

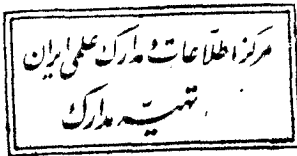
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۷۷۵۸

تقديم به :

پدر و مادر گراميم

بخاطر زحمات بيديغشان .



دانشگاه فردوسی مشهد

دانشکده مهندسی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

موضوع:

بررسی معادلات حالت و تعیین ضرایب ویریل برای سیالات دوفاز

استاد راهنما:

دکتر علی نوری بروجردی

نگارش:

مسعود سلطانی حسینی

مهرماه ۱۳۷۰

۱۷۷۵۸

قدردانی و تشکر

بدینوسیله از زحمات کلیه اساتید محترم خویش، خصوصاً " جناب آقای دکتر علی نوری بروجردی بخاطر ارائه پروژه و دادن راهنمایی لازم سپاسگزاری مینمایم .

همچنین لازم میدانم از مرکز کامپیوتر دانشکده مهندسی نیز که از هیچگونه مساعدت و همکاری دریغ نکردند، صمیمانه تشکر کنم .

مسعود سلطانی حسینی

مهرماه ۱۳۷۰

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
v	چکیده
vi	علائم
ix	مقدمه
1	فصل 1- بررسی انواع معادلات حالت
1	1.1- تقسیم بندی معادلات حالت
7	1.2- معادلات حالت برای مخلوطها
21	فصل 2- اصول ترمودینامیک آماری ذرات مستقل
22	2.1- مدلهای آماری
25	2.2- توزیع حالت تعادل
29	2.3- تعیین ضرایب لاگرانژ برای محتمل ترین شکل توزیع ذرات
33	2.4 - Partition Function
35	2.5- توزیع سرعت ماکسول - بولتزمن
38	2.6- توزیع حالت تعادل برای اجزاء یک مخلوط
41	2.7- خواص ترمودینامیکی
46	2.8- مکانیک کوانتومی
60	فصل 3- اصول ترمودینامیک آماری ذرات وابسته
60	3.1- مدل Canonical Ensemble
66	3.2- مدل Grand Canonical Ensemble
71	فصل 4- معادله حالت برای گازها و مایعات حقیقی
71	4.1- معادله حالت ویریا ل
79	4.2- توابع پتانسیل بین مولکولی و محاسبه ضرایب ویریا ل
85	4.3- ضرایب ویریا ل برای گازهای قطبی
89	4.4- مدل پیشنهادی برای سیالات دوفاز
93	4.5- ضرایب ویریا ل برای مخلوطهای گازی
100	فصل 5- محاسبات مدل پیشنهادی برای تعیین خواص ترمودینامیکی
100	5.1- تعیین ضرایب ویریا ل برای بخار آب داغ و مایع Subcooled

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۰۲	5.2 - تعیین ضرایب ویریا ل برای سیالات دوفاز
۱۰۳	5.3 - مقایسه نتایج مدل پیشنهادی با مقادیر تجربی
۱۰۶	5.4 - محاسبه ضرایب ویریا ل برای گازهای طبیعی
۱۳۷	فصل 6 - نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۴۰	مراجع
	ضمائم
۱۴۳	A - خواص فیزیکی مواد
۱۴۹	B - ضرایب دوم و سوم ویریا ل، $B^*(T^*)$ و $C^*(T^*)$ ، برای تابع پتانسیل لنارد- جونز
۱۵۴	C - ضرایب دوم و سوم ویریا ل برای تابع پتانسیل Stockmayer

