí a chladicí vodou. K absenci maxima došlo pravděpodobně z důvodu, že při nižších kondenzačních teplotách vznikl pinch-point během změny fáze (opodstatnit lze konvexností křivky kondenzace směsi). Pro přesnější analýzu by bylo nutné tyto stavy detailněji analyzovat.

Dosažené výsledky obsahují mnoho zjednodušení. V okrajových podmínkách byla uvažována konstantní teplota okolí, která se v průběhu roku i dne mění. Stejně tak zdroj tepla, uvažované spaliny vznikající jako odpadní produkt primárního procesu, které byly modelovány jako proud horkého suchého vzduchu. Spaliny jsou sice z velké části tvořeny suchým vzduchem, nicméně obsahují navíc i další plyny jakožto produkty hoření.

Výpočet byl založen na základě Peng-Robinsonovy stavové rovnice pro jednotlivé složky směsi, výsledky pro jednotlivé složky pak byly pákovým pravidlem podle koncentrací směsi přepočítány pro směs. Takový výpočet je sice snadný a rychlý, nicméně nereflexuje skutečnost, že se zeotropní směsi nemusejí chovat při směšování takto lineárně.

Pokud by navíc byla brána v úvahu reálná omezení a aspekty modelu oběhu, například reálný model čerpadla, expandéru a výměníků, došlo by k dalšímu upřesnění výpočtu. V uvažovaném výpočtu byl expandér nahrazen ideálním modelem charakterizovaným pouze jeho konstantní hodnotou isentropické účinnosti. Tento předpoklad při detailnějším návrhu nelze provést, jelikož jeho účinnost je také funkcí tlakového poměru, objemového toku a dalších parametrů. Stejně tak čerpadlo bylo nahrazeno ideálním modelem. Byl uvažován ideální protiproudý výměník nelimitující přestup tepla v oběhu, což je nedosažitelným předpokladem. Reálný výměník je limitován koeficientem $U * A^7$, tedy součinem teplosměnné plochy a koeficientu přestupu tepla.

Provedení termo-ekonomické analýzy oběhu se zeotropními směsmi je nutné pro přesné posouzení přínosu zeotropních směsí v reálné ORC aplikaci. Jak již bylo několikrát zmiňováno, navýšení účinnosti je totiž vykoupen o narůstající

⁷ v české literatuře často ekvivalent $K * S$

potřebnou teplosměnnou plochou výměníků (přestup tepla zeotropních směsí je náročnější než u jednosložkových směsí), což by vedlo k nárůstu investičních nákladů. Stejně tak by došlo k nárůstu v pořizovací ceně zařízení pokud by jednotka obsahovala systém monitorující koncentraci složek směsi a případně ji i reguloval.

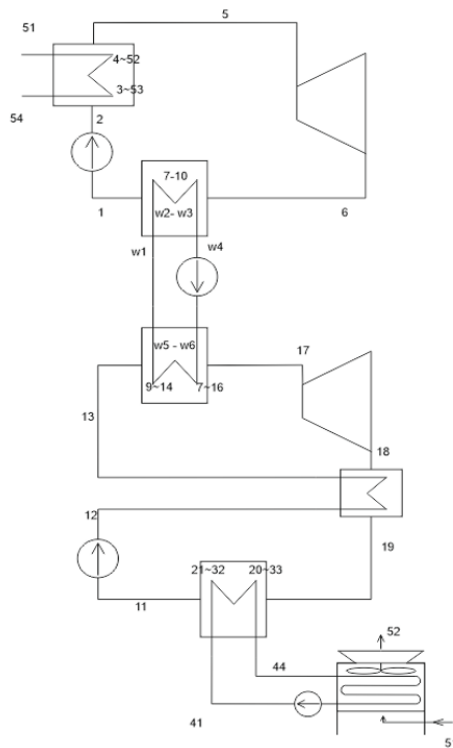
Zapojení regeneračního výměníku do oběhu koncipovaného do jednotky pro využití odpadního tepla nenavýší dosahovanou utilizační účinnost jednotky. Regenerací oběhu sice vzroste účinnosti oběhu, ale utilizace tepla ze zdroje nikoliv. Proto nebyly v této bakalářské práci uvažovány varianty s regenerovanými výměníky.

3.6.1 Dvojitý organický Rankinův cyklus se zeotropními směsmi

Zajímavým konceptem jak dále zvýšit množství vyrobené elektrické energie je dvojitý organický Rankinův cyklus (DORC či často v zahraniční literatuře BORC - binary ORC), který je kombinací dvou ORC v různém schématu zapojení. Oběhy mohou být zapojeny „nad sebou“ v kaskádovém zapojení, či paralelně. Jednotlivé oběhy mohou také mezi sebou být propojeny vodním meziokruhem s oběhovým čerpadlem. Takovéto zapojení by umožnilo využít teplo z vysokoteplotního oběhu pro vytápění, případně regulovat mezi vytápěním a spodním nízkoteplotním ORC pomocí trojcestného ventilu. Tento kombinovaný oběh s vodním meziokruhem je znázorněn na schématu 3.11 a v Q-T diagramu 3.12 pro vysokoteplotní větev se směsí MM/MDM a nízkoteplotní s R245fa/R1234yf. Konceptem dvojitého organického Rankinova cyklu se zeotropními směsmi se zabývalo několik zahraničních odborných publikací jako např. [56, 60] a spatřují v nich možný směr vývoje jednotek s ORC s cílem maximalizace jejich účinnosti.

Zeotropní směsi v kombinaci s DORC jsou velmi slibnou koncepcí zejména pro kaskádové zapojení oběhů, protože jsou oběhy propojeny výměníkem tepla, ve kterém probíhá na straně vysokoteplotního média kondenzace a zároveň na straně nízkoteplotního var. Konceptní schéma zapojení oběhu je patrné z obrázku 3.13. Znázornění tohoto výměníku kondenzace/var je pak patrné z Q-T diagramu 3.14.

Zeotropní směsi, jak bylo již několikrát dříve zmíněno, nevykazují isotermické změny skupenství, ale teplota při nich roste (var) či klesá (kondenzace). Pokud jsou sklony přímk v Q-T diagramu ve výměníku mezi jednotlivými oběhy shodné, dochází k lepší shodě pracovní směsi se zdrojem tepla a díky tomu vyšší exergetické účinnosti oběhu. Díky skupenským přeměnám na obou stranách výměníku je navíc zajištěn velmi vysoký koeficient přestupu tepla. a tedy i nízký minimální teplotní rozdíl ΔT . Tento uvažovaný kombinovaný oběh je zejména perspektivní pro využití odpadního tepla, protože díky přídavnému nízkoteplotnímu oběhu je extrahováno více tepla ze zdroje do oběhu a tím vzrůstá utilizační účinnost.

