

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОГО ТИПА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ВОДА–УГЛЕВОДОРОД В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ

Саидахмедова М.Б.

*Дагестанский государственный педагогический университет, г. Махачкала
e-mail: monitoringS@mail.ru*

Статья посвящена исследованию уравнений состояния ван-дер-ваальсовского типа (Бертло, Ред-лиха – Квонга, Соаве – Редлиха – Квонга, Пенга – Робинсона, Явери – Юнгрена) на пригодность описания ими термодинамических свойств систем вода–углеводород. Коэффициенты уравнений состояния рассчитаны методом наименьших квадратов. На диаграммах представлены зависимости суммы квадратичного отклонения от коэффициентов уравнений состояния для различных систем при определенных концентрациях. Приведены графики, иллюстрирующие сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнениям состояния в плоскости (P-V) при различных концентрациях.

Ключевые слова: уравнение состояния, коэффициенты уравнения состояния, сумма квадрата-тичного отклонения.

The article is related to investigation of equations of the state Van-der-Vaals type (Bertlo, Redlich – Quang, Souve – Redlich – Quang, Peng – Robinson, Javery – Jungren) for their fitness for description of ther-modynamic properties of systems water – hydrocarbon. Coefficients of the equations of the state have been computed by the method of least squares. On diagrams the dependences are represented of sum of square-law deviation from coefficients of the equation of the state for different systems for certain concentrations. The graphs are given, illustrating the comparison of experimental data with designed ones according to the equations of the state in the plane (P – V) for different concentrations.

Keywords: equation of the state, coefficients of the equation of the state, sum of square-law (standard) deviation.

Создание надежного и вместе с тем простого уравнения состояния (УС), которое описывало бы термодинамическое поведение вещества во всей области параметров состояния, является актуальной задачей. Решение этой задачи особенно трудно в случае растворов. Практически невозможно разработать УС для описания термодинамических свойств сложных веществ (углеводороды, соли и др.) и, тем более, растворов без экспериментальных данных.

При анализе технологических процессов или проектировании оборудования изменения термодинамических свойств (давление p , молярный объем V_m , энтальпия H , энтропия S , внутренняя энергия E , свободная энергии Гельмгольца F , свободная энергия Гиббса G) смесей вода-углеводород часто могут быть связаны с параметрами процесса, например, с увеличением

температуры жидкости или газа в теплообменнике. Поэтому важно уметь рассчитывать изменения этих свойств как функций температуры, давления и других независимых переменных системы [1].

В данной работе впервые использованы некоторые кубические УС состояния для описания термодинамических свойств водоуглеводородных смесей (газовая фаза) по данным собственных p, v, T, x – измерений.

Многие аналитические УС состояния для чистых газов и жидкостей [2 – 4] получены на основе УС в вириальной форме (1885г.) и УС Ван-дер-Ваальса (1873г.).

УС Ван-дер-Ваальса послужило основой кубических (относительно объема) УС, которые считаются более удобными для инженерных расчетов, чем многокоэффициентные. Они отличаются не только простотой и возможностью аналитиче-

ского определения корней, но превосходят многокоэффициентные УС по точности предсказания термодинамических свойств чистых веществ и их смесей [4].

Известны также УС состояния для двойных и тройных газовых смесей простых веществ (гелий, водород и др.), построенные по методу комбинирования констант для индивидуальных газов [5-8]. Для гетерогенной системы УС является термодинамической моделью равновесных паровой и жидкой фаз в отдельности [4].