چکیده

تاکنون معادلات حالت زیاده برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی ارائه گردیده است که معمولاً برای ناحیه تک فاز بخار یا مایع قابل استفاده اند. بکارگیری این معادلات برای ناحیه دوفاز مستلزم یک سری محاسبات پیچیده Flash است که توسط کامپیوتر انجام میشود و بطور مستقیم قادر به پیش بینی خواص ترمودینامیکی برای این ناحیه نمیشود. از این رو در این پایان نامه سعی شده است تا معادله حالت ویریا ل برای این ناحیه مورد استفاده قرار گیرد. برای این منظور ضرایب ویریا ل بصورت تابعی از درجه حرارت و کیفیت سیال در نظر گرفته شده و سپس با استفاده از اطلاعات تجربی محاسبه شده اند. اینکار برای سه سیال آب، آمونیاک و فریون 12 انجام شده است و سپس با استفاده از معادلات حالت حاصل و روابط ماکسول سایر خواص ترمودینامیکی از قبیل انرژی داخلی، آنتالپی و آنتروپی برای ناحیه دوفاز محاسبه گردیده و با مقادیر تجربی مقایسه شده است. نتایج حاصل نشان میدهد که معادله حالت فوق قابلیت خوبی در پیش بینی خواص ترمودینامیکی مواد خالص در ناحیه دوفاز دارد. همچنین ضرایب ویریا ل برای یک نمونه گاز طبیعی (ناحیه سراجیه قم) محاسبه و معادله حالت حاصل با سایر معادلات حالت از قبیل SRK(1972), PR(1976) و BWRS(1971) مقایسه شده است. نتایج حاصل نشان میدهد که معادله حالت ویریا ل تنها در مقایسه با معادله BWRS دارای دقت کمتری است. گاهین امر نیز بعلاوه تعداد بیشتر ثابتهای معادله BWRS است. البته با توجه به شکل ساده معادله حالت ویریا ل، این مسئله از اهمیت چندانی برخوردار نیست.

علائم

A	سطح، تابع Helmholtz
a	تابع Helmholtz بروا حدمول
B	ضریب دوم ویریال
B*	ضریب دوم ویریال بدون بعد
b_1, b_2, \dots	Cluster Integrals
b_0	ثابت تابع پتانسیل بین مولکولی
C	ضریب سوم ویریال
C_p	گرمای ویژه در فشار ثابت
C_v	گرمای ویژه در حجم ثابت
D	ضریب چهارم ویریال
G	تابع گیبس
g	تابع گیبس دروا حدمول
g_j	تعداد حالات کوانتومی تراز j ، degeneracy
H	آنتالپی
H_v	تابع Hermite
h	آنتالپی دروا حدمول
I	ممان اینرسی
K	ثابت تعادل
k	ثابت بولتزمن
M	جرم مولکولی
M_s	عدد اسپین مولکول
m	جرم ذرات
N	تعداد ذرات
N_0	عدد آوگا درو
n	تعداد مولها
P	فشار
P_j^λ	تابع لژندر

Q	گرما
Q_1, Q_2, \dots	انتگرالهای شکلی
R	ثابت گازها
r	شعاع
S	آنتروپی
s	آنتروپی دروا حدمول
T	درجه حرارت
T^*	درجه حرارت بدون بعد
t	زمان
U	انرژی داخلی
u	انرژی داخلی دروا حدمول
v	حجم، سرعت
v	حجم بروا حدمول
W	کار
w	احتمال ترمودینامیکی
y	درصد مولی مولفه‌ها
Z	ضریب تراکم پذیری، Partition Function
Z_G	Grand Partition Function
Z_N	System Partition Function
	حروف یونانی
α, β	ضرایب لاگرا ندژ
ϵ	انرژی هرتراز
η	تعداد سیستمها در هر Ensemble
θ	زاویه
λ	Absolute Activity
μ	پتانسیل شیمیائی
ν	فرکانس

ρ	دانسیته
ρ_N	دانسیته اتمی
σ	ثابت تابع پتانسیل بین مولکولی
Φ	انرژی پتانسیل
ϕ	زاویه
ψ	تابع موج
ω	عدد موج

زیرنویسها

c	خاصیت در نقطه بحرانی
f	مایع اشباع
g	بخار اشباع
i	حالت انرژی
j	تراز انرژی
mp	محتمل ترین حالت
r	دوران
t	انتقال
v	ارتعاش

