

ALGORITM ȘI PROGRAM PENTRU CALCULUL PRINCIPALELOR MĂRIMI DE STARE ȘI AL TRANSFORMĂRILOR SIMPLE PENTRU AMONIAK

Nicolae OANCEA*, Mihai JĂDĂNEANȚ**

*Köln, Germania, **UNIVERSITATEA POLITEHNICA, Timișoara

Abstract. The thermodynamic properties of the ammonia are in a great interest for the chemical industry, for the cooling processes and for the power equipments. Beside the thermodynamic properties of the ammonia, also are in interest the simple real processes of the ammonia in the thermodynamic systems. All these are exposed in this work and introduced in to a computational program.

1. GENERALITĂȚI

Amoniacul este o substanță de bază utilizată în industria chimică, în prepararea materialelor plastice și în industria coloranților. În afara de acestea, amoniakul este răspândit în tehnica frigului și în instalațiile energetice de forță. Din cauza acestor folosiri, proprietățile sale termodinamice prezintă mare interes.

În literatura tehnică de specialitate se găsesc numeroase lucrări legate de amoniak. Dintre acestea, se remarcă lucrarea lui Joachim Ahrendts și Hans Dieter Baehr "Die therodinamischen Eigenschaften von Ammoniak" - VDI Verlag, care reunește cercetări cunoscute, face o analiză comparativă a rezultatelor experimentale publicate și a generalizărilor propuse și stabilește relații de calcul pentru întreg domeniul de stare pe curba de saturație, în domeniul lichid și în domeniul de vapori, tabele calculate cu ajutorul relațiilor elaborate de autori. Prezenta lucrare se bazează pe relațiile de calcul stabilite în cadrul acestei lucrări, considerate „lucrare de bază” pe care le completează.

2. RELAȚII DIN LUCRAREA DE BAZĂ

Pentru definirea stării fluidului în întreg domeniul de definiție (lichid, gazos și umed) în lucrarea de bază se folosesc ca variabile independente volumul specific v (m^3/kg) și temperatura T (K) sub forma unei funcții implicite $f(T,v)$, numită *energie liberă* a fluidului:

$$f = f_0(T,v) = \Psi(T,v,a) \quad (1)$$

Parametrul vector a , din cuprinsul relației (1), este definit cu ajutorul unei sume de parametrii numerici (a_1, a_2, \dots), astfel stabiliți încât relațiile de calcul să se pună de acord cu pricipalele rezultate experimentale.

În continuare se prezintă relațiile de sinteză dezvoltate în lucrarea de bază.

Energia liberă a fluidului este alcătuită dintr-o parte ideală (id) și o parte reală (r) :

$$f_0(T,v) = f^{id}(T,v) + f^r(T,v) \quad (2)$$

Acestea au următoarea alcătuire:

$$f^{id}(T,v) = f^0(T,v) - R.T.\ln(v/v_0) \quad (3)$$

$$f^r(T,v) = R.T. \int [1 - Z(T,v)].dv/v \quad (4)$$

În cuprinsul relației (4) :

$$Z(T,v) = p.v / (R.T) \quad (5)$$

Împărțind relația (1) cu $R \times T$, aceasta devine adimensională și are forma :

$$M(\tau,\omega,a) = \Psi(\tau,\omega,a)/(R.T) = M^{id}(\tau,\omega,a^0) + M^r(\tau,\omega,a) \quad (6)$$

Mărimile de stare adimensionale ω și τ sunt astfel definite :

$$\omega = v_0/v \text{ și } \tau = T_0/T \quad (7)$$

Partea ideală din cuprinsul relației (6) devine :

$$M^{id}(\tau,\omega,a^0) = c_0 + c_1.\tau + \ln(\omega) + M^0(\tau,a^0) \quad (8)$$

în cuprinsul căreia :

$$M^0(\tau,a^0) = (a_1^0 + a_2^0 \cdot \tau) + \sum_{i=3}^6 a_i^0 \cdot \tau^{2-i} \quad (8)$$

iar partea reală devine:

$$M^r(\tau,\omega,a) = \sum_{i=1}^{18} a_i \tau^i \omega^i + \exp(-A_1 \omega^2) \sum_{i=19}^{31} a_i \tau^i \omega^i + \\ + (a_{32} \tau + a_{33} \tau^2) \exp(-A_2 \omega^2) + \\ + (a_{34} + a_{35} \tau + a_{36} \tau^2) \exp(-A_3 \omega^2) \quad (9)$$

