Der neue Industriestandard IAPWS 2013 für Meerwasser

zur Berechnung von Kraftwerkskühl- und Entsalzungsprozessen

S. Herrmann[1], H.-J. Kretzschmar[1], R. Feistel[2], W. Wagner[3]

[1] Hochschule Zittau/Görlitz; [2] Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde; [3] Ruhr-Universität Bochum

Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften

Fundamentalgleichung für die spezifische Gibbs-Energie von Meerwasser der IAPWS 2013-Formulation [1]

$$g(p,T,S) = g^{W}(p,T) + g^{S}(p,T,S)$$

Wasseranteil nach IAPWS-IF97, Bereich 1 [2]

$$g^{W} = g_1^{97}(p,T)$$

Salzanteil nach IAPWS 2008 [3]

$$g^{S} = g^{08}(p,T,S)$$

Der Salzanteil S gibt den Masseanteil von Salz in Meerwasser an: $S = m_S / m$.

Die Zusammensetzung von Meersalz basiert auf der "Reference Composition Scale of Standard Seawater".

Alle thermodynamischen Eigenschaften können mit der Fundamentalgleichung $g(p,T,S)$ und ihren Ableitungen nach p, T und S berechnet werden.

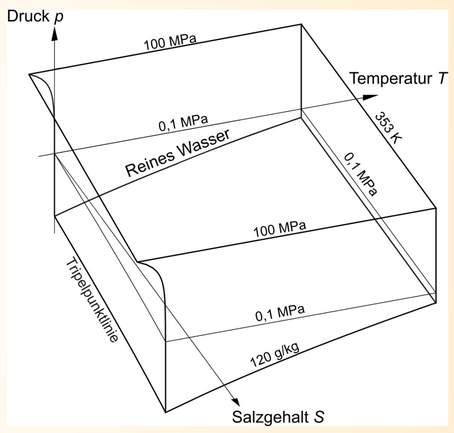
Beispiele für die Berechnung von Meerwassereigenschaften

Spezifisches Volumen:	$v(p,T,S) = g_p$
Spezifische Enthalpie:	$h(p,T,S) = g - T\,g_T$
Spezifische Entropie:	$s(p,T,S) = -g_T$
Spezifische isobare Wärmekapazität:	$c_p(p,T,S) = -T\,g_{TT}$
Isobarer Volumenausdehnungskoeffizient:	$\alpha_v(p,T,S) = g_{pT} / g_p$
Chemisches Potenzial von Wasser:	$\mu_W(p,T,S) = g - S\,g_S$
Osmotischer Druck:	$\phi(p,T,S) = -(g^S - S\,g_S)/(b R_m T)$

Gültigkeitsbereich

Druck p:	0,3 kPa bis 100 MPa
Celsius-Temperatur t:	–12,15 °C bis 80 °C
Kelvin-Temperatur T:	261 K bis 353,15 K
Salzanteil S:	0 bis 120 g kg^{-1}

mit Einschränkungen für bestimmte Bereiche gemäß IAPWS 2008 [3].



Unsicherheiten der berechneten Größen

Die Unsicherheiten der Industrie-Formulation, u, entsprechen im Wesentlichen denen der wissenschaftlichen Formulierung IAPWS 2008 [3], u_{08}, und sind für industrielle Anwendungen ausreichend:

$$u = u_{08} + \Delta_{RMS},$$

mit Δ_{RMS} als Differenz der Unsicherheiten zwischen IAPWS 2013 und IAPWS 2008.

Zustandsgröße	S-Bereich kg kg^{-1}	T-Bereich K	p-Bereich MPa	u_{08}	Δ_{RMS}	u
$\left\lvert\frac{\Delta\rho}{\rho}\right\rvert$	0 - 0,04	273 - 313	0,1	4×10^{-6}	$2{,}9 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}
	0,04 - 0,05	288 - 303	0,1	1×10^{-5}	$1{,}3 \times 10^{-6}$	1×10^{-5}
	0,005 - 0,04	273 - 313	10 - 100	2×10^{-5}	$5{,}3 \times 10^{-6}$	2×10^{-5}
$\lvert\Delta\alpha_v\rvert$	0,01 - 0,03	267 - 274	0,7 - 33	6×10^{-7} K^{-1}	1×10^{-6} K^{-1}	1×10^{-6} K^{-1}
$\left\lvert\frac{\Delta w}{w}\right\rvert$	0,029 - 0,043	273 - 308	0,1 - 2	3×10^{-5}	$8{,}2 \times 10^{-4}$	$8{,}2 \times 10^{-4}$
	0,029 - 0,043	273 - 303	0,1 - 5	3×10^{-5}	$6{,}4 \times 10^{-4}$	$6{,}4 \times 10^{-4}$
	0,033 - 0,037	273 - 278	0,1 - 100	5×10^{-5}	$1{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}8 \times 10^{-4}$
$\left\lvert\frac{\Delta p^{vap}}{p^{vap}}\right\rvert$	0,02 - 0,12	293 - 353	0,002 - 0,05	1×10^{-3}	$3{,}9 \times 10^{-5}$	1×10^{-3}
	0,018 - 0,04	298	0,003	2×10^{-4}	$1{,}5 \times 10^{-5}$	2×10^{-4}
$\lvert\Delta T_f\rvert$	0,004 - 0,04	271 - 273	0,1	2 mK	0,014 mK	2 mK
$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi}\right\rvert$	0,004 - 0,04	273	0,1	2×10^{-3}	- [a]	2×10^{-3}
	0,0017 - 0,038	298	0,1	2×10^{-3}	- [a]	2×10^{-3}
$\lvert\Delta c_p^S\rvert$	0 - 0,04	273 - 313	0,1	0,5 J kg^{-1} K^{-1}	- [a]	0,5 J kg^{-1} K^{-1}
$\lvert\Delta c_p\rvert$	0 - 0,12	273 - 353	0,1	4 J kg^{-1} K^{-1}	1,3 J kg^{-1} K^{-1}	4,2 J kg^{-1} K^{-1}

