



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

Paliwa stałe, ciekłe i gazowe

Podstawowe właściwości paliw gazowych

**Wydział Energetyki i Paliw
Katedra Technologii Paliw**

Gaz doskonały – jest to hipotetyczny gaz, którego drobiny nie przyciągają się wzajemnie, są nieskończenie małe i sztywne (to znaczy, że wewnątrz drobin nie występują drgania).

Gaz rzeczywisty – jest gazem ściśliwym wykazującym odchylenia od prawa gazu doskonałego, którego stan opisuje się równaniem gazu rzeczywistego.

Równanie stanu gazu doskonałego

$$pv = nRT$$

gdzie:

p – ciśnienie gazu,

v – objętość gazu,

n – liczba moli gazu,

R – uniwersalna stała gazowa, $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$,

T – temperatura gazu

Przemiana izotermiczna

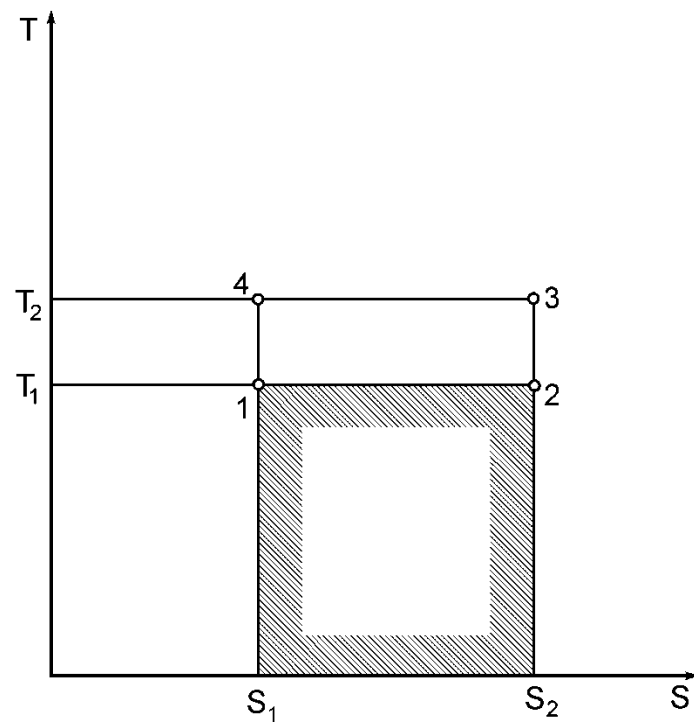
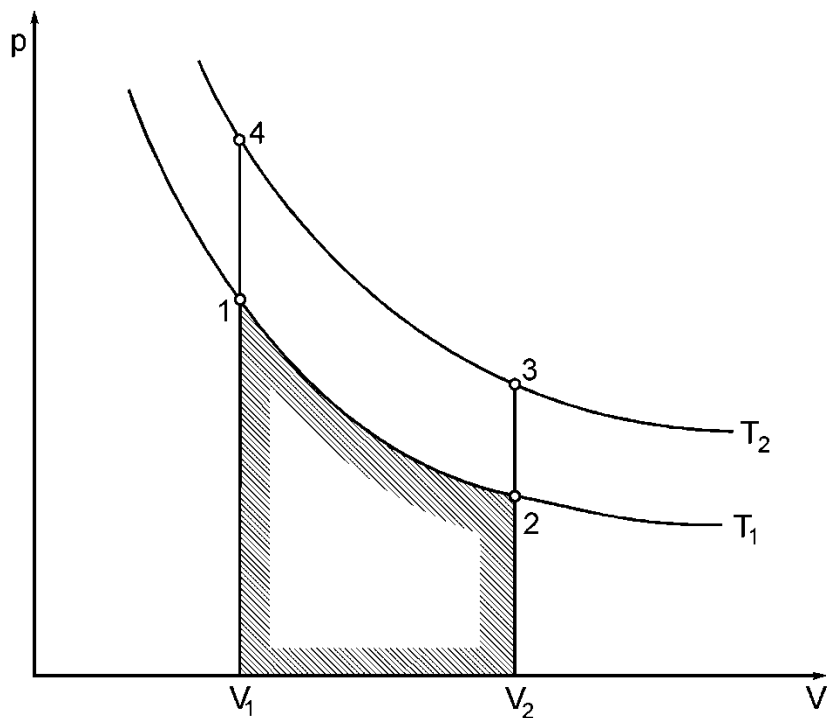
T = idem

$$pV = const$$

Prawo Boyle'a-Mariotte'a (1676).

W stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości określonej ilości gazu doskonałego jest wielkością stałą, czyli inaczej mówiąc, objętość właściwa gazu zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do ciśnienia. Dla gazów rzeczywistych prawo to jest spełnione z tym lepszym przybliżeniem, im mniejsza jest gęstość gazu.

Przemiana izotermiczna



Przemiana izobaryczna

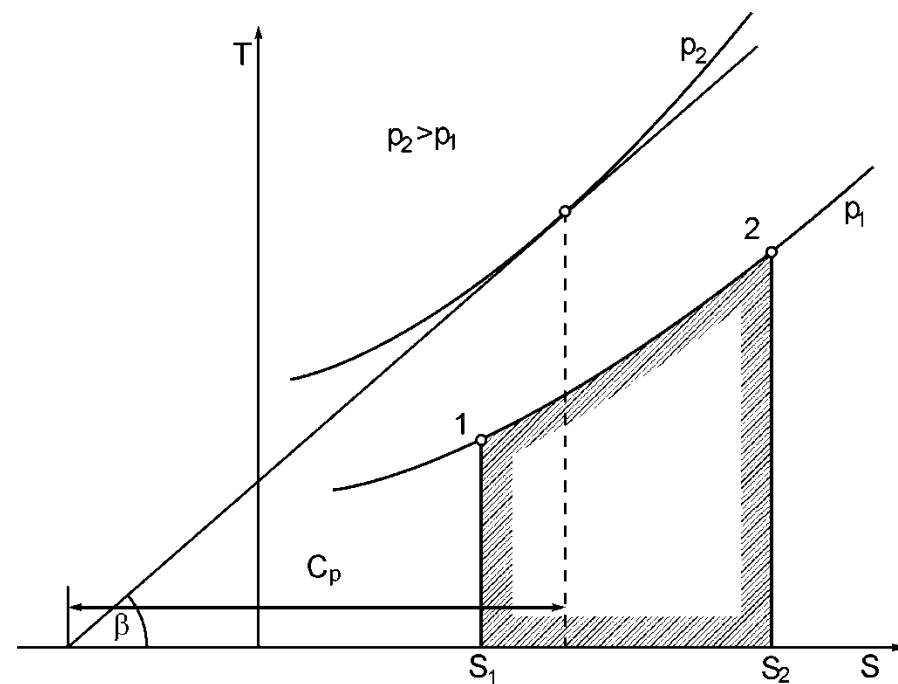
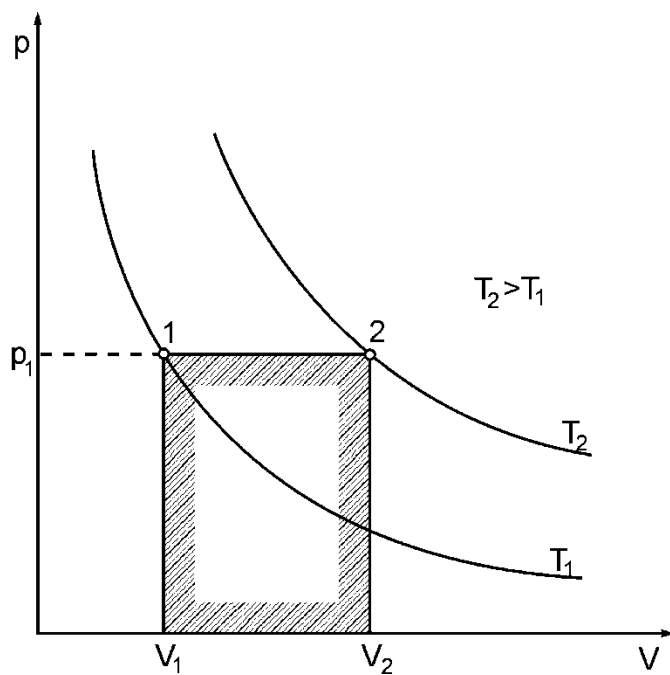
$p = \text{idem}$

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

Pierwsze prawo Gay-Lusaca (1802).

Objętość gazu pod stałym ciśnieniem zmienia się wprostproporcjonalnie do temperatury bezwzględnej.

