

Расчет 2-фазного равновесия пар-жидкость смеси заданного состава по уравнению Соаве – Редлиха – Квонга (СРК)

В данной методике представлен алгоритм расчета фазового равновесия пар–жидкость для многокомпонентных газов. Рассмотрена 6 компонентная газовая смесь. Алгоритм расчета фазового равновесия основан на решении уравнения состояния для реальных газов Соава–Редлиха–Квонга (СРК).

Уравнение СРК имеет вид (1):

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b)}, \quad (1)$$

где параметр a учитывает силы межмолекулярного притяжения, а b – объем, занимаемый самими молекулами, α – безразмерная величина.

Расчет фазового равновесия пар – жидкость подразумевает определение компонентных составов обеих фаз в требуемой точке $p - T$ фазовой диаграммы. Предполагается, что первоначально жидкая фаза отсутствует. Известными считаются z_i – мольные доли всех N компонентов в первоначальной газовой смеси, а также давление p и температура T , до которых охлаждается газовая смесь. Необходимо определить y_i – мольные доли всех компонентов в паровой фазе и x_i – в жидкой фазе при этих p и T .

Очевидно, что в двухфазной области

$$\sum_{i=1}^N z_i = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1. \quad (2)$$

Нашей задачей будет нахождение констант фазового равновесия K_i , после чего доли y_i и x_i можно получить посредством решения ниже следующих уравнений (13), (14) и (15).

Мы будем использовать приведенные давление и температуру для i -го компонента смеси:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}, \quad (5)$$

$$p_{ri} = \frac{p}{p_{ci}}. \quad (6)$$

где значения p_{ci} , T_{ci} являются значениями критического давления и критической температуры и задаются для каждого компонента газа.

Начальные значения для алгоритма констант фазового равновесия считаются по корреляции Вильсона. Корреляция Вильсона для нахождения оценочных значений констант имеет вид (7):

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left(5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right), \quad (7)$$

где ω_i – ацентрический фактор вещества, который был впервые введен Питцером и др. и является показателем отклонения молекул газа от сферической симметрии. Вернемся к уравнению СРК (1) и найдем все его параметры для каждого газа из смеси:

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - \sqrt{T_{ri}})]^2. \quad (8)$$

В вышеприведенной формуле m_i вычисляется по формуле (9):

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2. \quad (9)$$

Из уравнения состояния СРК путем замены $Z_V = pV/RT$ может быть получено кубическое уравнение для определения коэффициента сжимаемости для пара. Равенство $Z_V = pV/RT$ на самом деле можно понимать как еще одно уравнение состояния для реальных газов. Для газовой смеси уравнение СРК может быть тогда записано в следующей форме:

$$Z_V^3 - Z_V^2 + (A_V - B_V - B_V^2)Z_V - A_V B_V = 0 \quad (10)$$

Коэффициенты A_V, B_V для смеси из компонентов в паровой фазе определяются с использованием некоторых правил для смешения. Здесь используются правила Соава:

$$A_V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j A_{bij} \quad (11)$$

$$B_V = \sum_{i=1}^N y_i B_{pi}, \quad (12)$$

где $B_{pi} = 0.08664 p_{ri}/T_{ri}$, $A_{bij} = \sqrt{A_{pi}A_{pj}}$, $A_{pi} = 0.42747 \alpha_i p_{ri}/T_{ri}^2$.

Для того, чтобы найти y_i и x_i необходимо воспользоваться уравнением Рашфорда – Райса:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{\varphi(K_i - 1) + 1} = 0. \quad (13)$$

Уравнение Рашфорда–Райса решается методом половинного деления.

Благодаря найденному φ и следующим формулам определим x_i и y_i :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1} \quad (14)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i}. \quad (15)$$

Уравнение (10) может иметь три действительных корня в двухфазной области. В этом случае необходимо брать больший из них.

Аналогичное кубическое уравнение для коэффициента сжимаемости жидкой фазы может быть получено и для пара. Оно имеет тот же вид:

$$Z_l^3 - Z_l^2 + (A_l - B_l - B_l^2)Z_l - A_l B_l = 0. \quad (16)$$

где коэффициенты A_l и B_l для жидкой фазы определяются аналогично A_V и B_V , заменяя y на x в соответствующих выражениях (11), (12):

$$A_l = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{bij}, \quad (17)$$

$$B_l = \sum_{i=1}^N x_i B_{pi}. \quad (18)$$

Как и в случае с коэффициентом сжимаемости для паровой фазы, уравнение (16) также может иметь три действительных корня в двухфазной области. В отличие от уравнения для Z_V , в этом случае необходимо брать не

наибольший, а наименьший из трех действительных корней. Средний корень не имеет физического смысла в обоих случаях.

