

А втореф.
Н-42

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант В. И. НЕДОСТУП

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

*Научный руководитель —
доктор технических наук,
профессор Я. В. Казавчинский*

~~Перечет 1984~~

Перечет 1984

Одесса — 1967

Автореферат
Н

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант В. И. НЕДОСТУП

На правах рукописи

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель—
доктор технических наук,
профессор Я. Э. Казавчинский

Одесса — 1967

ОТБИРАТЕЛЬНИЙ КОМПЛЮТ І ПОВІДНІСТЬ АТОМНОГО
ЧЕРНУ РЕАКТОРА

ІНЖЕНЕРНО-ТЕХНІЧНИЙ ВІСНИК

✓ 014485

Автор Недоступ
Н-42 Исслед. свойств
газовых смесей...
к. 014485 014 1967

Поверніть книгу не пізніше зазначеного терміну.

Києво-Святошинська друку

Глубокоуважаемый _____

Одесский технологический институт им. М. В. Ломоносова направляет Вам для ознакомления автореферат диссертации В. И. Недоступа «Исследование свойств газовых смесей методом термодинамического подобия», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Работа выполнена на кафедре термодинамики и общей теплотехники Одесского института инженеров морского флота.

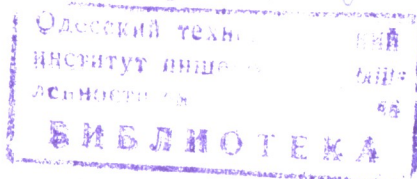
Защита назначена на «24» *февр* 1967 г.

Ваши отзывы и замечания по автореферату просим направлять в двух экземплярах по адресу: г. Одесса, ул. Свердлова № 112, ОТИ им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета ОТИ
им. М. В. Ломоносова

Л. А.
(ЗАПОРОЖЕЦ Л. А.).

«23» *Т* 1967 г.



Данные о теплофизических свойствах реальных газов и газовых смесей играют решающую роль при проектировании агрегатов нефтехимической промышленности, энергетических и холодильных установок. Отсутствие надежных, а нередко и ориентировочных данных о свойствах веществ является серьезным препятствием для решения ряда важных научных и технических задач.

Современная справочная литература предлагает проектировщикам крайне ограниченный материал по термодинамическим свойствам важнейших реальных газов. Можно назвать не более 10 веществ (Ar, N₂, O₂, H₂O, CH₄, H₂, CO₂ и пр.), исследованных в широком диапазоне изменения параметров.

Основным сырьем химической промышленности являются природные, нефтяные попутные газы, газы пиролиза и другие многокомпонентные смеси. Огромное количество и неисчерпаемое разнообразие составов смесей делают задачу экспериментального определения термических и калорических свойств более трудной, чем для чистых веществ. Объем исследований и их трудоемкость делают невозможным составление диаграмм и таблиц термодинамических свойств по данным только опытных измерений.

По указанным причинам особую важность приобретают расчетные методы, позволяющие на основании общих закономерностей получить необходимые сведения о свойствах веществ. Среди расчетных методов особое место занимают методы термодинамического подобия. Учитывая существенный рост количества газовых смесей, представляющих интерес для практики, можно утверждать, что исследование свойств смесей методом термодинамического подобия является весьма перспективным. Вследствие этого целью настоящей работы является разработка и исследование метода расчета термических и калорических свойств газовых смесей, основанного на использовании термодинамического подобия. В круг исследования включены смеси наиболее распространенных технически важных веществ N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂, CO, углеводороды метанового и этиленового рядов и др.

Реферлируемая работа состоит из 5 глав. Первая глава посвящена анализу методов определения свойств веществ, основанных на законе соответственных состояний. Во второй главе исследованы вопросы использования новых опорных точек подобия для исследования термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных смесей. Третья глава содержит результаты исследования кривых Бойля реальных газов и газовых смесей. В четвертой главе описан разработанный в диссертации метод корреляции закона соответственных состояний. Пятая глава посвящена вопросам составления уравнения состояния и расчета термодинамических свойств многокомпонентных смесей реальных газов.

Термодинамическое подобие как метод исследования свойств веществ

Среди методов расчета термодинамических свойств веществ, основанных на использовании подобия, можно условно отметить 3 основных направления.

К первому направлению отнесены обобщенные уравнения состояния. Анализ известных обобщенных уравнений (Каммерлинг Оннеса, Планка, Су, Мартина и Хао, Гиршфельдера и сотрудников) показал, что все они справедливы лишь в ограниченной области параметров и, кроме того, неприменимы для газовых смесей, так как основаны на критической точке индивидуального вещества, для которой у смесей нет соответственной точки.

