

Računsko određivanje faktora realnosti

UDK 536.7:518.5

Originalni znanstveni rad

Ključne riječi:

*Faktor realnosti
Računsko određivanje*

Key words:

*Analytical determination
Compressibility factor*

Faktor realnosti je veličina koja izražava odstupanje svojstava stvarnih plinova od jednačbe stanja idealnoga plina. U radu se predlaže matematički model faktora realnosti zasnovan na Redlich-Kwongovoj jednačbi. Rezultati proračuna dani su u obliku poopćenih dijagrama realnosti. Osim toga, dana je procjena valjanosti predloženoga matematičkog modela.

Original scientific paper

ANALYTICAL DETERMINATION OF COMPRESSIBILITY FACTOR

The compressibility factor is a quantity which expresses deviation of the real gases from the ideal-gas equation of state. This paper proposes a mathematical model of compressibility factor based on Redlich-Kwong equation. Results are presented in the form of generalized compressibility charts. In addition, the evaluation of validity for the proposed mathematical model is given.

Оригинальная научная работа

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАКТОРА РЕАЛЬНОСТИ

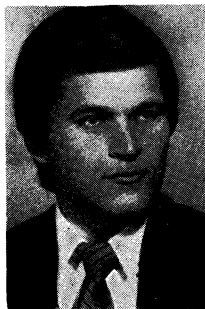
Фактор реальности, это величина, которая выражает отступление свойств настоящих газов от уравнения состояния идеального газа. В статье предлагается математический образец фактора реальности основанного на уравнении Редлих-Квонг. Результаты расчета приведены в виде обобщенных графиков реальности. Кроме этого приведена оценка годности предложенного математического образца.

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

DIE RECHNERISCHE BESTIMMUNG DES KOMPRESSIBILITÄTSFAKTORS

Der Kompressibilitätsfaktor ist die Größe, die die Abweichung der Eigenschaften der realen Gasen von der Zustandsgleichung der idealen Gasen ausdrückt. In der Arbeit wird das mathematische Modell des Kompressibilitätsfaktors, auf Grund der Gleichung Redlich-Kwong vorgeschlagen. Die Ergebnisse sind in den Kompressibilitätsdiagrammen angegeben. Die Gültigkeit des vorgeschlagenen mathematischen Modells ist auch gegeben.

Adresa autora (Author's address):



Gojko MAGAZINOVIC, apsolvent
Fakultet elektrotehnike, strojarstva i
brodogradnje Sveučilišta u Splitu
58000 Split, R. Boškovića bb
Yugoslavia

Primljeno (Received): 1982-03-02
Prihvaćeno (Accepted): 1982-05-26

Uvod

Većina toplinskih proračuna uvjetovana je poznavanjem fizikalnih svojstava (veličina stanja) plinova i para. Na žalost, u literaturi se nalazi malen broj točnih, pokusima utvrđenih podataka, pa se često javlja potreba njihova izračunavanja.

Stanje svake homogene tvari, a time i plina, određeno je s dvije osnovne, međusobno nezavisne veličine stanja, dok se sve ostale mogu izraziti kao njihova funkcija. Osnovne dvije veličine stanja najčešće se biraju između tlaka p , temperature T i specifičnog obujma v . Njihova međuzavisnost određena je jednadžbom stanja, čiji je opći oblik:

$$F(p, T, v) = 0. \quad (1)$$

Složena građa i međumolekularne sile, zasad, onemogućuju određivanje točne jednadžbe stanja za plinove. Uvođenjem pojma idealnoga plina, tj. nestvarnoga plina idealizirane građe i svojstava, omogućeno je postavljanje jednostavne jednadžbe stanja:

$$p v = R T \quad |_{id}, \quad (2)$$

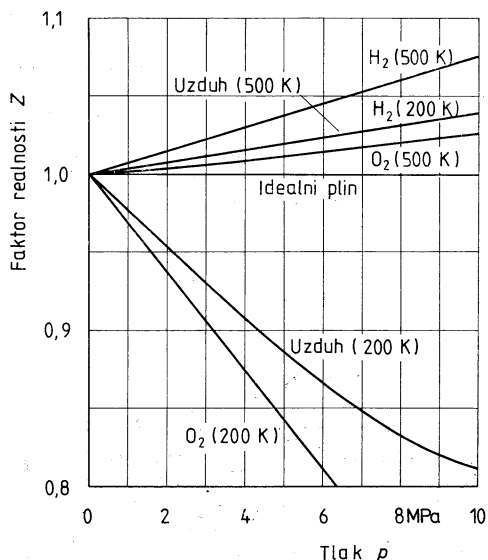
gdje je R konstanta promatranoga plina.