رونما

o	گاز ایده آل
*	خواص بدون بعد
-	مقادیر متوسط

پیدایش معادلات حالت به سال 1662 برمیگردد که در آن سال بویل با آزمایشات مختلف به این نتیجه رسید که در دمای ثابت حجم گازهای مختلف در فشارهای نسبتاً "پائین"، نسبت عکس با فشار آنها دارد. سپس در سال 1787 چارلز اثر دما را نیز در نظر گرفت و نشان داد که تغییر حاصل ضرب فشار در حجم، متناسب با تغییر دما است. سپس با معرفی دمای مطلق توسط کلوین، قوانین بویل و چارلز بصورت قانون گاز ایده آل در یکدیگر ادغام شدند. این قانون در فشارهای پائین تقریب خوبی برای رفتار گازهای واقعی میباشد. در نیمه دوم قرن هیجدهم آزمایشات گسترده ای که در فشار و دماهای مختلف انجام شد، نشان داد که قانون گاز ایده آل برای فشارهای بالاتر صادق نیست. در سال 1873 واندر والس برای رفع این نقیصه تاثير حجم مولکولها و نیروهای جاذبه بین مولکولی را وارد معادله حالت کرد و این امر سبب ایجاد تحول جدید در این زمینه شد و بدنبال آن معادلات فراوانی جهت پیش بینی خواص P-V-T سیالات مختلف ارائه گردیدند که میتوان آنها را به سه دسته کلی تقسیم بندی نمود. دسته اول، معادلات حالت عمومی میباشد که ضرایب آنها بر حسب خواص ترمودینامیکی نقطه بحرانی است. و لذا برای کلیه سیالات قابل استفاده هستند. معادلات واندر والس، ردلیخ-کوانگ (1949) و پنگ را بینسون (1978) جزو این دسته از معادلات بشمار میآیند. دسته دوم، معادلات حالت تجربی است که ضرایب آنها برای مواد مختلف بصورت تجربی محاسبه میگردد و لذا برای تعیین این ضرایب به اطلاعات تجربی فراوانی نیاز است. معادلات بتی بریجمن (1928) و بندیکت-وب-رابین (1942) جزو این دسته از معادلات میباشند. دسته سوم، معادله حالت تئوریک یا ویریا ل است که در آن ضرایب معادله حالت را میتوان بر حسب تابع پناسیل بین مولکولی بیان کرد. تاکنون توابع پناسیل مختلفی ارائه شده است که از آن جمله میتوان به توابع کره های صلب، مراکز را نش نقطه ای و لنارد-جونز اشاره کرد. در این پروژه نیز از دسته سوم معادلات استفاده شده است.

امروزه کاربرد معادلات حالت در طراحی واحدها و دستگاهاهی صنعتی امری ضروری است. اصولاً اساس کلیه محاسبات طراحی دستگاها بر مبنای خواص ترمودینامیکی میباشد. این خواص شامل آنتالپی، آنتروپی و ثابتهای تعادل مابین فازهای بخار و مایع است. برای مثال جهت طراحی دستگا هتفکیک گاز و مایع نیاز به ثابتهای تعادل است تا بتوان مقادیر دبی گاز و مایع و ترکیب هر کدام از فازها را تعیین کرد. و یا محاسبات طراحی یک برج تقطیر، بر مبنای آنتالپی و ثابتهای تعادل مابین فازهای بخار و مایع انجام میشود. بهمین ترتیب

طراحی خطوط لوله برای جریانهای دوفازی بر مبنای ثابتهای تعادل و طراحی کمپرسور و توربین نیز بر مبنای آنتالپی و آنتروپی صورت میگیرد.

در گذشته بیشتر این محاسبات با دست انجام میگرفت و مقادیر آنتالپی، آنتروپی و ثابتهای تعادل از روی نمودارهای از پیش تهیه شده بدست میآمد. پیچیده بودن این محاسبات از یک طرف و عدم دقت اطلاعات در بعضی موارد، محققین را بر آن داشت تا به کمک معادلات حالت دقت محاسبات را بالا ببرند. ولی اکثر معادلات حالت از قبیل PR, SRK و BWRs بطور مستقیم قادر به پیش بینی خواص ترمودینامیکی در ناحیه دوفاز نیستند. بنا بر این هدف اصلی از انجام این پروژه اینست که مشخص شود آیا میتوان معادله حالتی را برای ناحیه دوفاز بدست آورد یا خیر. مبنای کار بر اساس معادله حالت ویریا ل میباشد که در این حالت ضرایب ویریا ل علاوه بر درجه حرارت تابعی از کیفیت سیال (quality) نیز میباشند. با تعیین معادله حالت ویریا ل برای این ناحیه، میتوان سایر خواص ترمودینامیکی از قبیل انرژی داخلی، آنتالپی و آنتروپی را نیز با کمک روابط ماکسول محاسبه نمود. کلیه مطالب فوق درش فصل و بصورت ذیل تنظیم شده است.

