

Neuere Entwicklungen in der Wasserdampfforschung

Vom 16. bis 21. September 1990 tagte in Buenos Aires das Executive Committee (EC) der International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). Die Bundesrepublik ist in der IAPWS durch den VDI-Ausschuß „Wasserdampfforschung“ vertreten, der zur VDI-Gesellschaft „Energietechnik“ gehört und zugleich das Nationale Komitee zur IAPWS bildet. Die übrigen Mitgliedsländer der IAPWS sind Canada, CSFR, Frankreich, Japan, USA, USSR, United Kingdom, ferner Argentinien und Dänemark als assoziierte Mitglieder. Über Verlauf und wichtige Beschlüsse der Sitzungen wird im folgenden berichtet*)

U. Grigull, München

Der Tagungsort Buenos Aires war deswegen gewählt worden, um in Argentinien die Gründung eines Nationalen Komitees zur IAPWS vorzubereiten, damit dieses Land als Vollmitglied aufgenommen werden kann. Die Aufnahmeverfahren sollen in absehbarer Zeit eingeleitet werden. Die örtlichen Vorbereitungen der Tagung wurden von R. Fernández Prini und seinen Mitarbeitern koordiniert. In Buenos Aires waren alle IAPWS-Mitgliedsländer vertreten bis auf CSFR und USSR. Der amtierende Präsident, M. Pichal, Prag, wurde durch Frau J.M.H. Levelt Sengers, Gaithersburg, MD, vertreten.

Symposium über Kraftwerkskreisläufe

Wie auch bei früheren EC-Sitzungen fand am ersten Tag ein Symposium statt, diesmal zum Thema

Wasser-Dampf-Kreislauf:

Von Modellsystemen zur Anlagenchemie,

auf dem folgende Vorträge gehalten wurden:

- K. Watanabe et al., Keio University, Yokohama: Messungen des Dampfdruckes von Schwerem Wasser im kritischen Bereich;

- J.H.M. Levelt Sengers, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD: Wirkung von Verunreinigungen im überkritischen Dampf: eine neue Betrachtungsweise;

- H. Endou, Mitsui Engng. and Shipbuilding Co, Okayama: Hochtemperatur-Wärmepumpe hoher Leistungsziffer mit Wasser als Arbeitsmittel;

- M.A. Blesa, Comisión Nacional de Energia Atómica, Argentina: Reaktivität von Metalloxiden in hydrothermalen Medien;

- D. Macdonald, Menlo Park, CA: Fortschritte elektrochemischer Techniken bei der Untersuchung wässriger Systeme hoher Temperatur;

- J. Galvele, Comisión Nacional de Energia Atómica, Argentina: Spannungsrißkorrosion durch Beweg-

lichkeit der Atome in der Oberfläche von Stahl in Wasserdampf;

- J. Bellows, Westinghouse Power Generation, Orlando, FL: Chemie und Korrosion in Turbinen;

- A. Merani, Vallejos-Boidi SA, Argentina: Chemische Reinigung von großen Dampfzeugern.

Formulationen

Die Zustandsgrößen von reinem Wasser und Dampf sind durch Formulationen der IAPWS beschrieben, von denen die beiden folgenden zur Zeit gültig sind:

1. Die IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for Scientific and General Use (IAPS 1984),

2. The 1967 IFC Formulation for Industrial Use (IFC 1967).

Fortschritte in der experimentellen Forschung und in der numerischen Mathematik begünstigten Überlegungen, die beiden gültigen Formulationen auf lange Sicht durch neue zu ersetzen, sofern damit eine Verbesserung erreichbar schien, die die Kosten der Umstellung rechtfertigte. Das galt besonders für die IFC 1967, bei der von vornherein an jahrzehntelange Gültigkeit gedacht war. In jedem Falle wollte man sich zunächst über die Anforder-

ungen (requirements) klar werden, die die Benutzer an die jeweilige Formulation stellen.