Przemiana izobaryczna



Przemiana izochoryczna

v = idem

$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

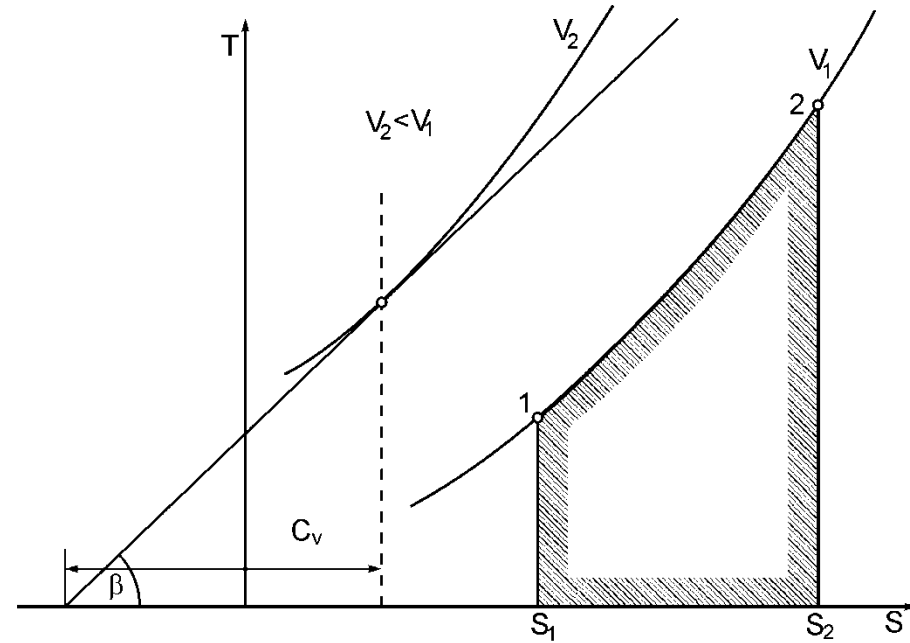
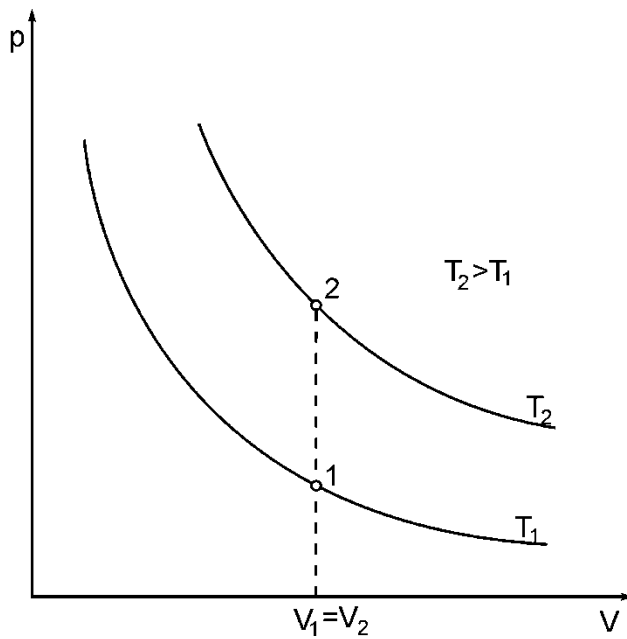
Prawo Charlesa (1787).

Przy stałej objętość stosunek ciśnienia do temperatury bezwzględnej określonej ilości gazu doskonałego jest wielkością stałą.