در فصل اول، انواع معادلات حالت و مزایای هر یک مورد استفاده قرار گرفته و چگونگی بکارگیری آنها برای مخلوطها شرح داده میشود. سپس با توجه به اینکه تعیین معادله حالت ویریا ل برای ناحیه دوفاز بر اساس اصول ترمودینامیک آماری صورت میگیرد در فصول 2 و 3 بترتیب این اصول برای ذرات مستقل و وابسته مورد بررسی قرار میگیرد. آنگاه در فصل چهارم با استفاده از این اصول، معادله حالت ویریا ل برای گازها و مایعات حقیقی بدست آورده میشود. در فصل پنجم نیز ضرایب ویریا ل برای نواحی مختلف از جمله ناحیه دوفاز (بخار-مایع) محاسبه میگردد و با استفاده از معادله حالت حاصل و روابط ماکسول سایر خواص ترمودینامیکی محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه میشود. در فصل ششم نیز نتایج محاسبات انجام شده همراه با پیشنهاداتی جهت ادامه کارهای بعدی ارائه شده است.

فصل 1

بررسی انواع معادلات حالت

به هر راهی که ارتباط بین سه کمیت فشار، حجم و دما را بیان نماید معادله حالت گفته میشود. پیدایش معادلات حالت به سال 1662 برمیگردد که بویل قانون زیر را بیان کرد.

" در دمای ثابت حجم گاز نسبت معکوس با فشار آن دارد. " و یا بعبارت دیگر $V_T \propto \frac{1}{P_T}$.

همانطور که دیده میشود بویل با ثابت فرض کردن دما در واقع تاثیر درجه حرارت را حذف کرده است. چارلز در سال 1787 اثر دما را در نظر گرفت و نشان داد که تغییر حاصل ضرب فشار در حجم متناسب با تغییر دما میباشد $(\Delta(PV) \propto \Delta T)$. با معرفی دمای مطلق توسط کلوین، قوانین بویل و چارلز در راهی که به قانون گاز ایده آل معروف است ادغام شدند.

$$PV = RT \quad (1.1)$$

این قانون در فشارهای پائین (تا 60 Psi) تقریب خوبی برای رفتار گازهای واقعی میباشد. در نیمه دوم قرن هیجدهم آزمایشاتی که در فشارها و دماهای گسترده تر انجام شد، نشان داد که قانون گاز ایده آل در فشارهای بالاتر صادق نمیشود. از اینرو سلسیوس مفهوم "حجم آزاد واقعی" $(V-b)$ را مطرح نمود که تصحیحی برای حجم ملکولهاست. رانکین نیز تصحیح فشار $(\frac{a}{V^2})$ را بخاطر نیروی جاذبه بین مولکولی پیشنهاد کرد. در سال 1873 واندر والس تصحیحات سلسیوس و رانکین را بصورت زیر یکجا بربرد.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.2)$$

معادله واندر والس بعنوان اولین معادله حالت قابل استفاده در سیستمهای واقعی شناخته میشود. بعد از آن معادلات حالت زیادی از جمله بتی بریجمن (1928)، بندیکت و ب را بیین (1949)، ردلیخ کوانگ (1949) و پنگ را بینسون (1978) پیشنهاد کردند که هر یک دارای مزایای خاصی هستند که در بخش اول این فصل بدان اشاره خواهد شد. در بخش دوم نیز چگونگی استفاده از معادلات حالت برای مخلوطها مورد بررسی قرار میگیرد.

