

KFK-410

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1966

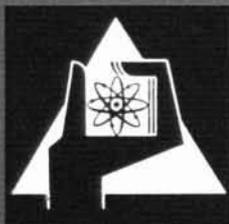
KFK 410

Institut für Reaktorbauelemente

Thermodynamik von Tropfen in Dampf-Kühlkreisen

H. Sundermann

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Hauptabteilung Bibliothek und Medien



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1966

K F K 410

Institut für Reaktorbauelemente

Thermodynamik von Tropfen in Dampf-Kühlkreisen

von

Heinz Sundermann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

In Dampfkreisläufen können aus dem Siedeteil Wassertropfen vom Dampfstrom mitgerissen werden. Diese Tropfen haben zunächst die gleiche Salzkonzentration, wie es in der flüssigen Phase des Siedeteils vorliegt.

Es soll untersucht werden, inwieweit diese Salzkonzentration im Tropfen durch weitere Verdampfung unter dem Einfluß der Oberflächenspannung größer wird, ob die Tropfen völlig verdampfen oder ob sie schließlich einen stationären Radius annehmen.

Die Klärung der Verhältnisse ist sowohl für Strömungs- und Wärmeübergangsprobleme als auch im Hinblick auf etwaige Salzanreicherung für Korrosionsfragen von Bedeutung.

Der Dampfdruck im Inneren eines Tropfens in Abhängigkeit vom umgebenden äußeren Dampfdruck  $p_D$ , vom Partialdruck  $p_S$  des gelösten Salzes, von einem etwa durch die Oberflächenspannung gegebenen Fremddruck  $p_F$  und in Abhängigkeit vom Tropfenradius  $r$  ermittelt werden.

Im Gleichgewicht zwischen flüssiger und Dampfphase müssen die chemischen Potentiale des Wassers in beiden Phasen gleich sein. Die chemischen Potentiale  $u$  lassen sich jeweils wie folgt darstellen:

für den  $s$ -ten Stoff unter dem Druck  $P$  gilt in reiner Phase

$$(1) \quad u_s(P) = g_s(P), \text{ wobei } g = \text{freie molare Enthalpie}$$

Für ein Gas  $s$  bzw. für einen gelösten Stoff  $s$  mit dem Partialdruck  $p_s$  in einem Gasgemisch bzw. in einer Flüssigkeit unter dem Druck  $P$  gilt

$$(2) \quad u_s(p_s) = g_s(P) + RT \cdot \ln(p_s/P)$$

Für ein Lösungsmittel  $L$  unter dem Partialdruck  $p_L$  und dem Gesamtdruck  $P$  der Lösung gilt:

$$(3) \quad u_L(p_L) = g_L(P) + (p_L - P) \cdot v ; \text{ wobei } v = \text{inkompressibles Mol - volumen.}$$

Anstelle  $P$  und  $p_L$  kann auch  $P$  und die molare Konzentration  $x$  des Lösungsgutes vorgegeben werden, dann geht Gleichung (3) über in

$$(4) \quad u_L(p_L) = u_L(P, x) = g_L(P) - RT \cdot x \quad ; \quad \text{für } x \ll 1$$

Für die Umrechnung des chemischen Potentials (wie auch für die freie Enthalpie  $g$ ) von einem Druck  $P_1$  auf einen Druck  $P_2$  gilt für Gase:

$$(5) \quad u(P_1) = u(P_2) + RT \cdot \ln(P_1/P_2)$$

und für inkompressible Flüssigkeiten:

$$(6) \quad u(P_1) = u(P_2) + (P_1 - P_2) \cdot v.$$

Mit obigen Gleichungen läßt sich das vorliegende spezielle System leicht bestimmen.

Die Tropfen enthalten Salz der molaren Konzentration  $x_s$  entsprechend dem Lösungspartialdruck  $p_s$ .

Im Dampfraum herrsche neben dem Dampfdruck  $P_D$  noch ein Fremddruck  $P_F$  der zusätzlich auf die Oberfläche des Tropfens wirkt.  $P_0$  sei der Gleichgewichts-Dampfdruck des reinen Wassers, also, wenn  $x_s = 0$  und  $P_F = 0$ .

Das chemische Potential  $u_D$  des Dampfes lautet

$$u_D(P_D) = g_D(P_D + P_F) + RT \cdot \ln P_D / (P_D + P_F) = g_D(P_0) + RT \cdot \ln(P_D/P_0)$$

für das chemische Potential  $u_W$  des Wassers im Tropfen gilt

$$\begin{aligned} u_W(P_D) &= g_W(P_D + P_F; x) = g_W(P_D + P_F) - RT \cdot x \\ &= g_W(P_0) + (P_D + P_F - P_0) \cdot v - RT \cdot x \end{aligned}$$

Da  $g_D(P_0) = g_W(P_0)$  gilt im Gleichgewicht, wenn  $u_D(P_D) = u_W(P_D)$ ,

$$(7) \quad (P_D + P_F - P_0) v_W - RT \cdot x = RT \cdot \ln(P_D/P_0)$$

So lange also  $v_w \ll v_D$  bleibt, folgt für  $P_F = 0$ , da  $x \ll 1$  ist,  
 $P_0 - P_D = x P_0$ .

Verwendet man statt  $P_0$  und  $x$  das gleichwertige Parameterpaar  $P_0$  und  $P_s$ , so ergibt sich  $P_0 - P_D = P_s$ .

