

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT MASZYN PRZEPLYWOWYCH

PRACE
INSTYTUTU MASZYN
PRZEPLYWOWYCH

TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

69

WARSZAWA-POZNAŃ 1975

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPLYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

*

THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

KOMITET REDAKCYJNY — EXECUTIVE EDITORS
KAZIMIERZ STELLER — REDAKTOR — EDITOR
JERZY KOŁODKO · JÓZEF ŚMIGIELSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA EDITORIAL OFFICE
Instytut Maszyn Przepływowych PAN,
80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, ul. Gen. Józefa Fiszerza 14, tel. 41-12-71

Copyright
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1975

Printed in Poland

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 380+90 egz.	Oddano do składania 7 III 1975 r.
Ark. wyd. 14,75 Ark. druk. 11,5	Podpisano do druku 2 XII 1975 r.
Papier druk sat. kl. V, 62 g 70×100 cm.	Druk ukończono w grudniu 1975 r.
Nr zam. 259/91.	R - 15/876. Cena zł 45,-

DRUKARNIA UNIWERSYTETU IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU

RYSZARD ZAWORSKI, WŁADYSŁAW TARASEWICZ

Gdańsk

Termodynamiczna wartość mieszaniny azeotropowej chlorku etylu z 2-metylobutanem jako czynnika roboczego części niskoprężnej siłowni parowej*

Na przykładzie azeotropu chlorku etylu z 2-metylobutanem podano tok obliczeń wielkości termodynamicznych mieszanin azeotropowych.

Analiza termodynamiczna obiegu Rankina wykazała, że dla tego azeotropu można uzyskać lepsze wskaźniki sprawnościowe (większą teoretyczną sprawność, polepszenie stopnia suchości, zmniejszenie ciśnienia górnego i zmniejszenie ciśnienia dolnego) w porównaniu z jego oddzielnymi składnikami. Świadczy to o korzyściach wynikających ze stosowania mieszaniny azeotropowej zamiast pojedynczej substancji w charakterze czynnika roboczego w części niskoprężnej siłowni binarnej.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

c – ciepło właściwe,
 h – spadek entalpii,
 i – entalpia właściwa (odniesiona do 1 kg),
 l – długość,
 p – ciśnienie,
 r – ciepło parowania,
 s – entropia właściwa,
 t – temperatura w skali Celsjusza,
 u – prędkość,
 v – objętość właściwa,
 x – udział składnika w mieszaninie,
 z – współczynnik ściśliwości,
 F – przekrój wylotowy turbiny,
 G – masowe natężenie przepływu,
 H – entalpia właściwa (odniesiona do 1 kmol),
 M – masa cząsteczkowa,
 MR – uniwersalna stała gazowa,
 R – indywidualna stała gazowa,
 T – temperatura w skali bezwzględnej,

V – objętość cylindra turbiny,
 X – stopień suchości pary,
 α – kąt nachylenia strumienia pary,
 η – sprawność,
 κ – wykładnik adiabaty,
 ρ – gęstość,

Indeksy górne dotyczą:

* 0 – stanu gazu doskonałego ($p \cong 0$),
 $'$ – cieczy (na linii nasycenia),
 $''$ – pary suchej (na linii nasycenia).

Indeksy dolne dotyczą:

b – wielkości przy ciśnieniu normalnym (1 atm),
 c – punktu krytycznego (dla czystych czynników),
 C – obiegu Carnote'a,
 $d\dot{z}$ – dźwięku,
 m – mieszaniny,
 n – stanu nasycenia,

* Praca wykonana w ramach problemu resortowego PAN-19, grupa tematyczna 1.

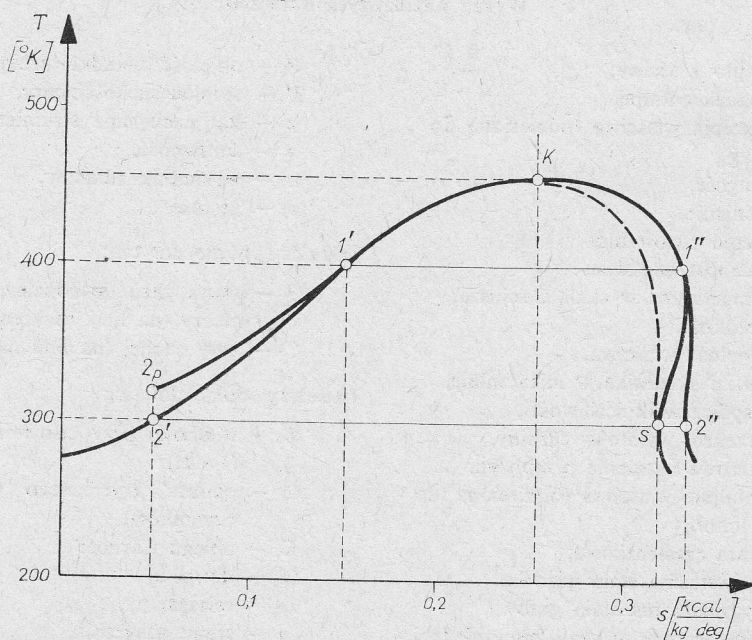
p – w stałym ciśnieniu,	t – wartości teoretycznej,
pc – wielkości pseudokrytycznej miesza-	AB } – składników mieszaniny,
niny,	1, 2 } – składników mieszaniny,
r – wartości zredukowane,	i, j } – pary wodnej, wody,
s – punktu końcowego ekspansji izentro-	H_2O – pary wodnej, wody,
powej,	L – cieczy,
$\bar{s}r$ – wartości średnich,	NP – części niskoprężnej turbiny.
T – w danej temperaturze,	

