

Doc. dr hab. inż. Kazimierz Brodowicz
Mgr inż. Stefan Ermich
Instytut Techniki Ciepłej

WYKRESY ENTALPIA — STĘŻENIE DLA UKŁADU AZOT-METAN

1. Wstęp

Opracowanie przedstawionych wykresów podjęto w związku z zainteresowaniem przemysłu gazowniczego rozdziałem mieszaniny dwuskładnikowej metan-azot, w szczególności przez Centralne Laboratorium Gazownictwa, które jako koordynator rozwiązuje powyższe zagadnienie w ramach problemu węzłowego "Unowocześnienie i optymalizacja krajowej gospodarki gazem ziemnym". Dotychczas w literaturze brak jest tego typu wykresów, co powoduje trudności w ilościowym przedstawieniu przemian termodynamicznych, w szczególności w zakresie dwufazowym.

Przy sporządzaniu wykresów posłużono się dostępnymi w literaturze danymi równowagowymi badanego układu [1,2], własnościami termodynamicznymi czystych składników [3], empirycznym równaniem stanu dla układu azot-metan [4] oraz klasycznymi teoriami termodynamicznymi dla określenia entalpii mieszania w fazie gazowej, jak również w fazie ciekłej. Uwzględniono też ogólne zasady dotyczące sporządzania tego typu wykresów [5]. Omówiono także niezbędne założenia, umożliwiające wyznaczenie pełnej siatki izoterm w obu fazach.

2. Metoda obliczenia entalpii mieszaniny azot-metan

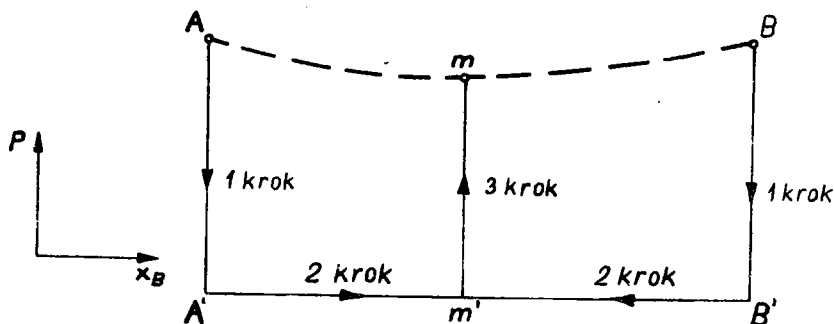
Entalpię jednego mola mieszaniny azot-metan (A - B) określa zależność

$$H_m = H_A x_A + H_B (1 - x_B) \pm \Delta H_{\text{mix}}. \quad (1)$$

Wartości szczegółowe entalpii czystych składników azotu H_A i metanu H_B zaczerpnięto z tablic [3]. Entalpię mieszanina ΔH_{mix} będącą funkcją ciśnienia, temperatury i składu mieszaniny wyznaczono inaczej dla fazy gazowej, a inaczej dla ciekłej.

2.1. Entalpia mieszania w fazie gazowej

Proces mieszania składnika A z B, w wyniku którego powstaje mieszanina m, może być według Coull, Stuart [7] myślowo rozłożony na trzy kroki wg schematu przedstawionego na rys.1:



Rys.1

- 1 krok - ciśnienie każdego z czystych składników obniża się z ciśnienia p do p_0
 $A \rightarrow A'$ i $B \rightarrow B'$ (oznaczenie wg rys.1),
- 2 krok - składniki mieszane są pod niskim ciśnieniem p_0 , zgodnie z prawami idealnego mieszania
 $A' \rightarrow m'$ i $B' \rightarrow m'$,
- 3 krok - mieszaninę spręża się od ciśnienia p_0 do p
 $m' \rightarrow m$.

Zmianę entalpii w pierwszym i trzecim kroku (zmiana entalpii w drugim kroku, czyli podczas idealnego mieszania równa jest z definicji zero) określa równanie

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

W celu wyznaczenia $\frac{\partial v}{\partial T}$ skorzystano z empirycznego równania stanu gazu dla mieszaniny $N_2 - CH_4$ [4], o postaci

$$p = \frac{R T}{v} + \left(L_m R T - K_m - \frac{M_m}{T^2}\right) \frac{1}{v^2} + (b_m R T - d_m) \frac{1}{v^3} + \\ + d_m \alpha_m \frac{1}{v^6} + \frac{M_m}{T^2 v^3} \left(1 + \frac{f_m}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{f_m}{v^2}\right) \quad (3)$$

Przekształcenie równania (3) i odrzucenie trzeciego i dalszych członów, co oznacza uwzględnienie jedynie zderzeń podwójnych między cząsteczkami [6], prowadzi do równania

$$v = \frac{R T}{p} + \left(L_m - \frac{K_m}{R T} - \frac{M_m}{R T^3}\right) \quad (4)$$

Wyrażenie w nawiasie w równaniu (4) jest tzw. drugim współczynnikiem wirialnym równania Kammerlingh - Onnesa o postaci

$$v = \frac{R T}{p} + \beta, \quad (5)$$

a po zróżniczkowaniu względem T otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p, \quad (6)$$

czyli

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{R T}{p} + \beta - T \left(\frac{R}{p} + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_p\right), \quad (7)$$

a uwzględniając zależność

$$\beta = L_m - \frac{K_m}{R T} - \frac{M_m}{R T^3} \quad (8)$$

otrzymuje się

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = L_m - \frac{2 K_m}{R T} - \frac{4 M_m}{R T^3} \quad (9)$$

Sumaryczny efekt energetyczny związany z wykonaniem trzech kroków równy jest entalpii mieszania ΔH_{mix} , a więc po scałkowaniu

$$\Delta H_{\text{mix}} = \int_p^{p_0} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{A-A'} x_A dp + \int_p^{p_0} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{B-B'} x_B dp + \\ + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{m-m'} dp. \quad (10)$$