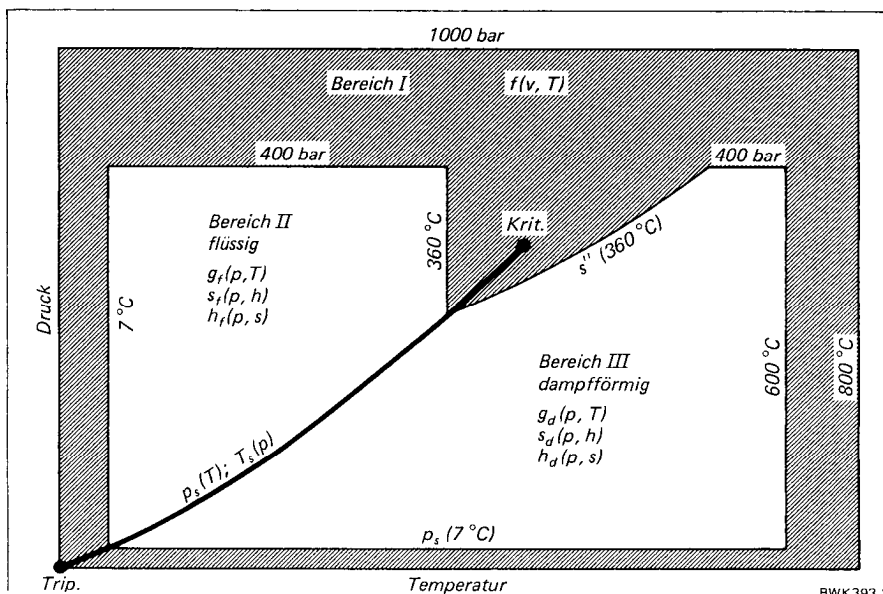
Wie die wissenschaftliche Formulation künftig im idealen Falle aussehen sollte, war nach den Vorgesprächen in Prag (1989) verhältnismäßig einfach zu formulieren, zumal hier die Rechengeschwindigkeit keine entscheidende Rolle spielt. Das EC beschloß folgende Kriterien für eine neue wissenschaftliche Formulation:

- die Temperaturen sollten der Internationalen Temperaturskala 1990 (ITS 1990) gehorchen,
- das gesamte vorhandene Datenmaterial sollte berücksichtigt werden,
- das kritische Gebiet und die ersten und zweiten Ableitungen sollten „vernünftig“ wiedergegeben werden,
- die Gleichung sollte bis 25000 MPa extrapoliert werden können.

Man hofft, daß eine neue wissenschaftliche Formulation so rechtzeitig vorliegen kann, daß sie auf der nächsten International Conference on the Properties of Water and Steam (ICPWS), die für 1994 geplant ist, diskutiert und möglicherweise angenommen werden kann.

Viel komplizierter verlief die Diskussion über die Anforderungen an eine neue industrielle Formulation. In Ausführung der Beschlüsse von Prag (1989) hatte B. Rukes, Erlangen, als Vorsitzender des „Subcommittee for Industrial Calculations“ (SIC) eine Rundfrage (survey) an die maßgebenden Herstellerfirmen veranlaßt, deren

Bild 1: Gleichungssystem einer neuen IAPWS-Formulation für industriellen Gebrauch (nicht maßstäblich)



*) Vgl. frühere Berichte in BWK 36 (1984) Nr. 12, S. 527/528; BWK 38 (1986) Nr. 12, S. 547/548; BWK 40 (1988) Nr. 12, S. 499/500

Ergebnis zeigte, daß die jetzige IFC 1967 im großen ganzen den Anforderungen genügt, soweit es den Zustandsbereich und die Unsicherheiten betraf. Man wünschte sich aber eine kürzere Rechenzeit bei der Optimierung von Kreisläufen. Allerdings wurde sowohl von industrieller Seite wie von den „Gleichungsmachern“ betont, daß man höchstens eine Halbierung der Rechenzeit gegenüber der jetzigen IFC 1967 erreichen könnte; eine weitere wesentliche Reduktion, wie sie gelegentlich für möglich gehalten wurde, sei für die Praxis als unrealistisch anzusehen. Man sollte aber noch Methoden entwickeln, wie man Rechenzeiten exakt messen und damit vergleichbar machen könnte. Rechenzeit und Unsicherheit sind zueinander etwa umgekehrt proportional, so daß hier ein vernünftiger Kompromiß gefunden werden muß.