Gornja jednadžba stanja zadovoljava samo pri niskim tlakovima i visokim temperaturama kad stvarni plinovi poprimaju svojstva idealnoga plina. S porastom tlaka i padom temperature ponašanja plina odstupa od pretpostavljenoga, idealiziranog ponašanja, zbog čega rezultati dobiveni primjenom jednadžbe (2) odstupaju od stvarnih vrijednosti.

Odstupanje stvarnih plinova od jednadžbe stanja idealnoga plina izražava se faktorom realnosti Z [1 i 2]:

$$Z = \frac{p v}{R T}. \quad (3)$$

Faktor realnosti je za idealne plinove jednak jedinici, dok za stvarne plinove poprima vrijednosti koje su manje, jednake i veće od jedinice (slika 1).



Slika 1. Odstupanje uzduha, vodika i kisika od jednadžbe stanja idealnoga plina.

Primjenom jednadžbi (2) i (3) slijede i drukčije definicije faktora realnosti:

$$Z = \frac{p}{p^{id}} = \frac{T^{id}}{T} = \frac{v}{v^{id}}, \quad (4)$$

koje omogućuju jednostavno određivanje toplinskih veličina stanja plinova:

$$p = Z p^{id}, \quad (5)$$

$$T = \frac{1}{Z} T^{id}, \quad (6)$$

$$v = Z v^{id}. \quad (7)$$

Prema tome, veličine stanja stvarnih plinova mogu se odrediti i iz jednadžbe stanja idealnoga plina, ako se tako dobiven rezultat utočni pripadnim faktorom realnosti.

Tablice brojčanih vrijednosti faktora realnosti nekih plinova dane su u [3 i 4]. Grafičko prikazivanje promjene faktora realnosti za svaki plin posebno, zahtijeva konstrukciju većega broja dijagrama, što je neobično opsežan posao. Znatno jednostavnije i prikladnije rješenje su tzv. poopćeni dijagrami realnosti, tj. dijagrami koji su primjenljivi na sve plinove istodobno [5 i 6]. Nedostatak određivanja faktora realnosti iz tablica i dijagrama leži u potrebi vršenja interpolacije, te nužne greške koja iz nje slijedi.

Računski postupak, za razliku od prije navedenoga, omogućuje izravno određivanje faktora realnosti za svaki slučaj posebno, te samim tim isključuje i grešku interpolacije. Osim toga omogućuje određivanje većeg broja podataka potrebnih za konstrukciju, po volji detaljnih, poopćenih dijagrama realnosti. U ovom radu dana je razrada jednog matematičkog modela faktora realnosti, te analiza dobivenih rezultata.

Matematički model faktora realnosti

Matematički model faktora realnosti zasniva se na jednadžbi stanja stvarnog plina. U nedostatku potpuno točne jednadžbe stanja, razvijene su brojne, najčešće iskustvene jednadžbe, koje s više ili manje uspjeha opisuju ponašanje stvarnih plinova [7 do 12]. Međutim, za potrebe računskog određivanja faktora realnosti, pogodne su samo one jednadžbe koje se mogu dovesti u tzv. poopćeni oblik, tj. oblik u kojem će iščeznuti sve konstante brojčano ovisne o svojstvima plina. Prema tome, poopćena jednadžba stanja ne sadrži obilježja nekog određenog plina, pa je primjenljiva na sve istodobno.

