

# Model czynnika roboczego

# Rodzaje czynników

- para wodna i woda
- powietrze
- spaliny
- czynniki chłodnicze
- wodór
- dwutlenek węgla

# Woda i para wodna

Początek prac lata 20 – te XX wieku

W latach 60 – tych XX wieku powstał International Formula Committee

1967 - IFC Formulation for Industrial Use

1968 - IFC Formulation Scientific Use



1977 The International Association for the Properties of Water and Steam

1997 - IF 97 (for Industrial Use)

2007 - Revised Release on the IAPWS Industrial Use

# Podstawowe zależności

Tablica 3.1

Związki pomiędzy parametrami termodynamicznymi – oparte na funkcjach kanonicznych (energia swobodna właściwa – funkcja *Helmholtza*, entalpia swobodna właściwa – funkcja *Gibbsa*)

Wielkość	Oznaczenie, definicja	Funkcja <i>Gibbsa</i>	Funkcja <i>Helmholtza</i>
funkcje kanoniczne	$g, f$	$g = u + pv - Ts$	$f = u - Ts$
entalpia właściwa	$h = f + pv + Ts$ $h = g + Ts$	$h = g - T\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$	$h = f - v\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$
objętość właściwa, ciśnienie	$v, p$	$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$	$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$
entropia właściwa	$s$	$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$	$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$