Из указанного класса уравнений в данной работе исследованы УС, авторами которых являются:
Бертло (1898г.)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad (1)$$

Редлих и Квонг (1949г.)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2)$$

Соаве – Редлих – Квонг (1972г.)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (3)$$

Пенг – Робинсон (1975-1976гг.)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (4)$$

Явери – Юнгрен (1984г.)

$$P = \frac{RT}{(V-c)-b} - \frac{a}{(V-c)((V-c)+b)+b((V-c)-b)} \quad (5)$$

В УС (1)-(5): p – давление (МПа), $V=V_m$ – молярный объем ($\text{м}^3/\text{моль}$), T – температура (К), $R=8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная (молярная) газовая постоянная, a – коэффициент, учитывающий действие межмолекулярных сил притяжения ($\text{Н} \cdot \text{м}^4 \cdot \text{К}/\text{моль}^2$); b – коэффициент, учитывающий (как принято считать) действие межмолекулярных сил отталкивания или так называемый эффективный молекулярный объем, который, согласно теоретическим расчетам Ван-дер-Ваальса, должен в четыре раза превышать действительный объем молекул ($\text{м}^3/\text{моль}$) [2, 4]; c – параметр ($\text{м}^3/\text{моль}$), связанный по

[4] с коэффициентом b равенством $c=s \cdot b$, где s – так называемый «шифт-параметр», т.е. изменяющийся параметр. Для систем вода-углеводород значение s возрастает с ростом концентрации углеводорода [4].

Эти УС сыграли большую роль в повышении точности описания фазового равновесия и теплофизических свойств систем природных углеводородов и нашли широкое применение в инженерной практике [4].

Значения коэффициентов вышеприведенных уравнений (1-5) для систем вода-углеводород в литературе отсутствуют. Они рассчитаны нами впервые в настоящей работе по данным p, V, T, x – измерений методом наименьших квадратов. Обозначив УС (1-5) функциями $F(V)$, вычисляли этим методом коэффициенты a, b для фиксированных значений состава и температуры смесей вода-углеводород, а зависимость давления от объема подбиралась минимизацией разности расчетного и экспериментального значений давлений [9,10]. Например, применение для УС Редлиха – Квонга (2) метода наименьших квадратов выглядит следующим образом [9,10]. Выбираем экспериментальные точки с фиксированным значением температуры T_* и концентрации смеси x_* . Выписываем сумму квадратов отклонений в виде

$$D = \sum_{i=0}^n \left(\frac{RT_*}{V_i-b} - \frac{a}{T_*^{0.5}V_i(V_i+b)} - p_i \right)^2 \quad (6)$$

Подбором параметров a и b минимизируем значение указанного выражения. Минимум обеспечивается решением системы уравнений с двумя неизвестными a и b :

$$\frac{\partial D}{\partial a} = 0, \frac{\partial D}{\partial b} = 0. \quad (7)$$

Дифференцируя выражение (6), получаем

$$\sum_{i=0}^n \frac{1}{V_i(V_i+b)} x \cdot \left(\frac{RT_*}{V_i-b} - \frac{a}{T_*^{0.5}V_i(V_i+b)} - p_i \right) = 0, \quad (8)$$

$$\sum_{i=0}^n \left(\frac{RT_*}{(V_i-b)^2} + \frac{a}{T_*^{0.5}V_i(V_i+b)^2} \right) x \cdot \left(\frac{RT_*}{V_i-b} - \frac{a}{T_*^{0.5}V_i(V_i+b)} - p_i \right) = 0. \quad (9)$$

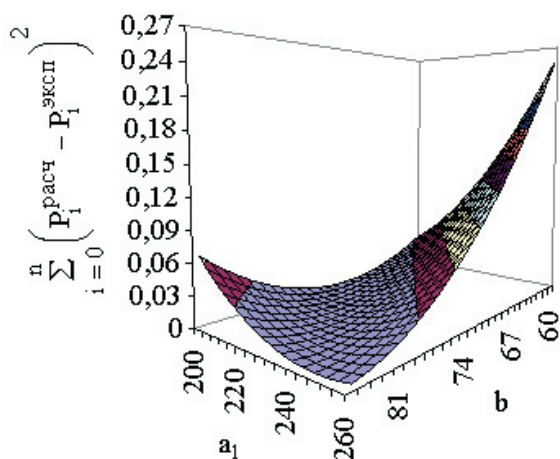


Рис. 1. Зависимость суммы квадратичного отклонения от коэффициентов a_1 и b для системы вода – н-гексан состава 0.694 мол. доли н-гексана при температуре 643.15 К.