Второе направление отличает использование обобщенных диаграмм состояния различных свойств. В работе проанализировано большое число обобщенных диаграмм для определения термических и калорических величин (Копа и сотр., Доджа, Су, Нельсона и Оберта, Хоугена и Ватсона, Гавличека, Эдмистера и др.). Показано, что точность, оговариваемая авторами, часто не подтверждается на практике. При использовании обобщенных графиков неизбежны значительные погрешности, связанные не только с приближенностью закона соответственных состояний, но и с отсутствием термодинамической увязки между обобщенными графиками термических и калорических свойств, а также с ненадежностью критических параметров малоисследованных веществ, для которых использование графиков может оказаться единственным способом оценки термодинамических свойств. Важным недостатком существующих обобщенных диаграмм состояния является то, что в качестве опорной точки подобия в них взята критическая точка, вследствие чего использование диаграмм для газовых смесей затруднительно. Между тем, именно для смесей применение обобщенных диаграмм представляется наиболее рациональным.

К третьему направлению методов, использующих термодинамическое подобие, относятся методы, восстанавливающие действительные свойства веществ на основании ограниченных опытных данных. Отыскание ряда важных закономерностей с последующим использованием их для составления уравнений состояния является общей чертой методов указанного направления.

Известно, что термодинамическое подобие реальных газов является приближенным и закон соответственных состояний, вообще говоря, не выполняется. Однако точность методов расчета свойств веществ, использующих подобие, может быть повышена введением известных поправок.

Различные способы модификации закона соответственных состояний могут быть разделены на две основные группы. Для способов первой группы характерно в качестве опорных параметров брать не критические параметры, а другие, отличающиеся от них на постоянные или переменные величины. Морган и Чайлдс показали, что постоянные поправки, введенные в работах Ньютона и Майера-Бьеррума, эффективны в очень ограниченной области параметров. Поправки, предложенные Морганом и Чайлдсом, переменны, однако и они не обеспечивают необходимой точности и кроме того неприменимы для расчета свойств смесей, так как основываются на критических параметрах.

Методы модификации закона соответственных состояний, отнесенные нами ко II группе, отличает использование уравнения состояния, записанного в виде:

$$\pi = f(\omega, \tau, C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (1)$$

Величины C_1, C_2, \dots, C_n должны отражать природу вещества и надежно определяться по опытным данным. Известные критерии подобия (W_a, P_i, R_i, G_i, M_e и др.) определяются по данным о свойствах веществ на пограничных кривых или в критических точках. Особенности конфигурации термодинамической поверхности смеси в состоянии насыщения не позволяют применить указанные критерии для исследования свойств газовых смесей.

На основании анализа, выполненного в этой главе, делается вывод, что известные методы расчета термодинамических свойств веществ, использующие подобие, оказываются весьма неточными для смесей реальных газов, так как базируются на критической точке как опорной точке подобия и на свойствах индивидуальных веществ в состоянии насыщения.

Опорные точки подобия для реальных газов и газовых смесей

Еще в 1889 г. Л. Натансон (Compt. rend. 110, 855, 890, 1889) предсказал возможность использования в качестве опор-

ных точек подобия некритических точек. Поставленная Натансоном задача была решена в работах Я. З. Казавчинского (ДАН, 161, № 5, 1965, ИФЖ 9, № 3, 1965), обосновавшего принцип выбора опорных точек подобия, из которого следует, что любые соответственные точки могут использоваться в качестве опорных.

В соответственных состояниях термодинамически подобных газов должны совпадать все безразмерные величины одного наименования. Поскольку состояние газа определяется двумя независимыми переменными, то соответственные состояния находятся из условий равенства в них только двух безразмерных комплексов разного наименования. Эти же условия необходимы для определения координат опорных точек подобия.

С позиций этого принципа проанализированы известные опорные точки подобия, применяемые для расчета термодинамических свойств газовых смесей. Показано, что критические точки смесей не являются соответственными критическим точкам компонентов, а псевдокритические точки, определяемые различными способами, не удовлетворяют принципу выбора опорных точек подобия, что объясняет низкую точность методов расчета, использующих псевдокритические параметры.

Общий принцип выбора опорных точек подобия позволяет использовать любые точки, расположенные на поверхности состояния, в качестве опорных. Задача сводится к отысканию на поверхностях состояния различных газов точек, в которых значения двух безразмерных величин были бы одинаковы. В качестве одной из таких величин целесообразно взять коэффициент сжимаемости Z , вследствие того, что он чаще всего является искомой величиной в уравнении состояния, так как характеризует отклонение реального газа от идеального.

В качестве второго комплекса может быть выбрана любая надежно определяемая величина. В частности, Я. З. Казавчинским показано, что точки, выбранные на термических идеальных кривых — кривой Бойля, кривой инверсии и кривой Джоуля, при условии

$$Z_0 = \text{idem} \quad (2)$$

могут быть выбраны в качестве опорных, как удовлетворяющие второму условию: на кривой Бойля

$$p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = 0 = \text{idem} \quad (3)$$

на кривой инверсии

$$T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = 0 = \text{idem} \quad (4)$$

на кривой Джоуля

$$T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = 0 = \text{idem} \quad (5)$$

Вследствие того, что кривые инверсии и максимумов изохор находятся в области параметров, не всегда удобной для выбора опорных точек (например, максимумы на изохорах наблюдаются только у веществ, исследованных в очень широком интервале приведенных температур He и H_2), в качестве опорных точек подобия будут выбираться только точки на кривых Бойля.