# Zakres parametrów

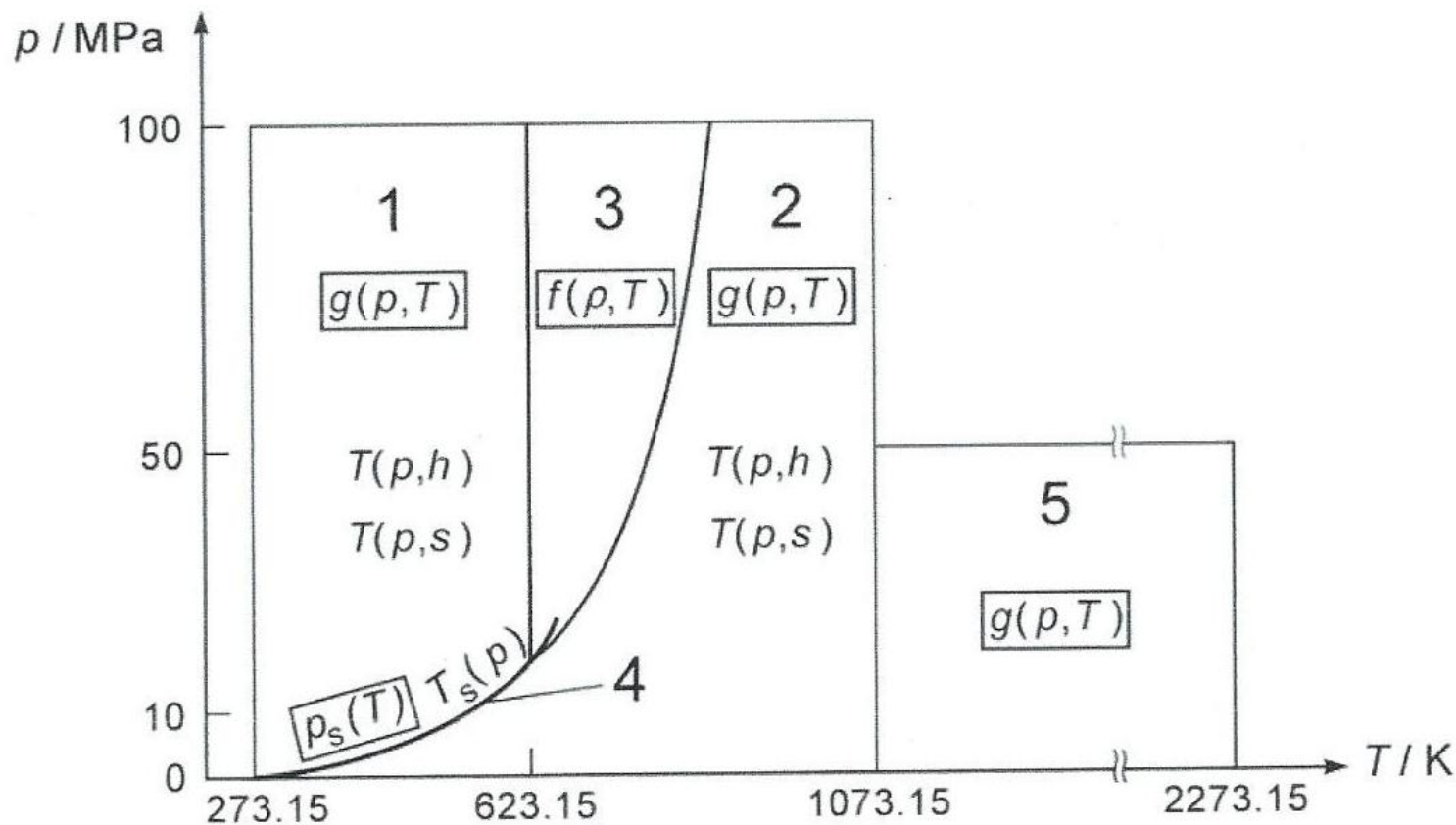


Fig. 1. Regions and equations of IAPWS-IF97.

# Aproksymacja funkcji Gibbsa

## 5.1 Basic Equation

The basic equation for this region is a fundamental equation for the specific Gibbs free energy  $g$ . This equation is expressed in dimensionless form,  $\gamma = g/(RT)$ , and reads

$$\frac{g(p, T)}{RT} = \gamma(\pi, \tau) = \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{I_i} (\tau - 1.222)^{J_i}, \quad (7)$$

where  $\pi = p/p^*$  and  $\tau = T^*/T$  with  $p^* = 16.53$  MPa and  $T^* = 1386$  K;  $R$  is given by Eq. (1). The coefficients  $n_i$  and exponents  $I_i$  and  $J_i$  of Eq. (7) are listed in Table 2.

# Aproksymacja funkcji Gibbsa c.d.

$$u'_t = 0 \quad ; \quad s'_t = 0 . \quad (8)$$

In order to meet this condition at the temperature and pressure of the triple point

$$T_t = 273.16 \text{ K [8]} \quad p_t = 611.657 \text{ Pa [9]} , \quad (9)$$

the coefficients  $n_3$  and  $n_4$  in Eq. (7) have been adjusted accordingly. As a consequence, Eq. (7) yields for the specific enthalpy of the saturated liquid at the triple point

$$h'_t = 0.611\,783 \text{ J kg}^{-1} . \quad (10)$$

# Aproksymacja funkcji Gibbsa c.d.

**Table 2.** Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 1, Eq. (7)

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$	$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
1	0	-2	0.146 329 712 131 67	18	2	3	$-0.441\,418\,453\,308\,46 \times 10^{-5}$