In Abwägung aller Gesichtspunkte billigte das EC nach langer Diskussion folgendes Gleichungssystem für eine neue IAPWS-Formulation für industriellen Gebrauch, *Bild 1*: Der gesamte Zustandsbereich der jetzigen IFC 1967 (das heißt vom Tripelpunkt bis 1000 bar und bis 800 °C) wird durch eine (noch zu entwickelnde) Helmholtz-Funktion $f(v, T)$ beschrieben, die wir im folgenden Hauptgleichung nennen wollen. Dieser Bereich I entspricht dem äußeren Rechteck von *Bild 1*. Innerhalb dieses Bereichs I liegen zwei Teilbereiche, der Flüssigkeitsbereich II und der Dampfgebiet III, die durch die Sättigungslinie voneinander getrennt sind. Bereich II wird durch die Isothermen 7 °C und 360 °C, sowie durch die Isobare 400 bar begrenzt. Damit sind sowohl die Dichteanomalie von Wasser wie die kritische Anomalie ausgeschlossen, da diese Bereiche bei industriellen Berechnungen (im hier betrachteten Sinne) nicht berührt werden, andererseits aber die Gleichungen komplizieren und die Rechenzeit erhöhen würden. Bereich III für den Dampf wird durch den Sättigungsdruck bei 7 °C ($p_s(7\text{ °C}) = 10,02\text{ mbar}$ nach IAPS 1984), die Isobare 400 bar, die Isotherme 600 °C und durch die Satt-dampfentropie bei 360 °C ($s''(360\text{ °C}) = 5,0542\text{ kJ/kg K}$ nach IAPS 1984) begrenzt. Damit ist auch für Bereich III das kritische Gebiet aus den schon genannten Gründen ausgeschlossen.

Für die Bereiche II und III sollen Bereichsgleichungen als Gibbs-Funktionen $g_f(p, T)$ bzw. $g_d(p, T)$ entwickelt werden, die als „schnelle“ Funktionen auf geringe Rechenzeit auszulegen sind. Bei Bedarf können weitere Hilfsfunktionen für die spezifische Entropie s und die spezifische Enthalpie h bereitgestellt werden, wie aus *Bild 1* ersichtlich. Für die Sättigungslinie sollen Dampfdruckgleichungen sowohl als $p_s(T)$ wie auch in der inversen Form $T_s(p)$ entwickelt werden, da nach der oben erwähnten Umfrage beide Formen etwa gleich häufig genannt wurden.

Für die Bereiche II und III bestehen also für den selben Zustandspunkt mehrere Gleichungen nebeneinander.

Die Bereichs- und Hilfsgleichungen sind naturgemäß mit der Hauptgleichung $f(v, T)$ thermodynamisch nicht konsistent. Es soll aber erreicht werden, daß sie mit möglichst geringen Abweichungen die gleichen Zahlenwerte wie die Hauptgleichung ergeben, die hier die Rolle einer „Mastergleichung“ spielt. Man könnte das „numerische Konsistenz“ nennen, um Verwechslungen mit dem strengeren Begriff der thermodynamischen Konsistenz zu vermeiden.

Die Hauptgleichung $f(v, T)$ im Bereich I nach *Bild 1* sollte möglichst mit der wissenschaftlichen Formulation identisch sein und auch deren Kriterien erfüllen. Sollte die wissenschaftliche Formulation im Zuge neuer Anforderungen später geändert werden, bleibt die Hauptgleichung der industriellen Formulation $f(v, T)$ im Bereich I unverändert. Auf diese Weise erreicht man die gegenseitige Unabhängigkeit der beiden Formulationen, wie sie auch heute besteht. Auch eine neue industrielle Formulation sollte eine Lebensdauer von 20 bis 30 Jahren haben.

