

Ein alternatives Verfahren zur numerischen Realisierung des Maxwell-Kriteriums in Phasengleichgewichtsberechnungen

Mitteilung aus der Technischen Universität Dresden, Sektion Energieumwandlung, WB Thermodynamik (1), und dem Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Reaktorphysik (2)

Herrn Prof. (em.) Dr.-Ing. Norbert Elsner zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract

Based on an analysis of known methods for using the Maxwell criterion to calculate phase equilibrium data from an equation of state, a new procedure is derived. In every iteration step two straight line functions approximating the topical isotherm in liquid and gaseous state are used. So, explicit solutions for improved volumes are present for all equations of state. No start value for vapour pressure is needed. Initial volumes may be calculated from critical parameter values, using the equation of state.

Die 1873 von van der Waals veröffentlichte „berühmte“ Zustandsgleichung wurde in den folgenden Jahren zum Gegenstand intensiver thermodynamischer Untersuchungen. Maxwell stellte 1875 zum Beispiel Beziehungen zusammen, mit deren Hilfe die Sättigungsgrößen aus dieser Zustandsgleichung berechenbar sein müßten [1]. Sie repräsentieren heute das nach dem Entdecker benannte Kriterium. Bild 1 zeigt in einem p, v -Diagramm die graphische Interpretation des Maxwell-Kriteriums. Bekanntlich ergibt sich für eine gegebene Temperatur der zugehörige Siededruck aus der Erfüllung der veranschaulichten Flächengleichheit. Voraussetzung für eine praktische Umsetzung ist, wie ersichtlich, die Existenz einer Zustandsgleichung, die zumindest qualitativ einen solchen Isothermenverlauf wiedergibt.

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit [9] bildete die Notwendigkeit, für die neue genaueste Zustandsgleichung IAPS 84 [7] von Wasser das Maxwell-Kriterium zur Berechnung der Dampfdruckfunktion zu realisieren. Sollte diese Gleichung überhaupt für technische Berechnungen zugänglich gemacht werden, so müßte auf jeden Fall hierfür ein effektives Lösungsverfahren gefunden werden.

Gleichgewichtsbedingungen und Maxwell-Kriterium

Für ein thermodynamisches System mit einem reinen Stoff sind im Gleichgewicht erfahrungsgemäß stets

- der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik
- das mechanische Gleichgewicht
- das thermische Gleichgewicht

erfüllt.

Der Ableitung der Beziehungen für das Phasengleichgewicht Flüssigkeit–Dampf sind in Bild 2 die mathematischen

Formulierungen des ersten (1) und zweiten Hauptsatzes (2) vorangestellt. Das Einsetzen von (1) in (2) führt zur Gleichung (3) in der linken Säule des Bildes 2. Unter Anwendung der Multiplikationsregel $d(p \cdot v) = p dv + v dp$ bzw. $d(T \cdot s) = T ds + s dT$ läßt sich (3) in die drei äquivalenten Formen (4), (5) und (6), jeweils eine weitere Säule bildend, umformen. Dabei kommen die Definitionen der freien Energie $f = u - T \cdot s$, der Enthalpie $h = u + p \cdot v$ und der freien Enthalpie $g = h - T \cdot s$, in spezifischer Form geschrieben, zur Anwendung [29].

Beim Phasenübergang findet unter Energieaustausch mit der Umgebung eine Verschiebung des Masseverhältnisses z. B. von flüssiger und gasförmiger Phase statt. Der Zustand beider Phasen an sich bleibt, falls eine quasistatische Zustandsänderung vorausgesetzt wird, bestehen. Es gilt

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_g = T \\ \text{und} \\ p_1 &= p_g = p_d(T). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Berücksichtigt man diese Gesetzmäßigkeiten bei der Integration von (3) bis (6), so erhält man die Endgleichungen (8) bis (11) in Bild 2. Sie stellen gemäß erstem und zweitem Hauptsatz in Verbindung mit (7) exakte Verknüpfungen der Zustandsgrößen der im Gleichgewicht koexistierenden Phasen untereinander dar und sind somit verschiedene Schreibweisen für das Maxwell-Kriterium.

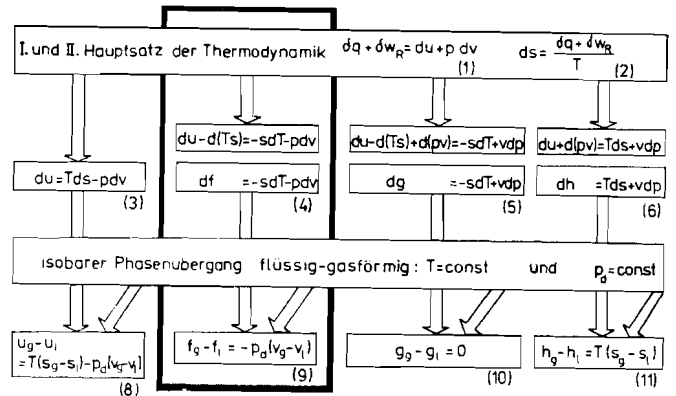


Bild 2. Thermodynamische Differentialgleichungen für den isobaren Phasenübergang flüssig-gasförmig

Gebräuchlich als Unabhängige in Zustandsgleichungen sind vor allem Temperatur und Volumen. Diese als *physikalische Formulierung* bezeichneten Beziehungen haben den Vorteil, daß der gesamte fluide Zustandsbereich mit nur einer Gleichung beschreibbar ist. Der Berechnung des Phasengleichgewichtes muß in diesem Fall die Beziehung (9) des Bildes 2 zugrunde gelegt werden.