2	0	-1	-0.845 481 871 691 14	19	2	17	$-0.726\,949\,962\,975\,94 \times 10^{-15}$
3	0	0	$-0.375\,636\,036\,720\,40 \times 10^1$	20	3	-4	$-0.316\,796\,448\,450\,54 \times 10^{-4}$
4	0	1	$0.338\,551\,691\,683\,85 \times 10^1$	21	3	0	$-0.282\,707\,979\,853\,12 \times 10^{-5}$
5	0	2	-0.957 919 633 878 72	22	3	6	$-0.852\,051\,281\,201\,03 \times 10^{-9}$
6	0	3	0.157 720 385 132 28	23	4	-5	$-0.224\,252\,819\,080\,00 \times 10^{-5}$
7	0	4	$-0.166\,164\,171\,995\,01 \times 10^{-1}$	24	4	-2	$-0.651\,712\,228\,956\,01 \times 10^{-6}$
8	0	5	$0.812\,146\,299\,835\,68 \times 10^{-3}$	25	4	10	$-0.143\,417\,299\,379\,24 \times 10^{-12}$
9	1	-9	$0.283\,190\,801\,238\,04 \times 10^{-3}$	26	5	-8	$-0.405\,169\,968\,601\,17 \times 10^{-6}$
10	1	-7	$-0.607\,063\,015\,658\,74 \times 10^{-3}$	27	8	-11	$-0.127\,343\,017\,416\,41 \times 10^{-8}$
11	1	-1	$-0.189\,900\,682\,184\,19 \times 10^{-1}$	28	8	-6	$-0.174\,248\,712\,306\,34 \times 10^{-9}$
12	1	0	$-0.325\,297\,487\,705\,05 \times 10^{-1}$	29	21	-29	$-0.687\,621\,312\,955\,31 \times 10^{-18}$
13	1	1	$-0.218\,417\,171\,754\,14 \times 10^{-1}$	30	23	-31	$0.144\,783\,078\,285\,21 \times 10^{-19}$
14	1	3	$-0.528\,383\,579\,699\,30 \times 10^{-4}$	31	29	-38	$0.263\,357\,816\,627\,95 \times 10^{-22}$
15	2	-3	$-0.471\,843\,210\,732\,67 \times 10^{-3}$	32	30	-39	$-0.119\,476\,226\,400\,71 \times 10^{-22}$
16	2	0	$-0.300\,017\,807\,930\,26 \times 10^{-3}$	33	31	-40	$0.182\,280\,945\,814\,04 \times 10^{-23}$
17	2	1	$0.476\,613\,939\,069\,87 \times 10^{-4}$	34	32	-41	$-0.935\,370\,872\,924\,58 \times 10^{-25}$



