

NEUERE ENTWICKLUNGEN IN DER WASSERDAMPFFORSCHUNG

Vom 21. bis 26. September 1986 tagte das Executive Committee (EC) der International Association for the Properties of Steam (IAPS) in Düsseldorf. Die Bundesrepublik Deutschland ist in diesem Gremium durch den VDI-Ausschuß „Wasserdampfforschung“ vertreten, der zur VDI-Gesellschaft Energietechnik gehört und zugleich das Nationale Komitee der IAPS bildet. Die Sitzung war von etwa 45 Teilnehmern aus 9 Ländern besucht. Über die wichtigsten Ergebnisse und Beschlüsse wird berichtet.

Grigull, München *)

Grundlage für diese Formulationen waren die Meßwerte und die Ausnutzung der „thermodynamischen Konsistenz“, die im wesentlichen vorschreibt, daß thermische und kalorische Zustandsgrößen nicht unabhängig voneinander verlaufen. Die Meßwerte sind in den sogenannten Rahmentafeln (skeleton tables) gespeichert. Diese enthalten gemittelte Bestwerte der experimentellen Ergebnisse, die auf bestimmte Netzpunkte (grid points) reduziert sind. Allein für das Wertetripel p, v, T sind in den heutigen Rahmentafeln mehr als 13000 Einzelmeßpunkte verarbeitet. Zu den Bestwerten der Rahmentafeln gehören Toleranzen, die den Erwartungsbereich kennzeichnen, innerhalb dessen die Zustandsfläche („the surface“), deren genaue Position nicht bekannt ist, liegen sollte. Die aus einer Formulation berechneten Werte sollen in ihrem ganzen Geltungsbereich innerhalb der Toleranzen liegen.

Seit der Mitte der sechziger Jahre werden auch die Transportgrößen Wärmeleitfähigkeit und Viskosität durch die IAPS nach dem gleichen Schema wie Gleichgewichtsgrößen behandelt. Hinzugekommen sind ferner die Größen Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstante, Ionenprodukt, Brechzahl, elektrische Leitfähigkeit. Alle Größen beziehen sich auf reines Wasser natürlicher Isotopenzusammensetzung, wofür sich der Ausdruck „water substance“ eingebürgert hat. Für einige Größen liegen auch Werte für Schweres Wasser vor.

Neue Wege

Es wäre ein schlechtes Zeichen für die Effizienz internationaler Gemeinschaftsforschung, wenn sich nicht innerhalb von 57 Jahren eine solche Fülle von Informationen, Daten, Zustandsgleichungen, Formulationen für alle interessierenden Größen angesammelt hätte, daß man die Frage nach der Fortsetzung des bisherigen Kurses stellen mußte. Vor allem wurde von industrieller Seite bemerkt, daß sowohl hinsichtlich der Bereiche von Temperatur und Druck als auch bei den erreichten Unsicherheiten die Belange der Praxis hinlänglich erfüllt werden können, auch wenn man berücksichtigt, daß durch häufiges Iterieren bei der Kreislaufberechnung die Unsicherheit eines Wertes um Zehnerpotenzen ansteigen kann. Solche Kommentare führten auch innerhalb der IAPS schon seit Jahren zu Diskussionen über neue Wege.

Man befürchtete, daß ein Beharren allein auf dem alten Arbeitsgebiet

- die für die IAPS lebensnotwendige Verbindung zur Kraftwerkstechnik gefährden könnte,
- die Finanzierung weiterer Forschungsvorhaben erschweren würde,
- dazu führen könnte, daß jüngere Wissenschaftler sich nicht mehr für diese, als unattraktiv angesehenen Themen, bei denen kein „Durchbruch“ mehr zu erwarten ist, gewinnen lassen würden.