Redlich-Kwongova jednadžba

U ovom radu se za tvorbu matematičkog modela faktora realnosti koristila Redlich-Kwongova jednadžba [9 i 7], koja glasi:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v+b)}. \quad (8)$$

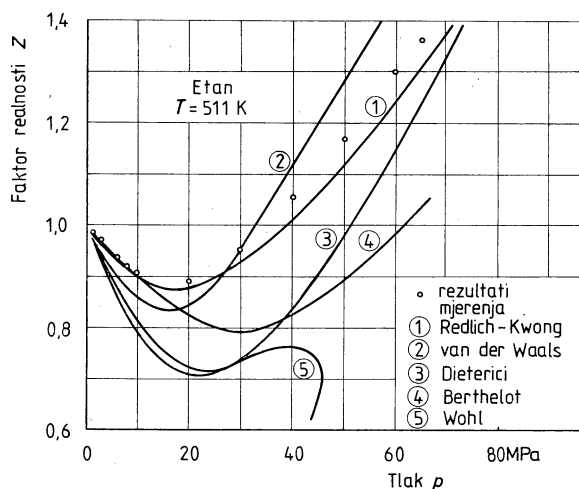
Veličine a i b su konstante ovisne o svojstvima plina, definirane jednadžbama:

$$a = a_1 R^2 T_c^{2,5} / p_c, \quad (9)$$

$$b = b_1 R T_c / p_c, \quad (10)$$

gdje su a_1 i b_1 bezdimenzionalne, pokusima utvrđene, konstante ($a_1 = 0,4278$; $b_1 = 0,0867$), p_c i T_c tlak i temperatura u kritičnoj točki, a R plinska konstanta.

Na slici 2. je dana usporedba Redlich-Kwongove jednadžbe sa četiri slične jednadžbe drugih autora.



Slika 2. Usporedba Redlich-Kwongove jednadžbe sa četiri slične jednadžbe drugih autora [9].

Zakon odgovarajućih stanja

Poopćene veličine stanja definirane su omjerom stvarnih veličina stanja i pripadnih vrijednosti u kritičnoj točki (opširne tablice veličina stanja u kritičnoj točki dane su u [4, 12 i 13], itd.):

$$p_R = p/p_c, \quad (11)$$

$$T_R = T/T_c. \quad (12)$$

Kritični specifični obujam mjeri se vrlo teško, te se uvodi idealni kritični specifični obujam [14] izražen kritičnim tlakom i kritičnom temperaturom:

$$v_{ci} = R T_c / p_c, \quad (13)$$

pa je idealan poopćeni specifični obujam:

$$v_{Ri} = \frac{v}{v_{ci}} = \frac{p_c v}{R T_c}. \quad (14)$$

Algebarskom pretvorbom jednadžbe (14) slijedi zakon odgovarajućih stanja:

$$Z = p_R v_{Ri} / T_R, \quad (15)$$

po kojemu svim plinovima s dvije jednake poopćene veličine stanja pripada jednaka vrijednost faktora realnosti.

Valjanost zakona odgovarajućih stanja potvrđena je mjerenjima u kojima prosječno odstupanje sedamnaest plinova iznosi 0,9% [14]. Područje oko kritične točke jedino je područje koje bitno odstupa od zakona odgovarajućih stanja, jer po njemu slijedi da u kritičnoj točki ($p_R = T_R = 1$) svi plinovi imaju jednaku vrijednost faktora realnosti,

dok se u stvarnosti one razlikuju i do 50% (najčešće vrijednosti kritičnog faktora realnosti nalaze se unutar područja od 0,2 do 0,3).

Faktor realnosti u funkciji tlaka, temperature i specifičnog obujma

Zamijeni li se tlak stvarnog plina u (4) jednadžbom (8), a tlak idealnog plina tlakom iz jednadžbe (2), dobit će se [7]:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a_1}{b_1 T_R^{1,5}} \frac{h}{1+h}, \quad (16)$$

$$h = \frac{b_1 p_R}{Z T_R}, \quad (17)$$

gdje je h pomoćna bezdimenzionalna veličina. Gornje jednadžbe predstavljaju jednadžbu faktora realnosti u funkciji tlaka i temperature (izraženih bezdimenzionalnim, poopćenim veličinama).