# Zależności liczone wprost i iteracyjnie

**Zależności zapisane wprost w równaniach oraz wymagające obliczeń iteracyjnych. Przypadek zastosowania ciśnienia oraz temperatury jako zmiennych wejściowych**

Wielkość, związek pomiędzy parametrami	Funkcja <i>Gibbsa</i> ciśnienie i temperatura	Funkcja <i>Helmholtza</i> ciśnienie i objętość właściwa
Równania wyjściowe, zmienne niezależne: ciśnienie i temperatura, lub ciśnienie i objętość właściwa	$v = f(p, T)$ $h = f(p, T)$ $s = f(p, T)$	$p = f(v, T)$ $h = f(v, T)$ $s = f(v, T)$
Własności transportowe, zmienne niezależne: ciśnienie i objętość właściwa	$\lambda = f(p, T)$ $\mu = f(p, T)$	$\lambda = f(v, T)$ $\mu = f(v, T)$
Wielkości dane	Ciśnienie, temperatura	
Zależności najczęściej potrzebne w obliczeniach, uzyskiwane drogą postępowania iteracyjnego z wykorzystaniem równań wyjściowych	$v = f(p, h)$ $T = f(p, h)$ $s = f(p, h)$ $h = f(p, s)$ $T = f(p, s)$ $p = f(h, s)$ $T = f(h, s)$	$v = f(p, T)$ $h = f(p, T)$ $s = f(p, T)$ $h = f(p, s)$ $T = f(p, s)$ $p = f(h, s)$ $T = f(h, s)$

Dla dowolnej pary czy gazu można formalnie napisać równanie stanu w postaci [14]

$$pv = zRT \quad (2.16)$$

gdzie współczynnik ściśliwości  $z$  charakteryzuje odchylenia rozpatrywanego czynnika od właściwości gazu doskonałego, dla którego  $z = 1$ . Ogólnie współczynnik  $z$  jest złożoną funkcją parametrów stanu

$$z = f(p, v)$$

Wprowadzając pojęcie pary doskonałej Eichelberga (nazwa nawiązuje do gazu doskonałego), tj. ogólniejszego niż gaz doskonały (czy półdoskonały) modelu własności czynnika roboczego, postuluje się istnienie czynnika (pary) o następujących właściwościach [14]:

rozpatrywany czynnik nie spełnia równania stanu gazu doskonałego, tj. jego współczynnik ściśliwości  $z$  nie jest równy 1;  
mimo to wymagamy, aby entalpia czynnika była określona zależnością (jak dla gazu doskonałego)

$$di = \frac{k}{k-1} d(pv) \quad (2.17)$$

ponadto wymagamy, aby zależność parametrów czynnika od wykładnika izentropy  $k$  była na tyle nieznaczna, że parametry te mogą być wyznaczone przy stałym (uśrednionym) wykładniku  $k$ , w stosunkowo dużych zakresach zmian.