Natürlich ist auch das bisherige Arbeitsgebiet noch nicht erschöpft, so daß auf Teilgebieten Nacharbeit notwendig ist. Auch läßt sich denken, daß etwa bei späteren geänderten Anforderungen auch neue Anstrengungen erforderlich werden. Aber davon ist zur Zeit nichts zu merken. Auf der Suche nach neuen Wegen bot sich der Übergang von reinem Wasser zu „wässrigen Lösungen“ oder allgemeiner „wässrigen Systemen“ (aqueous systems) an, der schon früher innerhalb der IAPS diskutiert worden war¹⁾. Auf der 10. Dampftafelkonferenz 1984 in Moskau wurden bereits organisatorische Maßnahmen im Hinblick auf das neue Arbeitsgebiet getroffen²⁾. Da das Gebiet der wässrigen Systeme fast unermeßlich ist, wird es notwendig sein, vernünftige Begrenzungen zu finden. Den hierzu nötigen Überblick sollte die Düsseldorfer Sitzung liefern.

Seminar über wässrige Systeme

Zu diesem Zweck wurde für den ersten Tag der Sitzung ein „workshop on aqueous systems“ vorbereitet, um dessen Planung sich vor allem die „chair-persons“ der Arbeitsgruppen, Frau *J.M.H. Levelt-Sengers* (NBS, Gaithersburg, MD), Frau *O.I. Martinova* (Moskau) und *K.R. Schmidt* (Erlangen) bemüht haben. Es waren sowohl Theoretiker der Hochschulen wie Praktiker der Industrie eingeladen, die eine breite Palette anbieten.

Folgende Vorträge wurden gehalten:

Franck, E.U. (Karlsruhe): Phasengleich-

¹⁾ Die älteste Erwähnung scheint auf *K.R. Schmidt* (Erlangen) zurückzugehen. Im Protokoll der 8. Internat. Conf. on the Properties of Steam (Giens, Frankreich, 1974) findet man: ... but Dr. *K.R. Schmidt* brought out that there had been a great deal of interest in the problems of „Dilute Aqueous Solutions with Special Emphasis on Technically Pure Water“...

²⁾ S.a.: *Grigull, U.*: Neuere Entwicklungen in der Wasserdampfforschung. *BWK* 36 (1984) Nr. 12, S. 527/528.

Vorgeschichte

Die internationale Wasserdampfforschung begann mit jener legendären „Ersten Dampftafelkonferenz“ von 1929 in London. Wie dieser Name sagt, war das damalige Ziel die Aufstellung von international verbindlichen Dampftafeln über die Zustandsgrößen von Wasser und Dampf, um einheitliche Grundlagen für die Auslegung von thermischen Kraftwerken zur Verfügung zu haben. Seit der 6. Konferenz 1963 in New York war man bestrebt, programmierbare Sätze von Zustandsgleichungen – sogenannte Formulationen – aufzustellen, da inzwischen Kreisläufe von thermischen Kraftwerken durch Computer optimiert wurden. Eine „Dampftafel“ in diesem neuen Sinne war die vom Drucker ausgedruckte Tabelle der Rechenwerte der Formulation. Die einzige

*) Prof. Dr.-Ing. U. Grigull, Technische Universität München

gewichte besonderer wässriger Lösungen und Mischungen bis 200 MPa und 400 °C,

Turner, D.J. (Leatherhead, England): Elektrolytische Lösungen in kompressiblen Lösungsmitteln,

Fernandez-Prini, R. (Buenos Aires): Löslichkeit von Gasen, die im Kraftwerkzyklus eine Rolle spielen,

Smith-Magovan, D. (NBS, Gaithersburg, MD): Einflüsse von Temperatur, Druck und Zusammensetzung auf die thermodynamischen Zustandsgrößen wässriger Lösungen von 0 °C bis 400 °C,

Pocock, F.J. (Babcock & Wilcox, Alliance, Ohio): Praxis der Wasserchemie in den Kraftwerken der USA,

Riess, R. u. Kuhnke, K. (KWU Erlangen): Daten für Zustandsgrößen wässriger Lösungen, die im Kraftwerksbetrieb gebraucht werden — Erfahrungen mit deutschen nuklearen und konventionellen Kraftwerken,

Bursik, A. (Großkraftwerk Mannheim): Wasserchemie in Dampfkraftwerken — welche Daten sind erforderlich?