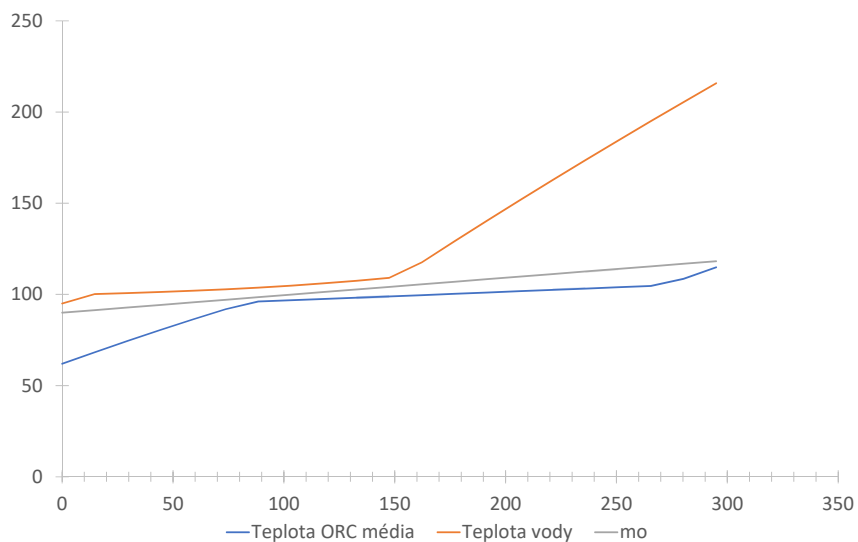


Obrázek 3.11: Schéma dvojitého organického Rankinova cyklu s vodním meziokruhem a zeotropními směsmi

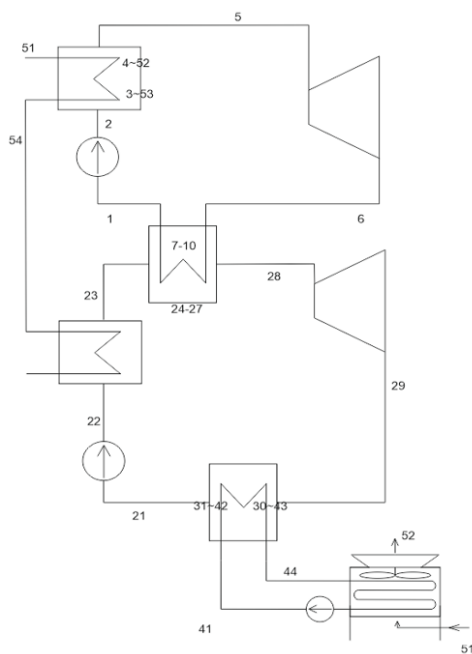
3.6.2 Inovativní koncepce DORC

Perspektivním oběhem je dvojitý organický Rankinův cyklus se zeotropními směsmi zapojený tak, že z vysokoteplotního oběhu je do nízkoteplotního odváděno pouze citelné teplo přehřátých par po expanzi ve výměníku, ve kterém se páry organického média zchladí na téměř kondenzační teplotu. Při ochlazení pak tyto páry odpaří zeotropní směs nízkoteplotního oběhu, která poté expanduje v druhém expandéru a ve vlastním kondenzátoru kondenzuje. Tento oběh je znázorněn na obrázku 3.15. Tato koncepce zapojení je vhodná a výhodná zejména pro vysokoteplotní pracovní látky, které po expanzi dosahují stále velmi vysokých teplot a v kondenzátoru by jejich citelné teplo bylo „zbytečně“ odevzdáváno chladicímu médiu, čímž by docházelo k maření velkého množství exergie. Teoreticky vhodným kandidátem na pracovní směs může být například směs siloxanů MM/MDM, která při admissním tlaku rovném osmi desetinám kritického tlaku po expanzi stále dosahuje teplot přes 170°C . Tento oběh je zejména zajímavý pro využití odpadního tepla, neboť využitím citelného tepla par vysokoteplotního média je maximalizována užitková exergetická účinnost zařízení. Teplo ze zdroje je tím maximálně využito k transformaci na elektrickou energii.

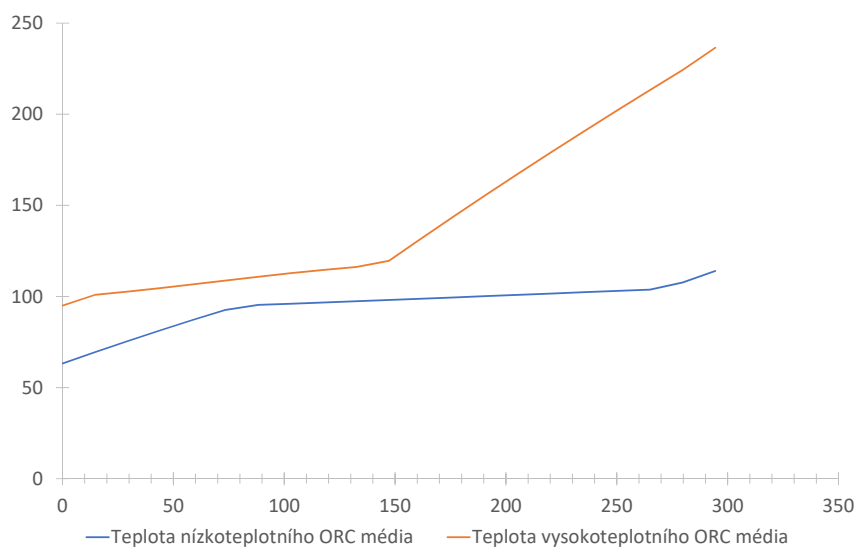
3. VÝPOČET ORGANICKÉHO RANKINOVA CYKLU SE ZEOTROPNÍ SMĚSÍ



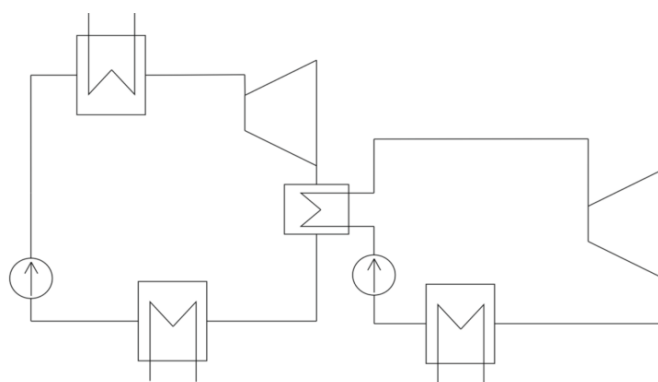
Obrázek 3.12: Q-T diagram dvojitého organického Rankinova cyklu s vodním meziokruhem



Obrázek 3.13: Schéma kaskádovitého zapojení dvojitého organického Rankinova cyklu



Obrázek 3.14: Q-T diagram výměníku propojující jednotlivé oběhy ve dvojitým organickém Rankinově oběhu se zeotropními směsmi



Obrázek 3.15: Schéma zapojení inovativního DORC se zeotropními směsmi

Podle nejlepšího vědomí autora tento oběh nebyl nikdy uvažován v žádných recenzovaných publikacích ani experimentálních zařízeních a tak poskytuje prostor pro další výzkum. Nicméně hlubší analýza této problematiky není předmětem této bakalářské práce, a tak bude ponechána budoucím studiím.

