

# ПОКАЗАТЕЛИ ИЗОЭНТРОПЫ РАВНОВЕСНОЙ ОДНОРОДНОЙ МНОГОФАЗНОЙ СМЕСИ БЕЗ МАССООБМЕНА МЕЖДУ ФАЗАМИ ПРИ РАСЧЕТАХ ТРУБОПРОВОДОВ И АРМАТУРЫ

Корельштейн Л. Б., ООО «НТП Трубопровод», Москва

**В**ажная практическая роль так называемых показателей изоэнтропии в формулировании и решении уравнений течения реальных газов, жидкостей и многофазных смесей в трубопроводах, арматуре и аппаратах неоднократно открывалась и перестраивалась. Первоначально целесообразность их использования была установлена для реальных газов [2–8]. Автором было пока-

В статье выводятся точные и приближенные формулы для расчета показателей изоэнтропии для общего случая сред, представляющих собой термодинамически равновесную и однородную смесь разных фаз (газовой, жидкой и/или твердой), в которой отсутствует или пренебрежимо мал массовый обмен между фазами (процессы кипения, конденсации, плавления, растворения, сублимации и т. д.).

## ПОКАЗАТЕЛИ ИЗОЭНТРОПЫ ОДНОРОДНОЙ РАВНОВЕСНОЙ СРЕДЫ

Любая среда в окрестности некоторых термодинамических параметров (температуры  $T$  и давления  $p$ ) в линейном приближении может быть описана (вместе с общими характеристиками среды и значениями термодинамических функций в точке  $(p, T)$ ) тремя независимыми величинами. Обычно две из них описывают линейное приближение уравнения состояния, а 3-я – линейное приближение зависимости термодинамических функций (внутренней энергии, энтальпии, энтропии) от температуры. Чаще всего в качестве двух первых используют [1] коэффициент изобарного линейного расширения  $\beta$  и коэффициент изотермической сжимаемости  $k$ , а в качестве третьего параметра – изобарную или изохорную удельную теплоемкость ( $c_p$  или  $c_v$ ) либо их отношение  $k = c_p/c_v$ .

Для уравнения состояния:

$$v(p, T) = Z(p, T) RT/p \quad (1)$$

где  $v$  – удельный объем,  $Z$  – коэффициент сжимаемости,  $R = R_0/M$  – индивидуальная газовая постоянная среды,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная,  $M$  – молярная масса, безразмерные коэффициенты  $\beta$  и  $k$  определяются как:

$$\beta = (\partial \ln v) / (\partial \ln T)_p = 1 + (\partial \ln Z) / (\partial \ln T)_p \quad (2)$$

$$k = -(\partial \ln v) / (\partial \ln p)_T = 1 - (\partial \ln Z) / (\partial \ln p)_T \quad (3)$$

При этом:

$$c_p = T (\partial s / \partial T)_p = (\partial h / \partial T)_p, \quad c_v = T (\partial s / \partial T)_v = (\partial u / \partial T)_v \quad (4)$$

где  $u$ ,  $h$  и  $s$  – соответственно удельные внутренняя энергия, энтальпия и энтропия.

При этом имеют место известные термодинамические соотношения [1]:

$$c_p - c_v = ZRk^{-1}\beta^2, \quad 1 - k^{-1} = ZRk^{-1}\beta^2c_p^{-1} \quad (5)$$

Изменение термодинамических функций определяется через данные коэффициенты.

зано, что в тех же терминах удобно описывать и течение двухфазных газо-жидкостных сред [9–13], в том числе и методы расчета пропускной способности предохранительных клапанов (включая так называемый омега-метод) – соответствующие уравнения были включены в недавно принятый ГОСТ [14, 15]. В данной статье в наиболее общем виде выводятся и обосновываются некоторые уравнения для показателей изоэнтропии, включенные в ГОСТ [14].

В частности:

$$d \ln v = \beta d \ln T - k d \ln p \quad (6)$$

$$ds = c_p d \ln T - ZR\beta d \ln p \quad (7)$$

$$du = c_v T d \ln T + ZRT(\beta k^{-1} - 1) d \ln v \quad (8)$$

$$dh = c_p T d \ln T + ZRT(1 - \beta) d \ln p \quad (9)$$

Коэффициент Джоуля-Томсона  $\mu$  рассчитывается по формуле:

$$\mu = ZRc_p^{-1}(\beta - 1)Tp \quad (10)$$

Для идеального газа, в частности,  $\beta = k = Z = 1$ , и поведение газа описывается только одним параметром – коэффициентом адиабаты  $k$ . Проблема, однако, заключается в том, что для реальных сред величины  $\beta$ ,  $k$  и  $Z$  могут весьма значительно меняться даже при не очень больших изменениях давления и температуры и поэтому являются не очень хорошим выбором для расчетов. Намного более удачным [3–5] часто оказывается выбор в качестве таких параметров показателей изоэнтропии, которые меняются, как правило, более плавно, и можно использовать их средние значения.

