

H.-J. Kretzschmar<sup>1</sup>, S. Herrmann<sup>1</sup>, R. Feistel<sup>2</sup>, W. Wagner<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Hochschule Zittau/Görlitz; <sup>2</sup> Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde; <sup>3</sup> Ruhr-Universität Bochum

# Der neue IAPWS-Industriestandard für Meerwasser

## zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften in Entsalzungs- und Kraftwerkskühlprozessen (IAPWS 2013)

### 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

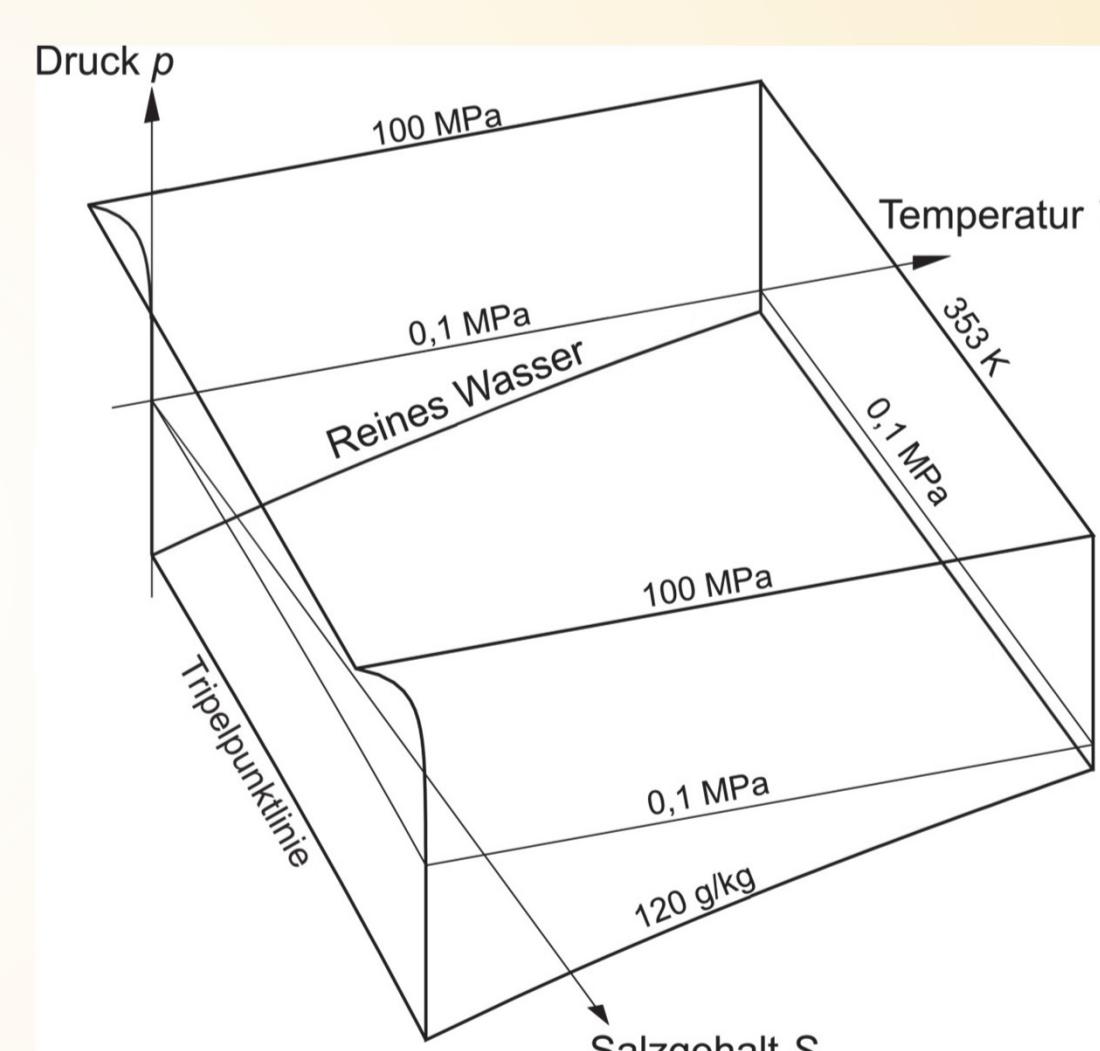
Druck  $p$ : 0,3 kPa bis 100 MPa

Celsius-Temperatur  $t$ : -12,15 °C bis 80 °C

Kelvin-Temperatur  $T$ : 261K bis 353,15 K

Salzanteil  $S$ : 0 bis 120 g kg<sup>-1</sup>

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-08 [3],  $u_{08}$ , und sind für industrielle Anwendungen ausreichend:

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

mit  $\Delta_{\text{RMS}}$  als Differenz der Unsicherheiten zwischen IAPWS 2013 und IAPWS 2008.

Zustandsgröße	S-Bereich kg kg <sup>-1</sup>	T-Bereich K	p-Bereich MPa	$u_{08}$	$\Delta_{\text{RMS}}$	$u$
$\frac{\Delta\rho}{\rho}$	0 - 0,04	273 - 313	0,1	$4 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$
	0,04 - 0,05	288 - 303	0,1	$1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
	0,005 - 0,04	273 - 313	10 - 100	$2 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-5}$
$\frac{\Delta\alpha_v}{\alpha_v}$	0,01 - 0,03	267 - 274	0,7 - 33	$6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$\frac{\Delta\mu_W}{\mu_W}$	0,029 - 0,043	273 - 308	0,1 - 2	$3 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$
	0,029 - 0,043	273 - 303	0,1 - 5	$3 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$
	0,033 - 0,037	273 - 278	0,1 - 100	$5 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$
$\frac{\Delta h^{\text{vap}}}{h^{\text{vap}}}$	0,02 - 0,12	293 - 353	0,002 - 0,05	$1 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
	0,018 - 0,04	298	0,003	$2 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$
$\frac{\Delta T_f}{T_f}$	0,004 - 0,04	271 - 273	0,1	2 mK	0,014 mK	2 mK
$\frac{\Delta\phi}{\phi}$	0,004 - 0,04	273	0,1	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
$\frac{\Delta g^S}{g^S}$	0 - 0,04	273 - 313	0,1	$0,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$0,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$0,5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\frac{\Delta g_p}{g_p}$	0 - 0,12	273 - 353	0,1	$4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$1,3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$4,2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

\* Diese Zustandsgröße ist nur eine Funktion des Salzanteils der Fundamentalgleichung für Meerwasser.

### Berechnung des Phasengleichgewichts zwischen Meerwasser und Wasserdampf

#### Phasengleichgewichtsbedingung

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

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]

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

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):

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

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  
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 $\mu_W$	134
Siedetemperatur von Meerwasser $T_b$	206
Erstarrungstemperatur von Meerwasser $T_f$	32

Mit dem neuen IAPWS 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  $p = 100 \text{ MPa}$ ,  $T = 493,15 \text{ K}$  ( $t = 200^\circ\text{C}$ ) und  $S = 200 \text{ g kg}^{-1}$
- Berechnung von flüssigem Meerwasser, Zweiphasengemisch Meerwasser 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. Höming: Fichtner-Handbook, Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen (1978).