1. Wprowadzenie

Za cel pracy postawiono określenie termodynamicznej wartości mieszaniny azeotropowej w roli czynnika roboczego niskoprężnej części siłowni dwuczynnikowej.

Azeotropowymi lub nierozłącznie wrzącymi nazywa się mieszaniny, których równowagowy skład par jest równy składowi cieczy. W przeciwieństwie do mieszanin idealnych, w których istnieje liniowa zależność prężności par od składu, zjawisko azeotropii objawia się tym, że na krzywych zależności temperatury wrzenia (przy stałym ciśnieniu) lub ciśnienia pary nasyconej (w stałej temperaturze) od składu mieszaniny pojawiają się punkty maksimum lub minimum. Mieszaniny azeotropowe są niezwykle rozpowszechnione; sam tylko Horsley [24] zebrał i zestawiał w tablicach charakterystyki kilkunastu tysięcy mieszanin.

Choć w swej naturze i budowie wewnętrznej nie różnią się od zwykłych ciekłych mieszanin, to jednak wykazują niektóre odmienne własności od swoich składników. I tak



Rys. 1. Obieg Clausiusa-Rankine'a w układzie T, s służący do porównywania czynników (obieg dla azeotropu: chlorek etylu z 2-metylobutanem)

np. azeotrop, o składzie 74,2% F-12 (CF_2Cl_2) i 25,8% F-152 (CH_3-CHF_2) [15], o stałej temperaturze wrzenia 0°C pod ciśnieniem 3,71 ata, jest niepalny nawet po podgrzaniu do temperatury 150°C , podczas gdy jego składnik F-152 jest palny. Znanych jest wiele własności azeotropów, brak jednak bliższego rozeznania ich własności termodynamicznych przy spełnianiu funkcji czynnika roboczego.

Na przykładzie mieszaniny azeotropowej chlorku etylu i 2-metylobutanu postanowiono sprawdzić, czy i jak zmieniają się własności termodynamiczne azeotropu w porównaniu z własnościami jego pojedynczych składników – wobec pary wodnej jako czynnika wzorcowego – podczas realizacji obiegu Rankine'a w zakresie temperatur $120 \div 25^\circ\text{C}$, z początkiem ekspansji w turbinie na linii nasycenia (rys. 1).

Do tego celu potrzebna jest znajomość wielkości termodynamicznych czynników, głównie zaś znajomość zależności entalpii od entropii i temperatury ($i=f(s, t)$). Dla substancji pojedynczych tego rodzaju informacje są znane, natomiast dla azeotropów danych takich brak. Obszerna literatura [1÷16] na temat tych mieszanin odnosi się głównie do prób wyjaśnienia przyczyn powstawania mieszanin i ustalania korelacji między składem azeotropu, jego temperaturą wrzenia i ciśnieniem. Toteż dla uzyskania pierwszych danych termodynamicznych przykładowego azeotropu posługiwano się różnymi metodami obliczeniowymi, głównie zaś opierano się na pseudokrytycznej metodzie stanów odpowiednich.

2. Sposób określania podstawowych wartości termodynamicznych mieszaniny azeotropowej

1. Masę cząsteczkową M obliczono przy założeniu addytywności, tj.

$$M = M_1 x_1 + M_2 x_2,$$

gdzie M_1 i M_2 – masy cząsteczkowe składników mieszaniny azeotropowej, zaś x_1 i x_2 – odpowiednie udziały składników w mieszaninie azeotropowej.

2. Temperaturę pseudokrytyczną T_{pc} mieszaniny obliczono metodą Grievesa i Thodosa [21]:

$$T'_{cm} = \frac{T_{c1}}{1 + \frac{x_2}{x_1} A_{12}} + \frac{T_{c2}}{1 + \frac{x_1}{x_2} A_{21}}.$$

A_{12} i $A_{21} = f(\tau)$ ustalono z wykresów 7÷12 z pracy [21], przy czym

$$\tau = \frac{T_{bj}}{T_{bi}} = \frac{T_{b2}}{T_{b1}},$$

gdzie T_{bj} i T_{bi} są temperaturami wrzenia przy ciśnieniu 1 atm.