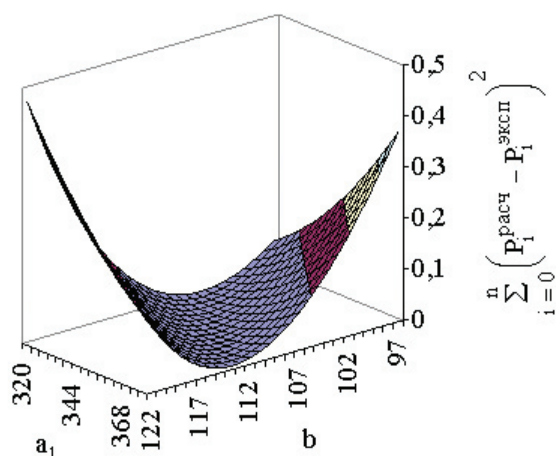


Рис. 2. Зависимость суммы квадратичного отклонения от коэффициентов a_1 и b для системы вода – н-гептан состава 0.793 мол. доли н-гептана при температуре 673.15 К.

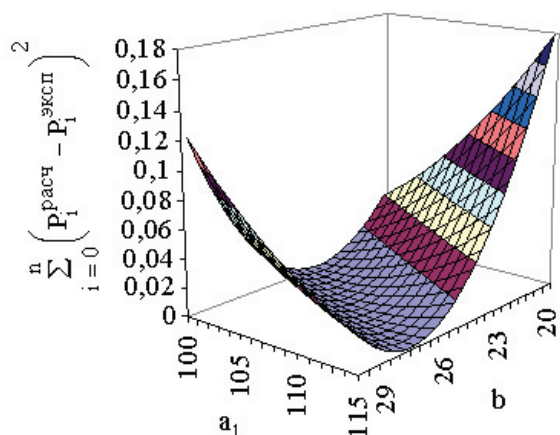


Рис. 3. Зависимость суммы квадратичного отклонения от коэффициентов a_1 и b для системы вода – бензол состава 0.222 мол. доли н-гептана при температуре 648.15 К.

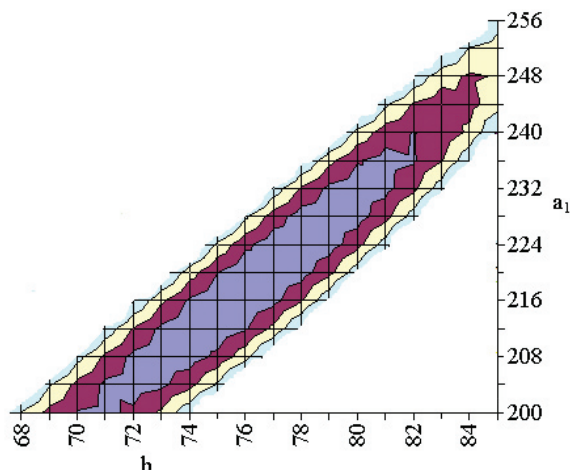


Рис. 4. Изолинии квадратичного отклонения системы вода – н-гексан состава 0.694 мол. доли н-гексана при температуре 643.15 К.

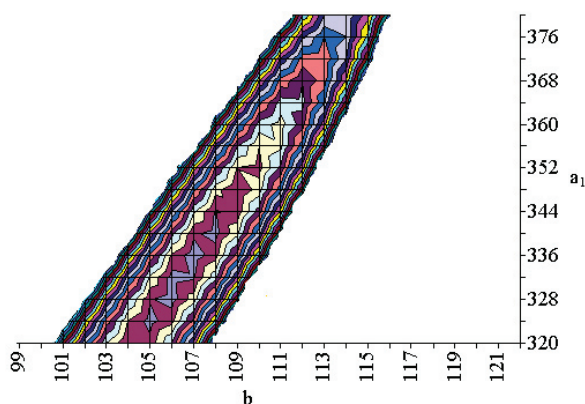


Рис. 5. Изолинии квадратичного отклонения системы вода – н-гептан состава 0.793 мол. доли н-гептана при температуре 673.15 К.