Главным достоинством новых опорных точек подобия является возможность использования их для исследования термодинамических свойств газовых смесей. Проверка по опытным данным для ряда бинарных смесей ($CH_4-nC_4H_{10}$, $CH_4-C_2H_6$, $N_2-C_2H_6$, воздух и др.) при условии выбора точек на кривых Бойля с различными значениями Z_0 показала перспективность такого пути исследования. Проведенное сопоставление с расчетами, произведенными с использованием псевдокритических параметров и истинных критических параметров смесей, показало качественное преимущество новых опорных точек подобия.

Следует заметить, что и в случае применения точек на кривых Бойля подобие между смесью и ее компонентами существенно зависит от подобия компонентов. Смеси, содержащие благородные газы, метан, азот, кислород, этан, могут быть рассчитаны по приведенному уравнению одного из компонентов в диапазоне докритических плотностей с погрешностью менее 1%.

Разработка надежного способа расчета термодинамических свойств многокомпонентных газовых смесей требует в первую очередь наличия методики определения параметров их опорных точек по данным для чистых компонентов и минимальным сведениям о бинарных смесях.

При выводе выражений для вычисления опорных параметров смесей нами было использовано несколько допущений, характеризующих подобие смеси и ее компонентов. Смесь постоянного состава рассматривается как гипотетическое чистое вещество, энергия взаимодействия молекул которого описывается такой же потенциальной функцией, как и энергия взаимодействия молекул компонентов смеси.

На основании допущения о существовании связи координат опорных точек подобия с силовыми постоянными двухпараметрических потенциальных функций получен вид расчетных формул для координат T_0 и V_0 опорных точек многокомпонентных газовых смесей:

$$T_0 = \sum_{i,j} x_i x_j T_{0ij} \quad (6)$$

$$V_0 = \sum_{i,j} x_i x_j V_{0ij} \quad (7)$$

Для бинарных смесей выражения (6) и (7) имеют вид:

$$T_0 = x_1^2 T_{01} + x_2^2 T_{02} + 2x_1 x_2 T_{012} \quad (8)$$

$$V_0 = x_1^2 V_{01} + x_2^2 V_{02} + 2x_1 x_2 V_{012} \quad (9)$$

Использование реальных точек, расположенных на поверхности состояния смеси, в качестве опорных позволяет проверить достоверность полученных из теоретических соображений зависимостей (6) и (7). Для этого на основании опытных данных для ряда смесей и их компонентов выделялись кривые Бойля и табулировались в координатах Z, T и Z, V при одинаковых значениях Z . С помощью полученных таблиц определялись значения T_{012} и V_{012} при $Z = \text{idem}$, входящие в выражения (8) и (9). При этом было найдено, что величины T_{012} и V_{012} не обнаруживают какой-либо зависимости от состава смеси, что подтверждают полученные ранее соотношения.

Исследование зависимости величин T_{012} и V_{012} от Z показало, что кривые $Z-T_{012}$ и $Z-V_{012}$ имеют характер, аналогичный кривым Бойля реальных газов, и характеризуют некоторый условный газ, энергия взаимодействия молекул которого равна энергии взаимодействия химически разнородных молекул.

Отсутствие явной зависимости от состава величин T_{012} и V_{012} , а также характер кривых $Z-T_{012}$ и $Z-V_{012}$ показывают, что величины T_{012} и V_{012} , входящие в расчетные выражения (8) и (9), зависят только от свойств молекул компонентов бинарной смеси. Вследствие этого выражения для многокомпонентных смесей (6) и (7) должны содержать соответствующие значения T_{0ij} и V_{0ij} для каждой пары компонентов смеси, не зависящие от состава.

Для упрощенных расчетов и в случае отсутствия опытных данных о свойствах бинарных смесей можно использовать имеющийся экспериментальный материал с целью получения ряда обобщений, позволяющих определить величины T_{0ij} и V_{0ij} без опытных данных.

В работе показано, что с точностью определения из опытных данных величина V_{0ij} может быть вычислена по формуле:

$$V_{0ij} = \frac{1}{8} \left(\sqrt[3]{V_{0i}} + \sqrt[3]{V_{0j}} \right)^3 \quad (10)$$

Значение T_{0ij} определяется из выражения

$$T_{0ij} = \xi \sqrt{T_{0i} \cdot T_{0j}}, \quad (11)$$

где ξ — постоянная для каждой смеси величина, учитывающая

неподчинение компонентов смеси двухпараметрической потенциальной функции. Коэффициент ξ определен для большого числа бинарных смесей.