3.7 Doporučení pro budoucí vývoj

Budoucí vývoj v oblasti ORC jednotek pracujících s vícesložkovými směsmi by se měl udávat cestou experimentálních aplikací a měření. Teoretických simulací a modelových výpočtů již bylo v literatuře provedeno mnoho, výpočty jsou pro většinu směsí navíc založené na nepřesných interpolacích stavových rovnic pro jednotlivé složky směsi. Tím vznikají odchylky od reálných naměřených hodnot, jelikož zeotropní směsi ve skutečnosti nevykazují takovouto lineární mísitelnost vlastností. Experimentální měření zaměřené přímo na měření charakteristik přestupu tepla zeotropních směsí je zásadní pro zpřesnění korelací a výpočtů.

Neznámou je také chování různých zeotropních směsí v expandéru a čerpadle. Nepředpokládá se však, že by mělo docházet k rozdílům oproti jednosložkovým pracovním látkám, nicméně i tento předpoklad je potřeba ověřit vícero experimenty. Je také potřeba detailně prouzkoumat degradaci směsi s operačním časem jednotky. Poté bude možné holisticky posoudit přínos zeotropních směsí pro komerční ORC aplikace.

Zajímavou oblastí pro budoucí výzkum a vývoj jsou kombinované ORC, zejména DORC. Při použití zeotropních směsí v dvojitých obězích je možné dosáhnout velmi dobré shody teplot ve výměníku mezi oběhy a tím minimalizovat ztrátu exergie. Proto se tyto oběhy jeví obzvláště zajímavým konceptem pro WHR jednotky. Zcela neprozkoumaným konceptem je pak kaskádový DORC se zeotropními směsmi, který z vysokoteplotního oběhu do nízkoteplotního předává jen citelné teplo expandovaných par.

Závěr

V této bakalářské práci byl nejprve popsán organický Rankinův cyklus a jeho typické aplikace. Dále byla provedena rešerše předchozího výzkumu vícesložkových pracovních látek v organickém Rankinově cyklu. Samostatná kapitola byla věnována experimentálním zařízením pracujícím se zeotropními směsmi.

Byl představen matematický model jednotlivých komponent Rankinova oběhu se specifiky pro výpočet oběhu se zeotropní směsí. Pro definovaný zdroj tepla a okrajové podmínky byl proveden výpočet pro několik na základě rešerše zvolených zeotropních směsí. Vybrané oběhy se zeotropními směsmi byly manuálně optimalizovány oběhy pro maximalizaci utilizační energetické účinnosti. Výsledky výpočtů oběhu s jednotlivými pracovními látkami byly zveřejněny formou Q-T diagramů, tabulek a grafů. Výpočet zahrnoval také výpočet vlastní spotřeby pomocných zařízení oběhu pro odvod tepla (suchého chladiče). Byly zveřejněny závislosti teplotních skluzů uvažovaných pracovních směsí v závislosti na koncentraci složek směsi.

Po optimalizaci oběhů byla provedena diskuze dosažených výsledků a porovnání jak s jednosložkovými pracovními látkami, tak s dosaženými výsledky v odborných publikacích. Potvrzen byl předpoklad nárůstu utilizační účinnosti jednotky oproti použití jednosložkových pracovních látek.

Závěrem byl představen koncept dvojitého organického Rankinova cyklu pracujícího se zeotropními směsmi a jeho výhody.

Bakalářskou práci uzavírají doporučení pro budoucí vývoj v této problematice zeotropních a obecně vícesložkových směsí v ORC.

Seznam obrázků

1.1	Příklad schématu ORC, upraveno z [3]	4
1.2	Znázornění organického Rankinova cyklu v T-s diagramu, upraveno z [4]	5
1.3	Schéma využití energie z primárního zdroje - biomasy - s použitím smyčky ORC v kogenerační jednotce	7
1.4	Schéma zapojení ORC jednotky pracující s geotermálním zdrojem energie [13]	9
1.5	Schéma konfigurace OTEC ORC [16]	10
1.6	Znázornění tří typů křivek sytosti pro různé pracovní látky v Rankinově cyklu [26]	13
2.1	Rozdíl v interpolovaných a experimentálních hodnotách vlastností směsi, upraveno z [34]	19
2.2	Křivky sytosti MM,MDM a poměru MM/MDM 0,4/0,6 v T-s diagramu vygenerovaném v prostředí REFPROP [33]	23
2.3	Fotodokumentace zařízení čínských vědců Pang a kol. pracujícího se zeo. Směsí R245fa/R123 [44]	26
3.1	Schéma výpočtového modelu ORC se zeotropními směsmi	31
3.2	Optimalizace koncentrace směsi chladiv R245fa a R365mfc	38
3.3	Optimalizace koncentrace směsi siloxanů MM a MDM	39
3.4	Optimalizace kondenzační teploty směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)	39
3.5	Optimalizace kondenzační teploty směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)	40
3.6	Průběh teplotního skluzu v závislosti na koncentraci složek směsi	41
3.7	Q-T diagram ohřevu směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)	42
3.8	Q-T diagram odvodu tepla ze směsi chladiv R245fa/R365mfc (0,2/0,8)	42
3.9	Q-T diagram ohřevu směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)	43
3.10	Q-T diagram odvodu tepla ze směsi siloxanů MM/MDM (0,9/0,1)	43

3.11	Schéma dvojitého organického Rankinova cyklu s vodním mezikruhem a zeotropními směsmi	49
3.12	Q-T diagram dvojitého organického Rankinova cyklu s vodním mezikruhem	50
3.13	Schéma kaskádovitého zapojení dvojitého organického Rankinova cyklu	50
3.14	Q-T diagram výměníku propojující jednotlivé oběhu ve dvojitém organickém Rankinově oběhu se zeotropními směsmi	51
3.15	Schéma zapojení inovativního DORC se zeotropními směsmi	51
B.1	Q-T diagram přívodu tepla; směs MM/MDM (0,6/0,4)	68
B.2	Q-T diagram odvodu tepla; směs MM/MDM (0,6/0,4)	68
B.3	Q-T diagram přívodu tepla; směs R245fa/R365mfc (0,485/0,515)	69
B.4	Q-T diagram odvodu tepla; směs R245fa/R365mfc (0,485/0,515)	69
B.5	Q-T diagram přívodu tepla; směs MM/D5 (0,5/0,5)	70
B.6	Q-T diagram odvodu tepla; směs MM/D5 (0,5/0,5)	70
B.7	Q-T diagram přívodu tepla; směs R245fa/R134a (0,5/0,5)	71
B.8	Q-T diagram odvodu tepla; směs R245fa/R134a (0,5/0,5)	71
B.9	Q-T diagram přívodu tepla; směs RC318/R1234yf (0,6/0,4)	72
B.10	Q-T diagram odvodu tepla; směs RC318/R1234yf (0,6/0,4)	72