Показатели изоэнтропии определяются следующим образом:

$$n = -(d \ln p / d \ln v), \quad \Lambda = (d \ln T / d \ln p), \quad n\Lambda = -(d \ln T / d \ln v) \quad (11)$$

Можно показать, что их связывают с рассмотренными выше коэффициентами следующие соотношения:

$$n^{-1} = k - ZR/c_p, \quad \beta^2 = k^{-1} = k - \Lambda\beta, \quad \Lambda = ZR/c_p, \quad \beta = (1 - k^{-1})k\beta^{-1} \quad (12)$$

$$n\Lambda = (ZR\beta c_p^{-1}) / (k - ZR\beta^2 c_p^{-1}) = ZRk\beta c_v^{-1} = (k - 1)\beta^{-1} \quad (13)$$

Обратный пересчет выполняется по формулам:

$$\beta = (k - 1) / (n\Lambda), \quad k = n / \Lambda \quad (14)$$

В качестве трех независимых параметров, описывающих поведение среды, удобно принимать величины  $n$  и  $\Lambda$  и в дополнение к ним – параметр  $\beta$  или  $k$ .

При этом формулы (6), (7), (9), (10) примут вид:

$$d \ln v = (k - 1) / n\Lambda d \ln T - k/n d \ln p \quad (15)$$

$$ds = c_p [d \ln T - \Lambda d \ln p] \quad (16)$$

$$dh = c_p T [d \ln T + \Lambda (\beta - 1) d \ln p] \quad (17)$$

$$\mu = \Lambda (1 - \beta^{-1}) Tp \quad (18)$$

## ПОКАЗАТЕЛИ ИЗОЭНТРОПЫ МНОГОФАЗНОЙ СРЕДЫ БЕЗ МАССООБМЕНА МЕЖДУ ФАЗАМИ

Пусть среда представляет собой однородную и находящуюся в термодинамическом равновесии смесь нескольких

фаз (газообразной, жидких и твердых), причем массовые доли  $x_i$  не меняются при изменении температуры и давления

(массообмен между фазами отсутствует). Возникает вопрос – как рассчитать показатели адиабаты и другие коэффициенты среды в целом по показателям и коэффициентам фаз?

Очевидно, что удельный объем обладает свойством аддитивности:

$$v(p, T) = \sum_i x_i v_i(p, T) \quad (19)$$

где суммирование в (19) выполняется по всем фазам.

Аналогично аддитивна изобарная теплоемкость:

$$c_p = \sum_i x_i c_{pi} \quad (20)$$

Определим объемные доли фаз как  $\varepsilon_i = (x_i v_i)/v$ . Отметим, что, в отличие от  $x_i$ , величины  $\varepsilon_i$  могут зависеть от температуры и давления.

Для  $\beta$  имеем:

$$\hat{\beta} = \left( \frac{\partial \ln v}{\partial \ln T} \right)_p = 1/v \left( \frac{\partial \sum_i x_i v_i}{\partial \ln T} \right)_p = \sum_i \frac{x_i v_i}{v} \left( \frac{\partial \ln v_i}{\partial \ln T} \right)_p = \sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i \quad (21)$$

То есть  $\hat{\beta}$  аддитивна по объемным долям. Аналогично:

$$\hat{\kappa} = \sum_i \varepsilon_i \hat{\kappa}_i \quad (22)$$

Величина  $\hat{\beta}/\Lambda$  также аддитивна по объемным долям. В самом деле, из формулы (12):

$$\hat{\beta}/\Lambda = c_p/(ZR) = (c_p T)/(pv) = \sum_i (x_i c_{pi} T)/(pv) = \sum_i (\varepsilon_i T c_{pi})/(pv) = \sum_i (\varepsilon_i \hat{\beta}_i)/\Lambda_i \quad (23)$$

Для самой же величины  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{ZR}{c_p} \hat{\beta} = \frac{p}{T} \frac{v \hat{\beta}}{c_p} = \frac{p}{T} \frac{v}{c_p} \sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i = \frac{v}{c_p} \sum_i \frac{\varepsilon_i}{v_i} c_{pi} \Lambda_i = \frac{v}{c_p} \sum_i \frac{x_i}{v} c_{pi} \Lambda_i = \sum_i \lambda_i \Lambda_i \quad (24)$$

где  $\lambda_i = (x_i c_{pi})/c_p$  – доля фазы в общей теплоемкости.