1.1- تقسیم بندی معادلات حالت

معادلات حالت را میتوان به سه دسته کلی تقسیم بندی نمود: 1- معادلات حالت عمومی

2- معادلات حالت تجربی 3- معادله حالت ویریا ل.

برای مثال معادلات حالت واندر والس، ردلیخ - کوانگ و پنگ - را بینسون جزو دسته اول

و معادلات بتی بریجمن و بندیکت و براون بین جزو دسته دوم معادلات قرار دارند. که در این بخش تمام آنها مورد بررسی قرار میگیرند.

الف - معادلات حالت عمومی (Generalized Eos)

معروفترین و قدیمیترین شکل از معادلات حالت عمومی، معادله حالت واندر والس میباشد که توسط وی در سال 1873 پیشنهاد گردید. همانطور که قبلاً اشاره شد این معادله دارای دو ثابت a و b میباشد. ثابت های این دسته از معادلات را میتوان با استفاده از رفتار عمومی گازها محاسبه کرد. برای این منظور از این خاصیت استفاده میشود که خطوط دما ثابتی که از نقطه بحرانی میگذرند در این نقطه علاوه بر اینکه دارای شیب صفر هستند تغییر جهت نیز پیدا می کنند. برای معادله واندر والس میتوان مشتقات اول و دوم خطوط دما ثابت را بصورت زیر بیان کرد.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (1.4)$$

چون مشتقات فوق در نقطه بحرانی برابر صفر است نتایج زیر حاصل میشود.

$$\begin{aligned} \frac{-RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} &= 0 \\ \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2}$$

با حل سه معادله فوق نتایج زیر بدست میآید.

$$\begin{aligned} V_c &= 3b \\ a &= \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

در این صورت ضریب تراکم پذیری مربوط به نقطه بحرانی بسادگی قابل محاسبه خواهد بود.

که کمی از مقادیر واقعی مربوط به مواد مختلف بیشتر است.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

معادله واندروالس را میتوان بر حسب ضریب تراکم پذیری، فشار و درجه حرارت بصورت زیر نوشت .

$$Z^3 - \left(\frac{P_r}{8T_r} + 1\right)Z^2 + \left(\frac{27P_r}{64T_r^2}\right)Z - \frac{27P_r^2}{512T_r^3} = 0 \quad (1.7)$$

این مسئله که مواد مختلف در فشار و دمای نسبی یکسان (T_r, P_r) دارای ضریب تراکم پذیری یکسانی هستند روش دیگری برای بیان قانون Corresponding States است .
معادله حالت دیگری که در سال 1949 توسط ردلیخ و کوانگ (RK EOS) پیشنهاد گردید بصورت زیر است .

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)T^{1/2}} \quad (1.8)$$

که ثابتهای a و b را میتوان با روش مشابه با معادله واندروالس محاسبه نمود که نتایج نهائی آن بصورت زیر خواهد بود .

$$a = .42747 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (1.9)$$

$$b = .08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.10)$$

بخاطر شکل ساده ای که معادله ردلیخ - کوانگ دارد، نمیتوان انتظار داشت که در محاسبات مربوط به جدال ترمودینامیکی دارای دقت بسیار بالایی باشد. با این وجود از آن در محاسبات مخلوطها و تعادل های فازی بسیار استفاده میشود و نتایج حاصل نیز قابل قبول میباشد .

معادله حالت ردلیخ و کوانگ را نیز میتوان بصورت معادله درجه 3 بر حسب Z بیان کرد .

$$Z^3 - Z^2 + (A-B^2-B)Z - AB = 0 \quad (1.11)$$

که مقادیر A و B در معادله فوق از روابط زیر بدست می آیند .

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} \quad (1.12)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.13)$$

تاکنون اصلاحات زیادی بر روی معادله ردلیخ - کوانگ انجام گرفته است که مهمترین آن متعلق به ساوه (SRK EOS) میباشد، که در سال 1972 توسط وی پیشنهاد شد. در این اصلاح ساوه ضریب a را تابعی از دما در نظر گرفت .

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)T^{1/2}} \quad (1.14)$$