Po podstawieniu wyrażen na $\frac{\partial H}{\partial p}$ stałych L_m, K_m, M_m , scałkowaniu i uproszczeniu, otrzymuje się ostateczną postać zależności określającej entalpię mieszania w fazie gazowej

$$\Delta H_{\text{mix}} = \frac{2(p - p_0)x_A x_B}{R T} [K_A + K_B - 2,874 + \\ + \frac{2}{T^2} (M_A + M_B - 2\sqrt{M_A M_B})] \quad (11)$$

2.2. Mieszanie w fazie ciekłej

Entalpię mieszania określa zależność

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G + T \Delta S_{\text{mix}}. \quad (12)$$

Pierwszy człon tej zależności, czyli przyrost potencjału termodynamicznego w funkcji aktywności a_i , określa zależność

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n R T \ln (a_i), \quad (13)$$

natomiast przyrost entropii mieszania występujący w drugim członie zależności równy jest pochodnej zmiany potencjału względem temperatury

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\sum_{i=1}^n \left[R \ln (a_i) + R T \frac{\partial \ln (a_i)}{\partial T} \right]. \quad (14)$$

Pierwszy składnik pod znakiem sumy w równaniu (14) reprezentuje przyrost entropii na skutek idealnego mieszania, drugi - przyrost entropii spowodowany efektem cieplnym mieszania. W [4] dla układu $N_2 - CH_4$ w fazie ciekłej aktywność a_i nie zależy od temperatury, a więc drugi składnik pod znakiem sumy równy jest zeru. Po podstawieniu do równania (12) wyrażeń (13) i (14) otrzymuje się

$$\Delta H_{mix} = - R T^2 \frac{\partial \ln (a_A)}{\partial T}, \quad (15)$$

lecz ponieważ aktywność a_A nie zależy od temperatury, to $\Delta H_{mix} = 0$.

3. Metoda konstruowania wykresu entalpia - stężenie (H - x)

Poszczególne wykresy dla kolejnych $p = \text{const}$ sporządzono przez narysowanie w układzie współrzędnych entalpia - stężenie (H - x) pełnej siatki izoterm i naniesienie na tę siatkę danych równowagowych gaz - ciecz wg Bloomer, Parent [1]. Sporządzenie pełnej siatki izoterm, a więc określenie przebiegu izoterm w obszarze jednofazowym, dwufazowym i w obszarze bliskim warunkom krytycznym jest różne w każdym z tych obszarów. Sposób postępowania w poszczególnych obszarach jest następujący:

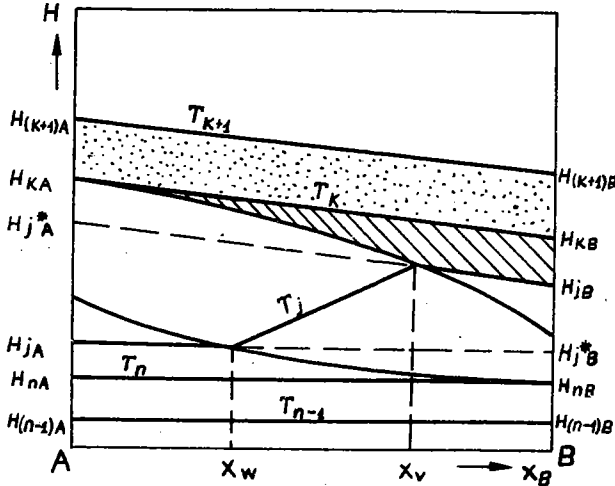
3.1. Określenie przebiegu izoterm w obszarze jednofazowym

Poszczególne izotermy narysowano po obliczeniu przy p , $T = \text{const}$ entalpii mieszaniny z zależności (1).

Wartości liczbowe entalpii czystych składników azotu $H_A(T, p)$ i metanu $H_B(T, p)$ zaczerpnięto z tablic [3]. Wartości entalpii mieszanina $\Delta H_{mix}(T, p, x)$ wyznaczono na podstawie zależności przedstawionych w rozdziale 2 niniejszego opracowania.

3.2. Określenie przebiegu izoterm przechodzących zarówno przez obszar fazy ciekłej jak i fazy gazowej

W temperaturze T_j mieszanina A + B (metan - azot) istnieje w fazie gazowej w zakresie stężeń składnika B $x_v \leq x_B < 100\%$, a w fazie ciekłej w zakresie $0 < x_B \leq x_w$ (oznaczenia jak na rys.2).



Rys.2

W celu określenia przebiegu dowolnej izotermy T_j przechodzącej przez zakres obu faz należy wyznaczyć przebieg izotermy w każdej z tych faz osobno poprzez każdorazowe obliczenie entalpii tej mieszaniny jak w obszarze jednofazowym. Bezpośrednie użycie zależności (1) dla jednej fazy, na przykład dla fazy gazowej, nie jest jednak możliwe, ponieważ brak jest wartości entalpii czystego składnika A w fazie gazowej. Czysty składnik A istnieje bowiem w temperaturze T_j tylko w fazie ciekłej, choć występuje jako składnik mieszaniny gazowej w zakresie stężeń $x_v \leq x_B < 100\%$. Aby skorzystać z zależności (1) należy dla danej temperatury T_j określić fikcyjną wartość entalpii czystego składnika A w fazie gazowej H_{jA}^* . Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla fazy ciekłej. Wynika z niego konieczność określenia fikcyjnej wartości entalpii czystego składnika B w fazie ciekłej H_{jB}^* . Wyznaczenie fikcyjnej wartości entalpii składnika A w fazie ga-

zowej H_{jA} jest następujące: założono, że ciepło właściwe składnika A (metan) c_{pA} w przedziale temperatur $T_j - T_k$ (zakreskowanym na rys.2) jest równe ciepłu właściwemu w przedziale temperatur $T_k - T_{k+1}$, (zakropkowane), gdzie T_k - oznacza temperaturę wrzenia czystego składnika A (dla danego ciśnienia $p = \text{const}$), natomiast T_{k+1} jest taką najbliższą wyższą temperaturą od T_k , dla której w tablicach [3] jest podana wartość entalpii czystego składnika A. Założenie stałości ciepła właściwego c_{pA} jest uzasadnione w takim zakresie parametrów T, p , w którym występują niewielkie zmiany $c_p = f(T)$, a więc w warunkach wystarczająco odległych od punktu krytycznego (dla danego $p = \text{const}$).