Die Differenz der freien Energien läßt sich durch $f_g - f_l = f_{ZGL}(T, v_g) - f_{ZGL}(T, v_l)$ beschreiben, wobei der Index ZGL auf die einzusetzende Zustandsgleichung hinweist. Damit erhält man eine übliche Form des Maxwell-Kriteriums

$$\left. \begin{aligned} f_{ZGL}(T, v_g) - f_{ZGL}(T, v_l) &= -p_d(v_g - v_l) \\ \text{bzw.} \\ \int_{v_l}^{v_g} p_{ZGL}(T, v) dv_T &= p_d(v_g - v_l) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

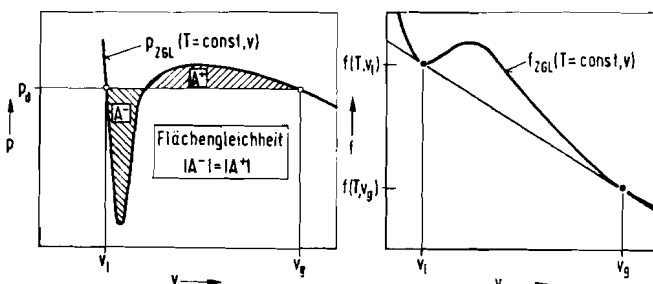


Bild 1 (links). Geometrische Veranschaulichung des Maxwell-Kriteriums
Bild 3 (rechts). Das geometrische Lösungsverfahren nach Kamertlingh-Onnes und van der Waals

$$\frac{f_{ZGL}(T, v_g) - f_{ZGL}(T, v_l)}{v_g - v_l} = \left(\frac{\partial f_{ZGL}}{\partial v} \right)_T \Big|_{v_g} = \left(\frac{\partial f_{ZGL}}{\partial v} \right)_T \Big|_{v_l}$$

Liegt eine thermische Zustandsgleichung $p_{ZGL}(T, v)$ vor, für die gemäß Koeffizientenvergleich des totalen Differentials der freien Energie

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT \quad (13)$$

mit Gleichung (4) der Zusammenhang

$$p_{ZGL} = - \left(\frac{\partial f_{ZGL}}{\partial v} \right)_T \quad (14)$$

gilt, so kann die zweite Beziehung von (12) angewendet werden.

Der in den Beziehungen (12) enthaltene Dampfdruck p_d bezieht sich laut (7) auf die gegebene Temperatur T und muß sich auch mit der Zustandsgleichung

$$p_d = - \left[\frac{\partial f_{ZGL}}{\partial v} (T, v_l) \right]_T \quad (15)$$

bzw.

$$p_d = p_{ZGL}(T, v_l)$$

für siedende Flüssigkeit und

$$p_d = - \left[\frac{\partial f_{ZGL}}{\partial v} (T, v_g) \right]_T \quad (16)$$

bzw.

$$p_d = p_{ZGL}(T, v_g)$$

für trocken gesättigten Dampf berechnen lassen. Damit stehen für die drei Unbekannten p_d , v_l und v_g drei Gleichungen (12)/(15)/(16) zur Berechnung bereit.

Demgegenüber werden als gegebene Größen in Zustandsgleichungen vor allem für energietechnische Berechnungen die leicht zugänglichen Größen Druck und Temperatur bevorzugt. Neben der thermischen Zustandsgleichung in *technischer Formulierung* $v = v_{ZGL}(p, T)$ kommt die zugehörige Potentialfunktion $g = g_{ZGL}(p, T)$ zur Anwendung. In Anbetracht der Tatsache, daß hierbei Flüssigkeits- und Gasbereich mit unterschiedlichen Gleichungen beschrieben werden müssen, ist zur Berechnung des Dampfdruckes p_d aus einer vorgegebenen Temperatur T Gleichung (10) des Bildes 2 in der Form

$$g_{gZGL}(T, p_d) = g_{lZGL}(T, p_d) \quad (17)$$

anzuwenden. Da jedoch für die wenigen in der Energietechnik verwendeten Arbeitsstoffe separate Dampfdruckfunktionen mit hoher Genauigkeit verfügbar sind, hat diese Berechnungsmöglichkeit keine praktische Bedeutung erlangt.

Zustandsgleichung und Maxwell-Kriterium

Zunächst erfolglos hatte man seit der Entdeckung des Gleichgewichtskriteriums durch *Maxwell* immer wieder versucht, mit neu aufgestellten Zustandsgleichungen die Sättigungsgrößen über dieses Gesetz zu berechnen. Der Grund hierfür war, daß bekanntlich einer Zustandsgleichung nicht mehr Informationen entnommen werden können, als bei ihrer Aufstellung ausdrücklich berücksichtigt wurden [10, 11, 12, 21]. Das heißt, die so berechneten Werte für den Dampfdruck und die Grenzkurvenvolumina hängen nach (12)/(15)/(16) vom Modellfehler der Zustandsgleichung in bezug auf die Darstellung der Differenz der freien Energien und deren Volumenableitungen ab. Oft lieferten die verwendeten Beziehungen im überhitzten Dampfgebiet recht genaue Ergebnisse, versagten aber völlig in den Gleichgewichtsberechnungen auf Grund unzulässiger Ungenauigkeiten im Flüssigkeitsgebiet, insbesondere auf der Siedelinie.

Die mit der Entwicklung der Rechentechnik einhergehenden Fortschritte auf dem Gebiet der numerischen Mathematik erlauben es seit den siebziger Jahren, bei der Auf-

stellung von Zustandsgleichungen auch an der Approximation nicht direkt beteiligte Größen, so zum Beispiel Siedetemperatur und -druck, mit einzubeziehen [18]. Mit der gleichzeitigen Entwicklung weit leistungsfähigerer Regressionsverfahren waren damit die Voraussetzungen gegeben, sehr genaue Zustandsgleichungen, zunächst für die wichtigsten reinen Stoffe, zu schaffen. Sie gestatten heute, mit Hilfe des *Maxwell-Kriteriums* auch die Sättigungsgrößen innerhalb der Meßgenauigkeit zu berechnen. Man orientiert sich vor allem auf die bereits erwähnten thermodynamischen Potentialfunktionen als zu approximierende Ansätze, hauptsächlich auf die freie Energie. Beispiele für solche umfassenden kanonischen Zustandsgleichungen, die den gesamten fluiden Zustandsbereich erfassen, sind die von *Wagner* für Stickstoff [10], von *Bender* für Methan [11], von *Schmidt* für Sauerstoff [19] und schließlich von *Keenan* u. a. [4] sowie von *Pollak* [5] für Wasser entwickelten Beziehungen.

Ein herausragendes Beispiel für eine kanonische Zustandsgleichung $f = f(T, v)$ höchster Genauigkeit, auch in ihren ersten und zweiten Ableitungen, stellt die von *Haar*, *Galagher* und *Kell* [7] vorgeschlagene Beziehung für Wasser dar (ebenfalls in [8] und [20] enthalten). Auf der 10. Wasserdampftafelkonferenz 1984 konnte ihr der Status einer international verbindlichen Formulierung für wissenschaftlichen und generellen Gebrauch²⁾ zuerkannt werden. Abgesehen von ihrer unmittelbar praktischen Bedeutung ist diese Gleichung von fundamentalem Interesse, da

1. ein sehr großer Zustandsbereich $0 \leq t \leq 1000$ °C und $0 \leq p \leq 1000$ MPa auch in den analytisch gebildeten Differentialquotienten von einer Gleichung äußerst genau wiedergegeben wird und
2. die Berechnung der Sättigungsgrößen mit dem *Maxwell-Kriterium* zu genauesten Ergebnissen führt.