Ferner wurde auf einen schon in Moskau 1984 gehaltenen Vortrag³⁾ hingewiesen: Martinova, O.I. (Moskau): Systematisierung der Verunreinigungen von Wasser und Dampf — Physikochemische Eigenschaften, die zur Optimierung der Wasserchemie in Kraftwerken gebraucht werden.

Die ausgiebige Diskussion nach diesen Vorträgen zeigte, daß für den neuen Weg der IAPS gerade seitens der industriellen Praxis eine starke „Akzeptanzbereitschaft“ besteht sowie der Wunsch, an der internationalen Gemeinschaftsarbeit aktiv teilzunehmen. Es wurde deutlich, daß man die Vorgänge der Korrosion und der Ablagerung besser verstehen würde, wenn man die Grundlagenforschung im Hinblick auf diese Anwendungen verstärkt. In den Ausdrücken der IAPS: man braucht für eine Reihe von Systemen p, v, T, x -Diagramme und Tafeln (mit x als einer die Zusammensetzung der Mischphase kennzeichnenden Größe, etwa als Molenbruch), von der hochverdünnten bis zur gesättigten Lösung, im ganzen Zustandsbereich der bisherigen Dampftafeln. Um nicht von der Stofffülle erdrückt zu werden, wird die Bildung von Schwerpunkten und kleinen Arbeitsgruppen erforderlich, um zu verwertbaren Ergebnissen zu gelangen. Die von der IAPS entwickelte Arbeitstechnik zur Bewältigung großer Datenmengen, die auch für andere Bereiche beispielhaft wurde, dürfte sich auch für diese neue Aufgabe bewähren.

Neben diesem Seminar wurden die bereits im Sinne früherer Anregungen¹⁾ aufgestellten Zustandsdiagramme wässriger Lösungen von Magnetit, Natriumchlorid, Natriumhydroxid, Natriumsulfat und Siliziumdioxid behan-

delt und zur Annahme vorbereitet. Diese Diagramme werden als IAPS-Richtlinien (guide-lines) erscheinen.

Stoffgrößen für reines Wasser

Zum klassischen Arbeitsbereich der IAPS gehörte eine von Ph. Hill (Vancouver, Kanada) vorgelegte Zustandsgleichung mit großem Gültigkeitsbereich, die (mit abgeänderten Koeffizienten) sowohl für H₂O wie für D₂O gültig sein könnte. Ein Auswertekomitee soll diese Möglichkeit bis 1987 prüfen.

Fragen der Keimbildung und der metastabilen Zustände wurden durch Beiträge von V.P. Skripov (Sverdlovsk, USSR), R.A. Dobbins (Providence, R.I.), Frau I. Thormählen (München) und A.J.W. Hedbäck (Danderyd, Schweden) diskutiert. Eine Besprechungsgruppe (Leitung J. Straub, München) soll das vorliegende Material sichten und bis 1987 zu verwertbaren Formulierungen aufbereiten.

Die weltweit verfügbaren Meßwerte für die Transportgrößen (im IAPS-Jargon „international input“ genannt) sind von A. Nagashima (Yokohama) für die Viskosität und von A.A. Aleksandrov (Moskau) für die Wärmeleitfähigkeit neu zusammengestellt worden. Das bedeutet neue Rahmentafeln (skeleton tables) für die Transportgrößen. Ob die heute gültigen Formulierungen für Viskosität und Wärmeleitfähigkeit auch diesen neuen Rahmentafeln entsprechen, soll ein Unterkomitee bis 1987 feststellen. Für schweres Wasser soll die Sammlung von Meßwerten fortgesetzt werden.