AGH

Przemiana izochoryczna



Przemiana adiabatyczna

Q = idem

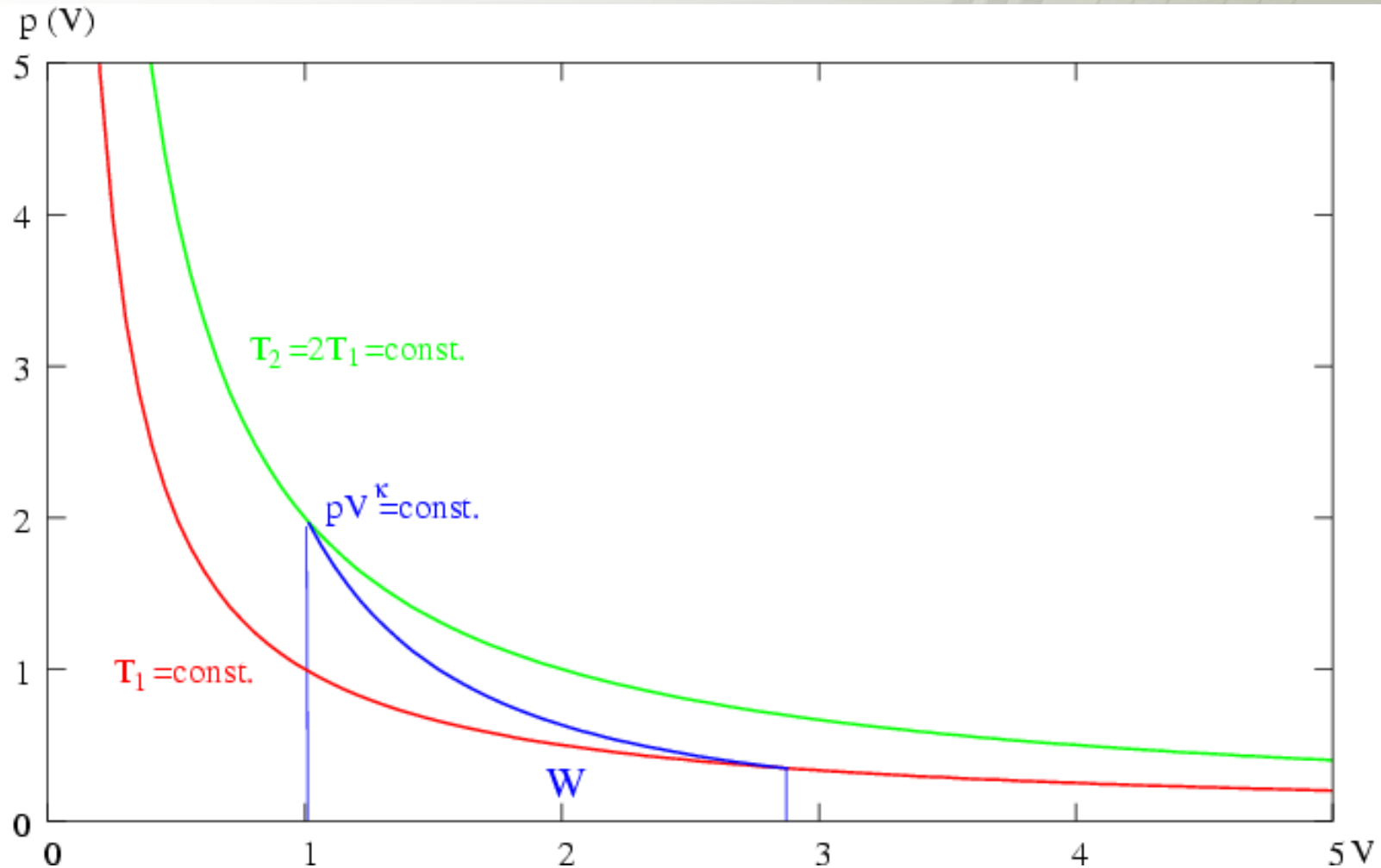
$$pV^{\kappa} = const$$

Prawo Poissona (1828).

Przemiana podczas której wyizolowany układ nie nawiązuje wymiany ciepła, lecz całość energii jest dostarczana lub odbierana z niego jako praca.

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = f(T)$$

Przemiana adiabatyczna



Przemiana politropowa

Q = idem

$$pV^n = \text{const}$$

Prawo Poissona (1828).

Przemiana podczas której wyizolowany układ nie nawiązuje wymiany ciepła, lecz całość energii jest dostarczana lub odbierana z niego jako praca.