W pobliżu punktu krytycznego występują znaczne zmiany ciepła właściwego w funkcji temperatury i tok postępowania przy określaniu przebiegu izoterm jest inny i jest przedstawiony w następnym rozdziale. Należy tu podkreślić, że wprawdzie w miarę określania przebiegu izoterm T_j coraz to bardziej odległych od T_k błąd spowodowany przyjęciem stałości ciepła właściwego rośnie, ale jednocześnie maleje ilość składnika A w mieszaninie, tak że błąd określania entalpii mieszaniny nie zwiększa się.

Tak więc fikcyjną wartość entalpii H_{jA}^* wyznacza się rugując c_{pA} z poniższych dwóch zależności:

$$H_{(k+1)A} - H_{kA} = c_{pA} (T_{k+1} - T_k),$$

$$H_{kA} - H_{jA}^* = c_{pA} (T_k - T_j),$$

co prowadzi do równania

$$H_{jA}^* = H_{kA} - (H_{(k+1)A} - H_{kA}) \frac{T_k - T_j}{T_{(k+1)} - T_k}.$$

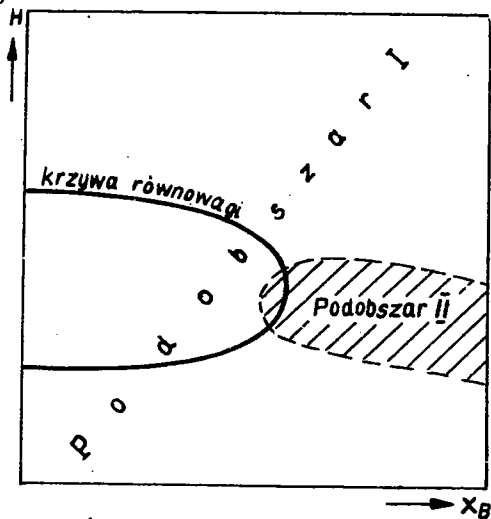
Sposób wyznaczania fikcyjnej wartości entalpii składnika B (azot), w cieczy H_{jB}^* jest analogiczny i ostatecznie otrzymuje się

$$H_{jB}^* = H_{nB} - (H_{nB} - H_{(n-1)B}) \frac{T_j - T_n}{T_n - T_{(n-1)}}.$$

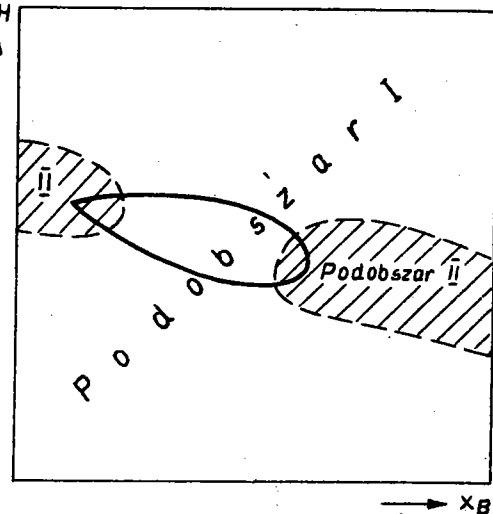
3.3. Wykreślenie izoterm w obszarze bliskim warunkom krytycznym

Wykreślenie izoterm w pobliżu punktu krytycznego wymaga uzupełniającego przedstawienia pewnej analizy jakościowej. Analiza ta opiera się na odrębnym potraktowaniu dwóch podobszarów termodynamicznych (rys. 3a,b), przy czym obszar o współrzędnych p, T, x podzielono na:

a)



b)