Ako je poznata temperatura i specifični obujam plina, za izračunavanje faktora realnosti također se koristi jednadžba (16), dok jednadžba (17) prima oblik:

$$h = b_1 / v_{Ri}. \quad (18)$$

Zamjenom poopćene temperature T_R iz (16) s poopćenom temperaturom iz (15), dobija se jednadžba faktora realnosti u funkciji specifičnog obujma i tlaka:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a_1}{b_1 \left[\frac{p_R v_{Ri}}{Z} \right]^{1,5}} \frac{h}{1+h}, \quad (19)$$

gdje je pomoćna bezdimenzionalna veličina h određena jednadžbom (18).

Faktor realnosti plinskih smjesa

Određivanje faktora realnosti plinskih smjesa znatno je otežano pojavom složenih međumolekularnih sila između molekula različitih tvari. Zbog nepostojanja točnog rješenja, zasad se koriste pojednostavljeni postupci različitih autora [7, 8 i 15]. U ovom radu prikazat će se tzv. Kayevo pravilo [7 i 4], postupak vrlo jednostavan i prikladan za tehničku praksu.

Faktor realnosti plinske smjese izražen je jednadžbom:

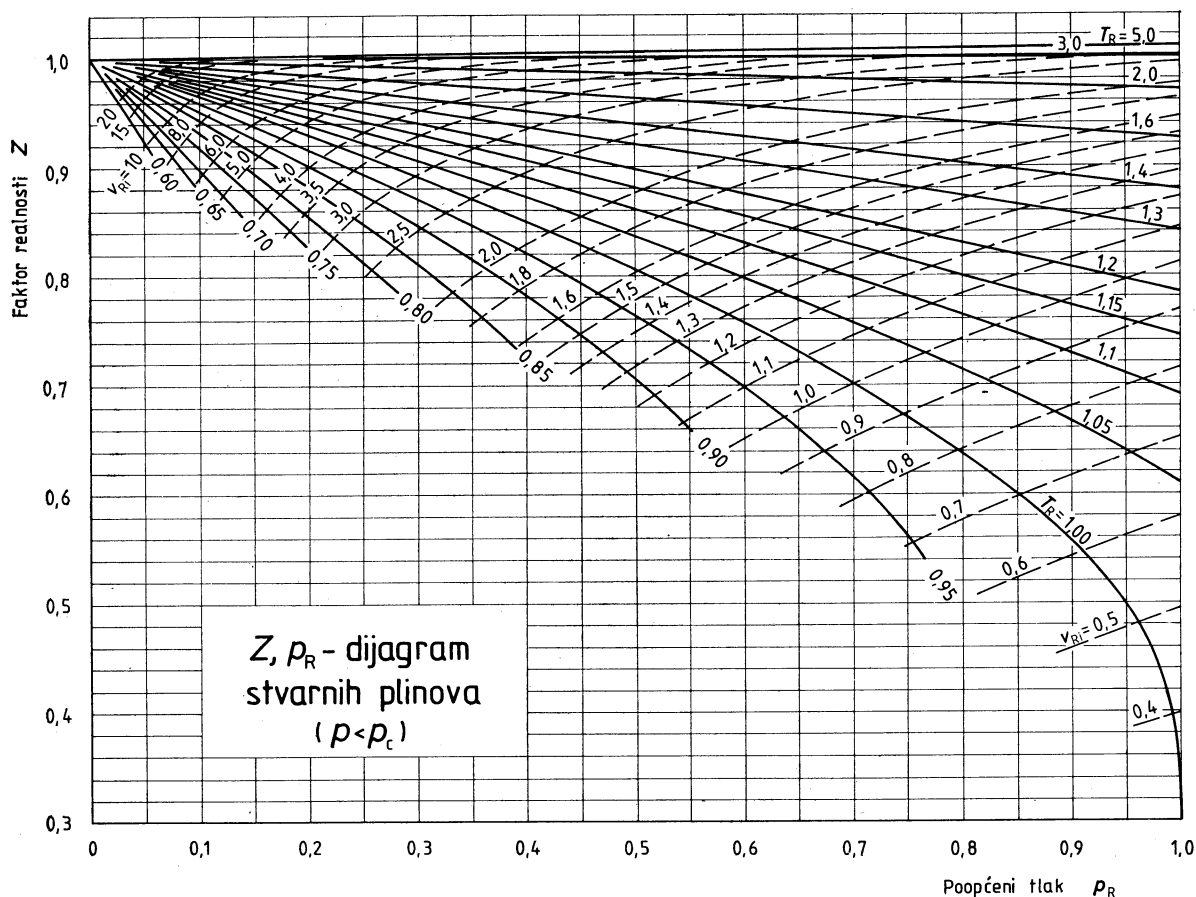
$$Z_s = \frac{p_s v_s}{R_s T_s}, \quad (20)$$