Обоснованность разработанной методики определения параметров опорных точек подтверждается результатами расчета второго вириального коэффициента B_{12} . По значениям T_{012} и V_{012} были определены ϵ_{12} и τ_{12} , которые использовались для вычисления B_{12} ряда бинарных смесей, оказавшихся в хорошем согласии с опытом.

Кривые Бойля реальных газов и их смесей

В свете новых положений о термодинамическом подобии данные о кривых Бойля приобретают особое значение для исследования свойств веществ. Вследствие этого в реферируемой работе были определены из $P-V-T$ данных координаты кривых Бойля 20 индивидуальных веществ и большого числа газовых смесей (всего 50 составов). Выделенные координаты $Z-T-\rho$ согласовывались в различных координатных плоскостях с целью получения наиболее достоверных результатов. Несмотря на тщательность этого согласования возможные погрешности параметров кривых Бойля оцениваются в $\pm 0,5\%$ для температуры и $1,5\% - 2,0\%$ для плотности.

Полные сведения о кривых Бойля на основании экспериментальных данных о сжимаемости могут быть получены лишь для ограниченного числа веществ, исследованных в широком диапазоне температур и давлений. В то же время в соответствии с поставленной задачей необходимо иметь полные и достоверные данные об этих кривых. Вследствие этого появилась необходимость отработать метод сглаживания и взаимного согласования кривых Бойля веществ, исследованных в ограниченном интервале температур, допускающий экстраполяцию в область, не исследованную экспериментально.

У термодинамически подобных газов состояния на кривых Бойля, взятые при одинаковых значениях Z , являются соответственными, вследствие чего у них будут равны приведенные параметры одного наименования.

$$\frac{P_i}{P_{0i}} = \frac{P_0}{P_{00}}; \quad \frac{\rho_i}{\rho_{0i}} = \frac{\rho_0}{\rho_{00}}; \quad \frac{T_i}{T_{0i}} = \frac{T_0}{T_{00}}, \quad (12)$$

причем индексе «i» относится к исследуемому веществу, индексе «0» к базисному. Из (12) получаем, что у подобных газов графики, связывающие одноименные параметры кривых Бойля исследуемого и базисного веществ при одинаковых значениях Z , являются прямыми линиями, проходящими через начало координат, с угловыми коэффициентами, равными отно-

шению соответствующих опорных параметров. Вследствие того, что реальные газы только приближенно подобны, указанные графики представляют собой не прямые линии, а кривые малой кривизны, описываемые с приемлемой точностью выражениями вида

$$T_i = aT_0 + bT_0^2 \quad (13)$$

$$\rho_i = c\rho_0 + d\rho_0^2 \quad (14)$$

Надежность такой аппроксимации подтверждается приведенными в работе таблицами сравнения расчетных и опытных значений T и ρ на кривых Бойля.

Из сказанного становится ясным метод, который позволит сгладить данные по кривым Бойля, их взаимно согласовать и экстраполировать в неисследованную область. По табличным данным для кривых Бойля базисного и исследуемого веществ, представленных при одинаковых значениях Z , строятся графики $T_i/T_0 = f(T_0)$ и $\rho_i/\rho_0 = \varphi(\rho_0)$, с помощью которых определяются постоянные a, b, c и d уравнений (13) и (14).

Уравнение (13) позволяет также определять температуры Бойля веществ, исследованных в ограниченном интервале температур.

В диссертации получены коэффициенты уравнений (13) и (14) для большого числа индивидуальных газов, а также значения их температур Бойля. Отметим, что для некоторых веществ температуры Бойля получены впервые.

Для восстановления кривых Бойля малоисследованных веществ, опытные данные которых не позволяют выделить эту кривую, в работе предложен ряд эмпирических соотношений.

На примере большого числа реальных газов и газовых смесей показано, что параметры кривых Бойля разных веществ при фиксированном значении Z_i связаны с одноименными опорными параметрами обобщенными зависимостями вида

$$T_{Z_i} = A_0 + A_1 T_0 + A_2 T_0^2 \quad (15)$$

$$\rho_{Z_i} = B_1 \rho_0 + B_2 \rho_0^2 \quad (16)$$

Такие зависимости составлены при использовании в качестве опорной точки подобия критической точки и точки на кривой Бойля ($Z_0=0.5$) для ряда значений Z_i . Полученные зависимости позволяют по опорным параметрам рассчитать с приемлемой точностью координаты всей кривой Бойля малоисследованного вещества.

О методе корреляции закона соответственных состояний

В силу приближенности термодинамического подобия точность, достигаемая при расчете свойств смесей с помощью но-

вой опорной точки, является все же ограниченной. Однако выбор точек на кривой Бойля в качестве опорных позволил разработать новый метод корреляции закона соответственных состояний, одинаково справедливый для индивидуальных газов и для газовых смесей.

В выражениях (13) и (14) наличие членов, содержащих вторую степень, характеризует отклонение газов от закона соответственных состояний.