W tych warunkach zależność (2.17) można scałkować, otrzymując

$$i = j + i_0, \quad j = \frac{k}{k-1} pv \quad (2.18)$$

gdzie  $j$  jest tzw. entalpią normalną,  $i_0$  – stałą związaną z wybranym stanem odniesienia (np. 0°C).

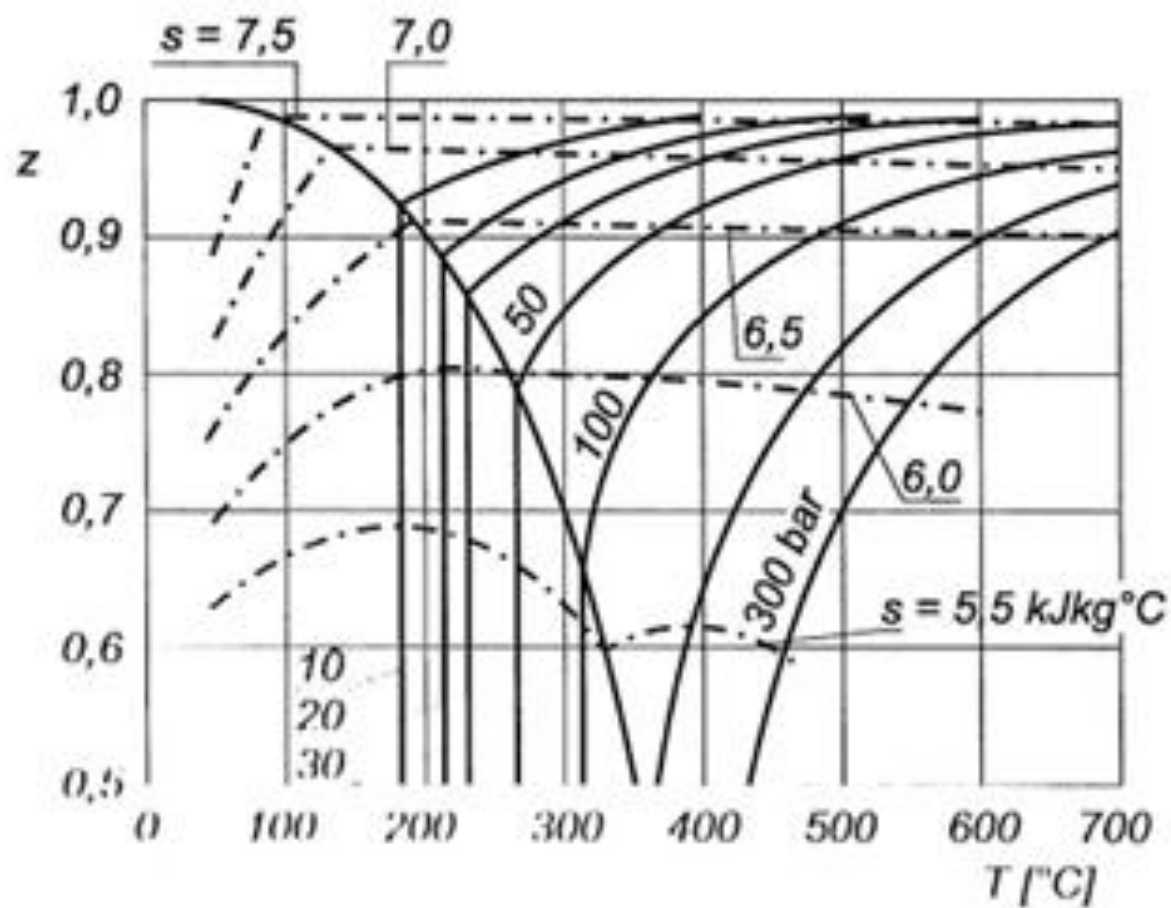
Model pary  
idealnej

Wylaniają się teraz dwa zasadnicze pytania: czy przyjęte wymagania odnośnie właściwości pary doskonałej nie są sprzeczne z zasadami termodynamiki oraz jeżeli tak, to czy istnieją w przyrodzie podobne czynniki. Odpowiedź na oba pytania jest potwierdzająca.