gdje indeks s označuje plinsku smjesu. Plinska konstanta smjese određena je s:

$$R_s = \sum_{i=1}^n y_i R_i, \quad (21)$$

gdje y_i označuje prostorni ili molni udjel, a R_i plinsku konstantu i -tog sastojka u smjesi.

Kayevo pravilo svodi određivanje faktora realnosti plinske smjese na problem određivanja faktora realnosti zamišljenoga plina koji ima svojstva slična svojstvima promatrane smjese. Kritične veličine stanja plinske smjese (prividni kritični tlak



Slika 3. Poopćeni dijagram realnosti, područje potkritičnih tlakova.

plinske smjese $p_{c,s}$ i prividna kritična temperatura plinske smjese $T_{c,s}$ određene su jednadžbama:

$$p_{c,s} = \sum_{i=1}^n y_i p_{c,i} \quad (22)$$

$$T_{c,s} = \sum_{i=1}^n y_i T_{c,i} \quad (23)$$

gdje $p_{c,i}$ i $T_{c,i}$ označuju kritične veličine stanja i-tog sastojka u smjesi.

Daljnji postupak određivanja faktora realnosti svodi se na postupak obrađen u prethodnim odjeljcima.

Rezultati i njihova analiza

Priloženi poopćeni dijagrami realnosti (Z, p_R -dijagrami), slike 3. i 4, predstavljaju grafički prikaz rezultata proračuna koji je izvršen elektroničkim računalom UNIVAC serije 1100.

Provjera prikazanoga postupka izvršena je ispitivanjem petnaest plinova s ukupno 282 uzoraka. Pregled ispitivanih plinova, područja ispitivanja, te utvrđenih prosječnih grešaka dan je u tablici I. Statističkom obradom rezultata sadržanih u tablici I, prosječna greška prikazanoga postupka, odnosno matematičkog modela, procijenjena je na:

$$\bar{\Delta} = 1,931 \cdot (1 \pm 0,559) \%, \quad p = 0,95.$$

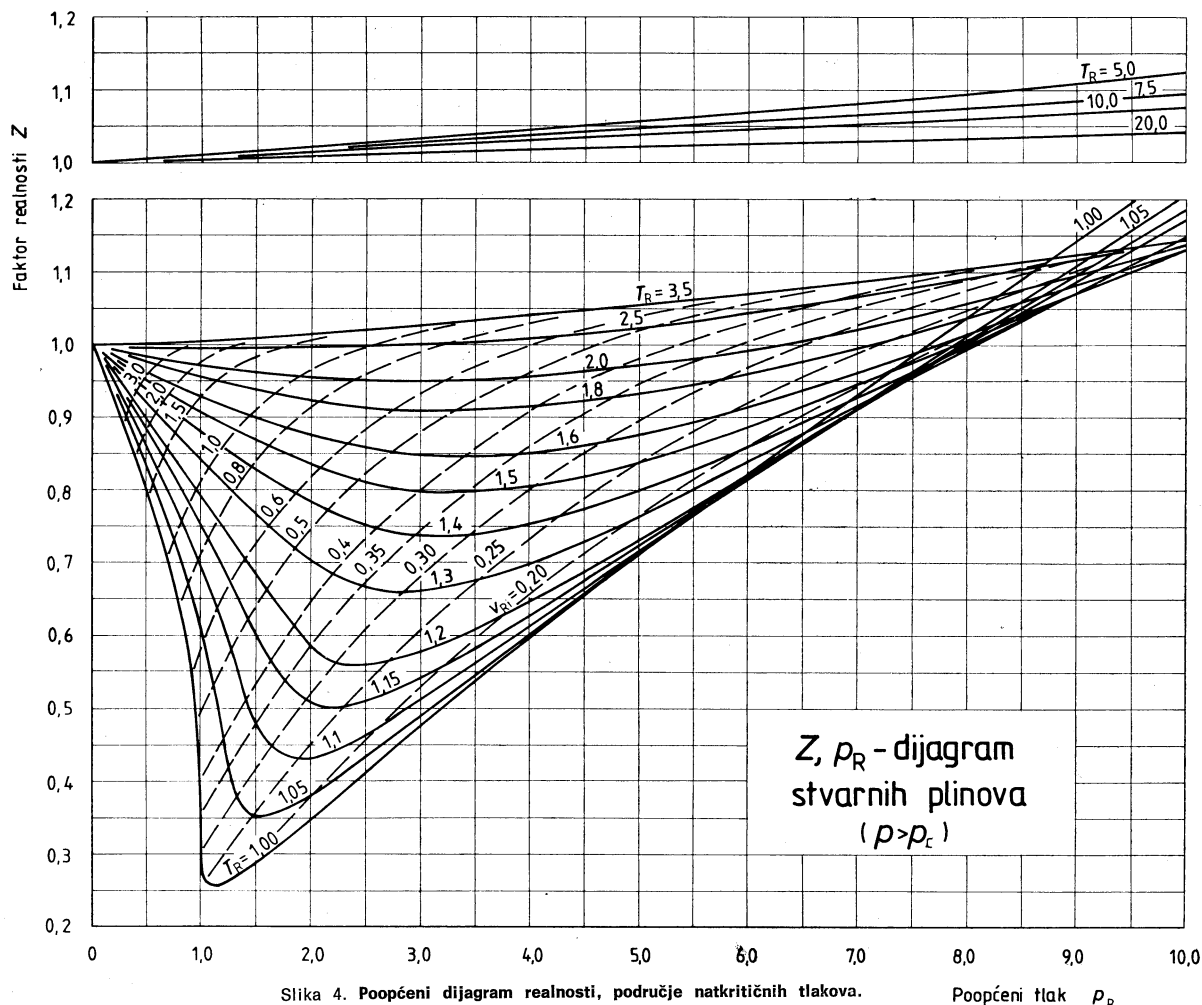
Usporedbom prikazanog računskog postupka s postupkom [5] može se utvrditi zadovoljavajuće poklapanje računskih i stvarnih vrijednosti. Međutim, potrebno je ukazati na značajnija odstupanja koja se javljaju u području oko kritične točke i u području natkritičnih gustoća, tj. u području idealnih poopćenih obujama manjih od 0,3. Ona su izravna posljedica primijenjenoga matematičkog modela, pa su, prema tome, otklonjivoga karaktera.

Pojedine vrijednosti faktora realnosti mogu se odrediti iz priloženih dijagrama, a ako se zahtijeva veća točnost, preporučuje se izračunavanje primjenom prikazanoga matematičkog modela. U tu svrhu je već izrađen program za džepno elektroničko računalo Hewlett-Packard HP-67 [18].

Tablica I.

Plin	Formula	Područje ispitivanja		Izvor	Broj uzoraka	Greška %
		p /MPa	T /K			
Argon	Ar	do 10,13	100 do 700	[4]	25	0,49
Dušik	N ₂	do 10,13	100 do 700	[4]	27	1,01
Helij	He	do 10,00	90 do 673	[17]	16	1,01
Kisik	O ₂	do 10,13	100 do 500	[4]	17	0,53
Neon	Ne	do 10,00	90 do 673	[17]	16	1,64
Uzduh	-	do 10,13	100 do 500	[4]	17	0,61
Vodik	H ₂	do 10,13	40 do 500	[4]	22	1,17
Amonijak	NH ₃	do 2,25	211 do 327	[14]	10	3,09
Etan	C ₂ H ₆	do 3,38	178 do 288	[14]	10	2,47
Freon 12	CF ₂ Cl ₂	do 0,29	278 do 378	[14]	10	1,08
Freon 22	CHF ₂ Cl	do 1,77	188 do 348	[14]	10	1,40
Propan	C ₃ H ₈	do 1,22	193 do 308	[14]	10	1,31
Sumporni dioksid	SO ₂	do 0,59	228 do 310	[14]	10	0,90
Ugljični dioksid	CO ₂	do 6,07	193 do 296	[14]	10	2,98
Vodena para	H ₂ O	do 80,00	473 do 1273	[18]	72	3,96
Ukupno:					282	1,931

Napomena: Literatura u »Izvoru« treba biti za jedan broj niža.