Diskussion bekannter Verfahren und Schlußfolgerungen

Um aus einer Zustandsgleichung $p = p_{ZGL}(T, v)$ bzw. $f = f_{ZGL}(T, v)$ für eine gegebene Temperatur den Siededruck berechnen zu können, muß das Gleichungssystem (12)/(15)/(16) gelöst werden. Alle Verfahren zur Realisierung des *Maxwell-Kriteriums* sind Lösungsvarianten dieser Aufgabe.

Rein *analytische Lösungen* scheiden wegen der zunehmenden Kompliziertheit der Zustandsgleichungen aus. Zur Vollständigkeit seien jedoch zwei Verfahren erwähnt, die einfachste Zustandsgleichungen auf analytischem Weg verarbeiten. *Plank* gelang es, für die Zustandsgleichung von *Clausius* die Sättigungsgrößen explizit zu berechnen. *Clausius* selbst fand eine weitere Möglichkeit, aus seiner Beziehung den Dampfdruck direkt zu erhalten. *Kuenen* [1] wies darauf hin, daß beide Verfahren auch auf die *van der Waals-Gleichung* anwendbar seien.

Unabhängig vom Aufbau der betrachteten Zustandsgleichung sind dagegen die *geometrischen Verfahren*. Vorteilhaft ist außerdem ihre Anschaulichkeit, während die geringe Genauigkeit des Ergebnisses eine praktische Nutzung nahezu unmöglich macht. Umständlich ist sicher das Ausplanimetrieren der Flächen A^- und A^+ (Bild 1), bis die Gleichheit hergestellt ist. *Riecke* schlug vor, die Beziehung (10) für die Gleichheit der freien Enthalpien auf der Siede- und Taulinie mit einzubeziehen [1]. Ein weiteres von *van der Waals* konzipiertes und erstmals von *Kamerlingh-Onnes* angewendetes Verfahren [1] ist im Bild 3 veranschaulicht.

Ausführlichere Darstellungen der analytischen und geometrischen Verfahren für das *Maxwell-Kriterium* können [9] entnommen werden.

Die in Computer-Programmen realisierten *numerischen Verfahren* lehnen sich zum Teil an die geometrischen Methoden an. In Bild 4 wird versucht, die in jedem Fall notwendigerweise iterativen Verfahren ihrer Vorgehensweise nach zu systematisieren. Die Verbindungslinien mit zugehörigen

²⁾ Die Formulierung IAPS 1984 [7] für Wasser löst den seit 1968 verbindlichen Gleichungssatz IFC 1968 [14] ab. Für industrielle Berechnungen bleibt weiterhin die Formulierung IFC 1967 [13] verbindlich.

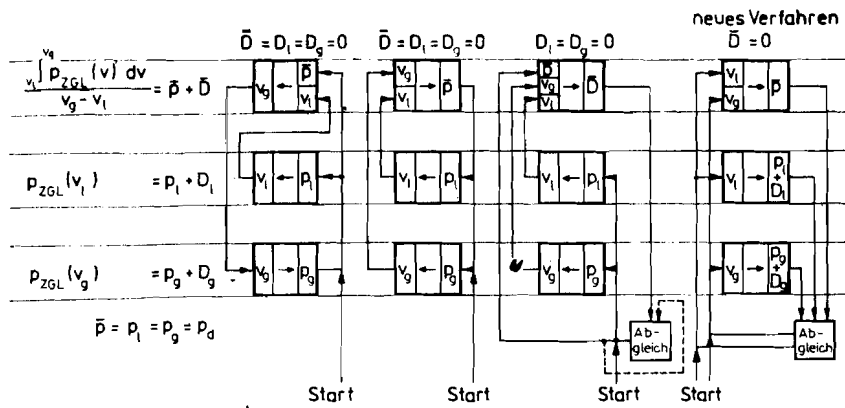


Bild 4. Gegenüberstellung numerischer Lösungsverfahren für das Maxwell-Kriterium

Pfeile geben die Berechnungsreihenfolge der Gleichungen (12), (15) und (16), welche die untereinander angeordneten Ebenen repräsentieren, im äußeren Iterationsschritt an. Weist innerhalb eines Kästchens der Pfeil nach links, wird die entsprechende Gleichung implizit benutzt, d. h. die links vom Pfeil stehenden Größen werden iterativ aus den rechts stehenden ermittelt³⁾. Ist dagegen der Pfeil nach rechts gerichtet, werden die im linken Feld des Kästchens stehenden Größen in die jeweilige Beziehung eingesetzt und die rechts stehenden explizit berechnet. Die angegebenen Differenzgrößen \bar{D} , D_1 , D_g wurden zur Erläuterung der Numerik eingeführt. Während sie bei Einsetzungsverfahren nicht benötigt werden, benutzen sie andere mathematische Verfahren zum Abgleich.

Ein mögliches *Einsetzungsverfahren*, von Bender in [11] empfohlen, entspricht dem linken Flußdiagramm des Bildes 4. Für eine gegebene Temperatur wird zunächst ein Startwert für den Dampfdruck gebildet. Aus (15) und (12) werden dann iterativ, hier nach *Newton*, die zu diesem Druck gehörenden Grenzkurvenvolumina v_1 und v_g berechnet. Mit v_g erfolgt nun die Berechnung eines verbesserten Dampfdruckes p_g durch (16), der im nächsten Schritt wiederum verwendet wird, um neue Volumina zu ermitteln. Dieses Vorgehen wird wiederholt, bis keine wesentliche Verbesserung des Siededruckes mehr erfolgt.

Eine zweite Variante des Einsetzungsverfahrens (im Bild 4 zweiter Berechnungsweg von links) verfolgen u. a. Wagner [10] und Rasmus [22]. Aus einem Anfangswert für den Dampfdruck werden mit (15) und (16) die zugehörigen Volumina v_1 und v_g iterativ berechnet und danach in (12) eingesetzt. Man erhält einen verbesserten Dampfdruck, der dann erneut verwendet wird.

Anstatt mit (12) einen neuen Dampfdruck zu berechnen, verwenden andere Autoren, wie z. B. Haur u. a. [7], Lempe [23], Mueller [24] und Vollmer [25] mathematische *Iterationsverfahren* zur Berechnung der Druckkorrektur aus \bar{D} . Dieser Vorgang ist im Bild 4 im dritten Programmablauf von links mit „Abgleich“ symbolisiert. Äquivalent dazu kann man auch die Gleichheit der freien Enthalpien nach (10) oder der Fugazitäten beider Grenzkurvenzustände für die Druckiteration heranziehen. In allen Fällen wird die Nullstelle der Funktion $\bar{D} = \bar{D}(\bar{p})$ gesucht (Bild 4).