Mărimile de stare derivate (p, u, h, s, c_v, c_p și w^2) pentru domeniul lichid și gazos se calculează cu relațiile:

$$p = R.T_0/v_0 \cdot \omega/\tau \cdot (1 + \omega \cdot (\delta M^r/\delta \omega)) \quad (10)$$

$$u = R.T_0 \cdot (c_1 + (\delta M^0/\delta \tau) + (\delta M^r/\delta \tau)) \quad (11)$$

$$h = R.T_0/\tau \cdot (1 + c_1 \tau + \tau \cdot (\delta M^0/\delta \tau) + \\ + \tau \cdot (\delta M^r/\delta \tau) + \omega \cdot (\delta M^r/\delta \omega)) \quad (11)$$

$$s = -R \cdot (c_0 + \ln \omega + M^0 - \tau \cdot (\delta M^0/\delta \tau) + M^r - \tau \cdot (\delta M^r/\delta \tau)) \quad (12)$$

$$c_v = -R \cdot T \cdot ((\delta^2 M^0/\delta \tau \cdot \delta \tau) + (\delta^2 M^r/\delta \tau \cdot \delta \tau)) \quad (13)$$

$$c_p = c + R \cdot (1 + 2 \cdot \omega \cdot (\delta M^r/\delta \omega) - \tau \cdot \omega \cdot (\delta^2 M^r/\delta \tau \cdot \delta \omega))^2 \cdot \\ \cdot (1 + 2 \omega (\delta M^r/\delta \omega) + \omega^2 (\delta^2 M^r/\delta \omega \cdot \delta \omega))^{-1} \quad (14)$$

$$w^2 = R \cdot T_0 / \tau \cdot (1 + 2 \cdot \omega \cdot (\delta M^f / \delta \omega) + \omega^2 (\delta^2 M^f / \delta \omega \cdot \delta \omega)) - (1 + \omega \cdot (\delta M^f / \delta \omega) - \tau \cdot \omega \cdot (\delta^2 M^f / \delta \tau \cdot \delta \omega))^2 / (\tau^2 \cdot ((\delta^2 M^0 / \delta \tau \cdot \delta \tau) + (\delta^2 M^f / \delta \tau \cdot \delta \tau))) \quad (15)$$

În cuprinsul relațiilor (10-15) intervin derivatele de ordinul 1 și de ordinul 2 ale funcțiilor $M^0(\tau, \omega, a)$ și $M^f(\tau, \omega, a)$, în raport cu τ , cu ω , sau cu ambele.

Punctul critic este definit prin valorile:

$$T_{cr} = 405.5 \text{ grad.K}$$

$$p_{cr} = 113.5304 \text{ bar.}$$

Pentru ramura lichid curba de saturație este definită prin relația:

$$\omega' = b_0 + b_1 \cdot y^{1/3} + b_2 \cdot y^{2/3} + b_3 \cdot y + b_4 \cdot y \quad (13)$$

și pentru ramura vapori prin relația :

$$\omega'' = c_0 + c_1 \cdot y^{1/3} + c_2 \cdot y^{2/3} + c_3 \cdot y + c_4 \cdot y^{4/3} + c_5 \cdot y^{5/3} + c_6 \cdot y^2 + c_7 \cdot y^{19/3} \quad (14)$$

În cuprinsul relației (13) și (14):

$$y = 1 - T / 405.40.$$

Dependența presiune-temperatură pentru curba de saturație (atât pentru ramura lichid cât și pentru ramura vapori) este definită de relația :

$$\ln(p/p_{cr}) = \theta^{-1} [a_1 \cdot (1 - \theta) + a_2 \cdot (1 - \theta)^{1.5} + a_3 \cdot (1 - \theta)^{2.5} + a_4 \cdot (1 - \theta)^5] \quad (16)$$

în care $p_{cr} = 113.5304 \text{ bar}$ și $\theta = T/405.50$.

Valorile numerice ale coeficienților din cuprinsul relațiilor sunt date în lucrarea de bază.