Для приведения уравнений (13) и (14) к безразмерным координатам выберем у разных газов опорные точки с фиксированным значением Z_0 . Обозначим координаты этих точек для базисного вещества через T_{00} и ρ_{00} , а для исследуемого — через T_{01} и ρ_{01} . Разделим левую и правую части уравнения (13) на T_{01}

$$\frac{T_i}{T_{01}} = a \frac{T_0}{T_{01}} + b \frac{T_0^2}{T_{01}} \quad (17)$$

Принимая во внимание, что $\tau_i = \frac{T_i}{T_{01}}$ и $\tau_0 = \frac{T_0}{T_{00}}$, уравнение (17) перепишем в виде:

$$\tau_i = \left(a \frac{T_{00}}{T_{01}} \right) \tau_0 + \left(b \frac{T_{00}^2}{T_{01}} \right) \tau_0^2 \quad (18)$$

Величины, стоящие в выражении (18) в скобках, являются постоянными для каждого вещества при выбранных опорных параметрах. Обозначая их соответственно через a' и b' , получим

$$\tau_i = a' \tau_0 + b' \tau_0^2 \quad (19)$$

Произведя аналогичное преобразование выражения (14), найдем:

$$\omega_i = \left(c \frac{\rho_{00}}{\rho_{01}} \right) \omega_0 + \left(d \frac{\rho_{00}^2}{\rho_{01}} \right) \omega_0^2 \quad (20)$$

Обозначив величины, стоящие в скобках через c' и d' , можно окончательно записать:

$$\omega_i = c' \omega_0 + d' \omega_0^2 \quad (21)$$

Выражения (19) и (21) представляют собой трансформированные в безразмерные координаты зависимости (13) и (14) и связывают приведенные температуры и плотности на кривых Бойля исследуемого и базисного вещества при равных Z . Уравнение (19) показывает, что при одинаковых значениях Z величины τ_i и τ_0 , вообще говоря, не равны ($\tau_i \neq \tau_0$), как имело бы место у термодинамически подобных газов. Аналогично этому из уравнения (21) следует, что кривые Бойля

реальных газов в координатах Z, ω не совпадают между собой, т. е. при $Z = \text{idem}$ $\omega_1 \neq \omega_6$.

Проверка по опытным данным показала, что выражения (19) и (21) отражают реальные свойства кривых Бойля индивидуальных газов и газовых смесей. Пересечение этих кривых в опорной точке, при которой ω и τ веществ равны 1, выполняется лишь при условии, что

$$\begin{aligned} a' + b' &= 1 \\ c' + d' &= 1 \end{aligned} \quad (22)$$

Смысл предлагаемой корреляции поверхности состояния заключается в том, чтобы сопоставлять состояния не при одинаковых ω и τ , а при тех, которые обеспечивают равенство значений коэффициентов сжимаемости на кривых Бойля.

На основании уравнений (19) и (21) введем следующие обозначения для разностей одноименных приведенных параметров:

$$(\tau_1 - \tau_6)_z = \lambda \quad (23)$$

$$(\omega_1 - \omega_6)_z = \delta \quad (24)$$

С учетом выражений (22) найдем:

$$\lambda = b'(\tau_6^2 - \tau_6) \quad (25)$$

$$\delta = d'(\omega_6^2 - \omega_6) \quad (26)$$

Величины λ и δ характеризуют отклонение газов от закона соответственных состояний и показывают, на сколько должны быть сдвинуты координаты поверхности исследуемого вещества вдоль осей τ и ω , чтобы в каждом состоянии совпадали значения Z исследуемого и базисного веществ на кривых Бойля. Значения Z будут одинаковы при условии выполнения следующих равенств:

$$\tau_1 = \tau_6 + b'(\tau_6^2 - \tau_6) \quad (27)$$

$$\omega_1 = \omega_6 + d'(\omega_6^2 - \omega_6) \quad (28)$$

Если поверхность состояния исследуемого вещества представить в координатах Z, τ_1, ω_1 , а базисного Z, τ_6, ω_6 , то эти поверхности будут характерны тем, что в состояниях, для которых выполняются равенства (27), (28), значения Z совпадут.

Оценка возможности использования предлагаемого метода корреляции для расчета термодинамических свойств веществ проводилась непосредственно по опытным данным для ряда индивидуальных газов и газовых смесей. В качестве опорной точки подобия были выбраны точки на кривой Бойля с оди-

наковым для разных газов значением $Z=0,5$. Экспериментальные данные для исследуемых газов и газовых смесей представлялись в координатах Z, ω, τ , причем в качестве базисного вещества был взят азот.

При расчете свойств исследуемого вещества по данным для базисного величины λ и δ , полученные как функции ω_6 и τ_6 , удобно выразить как функции приведенных параметров ω_1 и τ_1 .