Aus den vorangegangenen Betrachtungen ergeben sich folgende Gesichtspunkte für die Entwicklung eines qualitativ neuen Verfahrens:

1. Alle zitierten Verfahren beinhalten innerhalb der Druckiteration die Berechnung der Grenzkurvenvolumina mit der Zustandsgleichung. Abgesehen von kubischen Zustandsgleichungen ist dafür eine iterative Vorgehensweise notwendig. Das heißt, im äußeren Iterationszyklus sind zwei weitere Iterationen verschachtelt. Einsparungen an Rechenzeit erscheinen, daraus folgend, mit einem Verfahren möglich, das diese Volumeniterationen von vornherein ausschließt.

³⁾ Bei kubischen Zustandsgleichungen kann diese Iteration entfallen.

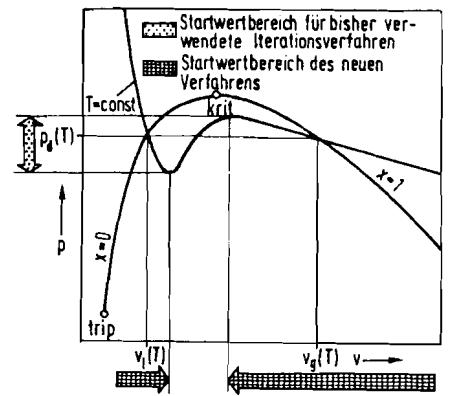


Bild 5. Geforderte Iterationsstartwertbereiche für die bisherigen und das neue Verfahren

2. Die Funktionstüchtigkeit der beschriebenen Verfahren steht und fällt mit der Genauigkeit des Startwertes für den Druck und bei Nichtauflösbarkeit der Zustandsgleichung zusätzlich der Grenzkurvenvolumina. Insbesondere bei Annäherung an den kritischen Zustand werden sehr genaue Anfangswerte benötigt. Recht hoch erscheint aber schon die sonst zu stellende Forderung, daß der Druckstartwert zu drei Volumenlösungen führen muß (Bild 5). Unter diesem Aspekt könnte auch für kubische Zustandsgleichungen eine andere Vorgehensweise interessant werden. Ein gegenüber Startwertfehlern unempfindliches Verfahren würde für den Praktiker erhebliche Erleichterungen bringen.
3. Für die in [9] zu bearbeitende Formulierung IAPS 84 [7] von Wasser stand eine effektive numerische Realisierung des Maxwell-Kriteriums im Vordergrund, die jedoch gemäß der Struktur des Stoffwert-Programmpaketes des WB Thermodynamik [16, 26] stoffunabhängig gestaltet sein mußte. Entscheidend für die zu erreichenden Rechenzeitsparungen war auf Grund des Umfangs und der Kompliziertheit der Zustandsgleichung IAPS 84 eine möglichst geringe Anzahl ihrer Durchrechnungen.

Vorstellung des neuen Verfahrens

Algorithmus

Der entwickelte Algorithmus ist im Bild 4 (rechts) den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Verfahren gegenübergestellt. Wie ersichtlich, werden in jedem Schritt die verbesserten Grenzkurvenvolumina direkt im Feld „Abgleich“ ermittelt, so daß die aufwendigen inneren Iterationen entfallen.

Im folgenden sollen die dafür benötigten Korrekturgleichungen für v_1 und v_g – das Hauptergebnis dieser Arbeit – abgeleitet werden.

Während des (k)-ten Iterationsschrittes wird festgestellt, daß die aktuellen Volumina $v_1^{(k)}$ und $v_g^{(k)}$ für die vorgegebene Temperatur das vorliegende Gleichungssystem (12)/(15)/(16) mit noch nicht genügender Genauigkeit erfüllen. Um gemäß Bild 6 verbesserte Volumina für den (k+1)-ten Schritt mit

$$v_1^{(k+1)} = v_1^{(k)} + \Delta v_1^{(k+1)} \quad (18)$$

und

$$v_g^{(k+1)} = v_g^{(k)} + \Delta v_g^{(k+1)} \quad (19)$$

zu erhalten, wird versucht, unter Verwendung der bekannten Werte des Schrittes (k) das aus (12)/(15)/(16) erhaltene Gleichungssystem

$$p_{ZGL}(T, v_1^{(k+1)}) = p_{ZGL}(T, v_g^{(k+1)}) \quad (20)$$

$$p_{ZGL}(T, v_1^{(k+1)}) = \frac{\int_{v_1^{(k+1)}}^{v_g^{(k+1)}} p_{ZGL}(T, v) dv}{v_g^{(k+1)} - v_1^{(k+1)}} \quad (21)$$

analytisch nach $v_1^{(k+1)}$ und $v_g^{(k+1)}$ umzustellen.

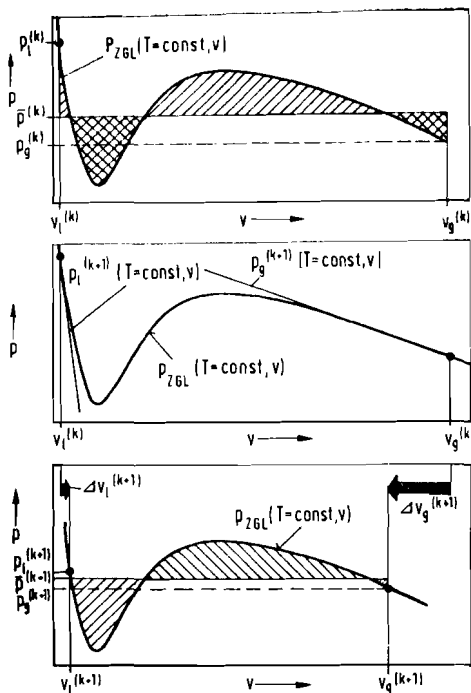


Bild 6. Veranschaulichung der Volumenkorrekturen des neuen Verfahrens

Da dem die Kompliziertheit jeder Zustandsgleichung im Wege steht, bietet es sich an, $p_{ZGL}(T, v)$ durch separate Näherungen auf der Siede- und Taulinie und in deren Umgebung zu ersetzen. Verwendung finden die Tangenten an der gegebenen Isothermen in $v_l^{(k)}$ und $v_g^{(k)}$ (vgl. Bild 6).