Domeniul de existență al relațiilor (10) – (16), pe baza cărora Ahrends și Baehr au elaborat tabelele pentru amoniac, este definit de aceștia pe baza cercetărilor experimentale cuprinse în bibliografia anexată lucrării lor, avută în vedere la elaborarea acesteia. El este următorul :

$$\begin{aligned} \text{pt. } p = (0.07) - (2.5) \text{ bar} &\rightarrow t = (-70) - (+250) \text{ grad.C.} \\ \text{pt. } p = (2.5) - (6.0) \text{ bar} &\rightarrow t = (-40) - (+280) \text{ grad.C.} \\ \text{pt. } p = (6.0) - (100.0) \text{ bar} &\rightarrow t = (-20) - (+300) \text{ grad.C.} \\ \text{pt. } p = (100.0) - (2000) \text{ bar} &\rightarrow t = (0) - (+320) \text{ grad.C.} \end{aligned} \quad (17)$$

3. TRANSFORMAREA RELAȚIILOR DE CALCUL

3.1. Generalități

Utilizarea mărimilor de stare fundamentale „T și v”, pentru definirea celorlalte mărimi de stare, nu corespunde unor scopuri practice. Volumul specific nu se poate măsura, pentru determinarea acestuia trebuind cântărit fluidul conținut și determinat volumul ocupat. În practică se folosesc ca și mărimi de stare fundamentale presiunea (p) și temperatura (T), pentru care există posibilitatea măsurării directe cu ajutorul unei aparaturi consacrate.

Problema care se pune este aceea de a transforma funcția fundamentală $p = p(v, T)$ (relația 10) într-o funcție de forma $v = v(p, T)$ urmând ca după aceea, o dată volumul specific v calculat, să se poată folosi restul relațiilor din cuprinsul lucrării de bază, exprimate în funcție de v.

Relația (10) se mai poate scrie:

$$p - p(v, T) = 0 \quad (18)$$

Din analiza alcătuirii relației (10), se constată că, funcția $p(v, T)$ este un polinom continuu. Pentru o temperatură T dată, situată într-un domeniu de temperaturi ($T1 \div T2$) dat, și o presiune p dată, cuprinsă un domeniu de presiuni ($p1 \div p2$), de asemenea dat, ecuația (18) admite o singură valoare reală, adevărată, pentru parametrul v. *Această proprietate fundamentală a ecuației (10) stă la baza întregii teorii pe bază căreia s-au făcut schimbările de variabilă.*

3.2. Transformarea ecuației energiei libere

Problema matematică care trebuie rezolvată, pentru a găsi soluție pentru problema enunțată, este aceea a determinării rădăcinii unei ecuații, atunci când se cunoaște domeniul de existență al variabilei independente și există o singură rădăcină reală în domeniul respectiv. Teoretic rădăcina este acea valoare care, înlocuind-o în cuprinsul ecuației, satisface egalitatea respectivă.

Rezolvarea se poate face cu ajutorul teoriei „rădăcinii aproximative”. Teoretic o rădăcină aproximativă a unei ecuații este o valoare apropiată de valoarea adevărată a rădăcinii, care se determină prin încercări succesive.

Pentru aflarea rădăcinii aproximative a ecuației $v - v(p, T) = 0$ am folosit metoda înjumătățirii intervalului, pe care am implementat-o în cadrul programului.

Se cunoaște temperatura T și presiunea p și se dorește să se afle volumul specific v. Calculul valorii aproximative a volumului specific v, se efectuează cu ajutorul pașilor următori:

1) Cu ajutorul tabelelor din lucrarea de bază se stabilesc limitele domeniului în care se poate afla valoarea v. Aceste limite s-au notat cu v1 (volum minim) și cu v2 (volum maxim). Pentru alegerea acestor limite, s-au stabilit câteva criterii suplimentare. Spre exemplu, atunci când presiunea este sub presiunea critică, în funcție de temperatură, starea se poate situa în domeniul lichid sau domeniul de vapori (teoretic ar putea ca fluidul să se găsească și în domeniul bifazic, dar pentru aceasta temperatura ar trebui să fie riguros egală cu temperatura de saturație, ceea ce este practic imposibil, având în vedere numărul mare de zecimale cu care se efectuează calculul automat). În cazul în care fluidul se găsește în domeniul lichid, s-au trecut în program valorile extreme ale volumului specific care se înregistrează în fază lichidă la temperatura respectivă și la următoarele presiuni: presiunea maximă posibilă la acea temperatură și presiunea la saturație. Deoarece limitele de presiuni și temperaturi în care este definită ecuația de stare se modifică cu temperatura (relația 17), a fost nevoie de o detaliere pe subzone a alegerii limitelor, ceea ce a făcut ca subrutina respectivă să fie destul de complexă. Același lucru s-a efectuat și pentru domeniul de vapori.