Остается расчет самого главного показателя адиабаты –  $n$ , и это уже не столь простая задача. Воспользуемся для этого соотношениями (12) и (23):

$$n^{-1} = \hat{\kappa} - \Lambda \hat{\beta} = \sum_i \varepsilon_i \hat{\kappa}_i - \Lambda \hat{\beta} = \sum_i \varepsilon_i n_i^{-1} + \sum_i \varepsilon_i \Lambda_i \hat{\beta}_i - \frac{\hat{\beta}^2}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} = \sum_i \varepsilon_i n_i^{-1} + \frac{[\sum_i \varepsilon_i \Lambda_i \hat{\beta}_i][\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i] - [\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i]^2}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} = \sum_i \varepsilon_i n_i^{-1} + \frac{\sum_{i \neq j} \varepsilon_i \varepsilon_j \hat{\beta}_i \hat{\beta}_j (\Lambda_j - \Lambda_i)^2 / (\Lambda_i \Lambda_j)}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} \quad (25)$$

где суммирование в числителе последнего члена проводится по всем парам разных фаз.

Первый член формулы (25) (аддитивный по объему) соответствует показателю изоэнтропии смеси при отсутствии теплообмена между фазами, а поправочный второй член – обеспечивает тепловое равновесие фаз. В частности, при наличии только двух фаз – газовой и жидкой – уравнение (25) принимает вид:

$$n^{-1} = \varepsilon_g n_g^{-1} + \varepsilon_l n_l^{-1} + (\varepsilon_g \varepsilon_l \hat{\beta}_g \hat{\beta}_l (\Lambda_g - \Lambda_l)^2) / (\varepsilon_g \hat{\beta}_g \Lambda_l + \varepsilon_l \hat{\beta}_l \Lambda_g) \quad (26)$$

Индексы  $g$  и  $l$  соответствуют газовой и жидкой фазам.

Формулы (25) и (26) точные – но есть проблема. Если расчет параметров реального газа, а также изобарной теплоемкости и коэффициента термического расширения жидкостей и твердых включений обычно не представляет проблемы и может быть выполнен с достаточной точностью во множестве термодинамических пакетов, то с точностью расчета коэффициента сжимаемости (или показателя изоэнтропии  $n$ ) для жидкостей и твердой фазы часто возникают проблемы. Но нужны ли на самом деле эти величины для инженерного расчета величины  $n$  смеси, если в ней в достаточном количестве присутствует газовая фаза? Оказывается, без них вполне можно обойтись!

Пусть смесь включает одну газовую фазу и одну или несколько жидких и/или твердых. Тогда для последних обычно  $\Lambda_i \ll \Lambda_g$ ,  $n_i \gg n_g$  (и если объемная доля газа сопоставима с объемной долей других фаз)  $\varepsilon_i n_i^{-1} \ll \varepsilon_g n_g^{-1}$ . Следовательно, слагаемые  $\varepsilon_i n_i^{-1}$  для остальных фаз можно опустить.

Далее, поправочный член в (25) включает сумму по парам фаз, включающим газовую, и по парам, не включающим. Покажем, что последней также можно пренебречь. Действительно, пусть  $i \neq g$ ,  $j \neq g$ ,  $i \neq j$ , и пусть для определенности  $\Lambda_i \geq \Lambda_j$ . Тогда:

$$0 \leq \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j \hat{\beta}_i \hat{\beta}_j \frac{(\Lambda_i - \Lambda_j)^2}{\Lambda_i \Lambda_j}}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} \leq \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j \hat{\beta}_i \hat{\beta}_j \frac{\Lambda_i}{\Lambda_j}}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} \leq \varepsilon_i \hat{\beta}_i \Lambda_i = \varepsilon_i \frac{k_i - 1}{n_i} \ll \varepsilon_g n_g^{-1}$$