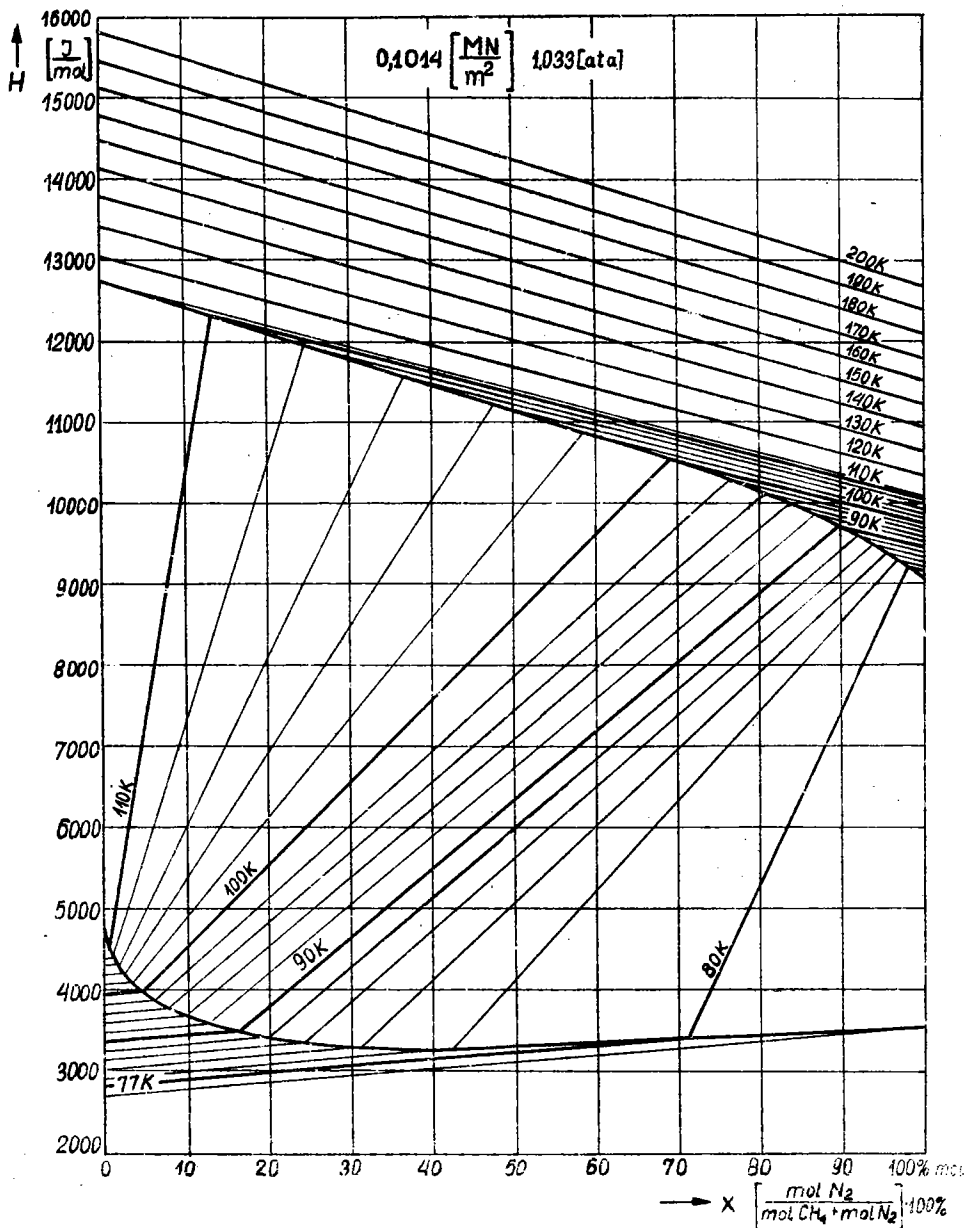


Rys. 3a,b

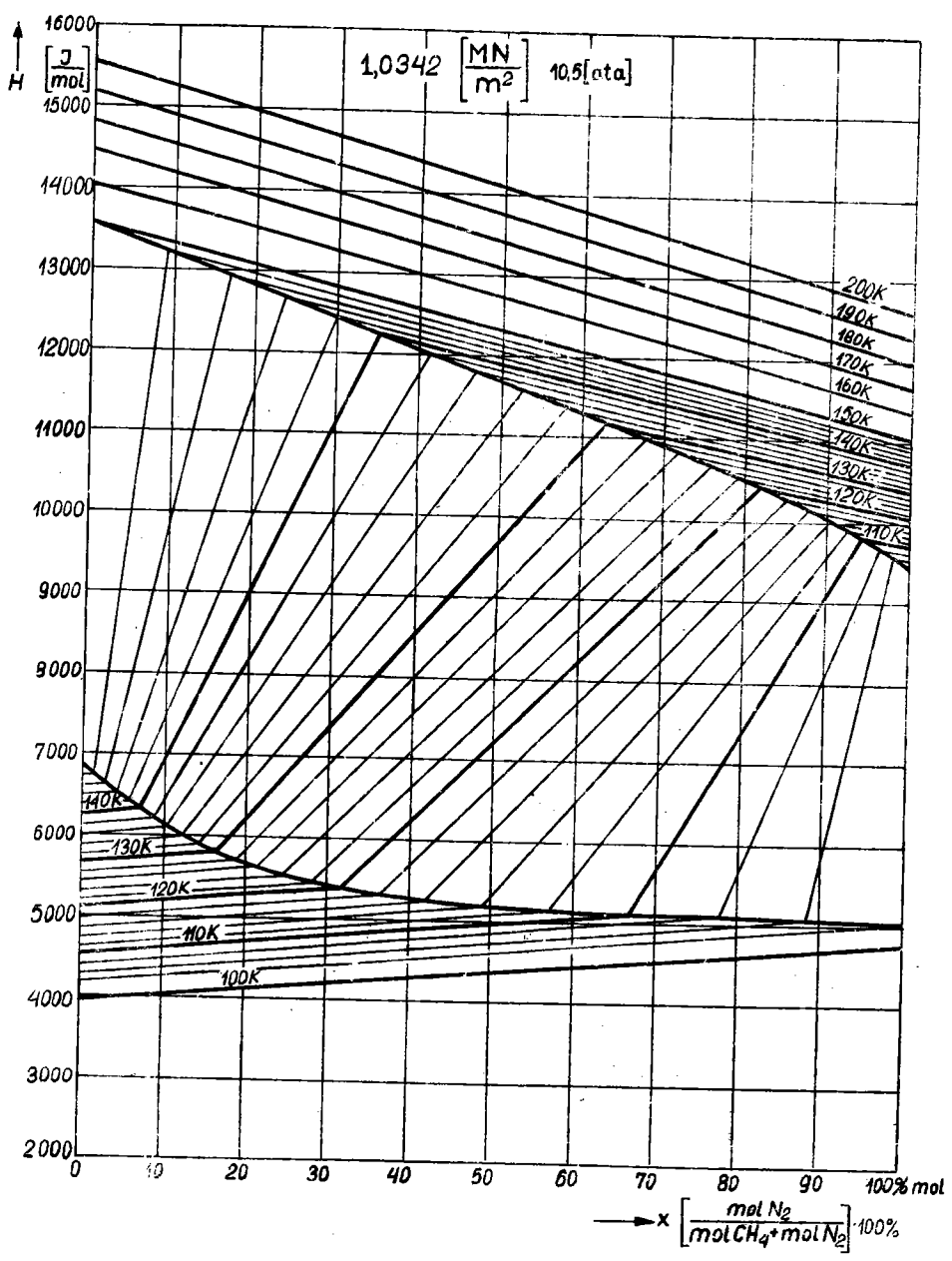
a) I. podobszar o takich współrzędnych p, T , że dla całego zakresu zmian udziału x mieszanina jest dostatecznie odległa od punktu krytycznego.

b) II. podobszar dla takich wartości parametrów p, T , że zmiana składu zbliża mieszaninę do warunków krytycznych.