Ihre Gleichungen lauten

$$p_{l,1}^{(k+1)}(T, v) = p_{ZGL}(T, v_l^{(k)}) + \alpha_l^{(k)}(v - v_l^{(k)}) \quad (22)$$

mit

$$\alpha_l^{(k)} = \left[\frac{\partial p_{ZGL}}{\partial v} (T, v_l) \right]_T^{(k)} \quad (23)$$

für die Siedelinie und

$$p_{g,1}^{(k+1)}(T, v) = p_{ZGL}(T, v_g^{(k)}) + \alpha_g^{(k)}(v - v_g^{(k)}) \quad (24)$$

mit

$$\alpha_g^{(k)} = \left[\frac{\partial p_{ZGL}}{\partial v} (T, v_g) \right]_T^{(k)} \quad (25)$$

für die Taulinie.

Bevor diese Funktionen in (20)/(21) eingesetzt werden können, muß das Integral von (21) zerlegt werden. Man erhält

$$\int_{v_l^{(k+1)}}^{v_g^{(k+1)}} p_{ZGL}(T, v) dv_T = \int_{v_l^{(k)}}^{v_g^{(k)}} p_{ZGL}(T, v) dv_T - \int_{v_l^{(k)}}^{v_l^{(k+1)}} p_{ZGL}(T, v) dv_T + \int_{v_g^{(k)}}^{v_g^{(k+1)}} p_{ZGL}(T, v) dv_T \quad (26)$$

Während das erste Integral der rechten Seite von (26) aus dem (k)-ten Iterationsschritt mit $\bar{p}^{(k)} \cdot (v_g^{(k)} - v_l^{(k)})$ bekannt ist, sind die restlichen beiden mit (22) und (24) berechenbar.

Schließlich führt das Einsetzen der Ersatzfunktionen $p_{l,1}^{(k+1)}(T, v)$, $p_{g,1}^{(k+1)}(T, v)$ in die Beziehungen (20)/(21), bei Verwendung der Vereinfachungen

$$\bar{p}^{(k)} = \frac{1}{v_g^{(k)} - v_l^{(k)}} \int_{v_l^{(k)}}^{v_g^{(k)}} p_{ZGL}(T, v) dv_T,$$

$$p_l^{(k)} = p_{ZGL}(T, v_l^{(k)}) \quad \text{und} \quad p_g^{(k)} = p_{ZGL}(T, v_g^{(k)})$$

zum Gleichungssystem

$$p_l^{(k)} + \alpha_l^{(k)}(v_l^{(k+1)} - v_l^{(k)}) = p_g^{(k)} + \alpha_g^{(k)}(v_g^{(k+1)} - v_g^{(k)}) \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & |p_l^{(k)} + \alpha_l^{(k)}(v_l^{(k+1)} - v_l^{(k)}) \cdot (v_g^{(k+1)} - v_l^{(k+1)}) = \\ & = \bar{p}^{(k)}(v_g^{(k)} - v_l^{(k)}) - p_l^{(k)}(v_l^{(k+1)} - v_l^{(k)}) - \\ & - \frac{1}{2} \alpha_l^{(k)}(v_l^{(k+1)} - v_l^{(k)}) + p_g^{(k)}(v_g^{(k+1)} - v_g^{(k)}) + \\ & + \frac{1}{2} \alpha_g^{(k)}(v_g^{(k+1)} - v_g^{(k)}) \end{aligned} \quad (28)$$

Werden nun (27) und (28) unter Elimination von $v_g^{(k+1)}$ zusammengefaßt und (18) eingesetzt, entsteht die in $\Delta v_l^{(k+1)}$ quadratische Gleichung

$$A(\Delta v_l^{(k+1)})^2 + B(\Delta v_l^{(k+1)}) + C = 0 \quad (29)$$

mit den Koeffizienten

$$A = -\frac{1}{2} \alpha_l^{(k)}(\alpha_l^{(k)} - \alpha_g^{(k)}) \quad (30)$$

$$B = \alpha_l^{(k)}[p_l^{(k)} - p_g^{(k)} - \alpha_g^{(k)}(v_l^{(k)} - v_g^{(k)})] \quad (31)$$

$$C = \alpha_g^{(k)}(v_l^{(k)} - v_g^{(k)}) \cdot (\bar{p}^{(k)} - p_l^{(k)}) + \frac{1}{2}(p_l^{(k)} - p_g^{(k)})^2 \quad (32)$$

Um das richtige Vorzeichen der Lösung

$$\Delta v_l^{(k+1)} = -\frac{B}{2 \cdot A} \pm \sqrt{E} \quad (33)$$

mit

$$E = \frac{1}{4} \cdot \frac{B^2}{A^2} - \frac{C}{A} \quad (34)$$

zu ermitteln, wird (33) unter Zuhilfenahme von (27) und (18) in

$$v_g^{(k+1)} - v_l^{(k+1)} = \pm \frac{\alpha_l^{(k)} - \alpha_g^{(k)}}{\alpha_g^{(k)}} \sqrt{E} \quad (35)$$

überführt. Da die Differenz $v_g^{(k+1)} - v_l^{(k+1)}$ in jedem Falle positiv sein muß, ergibt sich die sinnvolle Lösung für $\Delta v_l^{(k+1)}$, indem das Vorzeichen von \sqrt{E} so gewählt wird, daß die rechte Seite von (35) positiv wird.

Die endgültige Lösungsformel für die im (k+1)-ten Schritt vorzunehmende Korrektur von v_l lautet somit

$$\Delta v_l^{(k+1)} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{B}{A} + \text{sign} \left(\frac{\alpha_l^{(k)} - \alpha_g^{(k)}}{\alpha_g^{(k)}} \right) \sqrt{E} \quad (36)$$

mit A nach (30), B nach (31) und E nach (34).

Aus (27) erhält man mit dieser Lösung unter Beachtung von (19)

$$\Delta v_g^{(k+1)} = \frac{p_l^{(k)} - p_g^{(k)} + \alpha_l^{(k)} \cdot \Delta v_l^{(k+1)}}{\alpha_g^{(k)}} \quad (37)$$

Die enthaltenen Anstiege der Hilfstangenten können praktisch unter Zuhilfenahme des (k-1)-ten Iterationsschrittes aus bereits berechneten Größen über

$$\alpha_l^{(k)} = \frac{p_l^{(k)} - p_l^{(k-1)}}{v_l^{(k)} - v_l^{(k-1)}} \quad (38)$$

und

$$\alpha_g^{(k)} = \frac{p_g^{(k)} - p_g^{(k-1)}}{v_g^{(k)} - v_g^{(k-1)}} \quad (39)$$

näherungsweise berechnet werden.