2) Se calculează $v3 = (v1 + v2)/2$.

3) Pentru cele 3 valori : v1, v2 și v3, cu ajutorul relației (10) se calculează presiunile p1, p2 și p3. Desigur p2 se va situa între p1 (presiunea minimă) și p2 (presiunea maximă) definită.

4) Se compară presiunea p dată, cu presiunea p2 ce corespunde volumului mediu v2. Ea poate fi mult mai mare decât p2, mult mai mică decât p2, sau destul de apropiată de p2.

Dacă p este mult mai mare decât p2, p va fi cu certitudine mai mică decât p3, deoarece p3 este din start mai mare decât p. Așa stând lucrurile, domeniul în care se va găsi presiunea p

este cu certitudine $p_2 - p_3$, domeniu pe jumătate față de cel anterior. Se face substituția: $v_1 = v_3$ și se face trimitere la punctul 2 de unde calculul se continuă cu un domeniu de judecată înjumătățit.

Dacă p este mult mai mic decât p_2 , p se va găsi cu certitudine între p_1 și p_3 , domeniu tot pe jumătate față de cel anterior. Se face substituția $v_2 = v_3$ și se face trimitere la punctul 2 de unde calculul se continuă tot cu domeniul înjumătățit.

Dacă p este destul de apropiată de p_2 (indiferent dacă este mai mică sau mai mare decât aceasta), se întrerupe calculul și valoarea v_2 care corespunde presiunii p_2 se consideră a fi volumul specific v căutat.

Problema care mai trebuie rezolvată este numai aceea a stabilirii prin program a valorii „apropierii” în momentul întreruperii operațiunii de înjumătățire a intervalului. Aceasta se face în funcție de posibilitățile limbajului de programare folosit și de viteza de lucru a computerului.

De subliniat că, toate calculele ulterioare vor fi afectate de erorile generate de determinarea aproximativă a rădăcinii volumului specific v .

3.3. Alegerea altor perechi de mărimi de stare fundamentale

Odată rezolvată problema modului de rescriere a funcției de definiție a energiei libere

$f = f(v, T)$ cu ajutorul unei funcții echivalente $v = v(p, T)$ se poate reconsidera întreg sistemul de definiție al mărimilor de stare fundamentale și se pot imagina și alte perechi de variabile independente, după dorință, cu ajutorul cărora să se poată exprima restul mărimilor de stare.

Spre exemplu, se dorește să se exprime starea gazului cu ajutorul mărimilor de stare fundamentale s și p . Astfel de situații intervin frecvent în energetică, atunci când are loc o transformare la $s = ct$ și se dorește să se afle starea finală, definită de presiunea p și entropia s , date.

Mai întâi dorim să exprimăm temperatura T . Potrivit relației (12), există o funcție de forma $s = s(v, T)$ cunoscută din lucrarea de bază și se cunoaște presiunea p . În cuprinsul relației (12), se poate face înlocuirea de variabilă v prin $v(p, T)$ folosindu-se metodologia de calcul descrisă la § 3.2, caz în care relația (12) devine:

$$s = s(v(p, T), T) \quad (19)$$

relație care cuprinde calculul mărimii s în funcție de p și T .

Relația (19) la rândul ei se poate transforma într-o relație de forma $T = T(s, p)$ folosind aceeași logică care a fost folosită la elaborarea § 3.2, desigur atribuindu-se valori corespunzătoare pentru marginile domeniului de existență.

În mod asemănător se poate determina $u = u(p, s)$ folosindu-se relația (11):

$$u = u(v(p, T(s, p)), T(s, p)) \quad (20)$$

făcând același tip de substituții.

De subliniat că, schimbările succesive de variabile, schimbări care introduc de fiecare dată erori suplimentare, măresc eroarea cumulată a rezultatelor și din această cauză, atunci când punctele se găsesc chiar la marginea

domeniului de existență al funcțiilor, programul de calcul se poate bloca.