Учитывая сказанное выше, получаем:

$$n^{-1} \approx \varepsilon_g n_g^{-1} + \varepsilon_g \hat{\beta}_g \Lambda_g \frac{\sum_{j \neq g} \frac{\varepsilon_j \hat{\beta}_j \left(1 - \frac{\Lambda_j}{\Lambda_g}\right)^2}{\Lambda_j}}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} = \varepsilon_g n_g^{-1} \left[ 1 + (k_g - 1) \frac{\sum_{j \neq g} \frac{\varepsilon_j \hat{\beta}_j \left(1 - \frac{\Lambda_j}{\Lambda_g}\right)^2}{\Lambda_j}}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} \right]$$

$$\approx \varepsilon_g n_g^{-1} \left[ 1 + (k_g - 1) \frac{\sum_{j \neq g} \frac{\varepsilon_j \hat{\beta}_j}{\Lambda_j}}{\sum_i \varepsilon_i \hat{\beta}_i/\Lambda_i} \right] = \varepsilon_g n_g^{-1} \left[ 1 + (k_g - 1) \frac{\sum_{j \neq g} \frac{\varepsilon_j c_{pj} T}{pv_j}}{\sum_i \varepsilon_i (c_{pi} T)/(pv_i)} \right]$$

И в итоге:

$$n^{-1} \approx \varepsilon_g n_g^{-1} \left[ 1 + (k_g - 1) \frac{c_p - x_g c_{pg}}{c_p} \right] = \varepsilon_g n_g^{-1} \frac{k_g c_p - (k_g - 1) x_g c_{pg}}{c_p} \quad (27)$$

В частности, для смеси газовой и жидкой фазы:

$$n^{-1} \approx \varepsilon_g n_g^{-1} (x_g c_{pg} + k_g x_l c_{pl}) / (x_g c_{pg} + x_l c_{pl}) \quad (28)$$

Уравнения (27) и (28) представляют собой обобщение известной формулы Тангрена для случая идеального газа.

Москва, февраль 2019 года

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. Москва, Издательский дом МЭИ, 2010. – 252 с.
2. Kouremenos D. A., Kakatsios X. K. The three isentropic exponents of dry steam. Forsch. Ing.-Wes. 1985. – Vol. 51, № 4. – P. 117–122.
3. Истомин В. А. Показатели изоэнтропии реального газа: определения и основные соотношения // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 6. – С. 998–1003.
4. Истомин В. А. Показатели изоэнтропии реального газа: особенности их применения в термогазодинамике // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72, № 3. – С. 409–415.
5. Истомин В. А. Обобщенные показатели изоэнтропии реального газа // Теплофизика высоких температур. – 1998. – Т. 26, № 5. – С. 732–739.
6. Baltadjiev N. D. An Investigation of Real Gas Effects in Supercritical CO<sub>2</sub> Compressors, MS Thesis, MIT, 2012. – P. 143.
7. Baltadjiev N. D., Spakovsky Z. S., Lettieri C. An Investigation of Real Gas Effects in Supercritical CO<sub>2</sub> Centrifugal Compressors // Journal of Turbomachinery. – 2015. – V. 137. – № 9.
8. Nederstingt P. Real Gas Thermodynamics and the isentropic behavior of substances. MS Thesis. Delft University of Technology, 2017. – P. 112.
9. Корельштейн Л. Б. О некоторых проблемах расчета критического и околокритического течения реальных газов и газо-жидкостных смесей в трубопроводах. В книге: Трубопроводные системы энергетики. Математические и компьютерные технологии интеллектуализации. Новосибирск, Наука, 2017. – С. 39–50.
10. Leonid Korelshteyn. Choked and Near-Choked Real Gases and Two-Phase Flow Analysis of Discharge Piping. Proceedings of AIChE 2015 Spring Meeting and 11<sup>th</sup> Global Congress on Process Safety. 26–30 April 2015, Austin, TX, USA.
11. Корельштейн Л. Б. Расчет критического и околокритического течения реальных газов и двухфазных сред в трубах. В книге: Трубопроводные системы энергетики. Математическое и компьютерное моделирование. Новосибирск, Наука, 2014. – С. 55–66.
12. Корельштейн Л. Б. Об одной форме уравнений околокритического течения в трубах // Промышленный сервис. – 2012. – № 3. – С. 29–36.
13. Ron Darby, Raj P. Chhabra. Chemical Engineering Fluid Mechanics. 3<sup>rd</sup> Edition. CRC Press, 2017. – P. 555.
14. ГОСТ 12.2.085-2017. Арматура трубопроводная. Клапаны предохранительные. Выбор и расчет пропускной способности.
15. Корельштейн Л. Б. Расчет пропускной способности предохранительных клапанов в проекте нового ГОСТа. Расчет массовой скорости по модели идеального штуцера // Трубопроводная арматура и оборудование. – 2016. – № 6 (87). – С. 40–43.