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

C – pojemność cieplna w danej przemianie,

C_p – pojemność cieplna określona w warunkach stałego ciśnienia,

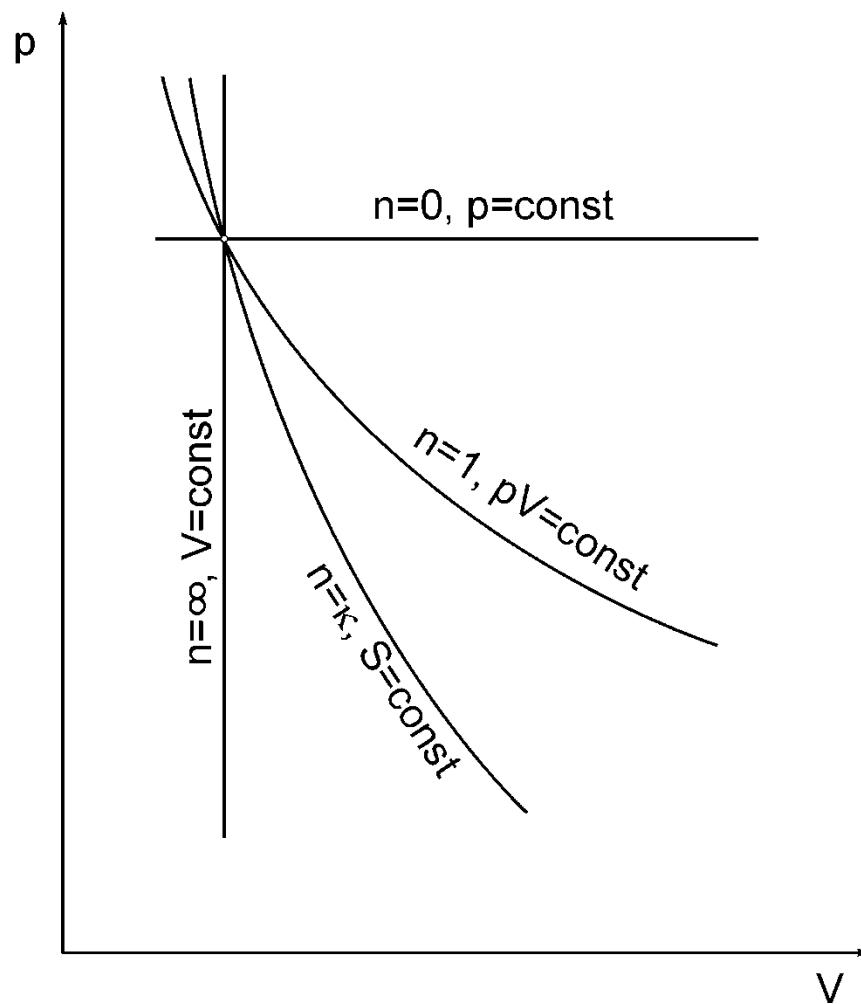
C_v – pojemność cieplna określona w warunkach stałej objętości

Przemiana politropowa

Szczególne przypadki przemiany politropowej:

- przemiana izotermiczna: $n=1$, $p v = \text{const}$, $C_p = 0$, $C_v = 0$,
- przemiana izobaryczna: $n=0$, $p = \text{const}$, $C - C_p = 0$,
- przemiana izochoryczna: $n = \infty$, $v = \text{const}$
- przemiana adiabatyczna (izentropowa): $n = \kappa$, $n = c_p / c_v$,

Przemiana politropowa



Równanie stanu gazu rzeczywistego

$$pv = znRT$$

gdzie:

p – ciśnienie gazu,

v – objętość gazu,

n – liczba moli gazu,

R – uniwersalna stała gazowa, $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$,

T – temperatura gazu,

z – współczynnik ściśliwości

Parametry zredukowane

ciśnienie zredukowane

$$p_r = \frac{p}{p_k}$$

temperatura zredukowana

$$T_r = \frac{T}{T_k}$$

gdzie:

p – ciśnienie gazu w którym wyznaczamy ciśnienie zredukowane,

p_k – ciśnienie krytyczne gazu,

T – temperatura gazu w której wyznaczamy temperaturę zredukowaną,

T_k – temperatura krytyczna gazu,

Współczynnik ściśliwości gazu

Współczynnik uwzględniający współczynniki poprawkowe, które opisują zachowanie się gazu w przypadku zmian parametrów stanu.