Выражения $\lambda = \lambda(\tau_1)$ и $\delta = \delta(\omega_1)$ могут быть найдены с помощью метода последовательных приближений:

$$\lambda = (\tau_1 - 1)(b'\tau_1 - b'^2\tau_1^2 + b'^3\tau_1^3 - \dots) \quad (29)$$

$$\delta = (\omega_1 - 1)(d'\omega_1 - d'^2\omega_1^2 + d'^3\omega_1^3 - \dots) \quad (30)$$

Расчеты показали, что в пределах точности экспериментальных данных можно пренебречь в выражениях (29), (30) членами, содержащими b' и d' в степенях, больших 2.

В работе приведены подробные таблицы сопоставления значений Z для базисного и исследуемых чистых газов и газовых смесей для состояний, удовлетворяющих условиям (27), (28). Погрешности, наблюдаемые в таблицах до значений приведенной плотности 1,3 (это соответствует $\omega = 1,7$ по критической точке), не превышают 1%—1,2%. Для хорошо исследованных газов могут быть составлены по опытным данным надежные уравнения состояния, обеспечивающие более высокую точность. Однако для смесей этот метод перспективен, так как точность, которую он обеспечивает, соизмерима с точностью экспериментальных данных.

Расчет термодинамических свойств смесей реальных газов

Результаты, полученные в предыдущих разделах, легли в основу разработанной методики расчета термодинамических свойств газовых смесей.

Приведенное уравнение состояния базисного вещества записывается в виде

$$Z = f(\omega, \tau) \quad (31)$$

Подставим вместо ω и τ координаты $\bar{\omega}, \bar{\tau}$, связанные с текущими координатами исследуемой смеси ω_1, τ_1 соотношениями

$$\bar{\omega} = \omega_1 - \delta = \omega_1 - (\omega_1 - 1)(d'\omega_1 - d'^2\omega_1^2) \quad (32)$$

$$\bar{\tau} = \tau_1 - \lambda = \tau_1 - (\tau_1 - 1)(b'\tau_1 - b'^2\tau_1^2) \quad (33)$$

Тогда уравнение (31) запишется в виде

$$Z = f[(\omega_1 - \delta), (\tau_1 - \lambda)] \quad (34)$$

Такое уравнение описывает термодинамическую поверхность смеси, причем критерием этого является совпадение кривых Бойля исследуемой смеси и базисного вещества.

Уравнение (34) удовлетворяет предельным условиям. В этом легко убедиться, проследив, как изменяются координаты $\bar{\omega}$ и $\bar{\tau}$ в предельных состояниях. В идеально газовом состоянии и в опорной точке δ и λ равны нулю, следовательно, $\bar{\omega} \rightarrow 0$ при $\omega_1 \rightarrow 0$ и, если $\omega_1 = \tau_1 = 1$, $\bar{\omega} = \bar{\tau} = 1$.

Состав исследуемой смеси входит в явном виде в величины опорных параметров (6), (7) и в неявном виде в значения коэффициентов b' и d' , которые зависят от координат кривой Бойля исследуемой смеси. Поскольку метод корреляции закона соответственных состояний применим для чистых веществ, уравнение смеси (34) при $x_1 \rightarrow 1$ приближается к уравнению i -того компонента.

Для определения коэффициентов b' и d' необходимо знать координаты кривых Бойля исследуемых смесей. Значения объемов на этих кривых могут быть найдены по выражениям (7), (10). Температуры рассчитываются по зависимостям (8), (11). Коэффициент ξ в (11) является постоянным для каждой бинарной смеси и может быть определен на основании весьма ограниченных данных. В настоящей работе коэффициент ξ определен для ряда наиболее распространенных бинарных смесей, что позволяет вычислять параметры кривых Бойля технически важных многокомпонентных смесей без опытных данных.

Для вычисления b' и d' по выражениям (27) и (28) достаточно располагать координатами двух точек на кривой Бойля исследуемой смеси; несколько более точные значения могут быть получены графическим путем при наличии координат большего числа точек.

Однако возможен другой путь для нахождения величин b' и d' , позволяющий на базе уравнения (34) получить обобщенное уравнение состояния для газовой смеси.

Из выражения (27) найдем:

$$b' = \frac{\tau_1 - \tau_6}{\tau_6^2 - \tau_6} = \frac{T_1/T_{01} - \tau_6}{\tau_6^2 - \tau_6} \quad (35)$$

Ранее было показано, что существует универсальная зависимость (15), связывающая координаты кривых Бойля при любом фиксированном значении Z с одноименными опорными параметрами. Подставив в (35) вместо T_1/T_{01} выражение из (15), получим обобщенную зависимость в виде

$$b' = k_0 + \frac{k_1}{T_{01}} + k_2 T_{01} \quad (36)$$

где

$$k_0 = \frac{A_1 - \tau_6}{\tau_6^2 - \tau_6}$$

$$k_1 = \frac{A_0}{\tau_6^2 - \tau_6}$$

$$k_2 = \frac{A_2}{\tau_6^2 - \tau_6}$$

Аналогично предыдущему

$$d' = \frac{\omega_1 - \omega_6}{\omega_6^2 - \omega_6} = \frac{\rho_1/\rho_{01} - \omega_6}{\omega_6^2 - \omega_6} \quad (37)$$

Подставив вместо ρ_1/ρ_{01} выражение из (16), получим

$$d' = I_1 + I_2 \rho_{01} \quad (38)$$

где

$$I_1 = \frac{B_1 - \omega_6}{\omega_6^2 - \omega_6}$$

$$I_2 = \frac{B_2}{\omega_6^2 - \omega_6}$$

Таким образом, весь расчет может быть выполнен лишь на основании данных о координатах опорной точки подобия исследуемой смеси T_{01} и ρ_{01} .