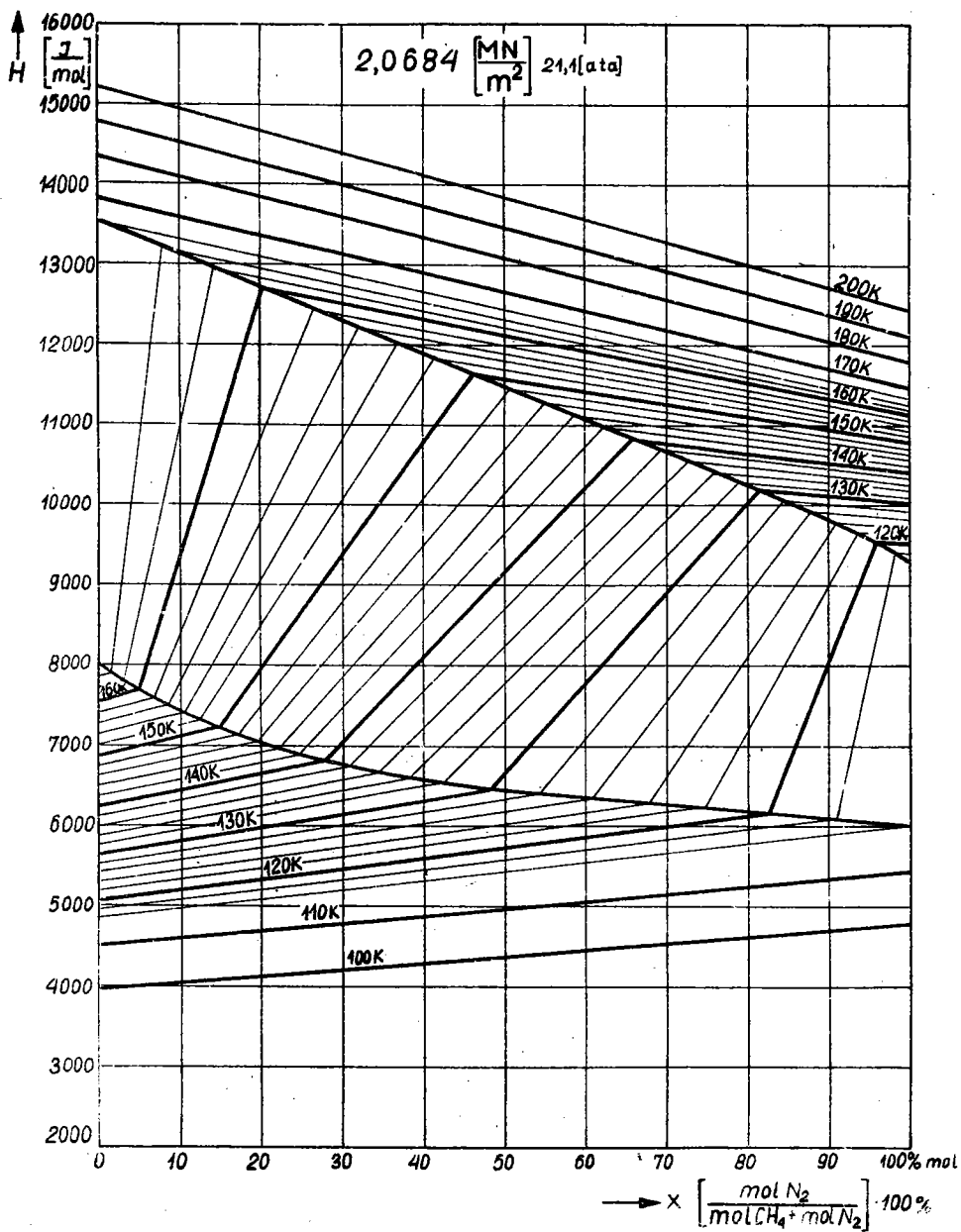
W podobszarze tym kolejne izotermy przechodzące przez obszar pary mokrej, a więc podlegające zmianom skokowym, którego miarą jest utajone ciepło parowania - w trakcie zbliżania się do punktu krytycznego zmniejszają skok w obszarze dwufazowym, a przeginają się w obszarach jednofazowych, upodabniając się do izoterm ponadkrytycznych. Izoterma krytyczna posiada punkt przegięcia, w którym jest styczna do obszaru dwufazowego. Punkt przegięcia