Seznam tabulek

1.1	Rozdělení pracovních látek a chladiv do kategorií podle standardu ASHRAE 34 [29]	15
2.1	Experimentální aplikace zeotropních směsí v ORC jednotkách . . .	24
3.1	Výčet okrajových podmínek modelu ORC	30
3.2	Základní charakteristiky vybraných zeotropních směsí pro výpočet	37
3.3	Výsledky neoptimalizovaných cyklů pro vybrané zeotropní směsi .	38
3.4	Parametry pro jednotlivé stavy optimalizovaného oběhu R245fa/ R365mfc (0,2/0,8)	44
3.5	Parametry pro jednotlivé stavy optimalizovaného oběhu MM/MDM (0,9/0,1)	44
3.6	Dosažované parametry optimalizovaných cyklů pro vybrané zeot- ropní směsi	45
3.7	Porovnání dosažených výsledků pro optimalizovaný a neoptimali- zovaný model ORC	46
3.8	Porovnání dosažených hodnot pro optimalizované oběhy se zeot- ropní směsí s jednosložkovými pracovními látkami a zahraničními publikacemi	46

Literatura

- [1] E. komise, “Plán energetické účinnosti 2011,” p. 16, 2011.
- [2] EXERGY-ORC.com, “heat-recovery-from-industrial-process @ exergy-orc.com,” 2011.
- [3] F. Heberle, M. Hofer, N. Ürlings, H. Schröder, T. Anderlohr, and D. Brüggemann, “Techno-economic analysis of a solar thermal retrofit for an air-cooled geothermal Organic Rankine Cycle power plant,” *Renewable Energy*, vol. 113, pp. 494–502, 2017.
- [4] K. Rahbar, S. Mahmoud, R. K. Al-Dadah, N. Moazami, and S. A. Mirhadizadeh, “Review of organic Rankine cycle for small-scale applications,” *Energy Conversion and Management*, vol. 134, pp. 135–155, 2017.
- [5] M. Imran, F. Haglind, M. Asim, and J. Zeb Alvi, “Recent research trends in organic Rankine cycle technology: A bibliometric approach,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 552–562, jan 2018.
- [6] O. Publishing, *World Energy Statistics 2017*. Paris: OECD Publishing, 2017.
- [7] P. Jevič, P. Hutla, and Z. Šedivá, *Udržitelná výroba a \dot{L}^{TM} ízení jakosti tuhých paliv na bázi agrárních bioproduktů*. Praha: Výzkumný ústav zemědělské techniky,, 2008.
- [8] V. Novotny, V. Vodicka, J. Mascuch, and M. Kolovratnik, “Possibilities of water-lithium bromide absorption power cycles for low temperature, low power and combined power and cooling systems,” *Energy Procedia*, vol. 129, pp. 818–825, 2017.
- [9] H. C. Jung and S. Krumdieck, “Analysis of Zeotropic Mixture in a Geothermal Organic Rankine Cycle Power Plant With an Air-Cooled Condenser,” *35th New Zealand Geothermal Workshop*, no. November, 2013.

- [10] R. DiPippo, *Geothermal Power Plants*. 2008.
- [11] E. Huenges, A. Saadat, S. Köhler, W. Rockel, S. Hurter, A. Seibt, D. Naumann, M. Zimmer, J. Erzinger, and T. Wiersberg, “Geothermische Technologieentwicklung Scientific Technical Report STR00 / 23 Geothermie Report 00-1 Geothermische Technologieentwicklung geologische und energietechnische Ansatzpunkte,”
- [12] M. Chys, M. van den Broek, B. Vanslambrouck, and M. De Paepe, “Potential of zeotropic mixtures as working fluids in organic Rankine cycles,” *Energy*, vol. 44, no. 1, pp. 623–632, 2012.
- [13] S. Quoilin, R. Aumann, A. Grill, A. Schuster, V. Lemort, and H. Spliethoff, “Dynamic modeling and optimal control strategy of waste heat recovery Organic Rankine Cycles,” *Applied Energy*, vol. 88, no. 6, pp. 2183–2190, 2011.
- [14] X. D. Wang, L. Zhao, and J. L. Wang, “Experimental investigation on the low-temperature solar Rankine cycle system using R245fa,” *Energy Conversion and Management*, vol. 52, no. 2, pp. 946–952, 2011.
- [15] J. Wang, L. Zhao, and X. Wang, “A comparative study of pure and zeotropic mixtures in low-temperature solar Rankine cycle,” *Applied Energy*, vol. 87, pp. 3366–3373, nov 2010.
- [16] M.-H. Yang and R.-H. Yeh, “Analysis of optimization in an OTEC plant using organic Rankine cycle,” *Renewable Energy*, vol. 68, pp. 25–34, aug 2014.
- [17] B. Saleh, G. Koglbauer, M. Wendland, and J. Fischer, “Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles,” *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1210–1221, 2007.
- [18] G. Shu, L. Liu, H. Tian, H. Wei, and X. Xu, “Performance comparison and working fluid analysis of subcritical and transcritical dual-loop organic Rankine cycle (DORC) used in engine waste heat recovery,” *Energy Conversion and Management*, vol. 74, pp. 35–43, 2013.
- [19] G. Qiu, Y. Shao, J. Li, H. Liu, and S. B. Riffat, “Experimental investigation of a biomass-fired ORC-based micro-CHP for domestic applications,” *Fuel*, vol. 96, pp. 374–382, 2012.
- [20] F. Vélez, “Selecting working fluids in an organic Rankine cycle for power generation from low temperature heat sources,” *Dyna*, vol. 81, no. 188, pp. 153–159, 2014.
- [21] A. Hattiangadi, “Working Fluid Design for Organic Rankine Cycle (ORC) Systems,”