[a] Diese Zustandsgröße ist nur eine Funktion des Salzanteils der Fundamentalgleichung für Meerwasser.

Berechnung des Phasengleichgewichts zwischen Meerwasser und Wasserdampf

Phasengleichgewichtsbedingung

$$\mu_W(p,T,S) = g^{vap}(p,T)$$

Chemisches Potenzial von Wasser in Meerwasser

$$\mu_W(p,T,S) = g - S\,g_S$$

Freie Gibbs-Energie von reinem Wasserdampf nach IAPWS-IF97, Bereich 2 [2]

$$g^{vap}(p,T) = g_2^{97}(p,T)$$

Die Siedetemperatur ergibt sich dann iterativ mit: $T_b = T = f(p,S)$

Die spezifische Gibbs-Energie für das Zweiphasengemisch Salzlake-Dampf wird gebildet für

- gesättigte Meerwasserflüssigkeit: $g(p,T_b,S)$,
- reinen Wasserdampf: $g_2^{97}(p,T_b)$.

Für die Berechnung der spezifischen Enthalpie h ergibt sich damit folgende Gleichung für dieses Zweiphasengemisch (BV – Brine Vapor):

$$h^{BV}(p,T,S) = (1-x)\,h(p,T,S_b) + x\,h^{vap}(p,T),$$

wobei x der Dampfanteil mit $x = 1 - S / S_b(p,T)$

und S_b der Salzanteil des gesättigten Meerwassers, der Salzlake, sind.

Rechenzeitvergleich

- Nutzung des "Rechenzeitverhältnis" CTR

$$\text{CTR} = \frac{\text{Rechenzeit für IAPWS 2008}}{\text{Rechenzeit für IAPWS 2013}}$$

- resultierende CTR-Werte für die Berechnung ausgewählter Eigenschaften von Meerwasser gemäß nebenstehender Tabelle

Zustandsgröße	CTR
Spezifisches Volumen v	243
Spezifisches Enthalpie h	236
Spezifisches Entropie s	220
Spezifische isobare Wärmekapazität c_p	430
Chemisches Potenzial von Wasser in Meerwasser μ_W	134
Siedetemperatur von Meerwasser T_b	206
Erstarrungstemperatur von Meerwasser T_f	32

Mit dem neuen Industriestandard für Meerwasser IAPWS 2013 werden die Berechnungen im Durchschnitt 200 mal schneller gegenüber der wissenschaftlichen Formulierung IAPWS 2008.

Stoffwert-Programmbibliothek LibSeaWa

- Grundlagen: IAPWS Industrie-Formulation 2013 [1] und Algorithmen nach dem Fichtner-Handbuch [4]
- Gültigkeitsbereich erweitert durch Gleichungen des Fichtner-Handbuchs bis p = 100 MPa, T = 493,15 K (t = 200 °C) und S = 200 g kg^{-1}
- Berechnung von flüssigem Meerwasser, Zweiphasengemisch Meeerwasser und Wasserdampf sowie reinem Wasserdampf
- 40 Funktionen für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften, Transporteigenschaften, Rückwärtsfunktionen und Ableitungen
- Anbindungen für Excel®, MATLAB®, Mathcad®, Engineering Equation Solver® (EES), LabVIEW™, DYMOLA® und SimulationX® (Modelica)

Literatur

[1] IAPWS: Advisory Note No. 5: Industrial Calculation of the Thermodynamic Properties of Seawater (2013).
[2] IAPWS: Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (The Revision only Relates to the Extension of Region 5 to 50 MPa) (2007).
[3] IAPWS: Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Thermodynamic Properties of Seawater (2008).
[4] H. E. Hömig: Fichtner-Handbook, Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen (1978).