E. Whalley (Ottawa, Kanada) berichtete über die Eisbildung bei 77 Kelvin. — L. Haar (NBS, Gaithersburg, MD) hatte mit seiner Formulierung die Dichteanomalie von Wasser (≈ 4 °C) auch bei höheren und niederen Drücken untersucht und gute Übereinstimmung mit Meßwerten gefunden. — J.T.R. Watson (East Kilbride, Glasgow) konnte die recht langen Rechenzeiten der Haargleichung drastisch dadurch abkürzen, daß er durch bessere Startwerte die Iterationen zur schnelleren Konvergenz brachte und außerdem eine bessere Programmablauffolge einführte. — R. Philippi (Karlsruhe) berichtete über c_p -Messungen an Wasser bis 500 bar und 400 °C. — K. Schreiner (Kaiserslautern) hatte eine allgemeine Form der kubischen Zustandsgleichung für reine Flüssigkeiten erprobt und an 26 Stoffen gute Übereinstimmung gefunden. — J. Bortfeld (PTB, Braunschweig) stellte eine neue Form der Zustandsgleichung vor, die z.T. durch das Verhalten eines Bose-Einstein-Gases erklärt werden konnte. Ein Vergleich mit der 1963er Rahmentafel gab befriedigende Übereinstimmung. — Ein vorliegender Entwurf einer Verlautbarung über die Brechzahl von Wasser soll bis

1987 an die heutigen Dichtewerte angepaßt werden, solange aber gültig bleiben. — Werte der Dielektrizitätskonstanten bei niedrigen Temperaturen sollen durch ein Unterkomitee bis 1987 zusammengestellt werden. — Eine von W. Wagner (Bochum) aufgestellte Gleichung für die Sättigungswerte von H₂O wird als „Ergänzende Verlautbarung“ (supplementary release) herauskommen.

Formalien

Die nächste Sitzung des Executive Committee soll vom 13. bis 18. September 1987 in Reading (England) stattfinden. Für 1988 ist Kanada als Gastland vorgesehen. Im Jahre 1989 wird die „11th International Conference on the Properties of Steam“ in Prag abgehalten werden. Ein Programmausschuß wurde eingesetzt.

Da das eintägige Seminar in Düsseldorf sehr erfolgreich verlief, soll auch 1987 in Reading ein solches abgehalten werden mit dem Arbeitstitel „Water Cycle Chemistry“. Interessenten werden schon jetzt gebeten, sich rechtzeitig mit der IAPS in Verbindung zu setzen.

In Moskau wurde seinerzeit der Status „Associate Member“ geschaffen²⁾. Als erstes Land hat Argentinien von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht.

Zum neuen Präsidenten der IAPS wurde U. Grigull (München) gewählt, zum Vizepräsidenten M. Pichal (Prag). Das Komitee für „Industrielle Berechnungen“ ist lange und erfolgreich von R.C. Spencer (General Electric Comp. Schenectady, N.Y.) geleitet worden. Da dieser sich wegen Erreichen der Altersgrenze zurückzieht, wurde Neuwahl erforderlich. Nachfolger wurde B. Rukes (KWU Erlangen).

Besichtigung in Leverkusen (Bayerwerk)

Einen Tag war das Exekutivkomitee Gast der Bayer AG in Leverkusen, um das Hochtemperatur-Kraftwerk mit maximal 650 °C Frischdampf Temperatur zu besichtigen, das in den 50er Jahren unter H. Tietz⁴⁾ errichtet wurde und das in der Fachwelt als Pionierleistung gilt. Einleitende Referate wurden von K. Walter, G. Waltenberger und G. Bohnsack über Betriebserfahrungen und über Korrosionsprobleme bei diesem Kraftwerk gehalten. Es wurde deutlich, daß die damaligen Erwartungen voll erfüllt wurden und daß eine solche Anlage auch über die berechnete Lebensdauer hinaus gefahrlos betrieben werden kann.

BWK 062

³⁾ Proc. 10. Intern. Conf. Properties of Steam, Sept. 1984 Moskau. 2 Bde. Moskau: MIR Publ., 1986

⁴⁾ S.a.: Ein Höchsttemperatur-Kraftwerk mit einer Frischdampf Temperatur von 610 °C; (Sammlung von 8 Aufsätzen) Z. VDI 95 (1953) Nr. 24, S. 801/831.