-
- [22] D. X. Li, S. S. Zhang, and G. H. Wang, "Selection of organic Rankine cycle working fluids in the low-temperature waste heat utilization," *Journal of Hydrodynamics*, vol. 27, no. 3, pp. 458–464, 2015.
- [23] B. F. Tchanche, G. Papadakis, G. Lambrinos, and A. Frangoudakis, "Fluid selection for a low-temperature solar organic Rankine cycle," *Applied Thermal Engineering*, vol. 29, no. 11-12, pp. 2468–2476, 2009.
- [24] UNFCCC, "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change," vol. Kyoto, no. Japan, 1997.
- [25] G. Qiu, "Selection of working fluids for micro-CHP systems with ORC," *Renewable Energy*, vol. 48, pp. 565–570, 2012.
- [26] A. Rovira, M. Muñoz, C. Sánchez, and J. M. Martínez-Val, "Proposal and study of a balanced hybrid Rankine–Brayton cycle for low-to-moderate temperature solar power plants," *Energy*, vol. 89, pp. 305–317, sep 2015.
- [27] U. N. E. Programme, "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer.," *UNEP*, 1987.
- [28] P. Makhnatch and R. Khodabandeh, "The Role of Environmental Metrics (GWP, TEWI, LCCP) in the Selection Of Low GWP Refrigerant," *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2460–2463, 2014.
- [29] ASHRAE, "ASHRAE Standard 34," p. 15, 1992.
- [30] G. Venkatarathnam, G. Mokashi, and S. Murthy, "Occurrence of pinch points in condensers and evaporators for zeotropic refrigerant mixtures," *International Journal of Refrigeration*, vol. 19, pp. 361–368, jul 1996.
- [31] G. Angelino and P. Colonna Di Paliano, "Multicomponent working fluids for organic Rankine cycles (ORCs)," *Energy*, vol. 23, pp. 449–463, jun 1998.
- [32] T. Weith, F. Heberle, M. Preißinger, and D. Brüggemann, "Performance of Siloxane Mixtures in a High-Temperature Organic Rankine Cycle Considering the Heat Transfer Characteristics during Evaporation," *Energies*, vol. 7, pp. 5548–5565, aug 2014.
- [33] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, "NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1, National Institute of Standards and Technology," 2013.
- [34] G. Bamorovat Abadi, E. Yun, and K. C. Kim, "Experimental study of a 1Å kw organic Rankine cycle with a zeotropic mixture of R245fa/R134a," *Energy*, vol. 93, pp. 2363–2373, 2015.

- [35] G. Bamorovat Abadi and K. C. Kim, "Investigation of organic Rankine cycles with zeotropic mixtures as a working fluid: Advantages and issues," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, no. April 2016, pp. 1000–1013, 2017.
- [36] L. Keulen, C. Landolina, A. Spinelli, P. Iora, C. Invernizzi, L. Lietti, and A. Guardone, "Design and commissioning of a thermal stability test-rig for mixtures as working fluids for ORC applications," *Energy Procedia*, vol. 129, pp. 176–183, sep 2017.
- [37] SWEF, "Glide refrigerants."
- [38] B. Dong, G. Xu, X. Luo, L. Zhuang, and Y. Quan, "Analysis of the supercritical organic Rankine cycle and the radial turbine design for high temperature applications," *Applied Thermal Engineering*, vol. 123, pp. 1523–1530, 2017.
- [39] H. Chen, D. Y. Goswami, M. M. Rahman, and E. K. Stefanakos, "A supercritical Rankine cycle using zeotropic mixture working fluids for the conversion of low-grade heat into power," *Energy*, vol. 36, pp. 549–555, jan 2011.
- [40] H. Yin, A. S. Sabau, J. C. Conklin, J. McFarlane, and A. L. Qualls, "Mixtures of SF6-CO2 as working fluids for geothermal power plants," *Applied Energy*, 2013.
- [41] B. Dong, G. Xu, Y. Cai, and H. Li, "Analysis of zeotropic mixtures used in high-temperature Organic Rankine cycle," *Energy Conversion and Management*, 2014.
- [42] L. Keulen, "Thermal stability of zeotropic mixtures of siloxanes as ORC working fluids," *Energy Procedia*, 2018.
- [43] P. Collings, Z. Yu, and E. Wang, "A dynamic organic Rankine cycle using a zeotropic mixture as the working fluid with composition tuning to match changing ambient conditions," *Applied Energy*, vol. 171, pp. 581–591, jun 2016.
- [44] K.-c. Pang, S.-c. Chen, T.-c. Hung, Y.-q. Feng, S.-C. Yang, K.-W. Wong, and J.-R. Lin, "Experimental study on organic Rankine cycle utilizing R245fa, R123 and their mixtures to investigate the maximum power generation from low-grade heat," *Energy*, vol. 133, pp. 636–651, aug 2017.
- [45] J. Y. Shin, M. S. Kim, and S. T. Ro, "Experimental study on forced convective boiling heat transfer of pure refrigerants and refrigerant mixtures in a horizontal tube," *International Journal of Refrigeration*, vol. 20, no. 4, pp. 267–275, 1997.

-
- [46] W. Wu, L. Zhao, and T. Ho, “Experimental investigation on pinch points and maximum temperature differences in a horizontal tube-in-tube evaporator using zeotropic refrigerants,” *Energy Conversion and Management*, vol. 56, pp. 22–31, 2012.
- [47] W. J. Mulroy, P. A. Domanski, and D. A. Didion, “Glide matching with binary and ternary zeotropic refrigerant mixtures Part 1. An experimental study,” *International Journal of Refrigeration*, vol. 17, no. 4, pp. 220–225, 1994.
- [48] V. Novotný, “Absorpční tepelný oběh pro využití nízkopotenciálního tepla Absorption Power Cycle for Low Temperature Heat Recovery Autor práce : Konzultant : Prohlášení,”
- [49] T. G. Erhart, J. Gözl, U. Eicker, and M. Van Den Broek, “Working fluid stability in large-scale organic rankine cycle-units using siloxanes - Long-term experiences and fluid recycling,” *Energies*, vol. 9, no. 6, pp. 1–16, 2016.
- [50] K. Satanphol, W. Pridasawas, and B. Suphanit, “A study on optimal composition of zeotropic working fluid in an Organic Rankine Cycle (ORC) for low grade heat recovery,” *Energy*, vol. 123, pp. 326–339, 2017.
- [51] H. Zhai, Q. An, and L. Shi, “Zeotropic mixture active design method for organic Rankine cycle,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 129, no. October, pp. 1171–1180, 2018.
- [52] Y. Feng, T. C. Hung, K. Greg, Y. Zhang, B. Li, and J. Yang, “Thermoeconomic comparison between pure and mixture working fluids of organic Rankine cycles (ORCs) for low temperature waste heat recovery,” *Energy Conversion and Management*, vol. 106, pp. 859–872, 2015.
- [53] K. Braimakis, M. Preißinger, D. Brüggemann, S. Karellas, and K. Panoopoulos, “Low grade waste heat recovery with subcritical and supercritical Organic Rankine Cycle based on natural refrigerants and their binary mixtures,” *Energy*, vol. 88, pp. 80–92, aug 2015.
- [54] A. Modi and F. Haglind, “A review of recent research on the use of zeotropic mixtures in power generation systems,” *Energy Conversion and Management*, vol. 138, pp. 603–626, apr 2017.
- [55] J. Lu, J. Zhang, S. Chen, and Y. Pu, “Analysis of organic Rankine cycles using zeotropic mixtures as working fluids under different restrictive conditions,” *Energy Conversion and Management*, vol. 126, pp. 704–716, oct 2016.