Bei einer solchen Planung auf lange Sicht ist es verständlich, daß man mit dem Ersatz der IFC 1967 durch eine neue industrielle Formulation sehr behutsam umgeht. Das in *Bild 1* dargestellte Gleichungssystem besteht aus mindestens vier Einzelgleichungen: der Hauptgleichung $f(v, T)$ für Bereich I, zwei Bereichsgleichungen in den Bereichen II und III für die spezifische freie Enthalpie $g(p, T)$ und mindestens einer Dampfdruckgleichung, z.B. $p_s(T)$. Es steht in Konkurrenz mit der jetzigen IFC 1967, die fünf Einzelgleichungen aufweist. Die Halbierung der Rechenzeit wurde als Mindestforderung an eine neue industrielle Formulation angesehen. Ob diese Forderungen bei Unsicherheiten, die nicht über die der jetzigen IFC 1967 hinausgehen, erfüllt werden können, ist zur Zeit noch offen und hängt hauptsächlich von der Geschicklichkeit der „Gleichungsmacher“ ab. Die weitere Forderung, daß die Bereichsgleichungen für die Bereiche II und III auch auf einem mittleren Personal Computer programmierbar sein sollen, erhöht die Schwierigkeiten. So wurde vorsorglich auch beschlossen: die IFC Formulation 1967 für industriellen Gebrauch wird bis mindestens 1994 beibehalten.

Um die internationale Zusammenarbeit für eine neue Industriegleichung zu koordinieren, wurde eine Projektgruppe mit *W. Wagner*, Bochum, als Vorsitzendem gebildet.

Kraftwerkschemie

Auf den Sitzungen der bisherigen Arbeitsgruppe B wurden Berichte der früher gebildeten Projektgruppen vorgelesen zu den Themen: Wechselwirkungen zwischen Anionen und Eisen, Löslichkeit von Spinellen, Thermodynamik der Lösungen von Ammonium-Salzen.

Oft verläuft die Datensuche für wichtige Stoffsysteme zum gegenwärtigen Zeitpunkt ohne durchschlagenden

Erfolg. Trotzdem können solche Vorarbeiten für künftige Aktivitäten bedeutsam sein und verdienen Förderung. Daher wurde vorgeschlagen, daß die IAPWS eine neue Art von Dokumenten einführt, etwa mit der Bezeichnung „Von der IAPWS anerkannter Forschungsbedarf“ (IAPWS Certified Research Need). Ein solches Dokument sollte den beabsichtigten Zeitraum, den Umfang der Literaturrecherche und den (finanziellen und wissenschaftlichen) Wert der Ergebnisse enthalten. Ein Koordinator sollte die Teilarbeiten steuern und als „clearing house“ dienen. Dieser Vorschlag wurde vom EC angenommen mit der Maßgabe, daß es sich um offizielle IAPWS-Dokumente handeln müßte, die dem einzelnen Wissenschaftler dazu dienen können, sein Vorhaben gegenüber dritten Stellen zu rechtfertigen.

Zu den Vorschlägen über neue Themen der Arbeitsgruppe B gehörte auch ein Hinweis von *E.U. Franck*, Karlsruhe, zur hydrothermalen Beseitigung von giftigem Abfall (Hydrothermal Toxic Waste Disposal), worunter eine Zersetzung giftiger organischer Verbindungen durch Hydrolyse und Oxidation in dichter, überkritischer wässriger Phase, bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C und Drücken zwischen 10 MPa und 30 MPa, zu verstehen ist. Auch dieser Vorschlag wurde neben anderen protokolliert.

Die Prioritätenliste der früheren Arbeitsgruppe B enthält die eingangs erwähnten Themen, dazu Chemie wässriger Lösungen von Kupfer, Eigenschaften flüchtiger Additive zu Kraftwerk-Kreisläufen.