În cadrul programului, autorii au construit astfel de secvențe, pentru diverse combinații de variabile independente, cu ajutorul cărora, se pot obține tabele cu mărimile de stare ale amoniacului. Programul conține următoarele perechi de mărimi de stare fundamentale:

- presiune (p) și temperatură (T);
- presiune (p) și entalpie (i);
- presiune (p) și entropie (s);
- volum specific (v) și temperatură (T);
- volum specific (v) și presiune (p).

În tabelele construite pentru aceste cazuri, una din mărimi este totdeauna constantă și cealaltă se modifică.

Tabelele afișează pe lângă mărimile de stare (p , v , T , s și i) și o informație suplimentară cu privire la starea gazului. În cazul în care acesta se găsește în domeniul bifazic, se afișează și titlul amestecului.

3.4. Domeniul bifazic

Relația (16) exprimă presiunea de saturație în funcție de temperatură. Folosind metoda de la § 3.2 autorii au construit o rutină cu ajutorul căreia se determină temperatura de saturație în funcție de presiune.

Domeniul bifazic definit cu ajutorul mărimii de stare suplimentare, titlul vaporilor (x), a fost studiat cu ajutorul relațiilor (13) – (15).

Cu ajutorul acestora se pot construi:

- tabele pentru curba de saturație;
- tabele pentru domeniul umed.

Tabelele pentru curba de saturație s-au construit în funcție de presiune (p) sau de temperatură (T). În cadrul programului se dau marginile domeniului și numărul de puncte cuprinse. Se afișează mărimile de stare principale pe ramura lichid și pe ramura vaporilor.

Tabelele pentru domeniul umed pot afișa entalpii (i), entropii (s) sau volume specifice (v). Se dau de fiecare dată presiunile ce limitează domeniul și numărul de puncte cuprinse în cadrul tabelului. Programul afișează valoarea mărimii de stare respective pe ramura lichid, pe ramura vaporilor și pentru diverse titluri între 0 și 1, cu pas de 0,1. Calculul acestor mărimi (i , s și v) se face cu ajutorul relațiilor de calcul din afara domeniului umed, atribuindu-se o valoare apropiată de aceea din tabele, pentru starea de saturație, pentru una din valorile de margine ale domeniului.

3.5. Transformări

Cu ajutorul programului se pot determina mărimile de stare ale amoniacului rezultate în urma unei transformări reale (compresie sau destindere), parcursă cu randament global cunoscut. Mărimile de stare trebuie să se găsească în cuprinsul domeniului de existență, definit la cap.2.

Starea inițială poate fi situată în domeniul monofazic – lichid sau vaporilor – (caz în care se dă presiunea și temperatura gazului) sau în domeniul umed (caz în care se dă presiunea și titlul gazului). Acest mod de inițializare a transformărilor corespunde situațiilor frecvent întâlnite în energetică.

Starea finală este definită cu ajutorul presiunii și a randamentului transformării.

Programul afișează principalele mărimi de stare (p , T , s , i și v – eventual titlul dacă punctul este situat în domeniul umed) pentru starea inițială, pentru starea finală, calculată cu randament real și pentru starea finală, calculată cu randament egal cu 1.

4. POSIBILITĂȚI DE FOLOSIRE A PROGRAMULUI

Autorii oferă programul, scris în limbaj mașină, gratuit, celor interesați. Este suficient să-l apelezi la una din următoarele adrese din Internet:

nc-oanceadu@netcologne.de

sau mihai.jadaneant@mec.upt.ro.

Programul este conceput în limbaj Delphi. În toate cazurile rezultatele obținute pot fi și tipărite.

CONCLUZII

Pornind de la relațiile definitorii ale amoniacului stabilite în lucrarea de bază, autorii le-au completat și au elaborat un program de calcul, care permite în diverse situații practice să se obțină imediat mărimile de stare

principale, pentru serii de puncte și efectuarea de transformări simple (compresii sau destinderi). Numărul acestora nu este limitat. Fără a avea pretenția că epuizează toate posibilitățile de îmbunătățire a modului de exprimare a mărimilor de stare și a transformărilor simple, programul pune la dispoziția acelor care operează cu amoniac o unealtă ușor manevrabilă, cu ajutorul căreia se obțin mărimile de stare și rezultatul unei transformări energetice. Desigur prin folosirea noțiunii de „apropiere”, în calculul calculului rădăcinilor, se introduc erori. Din această cauză, pot apare și situații când programul se blochează. Aceasta se poate datora și faptului că, în apropierea curbei de saturație, relațiile sunt incerte, dar și modului în care autorii au ales marginile domeniului, atunci când s-au efectuat schimbări de variabilă.