Wykorzystując I i II zasadę termodynamiki można wykazać [14], że istnienie pary doskonałej jest teoretycznie możliwe, a jej osobliwością jest to, że współczynnik ściśliwości  $\kappa$  jest funkcją tylko entropii  $s$

$$\kappa = f(s) \quad (2.19)$$

Właściwość (2.19) może być uważana za określenie pary doskonałej, tj. czynnika, który w przemianie izentropowej zachowuje stały jak para doskonała



Współczynnik ściśliwości  $z$  pary wodnej w funkcji ciśnienia i temperatury (z liniami stałej entropii)

Obliczenia i analizy przy wykorzystaniu pary doskonałej są bardzo podobne jak w przypadku gazu doskonałego. Jako zmienne niezależne należy wybrać  $p$  oraz  $j$  (2.22) zamiast  $p$  oraz  $T$ , a uzyskiwane przy tym zależności mają tę samą strukturę matematyczną. Praktycznie oznacza to, że przejście od gazu doskonałego do pary idealnej wymaga jedynie zapisania równań w takiej postaci, aby wyeliminować temperaturę, tj. zastąpić odpowiednio:

- temperaturę  $T$  przez  $\frac{k-1}{k} \frac{j}{R}$ ,
- ciepło właściwe  $c_p$  przez  $\frac{k}{k-1} R$ ,
- ciepło właściwe  $c_v$  przez  $\frac{1}{k-1} R$ ,
- entropię  $s$  przez  $RY$ .

Funkcja  $Y$  określona jest tu jako

$$dY = \frac{k}{k-1} \frac{dq_{\text{rev}}}{j} = \frac{k}{k-1} \frac{dj}{j} - \frac{dp}{p}, \quad dq_{\text{rev}} = Tds \quad (2.20)$$

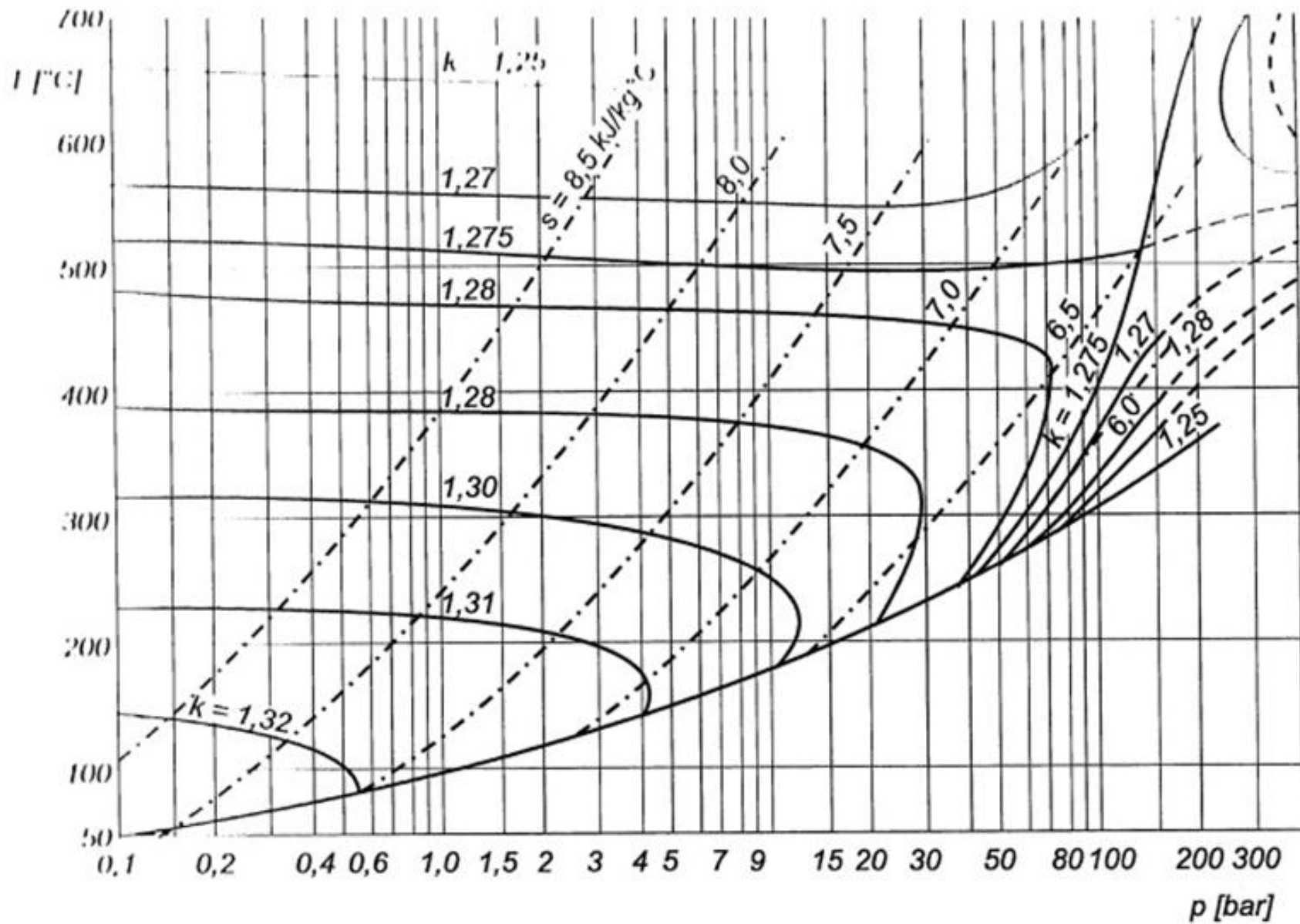
gdzie  $j$  oraz  $p$  oznaczają wartości w stanie odniesienia.