Im ersten Schritt haben sich die formalen Korrekturen

$$v_l^{(0)} = 0,999 \cdot v_l^{(1)} \quad (40)$$

$$v_g^{(0)} = 1,001 \cdot v_g^{(1)} \quad (41)$$

für (38) und (39) bewährt, wobei die mit dem Zeiger (1) gekennzeichneten Volumina die noch zu erläuternden Iterationsstartwerte darstellen. Aus den neuen Werten für $v_l^{(k+1)}$ und $v_g^{(k+1)}$ werden nun, wie im Bild 4 veranschaulicht, mit (12)/(15)/(16) $\bar{p}^{(k+1)}$, $p_l^{(k+1)}$ und $p_g^{(k+1)}$ berechnet. Entsprechen die relativen Abweichungen noch nicht den gewünschten, wird der Zyklus erneut, beginnend mit der Korrektur der Grenzkurvolumina, durchlaufen.

zu berechnende Größe	Abbruchkriterium
p_d	$\left \frac{\bar{p}^{(k+1)}}{\bar{p}^{(k)}} - 1 \right \leq \epsilon$
v_l	$\left \frac{v_l^{(k+1)}}{v_l^{(k)}} - 1 \right \leq \epsilon$
v_g	$\left \frac{v_g^{(k+1)}}{v_g^{(k)}} - 1 \right \leq \epsilon$

Tafel 1 (oben). Abbruchkriterien für den Abgleich der Iteration mit dem neuen Verfahren

Startwert-beziehung	zugrundeliegendes Modell nach [26]	
$p_d^{(1)} = p_d(T)$	August-Gleichung	$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{krit}} = \frac{\ln p_d - \ln p_{krit}}{\ln p_d - \ln p_{trip}}$ $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{trip}} = \frac{\ln p_d - \ln p_{krit}}{\ln p_d - \ln p_{trip}}$ mit $T_{krit} = 674,27 \text{ K}$ $T_{trip} = 273,16 \text{ K}$ $p_{krit} = 221,15 \text{ bar}$ $p_{trip} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ für Wasser
$v_l^{(1)} = v_l(T)$	ideale Flüssigkeit	$v_l - v_{trip} = K(T - T_{trip})$ mit $K = 4,8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{kg K}}$ für Wasser
$v_g^{(1)} = v_g(p_d, T)$	ideales Gas	$p \cdot v_g = R \cdot T$ $\left(\log \frac{p}{p_{krit}} + \log \frac{v_g}{v_{krit}} \right) = \log \frac{R \cdot T}{p_{krit} \cdot v_{krit}}$ mit $R = 0,462 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$ für Wasser

Tafel 2 (rechts). Iterationsstartwertberechnung für das neue Verfahren

Abgleich der Iteration

Naheliegender wäre es, die Grenzkurvencolumnina so lange zu verbessern, bis die Drücke \bar{p} , p_l und p_g in einer geforderten Genauigkeit ϵ übereinstimmen. Die während der Anwendung des vorgestellten Verfahrens gewonnenen Erfahrungen führten demgegenüber zu den in Tafel 1 aufgeführten Abbruchkriterien in Abhängigkeit von der zu berechnenden Größe. Eine ausführliche Ableitung und Begründung ist [9] zu entnehmen.

Im Prinzip gilt auch hier die Regel, daß alle Größen, die ermittelt werden sollen, auf Genauigkeit geprüft werden müssen.

Iterationsstartwerte

Mit dem Ziel, das vorgestellte Verfahren schnell auf verschiedene Stoffe bzw. Zustandsgleichungen anwenden zu können, werden die in Tafel 2 dargestellten einfachsten Gesetzmäßigkeiten herangezogen [26]. Die Konvergenz des angegebenen Algorithmus ist über den gesamten Zustandsbereich hinweg mit diesen Näherungen gewährleistet.

Anwendung auf die Zustandsgleichung IAPS 84

Um die Effektivität des neuen Verfahrens nachzuweisen, wurden direkte Vergleichsrechnungen zu dem in [7] angegebenen Lösungsalgorithmus für das Maxwell-Kriterium durchgeführt. Die Gegenüberstellung erfolgte an Hand der Ermittlung des Dampfdruckes aus einer gegebenen Temperatur mit der Zustandsgleichung IAPS 84 für Wasser.

Testrechnungen ergaben, daß mit dem neuen Verfahren mindestens 30%, aber mit Annäherung an die Tripeltemperatur bis zu 60% Rechenzeit eingespart werden. Dieses Ergebnis wurde erzielt, obwohl die Vergleichsversion mit einer Startwertnäherung von unter 0,01% für den Siededruck arbeitet, während das vorgestellte Verfahren mit den oben angegebenen groben Näherungen auskommen mußte. Hervorzuheben ist die starke Konvergenz des neuen Verfahrens, die sich vor allem bei hohen Genauigkeitsforderungen bemerkbar macht.

Anwendung auf kubische Zustandsgleichungen

Ein breites Anwendungsfeld für das neue Verfahren sind auch die hauptsächlich in der Modellierung stoffwandelnder Prozesse verwendeten kubischen Zustandsgleichungen. Getestet wurden u. a. die Beziehungen von *van der Waals*, *Redlich-Kwong*, *Soave* und *Peng-Robinson*.

Abweichend von der dargestellten Startwertberechnung bei komplizierten Zustandsgleichungen sind die Erfordernisse und Möglichkeiten kubischer Zustandsgleichungen. Es kann vor allem von einer expliziten Auflösbarkeit der Gleichungen ausgegangen werden.

Diese Tatsache bedeutet eine Herausforderung an das neue Verfahren, ermöglicht aber, wie noch gezeigt wird, eine Startwertberechnung, die auf die Angabe eines Siededruckes völlig verzichten kann. Unter dem Aspekt, daß für eine Vielzahl von Stoffen keine genauen Kenntnisse über die zur Zustandsgleichung gehörende Dampfdruckfunktion vorhanden sind, rückt das vorgestellte Verfahren auch für diese Anwendungsfälle in den Vordergrund.

Bild 5 zeigt, daß für die Funktionsfähigkeit des neuen Verfahrens die Startwerte lediglich nicht innerhalb der Spinodale liegen dürfen.