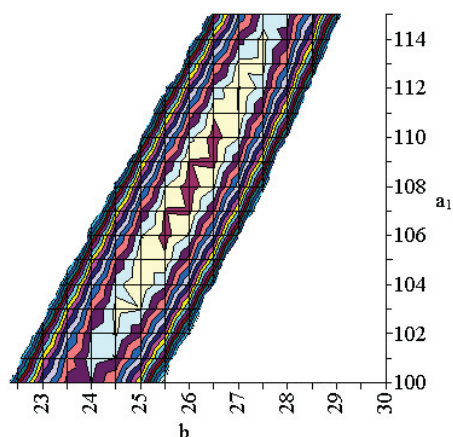


Рис. 6. Изолинии квадратичного отклонения системы вода – бензол состава 0.222 мол. доли н-гептана при температуре 648.15 К.

Полученная система является нелинейной. Решение её получают методом итераций. Начальные значения a и b должны быть заданы.

Для уравнений (1-5) создана специальная программа, реализующая метод наименьших квадратов. Переход от одного УС к другому сводится к замене выражений в конце программы. Предусмотрена также возможность расчета коэффициентов любой произвольной функции.

Наглядное представление расчета значений коэффициентов a и b дают рисунки 1-3. Сумма квадратов разности имеет минимум именно при значениях a_1 ($a_1 = a/R \cdot T^{1.5}$) и b , найденных по программе для их расчета по методу наименьших квадратов.

Для ряда смесей вода – углеводород значения a_1 и b при определенных температуре и концентрации углеводорода представлены в таблице 1.

На рисунках 4-6 для этих же смесей показаны изолинии квадратичного отклонения. В результате исследований выбранных УС по экспериментальным p, v, T, x – данным

Таблица 1

Значения коэффициентов a_1 и b

Смесь	T, К	x, мол. доли углеводорода	a_1	b
Вода – н-гексан	643.15	0.094	221.87	77.25
Вода – н-гептан	673.15	0.793	340.19	107.70
Вода – бензол	648.15	0.222	109.92	26.49

установлены области пригодности их для адекватного описания термодинамических свойств систем вода – углеводород. Эти данные приведены в таблице 2. На рисунках 7-9 представлены погрешности расчета давления по УС (1-5) для некоторых систем при различных температурах и концентрациях в зависимости от молярного объема.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что УС (1-5): 1) описывают термодинамические свойства систем вода – углеводород (вода – метан, вода – н-пентан, вода – н-гексан, вода – н-гептан, вода – н-октан, вода – бензол) в близ- (со стороны газовой фазы) и сверхкритической областях удовлетворительно, а в некоторых узких интервалах параметров состояния (сверхкритическая область) – хорошо, и 2) могут быть использованы для инженерных расчетов. Рисунки

Таблица 2

Области пригодности уравнений состояния (1-5) для описания свойств смесей вода – углеводород

Уравнение состояния (автор)	Система вода –углеводород	Область значений (P). МПа	Погрешность расчета (δP).%	Температура(T).К
Бертло	Вода – н-пентан	20-50	± 1	647.05
	Вода – н-гексан	До 9	± 4	523.15-573.15
		До 22	± 4	623.15-643.15
		До 40	± 2.5	647.05-648.15
	Вода – н-октан	25-45	± 1	647.05
	Вода – бензол	От 20	± 2	648.15
Пенг – Робинсон, Явери – Юнгрен	Вода – н-пентан	До 22.5	± 5	647.05
	Вода – н-гексан	До 8	± 5	523.15-573.15
		До 22	± 3.5	623.15-643.15
		До 40	± 3	647.05-648.15
	Вода – н-октан	5-15	± 2	623.15
Редлих – Квонг, Соаве – Редлих – Квонг	Вода – бензол	От 10	± 2	648.15
	Вода – н-пентан	От 22.5	± 5	647.05
	Вода – н-гексан	До 8	± 1.7	523.15-573.15
		До 22	± 1	623.15-643.15
		До 40	± 1	647.05-648.15
	Вода – н-октан	От 25	2	647.15
		5-15	± 2	623.15
	Вода – бензол	5-15	1	623.15
		От 22.5	± 5	648.15
		До 15	± 5	573.15