- [56] H. Tian, L. Chang, Y. Gao, G. Shu, M. Zhao, and N. Yan, “Thermo-economic analysis of zeotropic mixtures based on siloxanes for engine waste heat recovery using a dual-loop organic Rankine cycle (DORC),” *Energy Conversion and Management*, vol. 136, pp. 11–26, 2017.
- [57] T. Eller, F. Heberle, and D. Brüggemann, “Techno-economic analysis of novel working fluid pairs for the Kalina cycle,” *Energy Procedia*, vol. 129, pp. 113–120, 2017.
- [58] J. Sarkar, “Review and future trends of supercritical CO₂ Rankine cycle for low-grade heat conversion,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 434–451, 2015.
- [59] K. Braimakis, A.-D. Leontaritis, M. Pressinger, S. Karellas, D. Brüggemann, and K. Panopoulos, “Thermodynamic investigation of waste heat recovery with subcritical and supercritical low-temperature organic rankine cycle based on natural refrigerants and their binary mixtures,” in *Proceedings of the 27th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2014*, no. JUNE, 2014.
- [60] T. Li, J. Zhu, K. Hu, Z. Kang, and W. Zhang, “Implementation of PDORC (parallel double-evaporator organic Rankine cycle) to enhance power output in oilfield,” *Energy*, 2014.

Seznam použitých zkratk

ORC organický Rankinův cyklus

WHR Waste Heat Recovery

CHP Combined Heat and Power

hs zdroj tepla

sh přehřátí

cycle oběhu

net jednotky

ex exergický

wf pracovní látka

MM hexamethylendisiloxan

MDM oktamethylentrisiloxan

D5 dekamethylencyklopentasiloxan

R245fa pentafluoropropan

R134a tetrafluoroetan

R1234yf tetrafluoropropén

RC318 oktafluorocyklobutan

R365mfc pentafluorobutan

SF6 fluorid sírový

CO2 oxid uhličitý

A. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

GWP Global Warming Potential

Tewi Total equivalent warming impact

ODP Ozone Depleting Potential

OTEC Ocean thermal energy conversion

gross hrubý - bez vlastních spotřeb

cycle oběhu

net jednotky

util utilizační

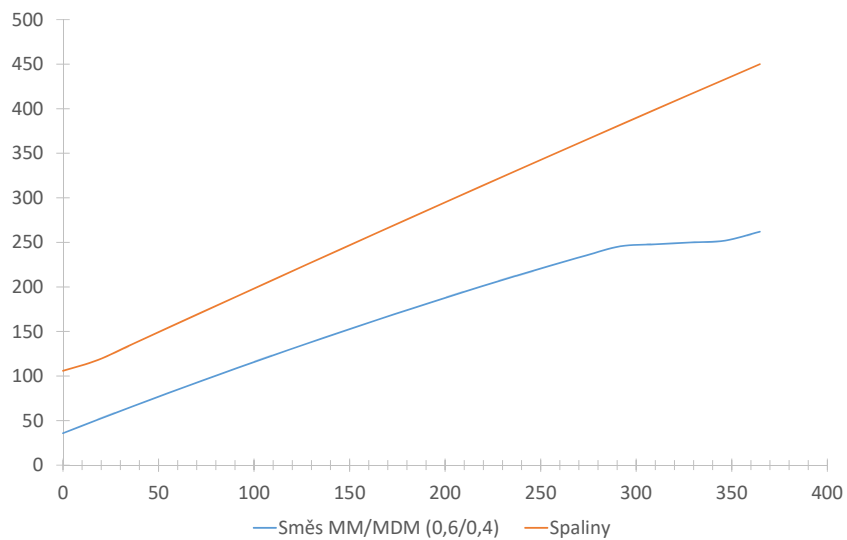
$\eta_{met_{util}}^{2nd}$ exergetická utilizační účinnost jednotky

Q-T diagramy

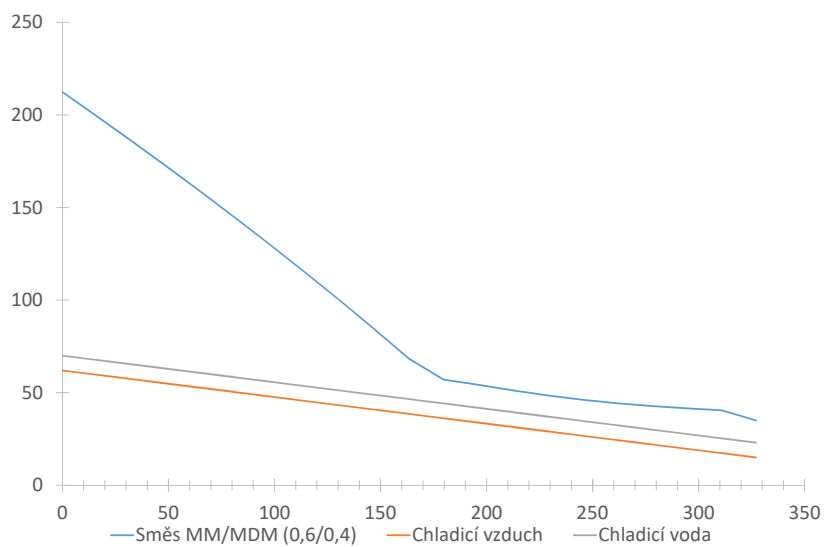
Obsahem této přílohy jsou Q-T diagramy přívodu a odvodu tepla ORC pro jednotlivé pracovní směsi. Jedná se o neoptimalizované oběhy, Q-T diagramy optimalizovaných oběhů jsou zveřejněny v samostatné kapitole.

V Q-T diagramu odvodu tepla z pracovní směsi MM/D5 (0,5/0,5) B.6 je patrný chybný záznam v databázi NIST.gov, ze které Add-In REFPROP čerpá. Q-T diagram je z tohoto důvodu zdeformovaný. Autor navrhuje opravit chybu ve výpočtu, která nastává u pracovních směsí s cyklickým siloxanem D5, neboť chyba nastává nejen při výpočtu se směsí MM, ale i s ostatními pracovními látkami.