Przykładowo, zamiast równania stanu gazu doskonałego

$$pv = RT$$

otrzymujemy dla pary doskonałej równanie

$$pv = \frac{k-1}{k} j$$



# Powietrze i spaliny

Gaz półdoskonały

Spaliny: mieszanina powietrza i spalin  
stechiometrycznych

Współrzędne stanu :

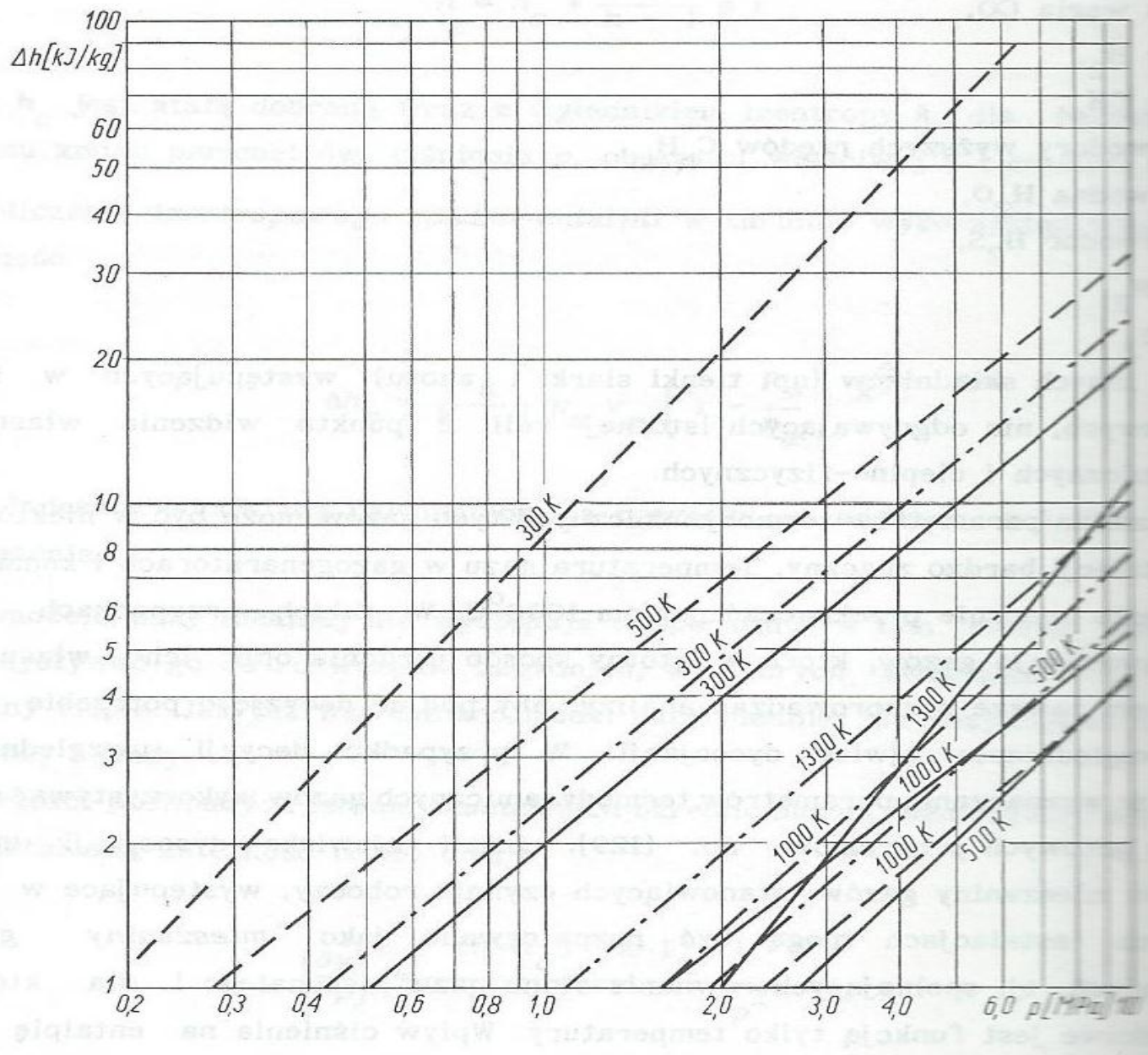
ciśnienie, temperatura,

udział spalin stochiometrycznych  $u_{ss}$

udział powietrza  $u_{pp} = 1 - u_{ss}$



# Błąd modelu – gaz półdoskonały



$$c_{pp} = f(T) \quad (8.14)$$

$$c_{ps} = f(T) \quad (8.15)$$

- równanie opisujące ciepło właściwe czynnika roboczego zgodnie z własnościami roztworu doskonałego

$$c_p = (1 - u_{ss})c_{pp} + u_{ss} c_{ps} \quad (8.16)$$

- zależność określająca indywidualną stałą gazową czynnika roboczego

$$R = (1 - u_{ss}) R_p + u_{ss} R_{ss} \quad (8.17)$$

- równanie określające entalpię czynnika roboczego w funkcji temperatury

$$h = \int_{273}^T c_p(T) dT \quad (8.18)$$

przy założeniu że  $h_0 = h(273 \text{ K}) = h(0^\circ \text{C}) = 0$ ;

- zależność określająca izentropowy spadek entalpii w turbinie gazowej

$$\Delta h_{st} = \bar{c}_p T_\alpha \left[ 1 - \left( \frac{p_\omega}{p_\alpha} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (8.19)$$

lub sprężarce

$$\Delta h_{sk} = \bar{c}_p T_\alpha \left[ \left( \frac{p_\omega}{p_\alpha} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (8.20)$$

przy czym

$$\bar{c}_p = \int_{T_\omega}^{T_\alpha} \frac{c_p(T) dT}{T_\alpha - T_\omega} \cong c_p \left( \frac{T_\alpha + T_\omega}{2} \right) \quad (8.21)$$

jest średnim ciepłem właściwym w przedziale temperatury  $(T_\alpha \div T_\omega)$ ,  $k$  zaś jest wykładnikiem izentropy uśrednionym w tym przedziale temperatur;

- równanie stanu czynnika roboczego (gaz półdoskonały)

$$\rho = \frac{p}{RT}$$

- zależności określające pochodne termodynamiczne dla czynnika roboczego:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,u_{ss}} = c_p = (1 - u_{ss})c_{pp} + u_{ss}c_{ps}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,u_{ss}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial u_{ss}}\right)_{p,T} = T(c_{ps} - c_{pp})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{p,u_{ss}} = -\frac{p}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,u_{ss}} = \frac{1}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial u_{ss}}\right)_{p,T} = \frac{p(R_{ss} - R_p)}{R^2 T}$$