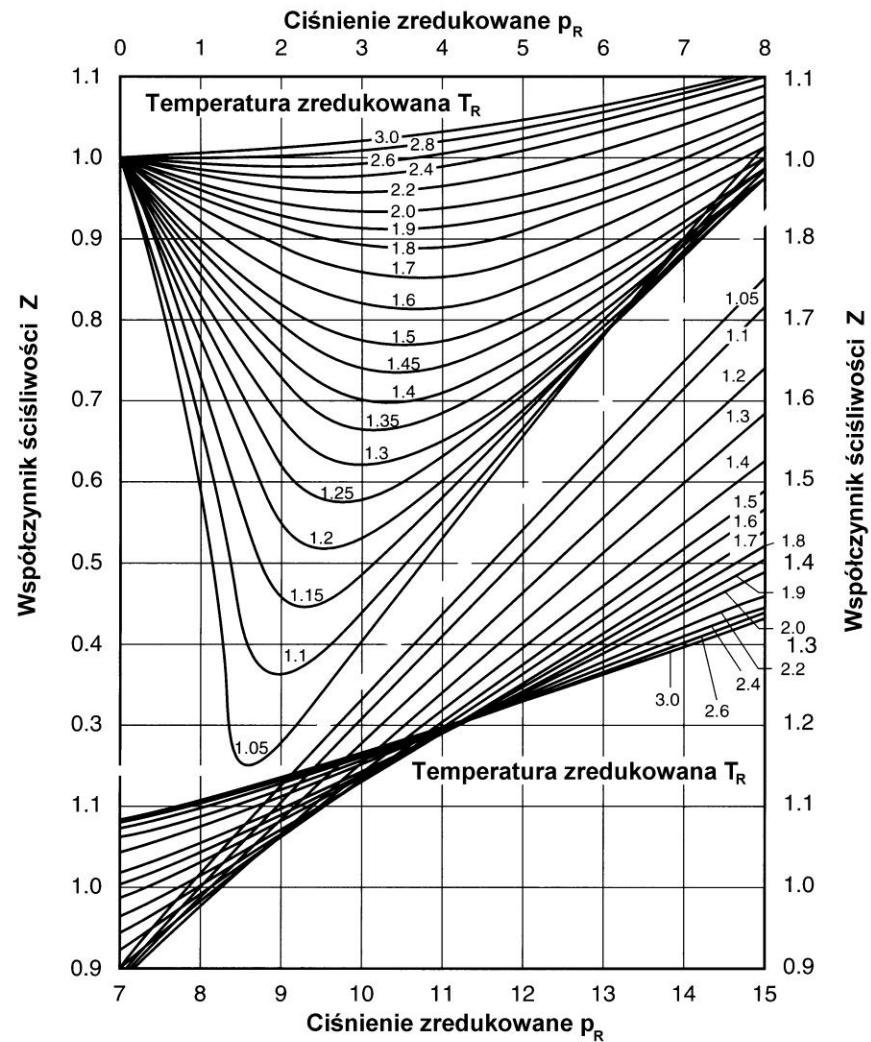
Uwzględnia równocześnie odstępstwa gazu rzeczywistego od założeń poczynionych dla gazu doskonałego.

Współczynnik ściśliwości jest funkcją:

- składu gazu,**
- ciśnienia,**
- temperatury**

Wykres Standing'a-Katz'a

Wykres Standing'a-Katz'a



Równanie stanu gazu rzeczywistego – równanie van der Waalsa

wyprowadzone z założeń teorii kinetycznej gazów (1873)

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}$$

po uwzględnieniu współczynnika ściśliwości otrzymujemy
równanie w postaci

$$z^3 - (B + 1)z^2 + Az - AB = 0$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bp}{RT}$$

Równanie stanu gazu rzeczywistego – równanie Redlicha-Kwonga

empiryczna modyfikacja równania van der Waalsa (1949)

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V + b)}$$

$$a = \frac{0,42748R^2T_k^{2,5}}{p_k} \quad b = \frac{0,08664RT_k}{p_k}$$

po uwzględnieniu współczynnika ściśliwości otrzymujemy
równanie w postaci

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0$$

$$A = \frac{ap}{R^2T^{2,5}} \quad B = \frac{bp}{RT}$$

Równanie stanu gazu rzeczywistego – równanie Beattie-Bridgema

półempiryczne równanie bazujące na 5 indywidualnych stałych

$$pV_m^2 = RT \left[V_m + B_0 \left(1 - \frac{b}{V_m} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{V_m T^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V_m} \right)$$

**dla gazów wieloskładnikowych wartości parametrów
 A_0 , B_0 , a , b i c obliczamy z addytywności**

Równanie stanu gazu rzeczywistego – równanie wirialne

Stan gazów rzeczywistych można najlepiej opisać za pomocą równań mających postać wielomianów, w których objętość molowa, lub ciśnienie występują jako zmienne niezależne