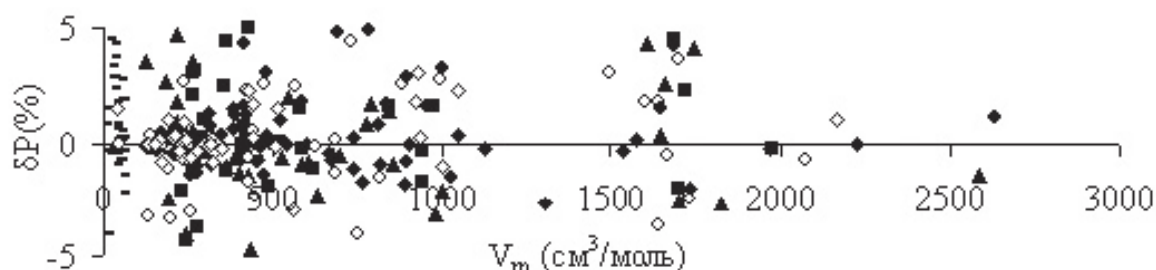


Рис. 7. Отклонение расчетных значений давления по уравнению (1) от экспериментальных в зависимости от молярного объема для смеси вода – н-гептан при различных температурах: 573.15 K (◆), 623.15 K (■), 643.15 K (▲), 647.1 K (○), 648.15 K (○), 653.15 K (◆), 673.15 K (◇).

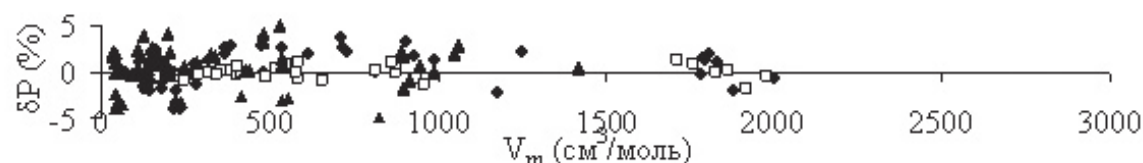


Рис. 8. Отклонение расчетных значений давления по уравнению (2,3) от экспериментальных в зависимости от молярного объема для смеси вода – бензол при различных температурах: 573.15 K (◆), 623.15 K (□), 648.15 K (▲).

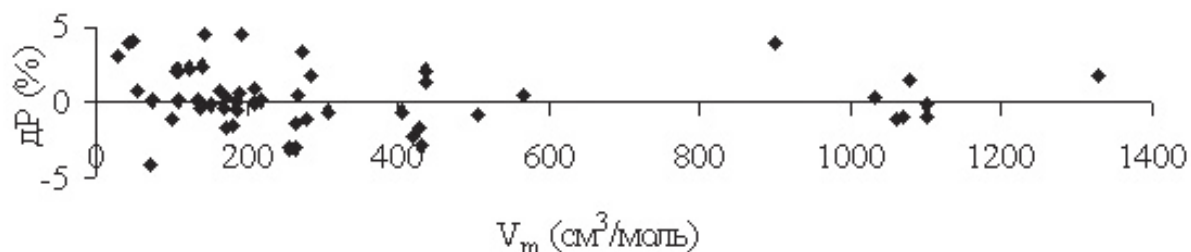


Рис. 9. Отклонение расчетных значений давления по уравнению (4) от экспериментальных в зависимости от молярного объема для смеси вода – н-пентан при температуре 647.1 K.

10-12 иллюстрируют сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по уравнениям состояния в плоскости (P-V) при различных концентрациях.