Как уже отмечалось ранее, в качестве базисных веществ избраны метан и азот. Выбор именно этих веществ объясняется тем, что каждое из них полно и подробно исследовано экспериментально и по всем имеющимся опытным данным составлены надежные уравнения состояния А. А. Вассерманом для азота и В. А. Загорученко для метана. Кроме того, азото-содержащие и метано-содержащие смеси представляют собой значительный класс технически важных газов: азотосодержащие смеси являются основным агентом азотного синтеза, метан входит в качестве основного компонента во все природные, попутные газы и газы пиролиза и т. д.

Выражения (36) и (38) для базисного вещества азота принимают вид ($Z_0 = 0,5$)

$$b' = 0,359 - \frac{33,698}{T_{0,5}} - 0,000809 T_{0,5} \quad (39)$$

$$d' = 0,137 - 0,0104 \rho_{0,5} \quad (40)$$

При использовании в качестве базисного вещества метана зависимости (36) и (38) запишутся следующим образом:

$$b' = 0,3202 - \frac{30,607}{T_{0,5}} - 0,000861T_{0,5} \quad (41)$$

$$d' = 0,132 - 0,11p_{0,5} \quad (42)$$

Описанная методика была проверена по экспериментальным данным большого числа бинарных, тройных и многокомпонентных смесей, в том числе природных и генераторных газов, газов пиролиза и нефтяных попутных газов. Расчет выполнялся по уравнению (34) для тех значений $\bar{\omega}$, $\bar{\tau}$, которые соответствуют опытным значениям температур и давлений. Проверка проводилась для случаев определения b' и d' индивидуально для каждой смеси и по обобщенным зависимостям (36), (38).

В работе приведены подробные сопоставительные таблицы для опытных и расчетных значений Z . Из таблиц видно, что расхождения более 1% наблюдаются лишь при значительных давлениях и могут быть объяснены как ошибками метода, так и погрешностями опытных данных и уравнений состояния базисных веществ. Однако в большинстве опытных точек наблюдаемые расхождения приемлемы и не выходят за пределы точности экспериментальных данных по смесям.

Следует отметить, что обобщенные уравнения состояния могут обеспечить необходимую точность лишь для смесей, содержащих базисное вещество, вследствие того, что зависимости (36) и (38), вообще говоря, несправедливы для широкого круга чистых веществ.

Уравнение состояния (34), с высокой точностью описывающее опытные термические данные, позволяет надежно определять калорические величины. Расчет калорических свойств выполнялся по выражениям, полученным из уравнения состояния и основных термодинамических соотношений, на ЭЦВМ Урал-2 с помощью универсальной программы, составленной в ОИИМФе.

В различных технологических процессах происходит изменение состава газа. Такое наблюдается в процессе пиролиза газов, а также ректификационных установках, агрегатах нефтехимической промышленности и т. д. Дополнительно заметим, что в разных скважинах газового месторождения составы природного газа также несколько различаются. В связи с этим понятен интерес проектировщиков к обобщенным таблицам и диаграммам, позволяющим выполнить необходимые расчеты без дополнительных трудоемких исследований.

Результаты настоящей работы позволяют составить обобщенные диаграммы для смесей реальных газов на новой основе. Такие диаграммы были построены для метаносодержащих

смесей — природных и нефтяных попутных газов, газов пиролиза и т. д.

В соответствии с ранее изложенным поверхность состояния представляется в виде функции от координат $\bar{\omega}$, $\bar{\tau}$. В качестве опорной точки подобия выбрана точка на кривой Бойля с фиксированным значением $Z_0 = 0,5$.

Расчет значений $\bar{\omega}$, $\bar{\tau}$, соответствующих ω_1 и τ_1 по выражениям (27) и (28) был заменен графическим определением их в зависимости от величин коэффициентов b' и d' . Для этой цели был построен график, вдоль одной оси которого расположены значения $\bar{\omega}$ и $\bar{\tau}$ и вдоль другой ω_1 , τ_1 ; на графике нанесены линии постоянных значений b' и d' от $-0,2$ до $+0,2$. Одинаковый вид выражений (27) и (28) позволил совместить коррекции для плотности и температуры на одном графике. Для большей точности график разбит на две части: одна охватывает диапазон значений от 0 до 1, вторая — от 1 до 3.

Такая графическая корреляция была применена для обобщенных диаграмм трех типов.