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3$$

$$pV = RT + B''p + C''p^2 + D''p^3$$

Współczynniki wirialne ujmują odstępstwa gazu rzeczywistego od stanu gazu doskonałego i są ze sobą powiązane następującymi zależnościami

$$B'' = B'RT = B \qquad C'' = C'RT = \frac{C - B^2}{RT}$$

$$D'' = D'RT = \frac{D - 3BC + 2B^2}{(RT)}$$

Wartości współczynników wirialnych zależą od rodzaju gazu i są funkcjami temperatury

$$B = b_0 + b_1T + b_2T^2$$

Warunki normalne, rzeczywiste, kontraktowe

Warunki normalne zdefiniowane są przez parametry:

ciśnienia normalnego – $p_n = 101,325$ kPa,

oraz

temperatury normalnej – $T_n = 273,15$ K

Warunki rzeczywiste, to warunki jakie panują wewnątrz np. gazociągu i określone są przez wartości ciśnienia i temperatury.

Warunki kontraktowe to wartości ciśnienia i temperatury do których powinny zostać przeliczone wszystkie wielkości charakterystyczne (np. objętość gazu).

Określanie składu gazu

Warunkiem koniecznym do opisu układu wieloskładnikowego jest znajomość właściwości jego składników oraz stosunków ilościowych pomiędzy nimi

udział masowy $g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1} m_i}$

udział molowy $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i}$

udział objętościowy $y_i = \left(\frac{V_i}{V} \right)_{p,T}$

m_i – masa i-tego składnika,

n_i – liczba moli i-tego składnika,

V_i – objętość i-tego składnika

Określanie składu gazu

zależności pomiędzy poszczególnymi udziałami są następujące

$$n_i = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{V_i}}$$

$$x_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i}}$$

$$n_i = \frac{g_i}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i}}$$

$$x_i = \frac{n_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot V_i}$$

$$g_i = \frac{x_i \cdot \rho_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \rho_i}$$

$$g_i = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot M_i}$$

M_i – masa molowa i-tego składnika,

ρ_i – gęstość rzeczywista i-tego składnika,

V_i – objętość molowa i-tego składnika

Określanie składu gazu

Przeliczenia składu gazu pomiędzy udziałami

Składnik	symbol	x_i	n_i	g_i
		objętość	mol	masa
metan	CH ₄	0,8130	0,8129	0,6997
etan	C ₂ H ₆	0,0285	0,0287	0,0463
propan	C ₃ H ₈	0,0037	0,0038	0,0090
butan	C ₄ H ₁₀	0,0014	0,0015	0,0047
pentan	C ₅ H ₁₂	0,0004	0,0004	0,0016
heksan	C ₆ H ₁₄	0,0005	0,0005	0,0023
azot	N ₂	0,1435	0,1432	0,2152
tlen	O ₂	0,0001	0,0001	0,0002
ditlenek węgla	CO ₂	0,0089	0,0089	0,0210

Określanie składu gazu

Obliczeń właściwości gazu wieloskładnikowego dokonuje się na podstawie znanego składu najczęściej wykorzystując addytywność, korzystając z poniższego wzoru

$$M = \sum_{i=1}^n n_i M_i$$

M – obliczona wartość parametru,

M_i – wartość parametru M dla i-tego składnika,

n – liczba składników gazu,

n_i – udział molowy i-tego składnika

Korzystając z powyższego wzoru można obliczyć wartości takich wielkości jak: masa molowa, temperatura i ciśnienie krytyczne, ciepło spalania, wartość opałowa, gęstość względna i bezwzględna, współczynnik sumacyjny

Gęstość gazu

Gęstość bezwzględna gazu:

jest ilorazem masy gazu do objętości, jaką on zajmuje w określonych warunkach ciśnienia i temperatury

Gęstość względna gazu:

jest ilorazem bezwzględnej gęstości gazu oraz gęstości powietrza znormalizowanego odniesiona do warunków normalnych:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{pow}}$$

Parametry pseudokrytyczne

Jeżeli znany jest skład gazu, parametry pseudokrytyczne można określić na podstawie addytywności:

$$p_{pk} = \sum_{i=1}^n x_i p_{k_i}$$

$$T_{pk} = \sum_{i=1}^n x_i T_{k_i}$$

p_{k_i} – ciśnienie krytyczne i -tego składnika,

T_{k_i} – temperatura krytyczna i -tego składnika,

x_i – udział molowy i -tego składnika.