Verlautbarungen, Richtlinien

Die von der IAPWS verabschiedeten Formulationen, Gleichungen und Diagramme werden als Verlautbarungen (Releases) oder Richtlinien (Guidelines) veröffentlicht. Zur Zeit sind folgende Dokumente durch den Executive Secretary (*R.B. Dooley*, EPRI, 3412 Hillview Avenue, Palo Alto, California 94304, USA. Telefon 415-855-2458. Fax 415-855-8759) zu beziehen:

- Electrolytic Conductivity (Specific Conductance) of Liquid and Dense Supercritical Water from 0 °C to 800 °C and Pressures up to 1000 MPa. (Mai 1990).
- Solubility of Sodium Sulfate in Aqueous Mixtures of Sodium Chloride and Sulfuric Acid from Water to Concentrated Solutions, from 250 °C to 350 °C. (Mai 1990).
- Release on the Pressure along the Melting and Sublimation Curves of Ordinary Water Substance. (September 1989).
- Surface Tension of Heavy Water Substance (D₂O). (September 1985).
- IAPS Skeleton Tables 1985 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance. (November 1985).
- IAPS Formulation 1985 for the

- Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance. (November 1985).
- IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. (November 1985).
- IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Heavy Water Substance. (Dezember 1984).
- The IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for Scientific and General Use. (Dezember 1984).
- Viscosity and Thermal Conductivity of Heavy Water Substance. (Februar 1984).
- 1983 IAPS Statement, Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at their Respective Critical Points. (1983).
- Ion Product of Water Substance. (Mai 1980).
- Static Dielectric Constant of Water Substance. (1977).
- Surface Tension of Water Substance. (1976).
- The 1967 IFC Formulation for Industrial Use.
- IAPS Supplementary Release: Saturation Properties of Ordinary Water Substance. (Sept. 1986. Rev. Nov. 1986).

Formalien, Ehrung

Die Amtszeit des amtierenden Präsidenten *M. Pichal*, Prag, ging am 31. 12. 1990 zu Ende. Zum Nachfolger wurde Frau *J.M.H. Levelt Sengers*,

Gaithersburg MD, auf zwei Jahre gewählt. Als Land, das den Vizepräsidenten stellt, wurde das United Kingdom bestimmt; die UK-Delegation wird in Kürze eine Nomination nachreichen.

Die bisherige Struktur der IAPWS mit zwei Arbeitsgruppen erwies sich den neuen Aufgaben gegenüber als zu schwerfällig. So wurden vier Arbeitsgruppen gemäß folgendem Schema eingesetzt (die Namen der wieder- oder neuberufenen Obleute sind eingetragen):

Executive Committee

Properties <i>K. Watanabe</i> , Yokohama	Phys. Chem. <i>R. Fernández Prini</i> , Buenos Aires
SIC <i>B. Rukes</i> , Erlangen	Power Chem. <i>A. Bursik</i> , Mannheim

Industry

Die Abkürzungen bedeuten: Properties = Properties of Pure Water, das heißt, fest, flüssig und gasförmig, H₂O und D₂O; Phys. Chem. = Physical Chemistry of Aqueous Solutions; SIC = Subcommittee on Industrial Calculations; Power Chem. = Power Cycle Chemistry. Durch Verabredungen über die gegenseitige Berichtspflicht sollen sowohl die Zusammenarbeit wie die relative Selbständigkeit der Gruppen gesichert werden.

Für die Gebiete „Unstabile Zustände“ und „Keimbildung und Oberflächenspannung wässriger Lösun-

gen“ wurden Projektgruppen (task groups) eingesetzt. — Bis zur nächsten EC-Sitzung soll geprüft werden, wie weit die bisherigen Verlautbarungen an die Internationale Temperaturskala 1990 (ITS 90) anzupassen sind. — Die vorhandenen Meßdaten über Wasser und Dampf (ca. 15000 Daten, International Input genannt) sollen bis 1991 von einer Gruppe unter der Leitung von *H. Sato* (Yokohama) zusammengestellt sein und als Publikation wie als Diskette erscheinen. — Italien wurde (nach Argentinien und Dänemark) als neues assoziiertes Mitglied in die IAPWS aufgenommen. — Zum Ehrenmitglied der IAPWS wurde *G. Bohnsack*, Leverkusen, einstimmig berufen. — Die nächste EC-Sitzung wird in Tokio vom 15. bis 20. September 1991 stattfinden. Das eintägige Symposium soll diesmal auf Dienstag, 16. September, gelegt werden. Die nächste Wasserdampfkongferenz (ICPWS) soll 1994 in USA abgehalten werden; der Ort liegt noch nicht fest.

BWK 393