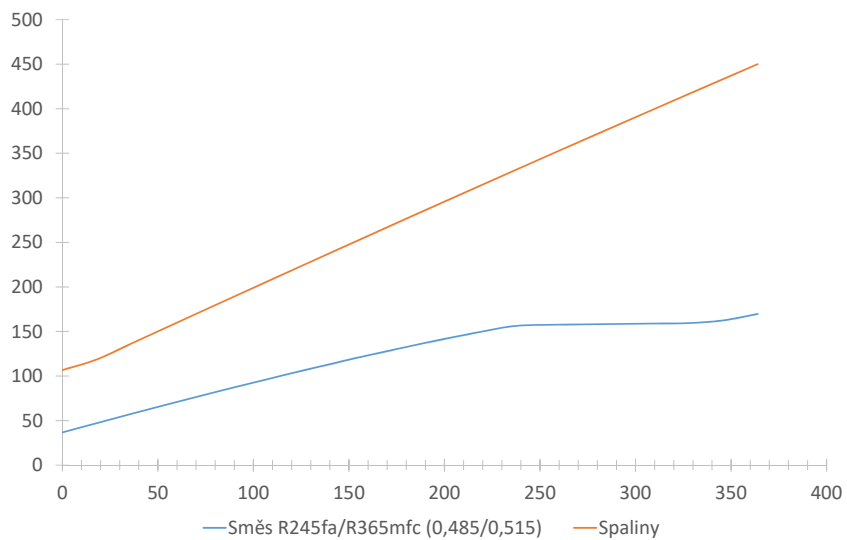
B. Q-T DIAGRAMY



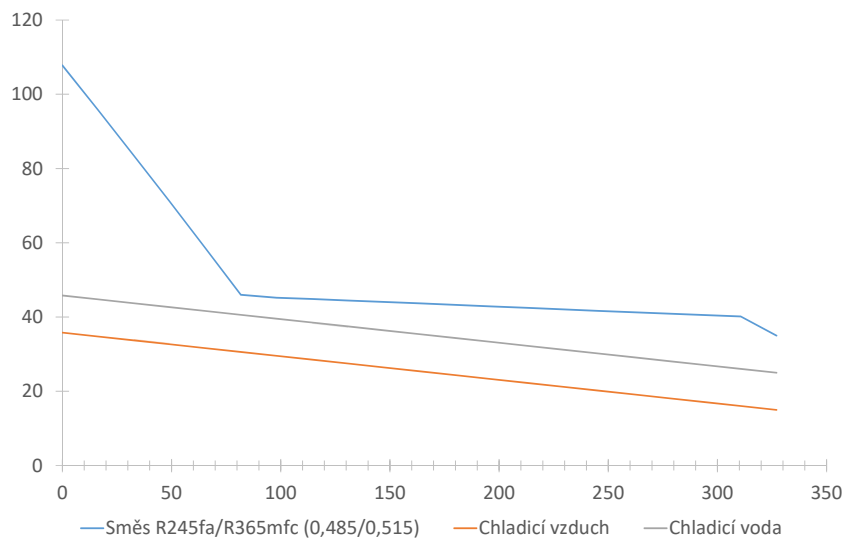
Obrázek B.1: Q-T diagram přívodu tepla; směs MM/MDM (0,6/0,4)



Obrázek B.2: Q-T diagram odvodu tepla; směs MM/MDM (0,6/0,4)

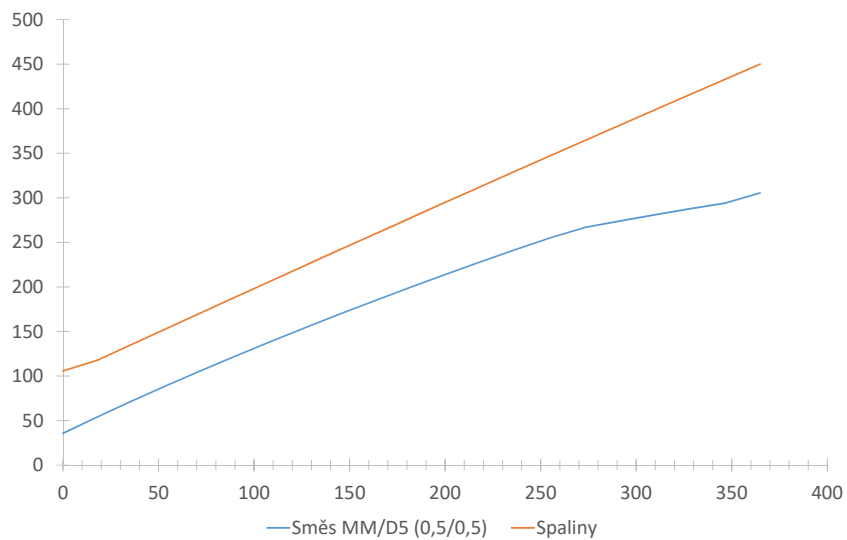


Obrázek B.3: Q-T diagram přívodu tepla; směs R245fa/R365mfc (0,485/0,515)

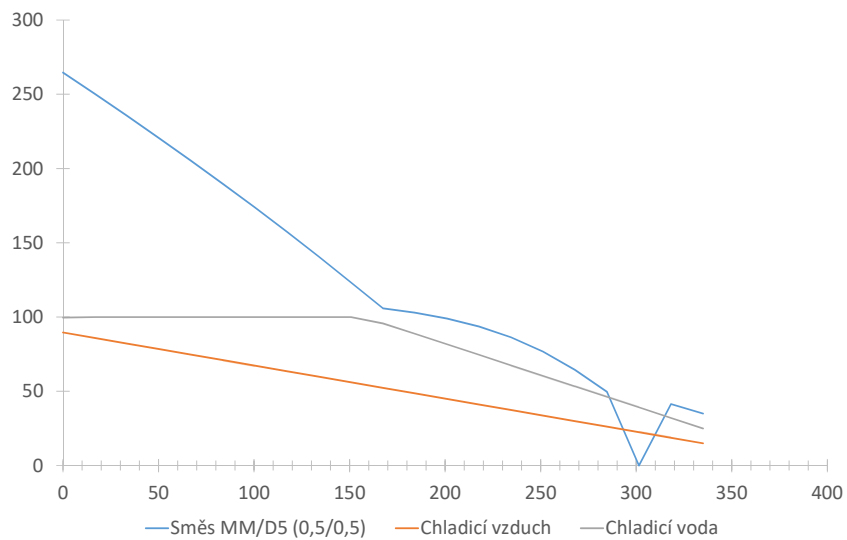


Obrázek B.4: Q-T diagram odvodu tepla; směs R245fa/R365mfc (0,485/0,515)