Es wird daher vorgeschlagen, den Anfangswert für das Siedelinienvolumen mit der explizit umgestellten Zustandsgleichung

$$v_l^{(1)} = v_{ZGL}(p_{krit}, T) \quad (42)$$

zu berechnen. Das zugehörige Gasvolumen wird zweckmäßigerweise nun direkt aus dem mit (42) berechneten Wert über die Beziehung

$$v_g^{(1)} = \frac{(v_{krit} - b)^2}{(v_l^{(1)} - b)} + b \quad (43)$$

berechnet, wobei b die bekannte, aus den kritischen Daten berechenbare Konstante der eingesetzten Zustandsgleichung darstellt [27]. Die ausführliche Herleitung von (43) kann [9] entnommen werden. Besonders bei reduzierten Temperaturen $T_r > 0,8$ empfiehlt es sich, auf (43) zurückzugreifen, während darunter die Idealgasgleichung (vgl. Tafel 2) genauere Werte liefert.

Trotzdem lagen in allen untersuchten Fällen die mit (42) und (43) berechneten Volumina im erforderlichen Bereich (Bild 5), so daß eine sichere Funktion des neuen Verfahrens für kubische Zustandsgleichungen garantiert ist.

Die Realisierung des neuen Verfahrens in Verbindung mit kubischen Zustandsgleichungen zeigt in einer Übersicht der Programmablaufplan des Bildes 7. Ausgehend von einer gegebenen Temperatur T werden der zugehörige Siededruck \bar{p} sowie gleichzeitig die Grenzkurvencolumnina v_l und v_g iterativ berechnet. Dargestellt sind Startwertberechnung und (k)-ter Iterationsschritt.

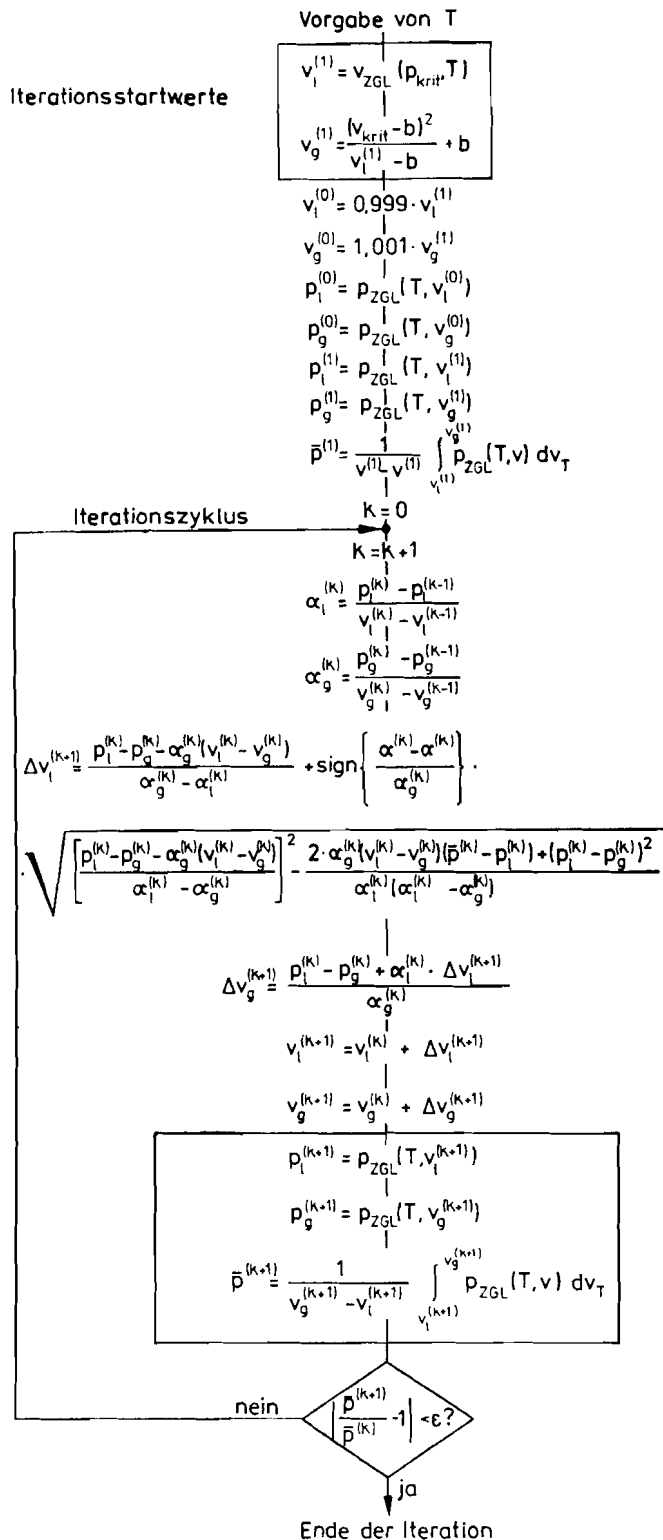


Bild 7. Realisierung des neuen Verfahrens für kubische Zustandsgleichungen (In der 9. Gleichung von oben muß es im Nenner korrekt $v_g^{(1)} - v_l^{(1)}$ und in der 14. Gleichung im Zähler $v_l^{(k)} - v_g^{(k)}$ lauten.)

Tafel 3 enthält ein konkretes Zahlenbeispiel, berechnet mit der reduzierten Peng-Robinson-Gleichung nach Bild 7. Die Abbruchgenauigkeitsschranke ϵ gemäß Tafel 1 beträgt 0,000001. Interessant sind die unterschiedlichen Zeitpunkte für das Erreichen der vorgegebenen Iterationsgenauigkeit der drei Größen. Während das Siedelinienvolumen bereits im sechsten Schritt seinen Wert nicht mehr verändert, erreicht der Dampfdruck im achten und das Taulinienvolumen erst im zehnten Schritt die geforderte Genauigkeit. Das heißt, je nach zu berechnender Größe könnte der Zyklus schon zuvor abgebrochen werden. Die zitierte Stabilität des Verfahrens tritt hier in der funktio-

Tafel 3. Zahlenbeispiel für den Iterationsablauf mit der Peng-Robinson-Gleichung

$T_r = 0,7, \omega = 0,5, \text{ Abbruchschranke } \epsilon = 0,000001$			
Iterations- schritt (k)	$v_{rl}^{(k)}$	$v_{rg}^{(k)}$	$\bar{p}_r^{(k)}$
1	0,318834 (*)	8,73870 (*)	-0,228430
2	0,321910	24,7573	0,000524464
3	0,321957	44,5150	0,0280843
4	0,321936	54,8918	0,0310172
5	0,321930	64,2564	0,0318328
6	0,321930	67,7946	0,0318996
7	0,321930	68,5593	0,0319018
8	0,321930	68,6085	0,0319018
9	0,321930	68,6091	0,0319018
10	0,321930	68,6091	0,0319018

$$p_r = \frac{R_r \cdot T_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2}{v_r(v_r + b_r) + b_r(v_r - b_r)}$$

mit $m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2$

$a_r = 4,83879$
 $b_r = 0,253090$
 $R_r = 3,25309$

*) Iterationsstartwerte nach (42) und (43)

nierenden Konvergenz trotz des sehr ungenauen Startwertes für v_{rg} , der sogar zu einem negativen Dampfdruck führt, zutage. Genauere Ausführungen zu Konvergenz und Stabilität sind wiederum [9] zu entnehmen.