Die Dampfdruckniedrigung ist somit gleich dem osmotischen Druck der Salzlösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

Da der Druck  $P_D$  in der reinen Dampfphase auf  $P_0$  normiert werden darf, also man  $P_D = P_0$  setzen kann, folgt aus Gleichung (7)

$$(8) \quad P_F = RTn_s/V_{tr} = P_s,$$

da  $x \ll 1$  und  $v_w \ll v_D$ , wobei  $V_{tr}$  = Tropfenvolumen und  $n_s$  = Molzahl des gelösten Salzes im Tropfen.

Die Beziehung beinhaltet, daß der äußere Gesamtdruck auf dem Tropfen im Gleichgewicht durch den Partialdruck des Salzes im Tropfen gerade kompensiert wird. - Der äußere Gesamtdruck kann gegeben sein durch ein Fremdgas, durch den Druck  $P_{el} = - Q^2/8\pi r^2$  elektrischer Ladung  $Q$ , die beim Versprühen leicht auftreten oder durch den im folgenden allein in Betracht gezogenen Druck  $P_\sigma = 2\sigma/r$  der Oberflächenspannung.

Berücksichtigt man, daß für den Lösungspartialdruck des Salzes im Tropfen  $p_s = n_s RT/V_t$  gilt, dann bestimmt sich der dem Gleichgewicht zugehörige Tropfenradius  $r_{gl}$  aus

$$p_\sigma = p_s = 2\sigma/r_{gl} = 3n_s RT/4\pi r_{gl}^3 \quad \text{zu}$$

$$(9) \quad r_{gl} = (3n_s RT/8\pi\sigma)^{1/2}$$

Für  $n_s$  ist dabei die Molzahl für die Menge Salz einzusetzen, die der Tropfen bei seinem Entstehen aus der Flüssigkeit mitnahm. Wenn  $c$  die Molzahl Salz pro Kubikzentimeter der Flüssigkeit war, dann ist

$$(10) \quad n_s = c \cdot 4\pi/3 \cdot r_a^3$$

wenn der Tropfen die Flüssigkeit mit dem ursprünglichen Anfangsradius  $r_a$  verließ. Aus (9) und (10) folgt

$$(11) \quad r_{gl} = (c r_a^3 RT/2\sigma)^{1/2}$$

Der jeweilige Gleichgewichtsradius hängt danach in besonders starkem Maße vom Anfangsradius ab, mit dem der Tropfen die Flüssigkeit verließ.

Der ursprüngliche Tropfen wächst, wenn der allgemeine Gleichgewichtsradius  $r = 2\sigma/cRT > r_a$ ; er wird kleiner, wenn  $r = 2\sigma/cRT < r_a$ , und zwar jeweils bis der individuelle Gleichgewichtsradius  $r_{gl}$  erreicht ist, wobei natürlich Teilung oder Vereinigung von Tropfen nebenherlaufen können.

Für die Oberflächenspannung in (11) gilt nach der Eötvös'schen Regel  $\sigma = k (T_{kr} - 6 - T)$ . Für Wasser beträgt  $T_{kr}$  etwa  $647^\circ$  K. Der Faktor  $k$  ist noch leicht von Druck und Temperatur abhängig. Nimmt man dafür einen Wert von etwa  $k = 0,23$  dyn/cm Grad, zutreffend bei  $20^\circ$  C und eine atm. so gilt angenähert  $\sigma = /0,23(641-T)$ .

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Salzkonzentration  $c$  ist darstellbar durch  $\sigma_c - \sigma_0 = a \ln(1 + bc)$ . Dieser Einfluß der Salzkonzentration kann in Gleichung (11) für Abschätzung jedoch zunächst vernachlässigt werden, da bis zu Konzentrationen von 25 Gew.% die Oberflächenspannung nur um etwa 14 % wächst.

Danach ergibt sich als Näherung für den Gleichgewichtsradius

$$(12) \quad r_{gl} = (R \cdot T \cdot c \cdot r_a^3 / 0,43 (641 - T))^{1/2}$$

stellt man die Frage, bei welchem Entstehungsradius die Tropfen von vornherein im Gleichgewicht sind, dann ist für  $r_{gl} = r_a = r$  zu setzen, wobei  $r$  der allgemeine Gleichgewichtsradius ist.

Für eine Salzkonzentration von  $c = 5 \cdot 10^{-6}$  Mol/cm<sup>3</sup> ergibt sich  $r = 0,47 \mu$ , d.h. lediglich kleinste Nebeltröpfchen von jeder Größe befinden sich von vornherein mit dem Dampf im Gleichgewicht.

Größere Tropfen, besonders bei normaler Größe von  $R = ca 0,25$  cm sind nur dann im Gleichgewicht, wenn ihr Salzgehalt  $C_R$  entsprechend verdünnt ist. Das Verdünnungsverhältnis  $C_R/c$  ergibt sich aus (12) zu  $C_R/c = r/R = 2 \cdot 10^{-4}$ . Es ist zwar fraglich, ob während der Durchlaufzeit im Kreislauf das Gleichgewicht erreicht wird, dennoch zeigt die Lage des Gleichgewichtes, daß in den Kreislaufstrecken jedenfalls nur geringere Salzkonzentrationen auftreten können als im Wasserreservoir.