Диаграмма состояния первого типа — $Z = f(\bar{\omega}, \bar{\tau})$ представляет собой семейство изотерм в координатах Z , $\bar{\omega}$. На диаграмме нанесены изотермы, соответствующие круглым значениям τ от 0,8 до 0,3 и изобары $p = 0 \div 26$.

Диаграмма второго типа $\frac{i - i_0}{RT_0} = f(\bar{\omega}, \bar{\tau})$ позволяет определить приведенное значение энтальпии по величинам безразмерных координат.

Обобщенная диаграмма третьего типа представляет собой приведенную к безразмерной форме диаграмму Моляе ($i - s$). Диаграмма составлена в координатах $\frac{i - i_0}{RT_0}$, $\left(\frac{s - s_0}{R} + \ln \bar{\omega}\right)$ с линиями $\bar{\tau} = \text{const}$ и $\bar{\omega} = \text{const}$ по круглым значениям приведенных температур и плотностей.

В работе собраны данные об идеальном газовых свойствах для 22 основных компонентов, технически важных многокомпонентных газовых смесей.

Составленные диаграммы построены в масштабе, обеспечивающем достаточную для практики точность, и даны в приложении к работе.

Заключение

Настоящая работа посвящена исследованию и разработке метода расчета термических и калорических свойств смесей реальных газов, основанного на использовании термического подобия:

Одесский техникум
Институт химии
Физико-химический институт

№ 0 14435

В итоге проведенной работы получены следующие основные результаты и выводы.

1. Выполнен анализ методов расчета термодинамических свойств веществ, базирующихся на термодинамическом подобии. Анализ показал, что большинство методов не обеспечивает необходимую точность при расчете свойств смесей реальных газов, так как они основаны на использовании критической точки чистого вещества, для которой у смесей нет соответственной точки.

2. На основании общего принципа выбора опорных точек подобия, разработанного Я. З. Казавчинским, в качестве опорной точки подобия при исследовании термодинамических свойств газовых смесей выбирались точки на кривых Бойля с одинаковыми для разных газов значениями Z . Проверка по опытным данным показала, что использование подобия с новой опорной точкой является весьма эффективным.

3. Получены выражения для расчета координат опорных точек подобия многокомпонентных смесей по данным для чистых компонентов и минимальным сведениям о бинарных смесях. Эти выражения позволяют применить подобие на новой основе для расчета термодинамических свойств технически важных многокомпонентных газовых смесей без привлечения экспериментального материала.

4. Для надежного определения параметров опорных точек было выполнено согласование и обобщение кривых Бойля индивидуальных газов и газовых смесей. Получены аналитические выражения, связывающие координаты кривых Бойля большого числа газов с одноименными координатами кривых Бойля базисных веществ (азота и метана) и позволяющие экстраполировать данные о кривых Бойля в область, не исследованную экспериментально. Для малоисследованных веществ предложен способ определения кривых Бойля по координатам критической или другой опорной точки.

5. В целях повышения точности расчета в широком диапазоне изменения параметров разработан метод корреляции закона соответственных состояний, позволяющий по ограниченными данным о кривых Бойля смесей получить сведения об их термодинамических свойствах.

6. На основании уравнений состояния базисных веществ — азота и метана путем использования модифицированного закона соответственных состояний и новой опорной точки составлены уравнения состояния газовых смесей, удовлетворяющие опытным данным для бинарных и многокомпонентных смесей с точностью эксперимента.

7. Общий метод расчета термодинамических свойств газовых смесей, разработанный в диссертации, был использован

для составления обобщенных диаграмм состояния. Такие диаграммы составлены для технически важных метаносодержащих смесей (природных и нефтяных попутных газов, газов пиролиза).

Материалы диссертации освещены в статьях:

1. Недоступ В. И. «Об одном способе корреляции закона соответственных состояний для расчета термодинамических свойств реальных газов и их смесей». Инж.-физ. журнал, том X, № 6, 1966.

2. Казавчинский Я. З., Кудашев В. И., Недоступ В. И. «Использование термодинамического подобия для определения кривых Бойля веществ, исследованных в ограниченном интервале температур». Теплофизика высоких температур, № 4, 1966.

и докладах:

1. Казавчинский Я. З., Недоступ В. И. «Использование термодинамического подобия для исследования свойств смесей». Республиканская конференция по термодинамическим свойствам веществ, г. Киев, 1965 (тезисы опубликованы).

2. Недоступ В. И. «Определение параметров опорных точек подобия газовых смесей». Всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах, г. Новосибирск, 1966 (тезисы опубликованы).

3. Недоступ В. И. «О расчете термодинамических свойств газовых смесей». Научная конференция профессорско-преподавательского состава ОИИМФа, 1966.

БР 07014. Подписано к печати 19.1-67 г. Бумага 46×60¹/₈
1¹/₄ бум. л. 1¹/₄ печ. л. Уч.-изд. л. 1. Зак. 40. Тир. 250 экз.

Типография Одесского института инженеров морского флота
Одесса, ул. Мечникова, 34.