Parametry pseudokrytyczne – poprawka Wichert'a Aziz'a

dla gazów o dużej zawartości składników silnie kwaśnych konieczne jest uwzględnienie odpowiedniego współczynnika korekcyjnego:

$$\varepsilon = 66,67 \left(x_A^{0,9} - x_A^{1,6} \right) + 8,33 \left(x_{H_2S}^{0,5} - x_{H_2S}^{4,0} \right)$$

x_A – suma ułamków molowych CO_2 i H_2S ,

x_{H_2S} – ułamek molowy H_2S

$$p'_{pk} = \frac{p_{pk} T'_{pk}}{T_{pk} + \varepsilon x_{H_2S} (1 - x_{H_2S})}$$

$$T'_{pk} = T_{pk} - \varepsilon$$

Parametry pseudokrytyczne

Przybliżone wartości parametrów pseudokrytycznych można obliczyć na podstawie wzorów empirycznych

Wzory Thomasa

dla gęstości względnej gazu od 0,5 do 0,9

$$p_k = 4,892 - 0,405d \quad [\text{MPa}]$$

$$T_k = 94,72 + 170,75d \quad [\text{K}]$$

Wzory Suttona

dla gęstości względnej gazu od 0,57 do 1,68

$$p_k = 5,218 - 0,904d - 0,025d^2 \quad [\text{MPa}]$$

$$T_k = 94 + 194,17d - 41,11d^2 \quad [\text{K}]$$



AGH

Parametry pseudozredukowane

Z teorii stanów odpowiadających sobie współczynnik ściśliwości z dwóch gazów jest równy, jeżeli zredukowane parametry stanu tych dwóch gazów są równe, to znaczy jeżeli gazy są w tych samych, odpowiadających sobie stanach. Ciśnienie i temperaturę zredukowaną oblicza się ze wzorów:

$$p_r = \frac{p}{p_k} \quad T_r = \frac{T}{T_k}$$

w przypadku mieszanin gazowych definiowane są parametry pseudozredukowane:

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pk}} \quad T_{pr} = \frac{T}{T_{pk}}$$

p – ciśnienie gazu w którym obliczamy ciśnienie zredukowane,

T – temperatura gazu w której obliczamy temperaturę zredukowaną,

p_r, T_r – parametry pseudozredukowane,

p_k, T_k – parametry pseudokrytyczne

Współczynnik sumacyjny

$$\sqrt{b_i} = \sqrt{1 - z_i}$$

Współczynnik sumacyjny umożliwia obliczenie wartości współczynnika ściśliwości gazów wieloskładnikowych w warunkach normalnych:

$$z_n = 1 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{b_i} \right)^2$$

lub przy dużej zawartości wodoru w mieszaninie (x_{H_2}) korzystamy ze wzoru:

$$z_n = 1 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{b_i} \right)^2 + 0,0005 \left[2x_{H_2} - (x_{H_2})^2 \right]$$

Dynamiczna lepkość gazu

Współczynnik lepkości dynamicznej dla gazu wieloskładnikowego w warunkach normalnych:

$$\mu_n = \frac{\sum \mu_{ni} x_i \sqrt{M_i T_{ki}}}{\sum x_i \sqrt{M_i T_{ki}}}$$

M_i – masa molowa i-tego składnika,

T_{ki} – temperatura krytyczna i-tego składnika,

x_i – udział molowy i-tego składnika,

μ_{ni} – lepkość dynamiczna i-tego składnika w warunkach normalnych

Dynamiczna lepkość gazu

Współczynnik lepkości dynamicznej dla gazu wieloskładnikowego w warunkach pomiaru (p,T) dla gazu wysokometanowego można obliczyć z poniższej zależności empirycznej:

$$\mu = \mu_n \frac{0,0960 \cdot T^{1,2}}{T + 160} + 0,245 \cdot 10^{-9} (p - p_o)$$

Kinematyczna lepkość gazu

Zarówno w warunkach normalnych jak i rzeczywistych wartość lepkość kinematycznej oblicza się ze wzoru:

$$\eta = \frac{\mu}{\rho}$$

μ – dynamiczna lepkość gazu,
 ρ – bezwzględna gęstość gazu



Tabela – właściwości substancji czystych