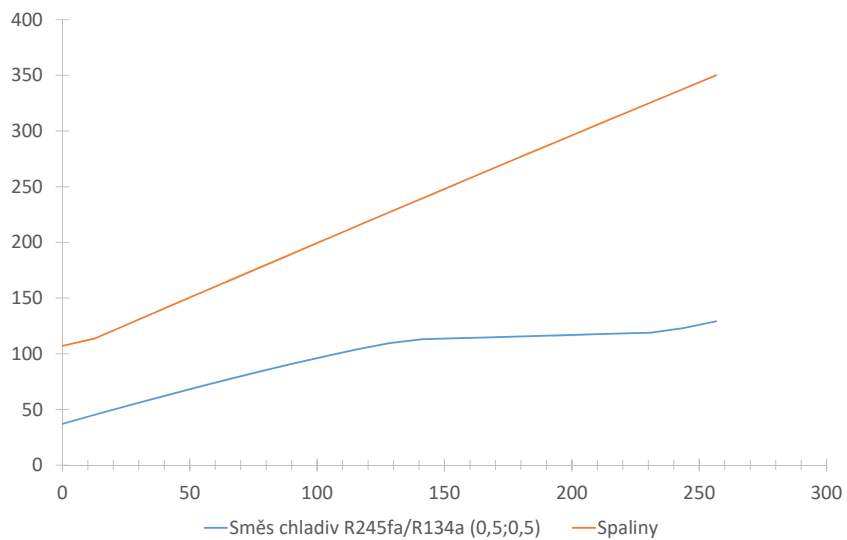
B. Q-T DIAGRAMY



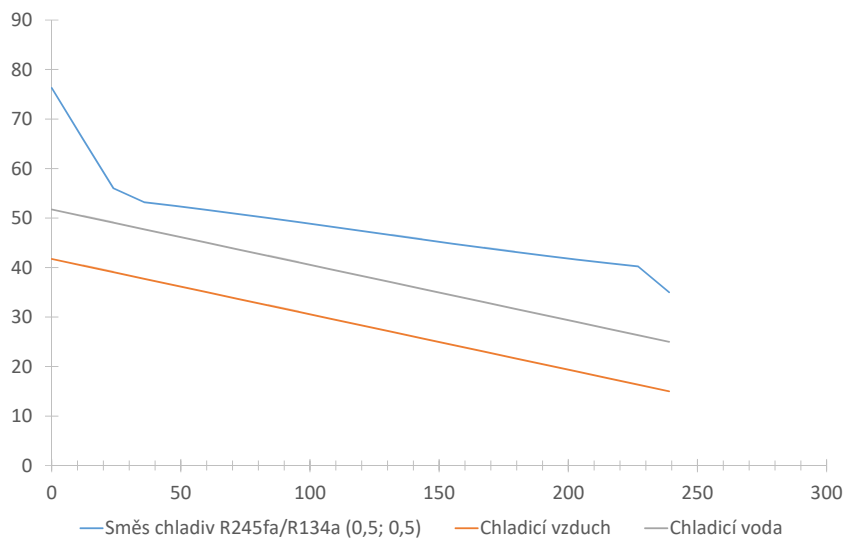
Obrázek B.5: Q-T diagram přívodu tepla; směs MM/D5 (0,5/0,5)



Obrázek B.6: Q-T diagram odvodu tepla; směs MM/D5 (0,5/0,5)

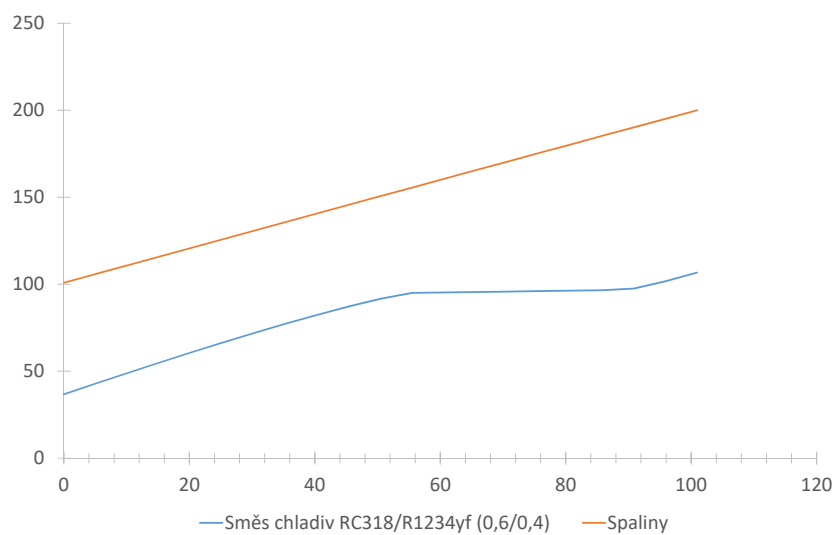


Obrázek B.7: Q-T diagram přívodu tepla; směs R245fa/R134a (0,5/0,5)

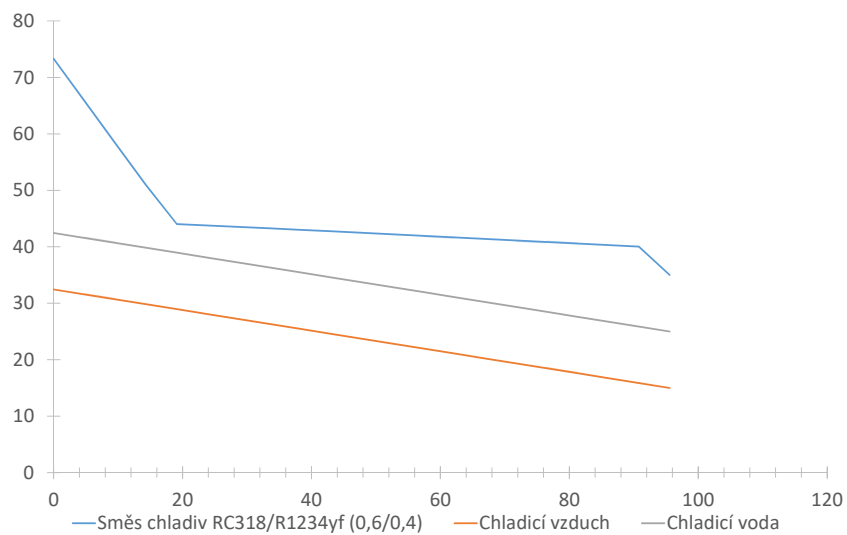


Obrázek B.8: Q-T diagram odvodu tepla; směs R245fa/R134a (0,5/0,5)

B. Q-T DIAGRAMY



Obrázek B.9: Q-T diagram přívodu tepla; směs RC318/R1234yf (0,6/0,4)



Obrázek B.10: Q-T diagram odvodu tepla; směs RC318/R1234yf (0,6/0,4)

Obsah přiloženého CD

src	
├	thesis zdrojová forma práce ve formátu L ^A T _E X
├	VypoctyBP.xlsx Výpočtový model v MS Excel
text	
├	thesis.pdf text práce ve formátu PDF
├	thesis.ps text práce ve formátu PS