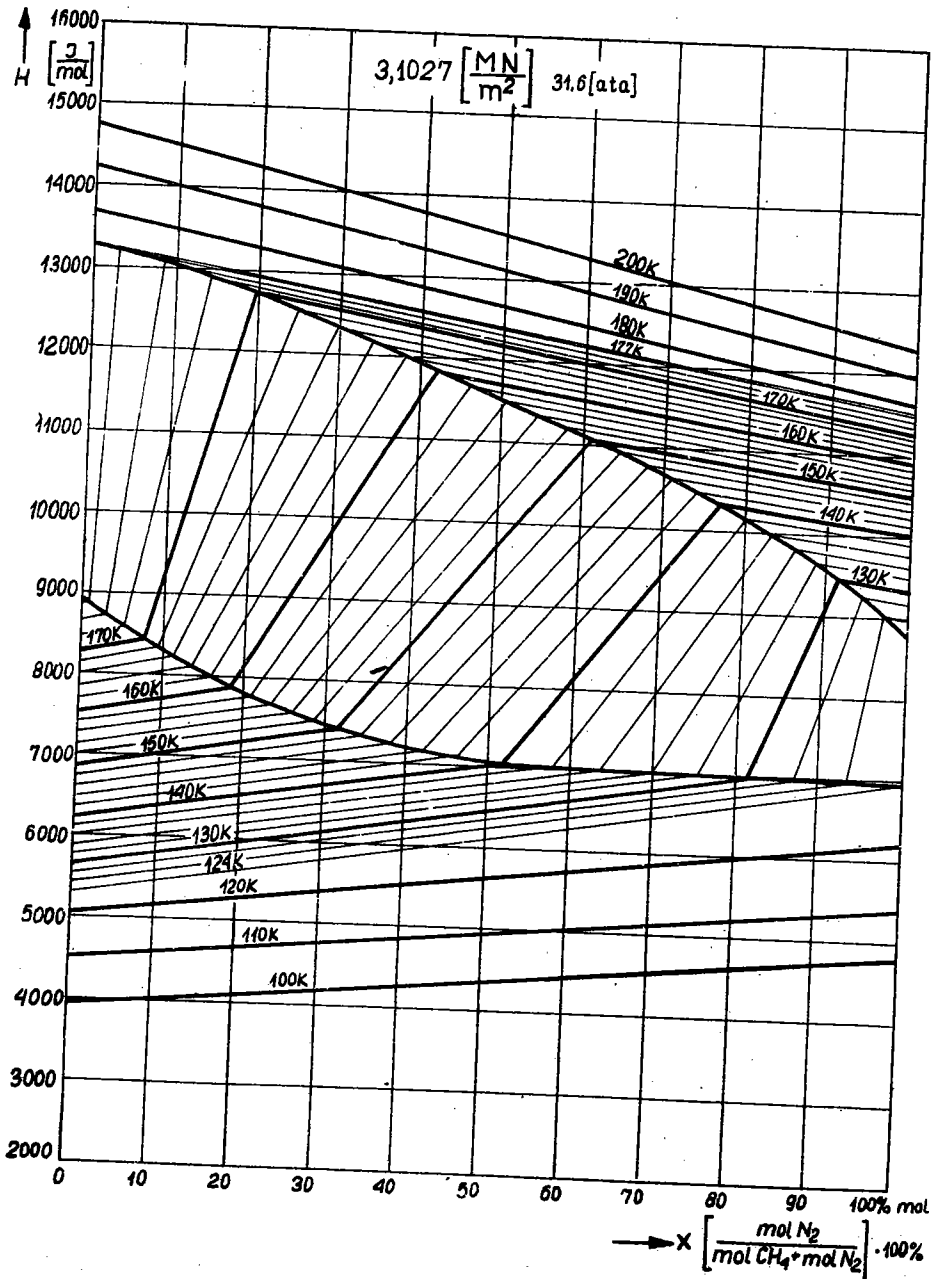
Rys. 4



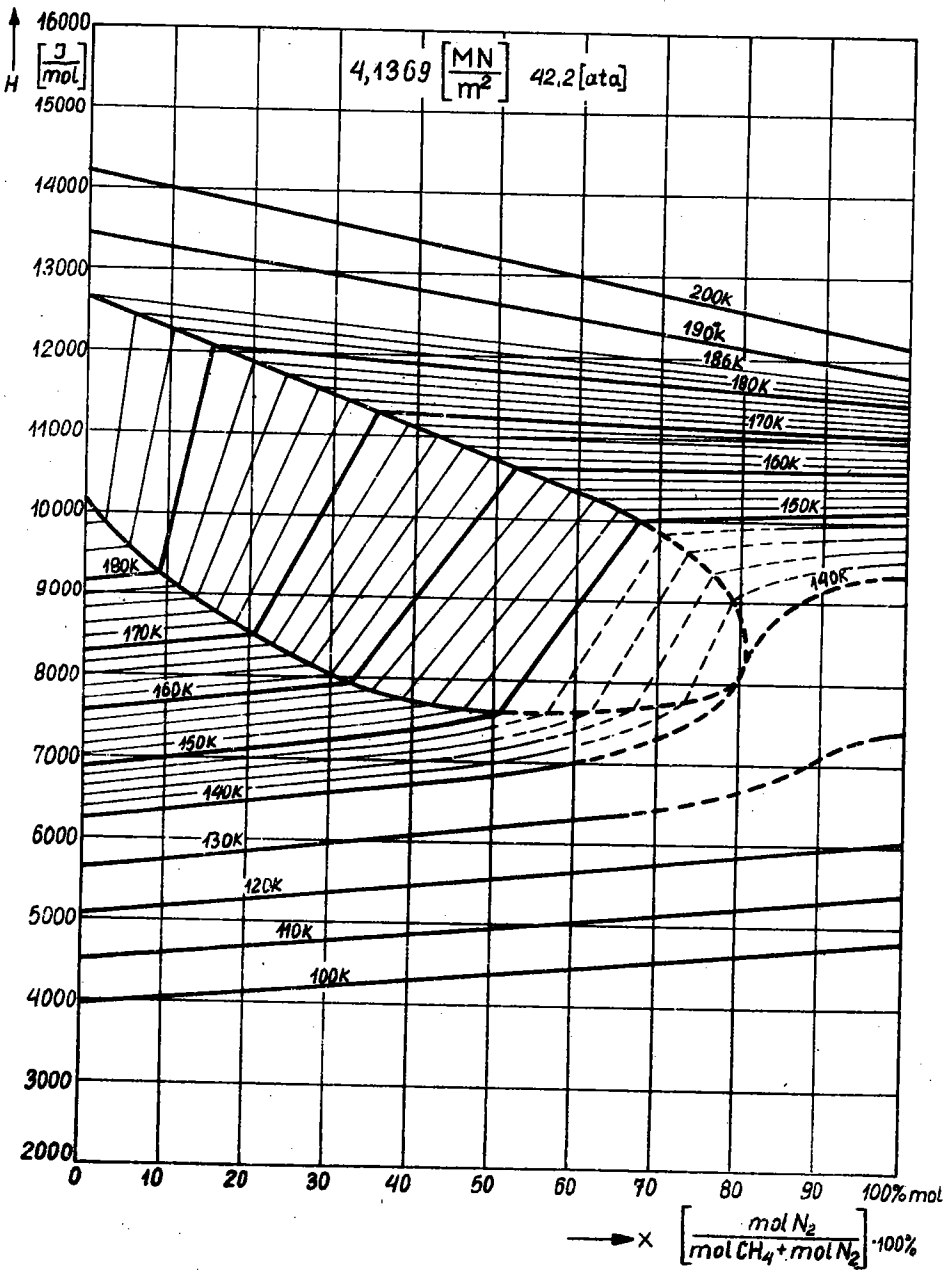
Rys. 5



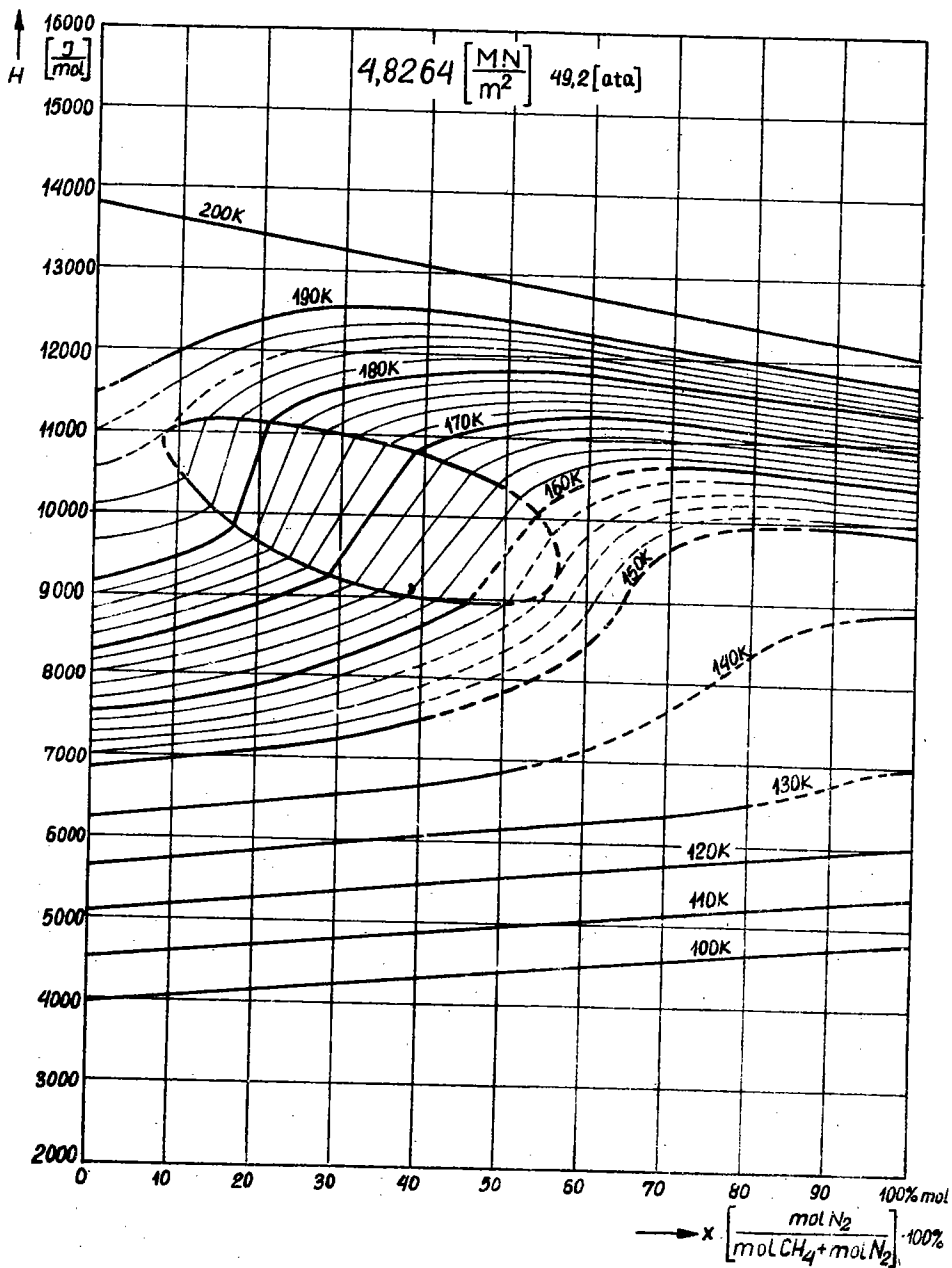
Rys.6



Rys. 7



Rys.8



Rys. 9

odpowiada przejściu z jednej fazy do drugiej. Izotermy ponadkrytyczne posiadają również punkt przegięcia, lecz w miarę oddalania się od izotermy krytycznej, wielkość tych przegięć maleje.

W pierwszym podobszarze wykreślenie izoterm oparte jest na uwagach przedstawionych w punkcie 3.1 niniejszego opracowania.