Для смеси вода – н-пентан с концентрацией 0.694 мол. доли пентана при температуре 647.1 K лучшее совпадение расчетных значений давления с экспери-

ментальными дают УС Бергло, Редлиха – Квонга, Соаве – Редлиха – Квонга. Для УС Пенга – Робинсона и Явери – Юнгрена совпадение хуже.

Рис.11 иллюстрирует, что для смеси вода – н-гептан с концентрацией 0.669 мол. доли н-гептана при температуре 673.15 K лучшее совпадение расчетных значений

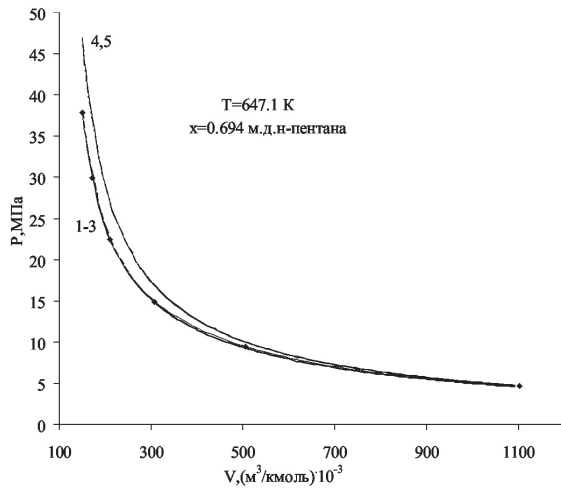


Рис. 10. Зависимость давления от молярного объема для смеси вода – н-пентан со-става 0.694 мол. доли н-пентана при температуре 647.1К, рассчитанная с помощью уравнений состояния: 1 – Редлих – Квонг, 2 – Соаве – Редлих – Квонг, 3 – Бертло, 4 – Пенг – Робинсон, 5 – Явери – Юнгрен. Точки – эксперимент.

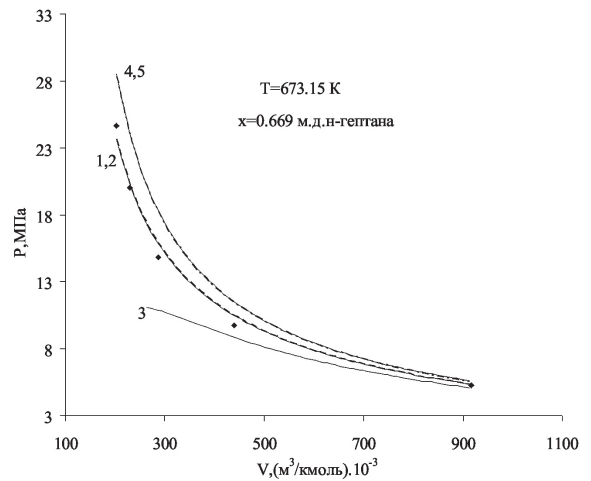


Рис. 11. Зависимость давления от молярного объема для смеси вода – н-гептан со-става 0.669 мол. доли н-гептана при температуре 673.15 К, рассчитанная с помощью уравнений состояния: 1 – Редлих – Квонга, 2 – Соаве – Редлих – Квонга, 3 – Бертло, 4 – Пенг-Робинсон, 5 – Явери – Юнгрен. Точки – эксперимент.

давления с экспериментальными дают УС Редлиха – Квонга и Соаве – Редлиха – Квонга. УС Пенга – Робинсона, Явери – Юнгрена и Бертло описывают эту же смесь хуже.