Folgende Schlußfolgerungen können aus der Anwendung des neuen Verfahrens auf kubische Zustandsgleichungen gezogen werden:

1. In Verbindung mit den aus (42) und (43) berechneten Startwerten wird eine sichere Konvergenz des Verfahrens garantiert. Die Bestimmung eines Startwertes für den Siededruck und die damit verbundenen Probleme entfallen.
2. Die aufwendigen Berechnungen der Grenzkurvolumina mittels Cardanischer Formel bzw. der Methode mit Hilfsgrößen [28] oder Iterationen innerhalb jedes Schrittes der Druckiteration sind nicht mehr notwendig.
3. Mit den vor allem für trocken gesättigten Dampf sehr ungenauen Iterationsstartwerten, berechnet mit (42) und (43), benötigt das Verfahren zwischen 5 (bei $T_r = 0,95$) und 15 (bei $T_r = 0,45$) Iterationsschritte. Dabei stellt die angegebene Anfangswertberechnung in bezug auf die Genauigkeit sicher eine „Minimalvariante“ dar.
4. Das Verfahren arbeitet für reduzierte Temperaturen bis zu 0,999 in der im Bild 7 angegebenen Form numerisch stabil. Die Stabilität kann aber auch darüber hinaus mit den in [9] angegebenen Modifikationen erreicht werden.

Nomenklatur

f	spezifische freie Energie
g	spezifische freie Enthalpie
h	spezifische Enthalpie
p	Druck
q	spezifische Wärme
s	spezifische Entropie
T	Temperatur
u	spezifische innere Energie
v	spezifisches Volumen
w_R	spezifische Reibungsarbeit
x	Dampfanteil
α	Differentialquotient $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$
ω	azentrischer Faktor

Indices und Zeiger

d	Sättigungszustand
g	Zustand trocken gesättigten Dampfes
$krit$	kritischer Zustand
l	Zustand siedender Flüssigkeit
r	auf kritischen Zustand reduziert
$trip$	Tripelzustand
ZGL	Zustandsgleichung
(k)	(k)-ter Iterationsschritt

Literatur

- [1] *Kucnen, J. P.*: Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig 1907.
- [2] *Fischer, S., Pawlowitch, A., u. Sellmer, H.*: *Energietechnik* **29** (1979) 218–221.
- [3] *Heinze, R., u. Rasmann, H.*: *Energietechnik* **37** (1987) 46–48.
- [4] *Keenan, J. H., Keyes, F. G., Hill, P. G., u. Moore, J. G.*: *Steam Tables – Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid and Solid Phases*. John Wiley, New York–London–Sydney–Toronto 1969.
- [5] *Pollak, R.*: *Brennstoff. Wärme. Kraft.* **27** (1975) 5, 210–215.
- [6] *Griggall, U.*: *Brennstoff. Wärme. Kraft.* **36** (1981) 12, 527–528.
- [7] *Hair, L., Gallagher, T. S., u. Kell, G. S.*: *Steam Tables, Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid states of Water in SI-Units*. Hemisphere, Washington 1984.
- [8] *Dittmann, A., Kretzschmar, H.-J., u. Klinger, J.*: *Energietechnik* **38** (1988) 1–5 und 48–68.
- [9] *Kretzschmar, H.-J., Klinger, J., u. Zschunke, T.*: Forschungsbericht, TU Dresden, WB Thermodynamik, 1987.
- [10] *Wagner, W.*: Dissertation, Univ. Braunschweig, 1970.
- [11] *Bender, E.*: *Kältetechnik – Klimatisierung* **23** (1971) 258–264.
- [12] *Pollak, R.*: Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum, 1974.
- [13] *Griggall, U.*: *Properties of Water and Steam in SI-Units*. Springer, Berlin–Heidelberg–New York 1982.
- [14] *Elsner, N., Fischer, S., u. Klinger, J.*: *Thermophysikalische Stoffeigenschaften von Wasser*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982.
- [15] *Kretzschmar, H.-J., Klinger, J., Schneider, St., u. Dittmann, J.*: *Wiss. Berichte Ingenieurhochschule Zittau* **709** (1987) VI/5, 16–22.
- [16] *Kretzschmar, H.-J., u. Klinger, J.*: *Energietechnik* **34** (1984) 210–215.
- [17] *Plank, R.*: *Brennstoff. Wärme. Kraft.* **15** (1963) 8–11.
- [18] *Ahrendts, J., u. Baehr, H. D.*: *Forsch. Gebiete Ingenieurwes.* **45** (1970) 1–30.
- [19] *Schmidt, R.*: Diss., Ruhr-Univ. Bochum, 1983.
- [20] *Kretzschmar, H.-J., Klinger, J., Zschunke, T., u. Wetdlich, J.*: Forschungsbericht, TU Dresden, WB Thermodynamik, 1986.
- [21] *Stein, W. A.*: *Forsch. Gebiete Ingenieurwes.* **34** (1968) 6, 193–195.
- [22] *Rasmus, St.*: Dissertation B, TU Dresden, 1985.
- [23] *Lempe, D.*: TH Merseburg, WB Thermodynamik und Energiewirtschaft (persönliche Mitteilung 1986 – unveröffentlicht).
- [24] *Müller, H.-D.*: VEB Komplett-Chemieanlagen Dresden (persönliche Mitteilung 1986 – unveröffentlicht).
- [25] *Völlmer, D.*: Dissertation, TU Dresden, 1987.
- [26] *Kretzschmar, H.-J.*: *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* **33** (1984) 4, 139 bis 146.
- [27] *Köpsel, R.*: *Ausgewählte rechnerische Methoden der Verfahrenstechnik*. Akademie-Verlag, Berlin 1974.
- [28] *Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A.*: *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1981.
- [29] *Elsner, N.*: *Grundlagen der Technischen Thermodynamik*. Akademie-Verlag, Berlin 1985.

Eingegangen am 6. August 1987

CA 0831