Коэффициенты летучести для пара и жидкости для уравнения состояния СРК определяются следующими выражениями:

$$\Phi_{Vi} = \exp \left((Z_V - 1) \frac{B_{pi}}{B_V} - \ln(Z_V - B_V) - \frac{A_V}{B_V} \left(\frac{2\sqrt{A_{pi}}}{\sqrt{A_V}} - \frac{B_{pi}}{B_V} \right) \ln \left(\frac{Z_V + B_V}{Z_V} \right) \right) \quad (19)$$

$$\Phi_{li} = \exp \left((Z_l - 1) \frac{B_{pi}}{B_l} - \ln(Z_l - B_l) - \frac{A_l}{B_l} \left(\frac{2\sqrt{A_{pi}}}{\sqrt{A_l}} - \frac{B_{pi}}{B_l} \right) \ln \left(\frac{Z_l + B_l}{Z_l} \right) \right). \quad (20)$$

После определения коэффициентов летучести находим константы фазового равновесия K_i по формуле:

$$K_i = \frac{\Phi_{li}}{\Phi_{Vi}}. \quad (21)$$

Сходимость будем проводить по формуле:

$$\frac{|K^{s+1} - K^s|}{|K^s|} < 0.00001 \quad (22)$$

Если сходимость не выполняется, возвращаться к формуле 13, используя новые значения для $K_i = \frac{\Phi_{li}}{\Phi_{Vi}}$.

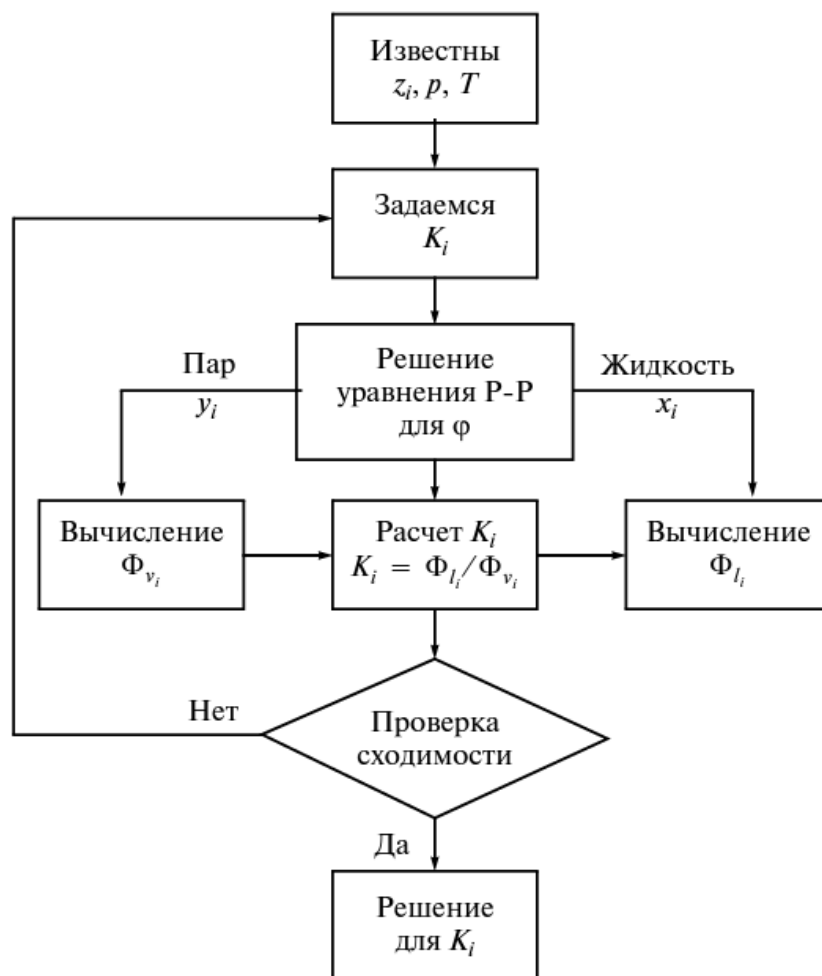


Рис.1. Блок-схема итерационного процесса определения констант фазового равновесия K_i для заданного компонентного состава z_i при давлении p и температуре T , соответствующих двухфазной области.