W podobszarze drugim tok postępowania musi być inny. Znany przebieg w obszarze I fragmentów izotermy przechodzącej przez oba obszary sugeruje charakter izotermy w obszarze II. Dodatkowe informacje, dotyczące przebiegu określonej izotermy dostarczają izotermy sąsiednie, z przebiegu których można przewidywać wygięcie izoterm, gdyż przegięcie to określa przynależność izotermy do całego zbioru izoterm danego podobszaru i fazy. Natomiast położenie punktu przegięcia izotermy krytycznej i izoterm ponadkrytycznych można określić po nanieśieniu na każdy wykres zależności temperatury krytycznej od składu mieszaniny $T_c = t(x_B)$ podanej w [1,4].

4. Zależności pomocnicze i wartości stałych w równaniu 3 [4]

$$\alpha_m = \left[\sum_l x_l \alpha_l^{1/3} \right]^3,$$

$$b_m = \left[\sum_l x_l / b_l^{1/3} \right]^3,$$

$$e_m = \left[\sum_l x_l / e_l^{1/3} \right]^3,$$

$$d_m = \left[\sum_l x_l / d_l^{1/3} \right]^3,$$

$$f_m = \left[\sum_l (x_l \gamma_l)^{1/2} \right]^2,$$

$$K_m = X_A^2 K_A + X_B^2 K_B + 2,874 \cdot X_A X_B,$$

$$L_m = \sum_i X_i L_i,$$

$$M_M = \left[\sum_i X_i (M_i)^{1/2} \right]^2.$$

Stała	Składnik A (CH ₄)	Składnik B (N ₂)
K _i	1,19250	1,85500
M _i · 10 ⁻⁶	0,00588907	0,02257
L _i	0,0458	0,04260
b _i	0,00198154	0,00338004
d _i	0,0149	0,0494
e _i · 10 ⁻⁶	0,000548064	0,002545
γ _i	0,0075	0,006
α _i	0,000291545.	0,000124359

Wykaz oznaczeń

- a - aktywność
- b - stała
- c - ciepło właściwe
- d - stała
- e - stała
- G - potencjał chemiczny
- H - entalpia
- K - stała

- L - stała
- M - stała
- P - ciśnienie
- R - uniwersalna stała gazowa
- T - temperatura
- V - objętość
- x - udział molowy
- α - stała
- β - drugi współczynnik wirialu równania stanu Kammerlingh -
Onnes [6]
- γ - stała

INDEKSY

- A - azot
- B - metan
- C - parametr krytyczny
- i - dowolny składnik mieszaniny
- j - dowolna temperatura w zakresie $n < j < k$
- ij - indeks oznaczający wartość wielkości dotyczącej składnika i w temperaturze j
- k - temperatura wrzenia składnika A przy dowolnym $p = \text{const}$
- k+1 - najbliższa wyższa temperatura od k, dla której w tablicach jest podana wartość entalpii czystego składnika A
- m - mieszanina
- mix - mieszanie
- n - temperatura wrzenia składnika B przy dowolnym $p = \text{const}$
- n-1 - najbliższa niższa temperatura od n, dla której w tablicach jest podana wartość entalpii czystego składnika B
- v - stężenie nasycenia w gazie
- w - stężenie nasycenia w cieczy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bloomer O.T., Parent J.D.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. no 6. 1953, vol. 49, p.11.
- [2] Kogan B. i inni: Rawnowiesije miezdu zhidkostiu i parom. "Nauka". Moskwa 1966.
- [3] Din F.: Thermodynamic functions of gases. Butterworths Scientific Publications. Vol. 3. London 1961.
- [4] Stotler H.H., Benedict M.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No 6, 1953, vol. 49, p. 25.
- [5] Bośniakowić F.: Technische Thermodynamik, Verlag Theodor Steinkopf. Dresden und Leipzig 1965.
- [6] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.: Molecular theory of gases and Liquids. John Wiley. New York 1954.
- [7] Coull J., Stuart E.B.: Equilibrium Thermodynamics. John Wiley. New York, London, Sydney 1964.
- [8] Lewis G.N., Randall M.: Thermodynamics. Mc Graw-Hill. New York, Toronto, London 1961.
- [9] Rawlison J.S.: Liquids and liquid mixtures. Butterworths Scientific Publications, London 1959.
- [10] Proceedings of the First International Conference on Calorimetry and Thermodynamics, PWN. Warszawa 1969.

ГРАФИКИ ЭНТАЛЬПИЯ - КОНЦЕНТРАЦИЯ СМЕСИ АЗОТ-МЕТАН

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

Представлено термодинамические графики смеси метана и азота в областях: газовой фазы, двухфазной смеси и жидкой фазы. Определяя графики принято во внимание влияние энтальпии смешивания.

Принято следующие координаты: энтальпия - концентрация. Диапазон интенсивных параметров: мольного процента азота в смеси 0 + 100%, температуры (70) 100 + 200 К, а давление менялось скачкообразным методом и последовательно принимало сле-

Дующие значения: 0,1014; 1,0342; 2,0684; 3,1027; 4,1369;
4,8264 $\frac{MN}{M^2}$.

ENTHALPY-CONCENTRATION GRAPHS FOR A NITROGEN-METHANE MIXTURE

S u m m a r y

Thermodynamic graphs for a methane-nitrogen mixture within the region of gas phase, of a two-phase mixture, and of a liquid phase, have been presented herein. The enthalpy of mixing has been taken into the consideration while plotting the graphs.

The enthalpy-concentration system of coordinates has been adopted. The scope of intensive parameters included: molar percentage of nitrogen content in the mixture 0 + 100%, at the temperature of (70) 100 + 200 K, pressure assumed as a discrete variable parameter equals respectively 0,1014, 1,0342, 2,0684, 3,1027, 4,1369, 4,8264 $\frac{MN}{sq \cdot m}$ in succession.

Rękopis dostarczono w kwietniu 1971 r.