Slika 4. Poopćeni dijagram realnosti, područje natkritičnih tlakova.

Poopćeni tlak p_R

Zaključak

U nedostatku točnih podataka o osnovnim veličinama stanja plinova i para javlja se potreba njihova izračunavanja. Jedno od rješenja je utočnjavanje rezultata jednadžbe stanja idealnoga plina faktorom realnosti koji se obično očitava iz tablica ili dijagrama.

U radu se predlaže računski postupak određivanja faktora realnosti matematičkim modelom koji se zasniva na Redlich-Kwongovoj jednadžbi stanja. Usporedbom proračunanih vrijednosti faktora realnosti i podataka navedenih u literaturi (ispitivanja je obuhvatilo petnaest plinova s ukupno 282 uzoraka), utvrđena je prosječna greška predložena postupka od 1,93 %. Istim je ispitivanjem utvrđena prosječna greška jednadžbe stanja idealnoga plina od 10 %, što znači da se primjenom prikazanog postupka višestruko smanjuje greška proračuna. Daljnja poboljšanja ostvariva su primjenom drugih, točnijih, matematičkih modela.

LITERATURA

- [1] Z. RANT, »Termodinamika«, Univerzitetna založba, Ljubljana 1963.
- [2] M. M. ABBOTT, H. C. VAN NESS, »Thermodynamics«, McGraw-Hill, New York 1972.
- [3] J. HILSENATH, »Thermodynamic Properties of Gases«, American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill, New York 1972.
- [4] J. H. PERRY, »Chemical Engineers' Handbook«, McGraw-Hill, New York 1950.
- [5] L. C. NELSON, E. F. OBERT, »Generalized Compressibility Charts«, Chemical Engineering 61(1954), 203–208.
- [6] M. OPRESNIK, M. OPARA, »Termodinamične tabele in dijagrami«, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana 1977.
- [7] K. WARK, »Thermodynamics«, McGraw-Hill, New York 1977.
- [8] J. A. BEATTIE, W. H. STOCKMAYER, »Equations of State«, Phys. Soc. Rept. Progress Physics (1940)7, 195–229.
- [9] O. REDLICH, J. N. S. KWONG, »An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions«, Chemical Revue 44(1949)1, 233–244.
- [10] G. J. SU, C. H. CHANG, »Generalized Equation of State for Real Gases«, Industrial and Engineering Chemistry 38(1946)8, 802–803.
- [11] G. J. SU, C. H. CHANG, »Generalized Beattie-Bridgeman Equation of State for Real Gases«, Journal of American Chemical Society 68(1946), 1080–1083.
- [12] J. HIMPAN, »Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung nebst ihren Stoffkonstanten von über 100 verschiedenen Stoffen«, Monatshefte für Chemie 86(1955)2, 259–268.
- [13] K. RAZNJEVIC, »Termodinamičke tablice i dijagrami«, Školska knjiga, Zagreb 1975.
- [14] G. J. SU, »Modified Law of Corresponding States for Real Gases«, Industrial and Engineering Chemistry 38(1946)8, 803–806.
- [15] J. S. ROWLINSON, »The Properties of Real Gases«, Handbuch der Physik, Band XII, Springer-Verlag, Berlin 1958.
- [16] L. HOLBORN, J. OTTO, »Über die Isothermen einiger Gase zwischen +400° und –183°«, Zeitschrift für Physik (1925) 33, 1–11.
- [17] W. C. REYNOLDS, H. C. PERKINS, »Engineering Thermodynamics«, McGraw-Hill, New York 1977.
- [18] G. MAGAZINOVIC, »Compressibility Factor«, Program No. 61071, Users' Program Library Europe, Hewlett-Packard, Geneva 1981.