BIBLIOGRAFIE

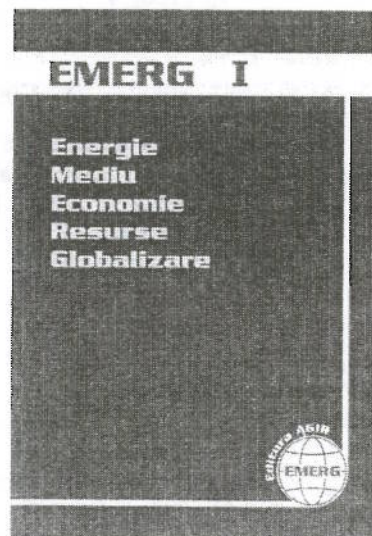
- [1] Ahrendts J., Baehr H.D., *Die thermodynamischen Eigenschaften von Ammoniak* V.D.I. Verlag Düsseldorf, Forschungheft 596 – 1979.
- [2] Döring R., *Thermodynamische Eigenschaften von Ammoniak*. Klima und Kälte Ingenieur, 5/78, C.F.Müller Verlag Karlsruhe, 1978.

EMERG, vol. 1

268 pag., 10,0 lei

Noua serie **EMERG – Energie-Mediu-Economie-Resurse-Globalizare**, inițiată de Academia de Științe Tehnice din România și de Asociația Generală a Inginerilor din România, își propune să devină un mijloc de informare și comunicare inter și multidisciplinară între factorii cu putere de decizie (guvernamentali sau la nivel managerial al firmei), specialiștii care studiază și elaborează soluții tehnice precum și cei care le execută, le aplică sau le utilizează. În paginile ei vor fi reunite studii și lucrări de sinteză referitoare la problemele actuale ale energiei, resurselor și protecției mediului, ca și opinii și experiențe personale ale unor specialiști a căror valoare profesională se bucură de o unanimă recunoaștere. În unele situații, pentru aceeași problemă vor fi prezentate mai multe materiale, cu intenția de a asigura o informare cât mai completă și pentru a oferi mai multe soluții sau păreri.

Volumul I cuprinde 12 articole de mare interes pentru specialiști, în deosebi pentru factorii de decizie implicați în remodelarea societății românești după standardele Uniunii Europene: *Relația energie-mediu înconjurător în contextul integrării României în Uniunea Europeană. Partea I – Modificări climatice* (prof. dr. ing. Ioan Jeleu); *O viziune asupra industriei electrotehnice din UE-25. Repere pentru România* (prof. dr. ing. Florin Teodor Tănăsescu); *Aspecte privind impactul aderării la Uniunea Europeană, din perspectiva industriei electrotehnice* (dr. ing. Aurel Mitu); *România, nod energetic european* (dr. ec. Ștefan Răgălie); *O lege europeană a energiei electrice pentru România* (dr. ing. Jean Constantinescu); *Necesitatea unei gândiri strategice în energetica românească* (prof. dr. ing. Aureliu Leca, dr. ing. Gheorghe Manea); *Reforma sectorului energiei electrice în economiile emergente – provocări, semne de întrebare și reconcilierii (I)* (prof. dr. ing. Virgil Mușatescu); *Ce facem pentru competitivitatea prin calitate a României pe piața mondială ?* (prof. dr. ing. Nicolae George Drăgulănescu); *Tendențe moderne în politica de stimulare a economiei de energie* (dr. ing. Valerius Mihail Stanciu); *Valorificarea surselor regenerabile de energie, la început de drum în România* (dr. ing. Petre Terzi); *O abordare globală ergo-ecologică și sintetică a problemei emisiilor de gaze poluante ale centralelor termoelectrice* (dr. ing. Mircea Cârdu, dr. ing. Malvina Baica); *Momente din istoria gazelor naturale din România, 1918 - 1947* (dr. ing. Dumitru Chisăliță).



Lucrările din seria EMERG pot fi achiziționate de la Librăria AGIR, B-dul Dacia nr. 26 (lângă Piața Romană), sector 1, București, tel. 4021-3194945, fax 4021-3125531, e-mail libraria@agir.ro