Смесь вода – бензол с концентрацией 0.639 мол.доли бензола при температуре 623.15 К лучше других описывают УС Ред-

лиха – Квонга и Соаве – Редлиха – Квонга; УС Бертло - удовлетворительно, а УС Пенга – Робинсона и Явери – Юнгрена - хуже. Эта же смесь с концентрацией 0.522 мол. доли бензола при температуре 648.15 К идеально описывается УС Редлиха – Квонга и Соаве – Редлиха – Квонга, УС Бертло

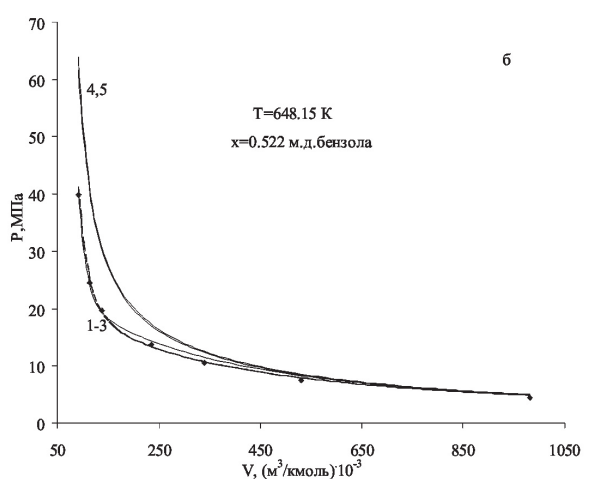
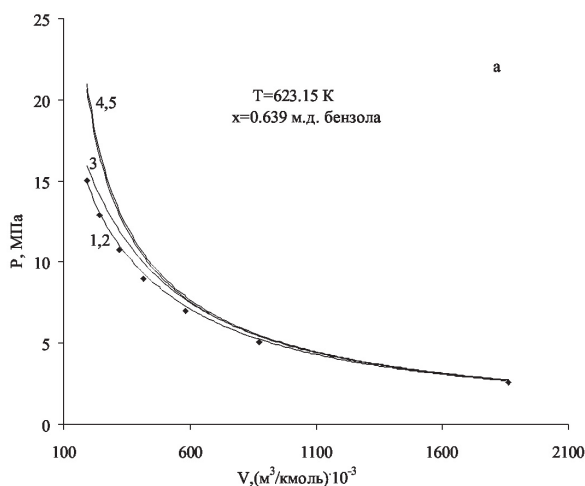


Рис. 12. Зависимость давления от молярного объема для смеси вода – бензол состава 0.639 мол. доли бензола при температуре 623.15 К(а) и состава 0.522 мол. доли бензола при температуре 648.15 К(б), рассчитанная с помощью уравнений состояния : 1 –Редлих – Квонг, 2 – Соаве – Редлих – Квонг, 3 – Бертло, 4 – Пенг – Робинсон, 5 –Явери – Юнгрен. Точки – эксперимент.

– удовлетворительно, а УС Пенга – Робинсона и Явери – Юнгрена плохо.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что смеси воды с жидкими углеводородами лучше описываются УС Редли-

ха – Квонга и Соаве – Редлиха – Квонга, а газовые смеси (вода–метан) УС Пенга – Робинсона и Явери – Юнгрена. Но для некоторых смесей УС Бертрам также дает неплохие результаты.

Список литературы

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие /Пер. с англ. под. ред. Б.И.Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с., ил. Нью-Йорк, 1977.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Ч 1. /Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 304 с.
3. Новиков И.И. Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Изд-во «Наука». 1975.
4. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра. 1992.
5. Кричевский И.Р., Казарновский Я.С. Уравнение состояния для газовых смесей // ЖФХ. 1939. Т.XIII. Вып.3. С.378.
6. Казарновский Я.С. К уравнению состояния для газовых смесей // ЖФХ. 1944. Т.XVIII. Вып.9. С.364.
7. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б. Уравнение состояния для газовых растворов // ЖФХ. 1984. Т.LVIII. №2. С.374.
8. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б., Алейнова Л.Н. Термодинамические свойства газовых растворов // ЖФХ. 1985.Т.LIX. №9. С.2163.
9. Тюкачев Н., Свиридов Ю. Delphi 5. Создание мультимедийных приложений. Учебный курс.СПб.: Питер, 2001. 400с.
10. Житомирский В.Г., Заварыкин В.М., Лапчик М.П. Численные методы: Учеб. пособие для студентов физ.-мат. спец. пед. ин-тов.М.: Просвещение, 1990. 176 с.