3. Ciśnienie pseudokrytyczne p'_{cm} obliczono metodą Grievesa i Thodosa [21] z zależności:

$$p'_{cm} = \left[\frac{p'_{cm}}{p_c(K)} \right] \cdot p_c(K),$$

przy czym $p'_{cm}/p_c(K) = f(\Phi)$, zaś ciśnienie pseudokrytyczne według Kay'a $p_c(K) = \sum_i p_{ci} x_i$. Wartość ilorazu $p'_{cm}/p_c(K)$ znajdujemy z wykresu, przy czym

$$\Phi = \frac{T_{mabp}}{T_{bm}},$$

gdzie $T_{mabp} = \sum_i T_{bi} x_i$ oznacza średnią molową temperaturę wrzenia, a T_{bm} – normalną temperaturę wrzenia mieszaniny.

4. Objętość pseudokrytyczną v_{cm} ustalono metodą Grievesa i Thodosa w sposób następujący:

– z wykresów 7÷17 z pracy [21] wyznaczono

$$\rho'_{cm} V_c(K) = \frac{V_c(K)}{v'_{cm}} = f(\Phi),$$

gdzie ρ'_{cm} oznacza gęstość krytyczną mieszaniny, a $V_c(K) = \sum_i V_{ci} \cdot x_i$;

– z kolei obliczono v'_{cm} ze wzoru:

$$v'_{cm} = \frac{V_c(K)}{[\rho'_{cm} V_c(K)]}.$$

5. Współczynnik ściśliwości z_{pc} w punkcie pseudokrytycznym wyznaczono z zależności:

$$z_{pc} = \frac{p'_{pc} \cdot v'_{cm}}{R \cdot T'_{pc}}.$$

6. Temperatura wrzenia T_{bm} przy ciśnieniu normalnym 1 atm jest na ogół znana (np. [24]).

7. Ciśnienie nasycenia p_n w danej temperaturze obliczono z zależności [24]:

$$\lg p_n = \frac{\left(\frac{1}{x_2} - 1\right)^2 \lg p_1 - \lg p_2}{\left(\frac{1}{x_2} - 1\right)},$$

gdzie x_2 – udział molowy składnika 2, p_1 i p_2 – ciśnienie nasycenia składników 1 i 2 w danej temperaturze.

8. Objętość właściwą V_T w danej temperaturze obliczono z równania zredukowanego van der Waalsa [19]:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r,$$

gdzie

$$T_r = \frac{T}{T'_{pc}}, \quad p_r = \frac{p}{p'_{pc}}, \quad v_r = \frac{v}{v'_{cm}}.$$

9. Ciepło parowania r_T w danej temperaturze ustalono posługując się tablicą poprawek do obliczania entalpii cieczy wrzącej i pary nasyconej (tab. 8 - 2 z pracy [19]) i wzorem:

$$r_T = \frac{T'_{pc}}{M} \left[\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)'_T - \left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)''_{T_{z_{pc}}} \right],$$

w którym $\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)'_T$ i $\left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)''_T$ są poprawkami dla cieczy i pary w danej temperaturze nasycenia T_{rs} i dla danego współczynnika ściśliwości z_{pc} .

10. Ciepło właściwe c_{pm}^0 przy stałym ciśnieniu w stanie gazu doskonałego (dla $p \approx 0$) przyjęto analogicznie jak dla zwykłych mieszanin, tzn.

$$c_{pm}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3.$$

Współczynniki równania a, b, c i d dla poszczególnych cząstek i typów wiązań można ustalić z tablicy 5 - 6 (Johnson-Huang) lub 5 - 7 (Riani-Doraisways) [21]. Dla mieszanin (a więc w naszym przypadku i dla azeotropów)

$$c_{pm}^0 = x_1 c_{p1}^0 + x_2 c_{p2}^0.$$

Wartość c_{pm}^0 można też określić wzorem:

$$c_{pm}^0 = a_m + b_m T + c_m T^2 + d_m T^3 = c_{pm}^0(T),$$

w którym

$$a_m = x_1 \cdot a_1 + x_2 \cdot a_2, \quad b_m = x_1 \cdot b_1 + x_2 \cdot b_2,$$

$$c_m = x_1 \cdot c_1 + x_2 \cdot c_2, \quad d_m = x_1 \cdot d_1 + x_2 \cdot d_2.$$

11. Entalpię pary azeotropu i_T'' w temperaturze T wyznaczono przyjmując entalpię cieczy $i_0' = 0$ w temperaturze $t = 0$ [°C]. W tych warunkach

$$i_r'' = r_0 + \frac{1}{M} \int_{273,16}^T c_{pm}^0(T) dt - \frac{T_c}{M} \left(\frac{H^* - H}{T_c} \right)'',$$

gdzie r_0 jest ciepłem parowania azeotropu w temperaturze $T = 273,16$ [°K].

12. Entalpię cieczy i_T' w temperaturze T obliczono z zależności:

$$i_T' = i_T'' - r_T.$$

13. Ciepło właściwe cieczy c_{LT} w temperaturze T określono ze wzoru:

$$c_{LT} = \frac{[i_T']}{t}.$$

14. Średnie ciepło właściwe $c_{p\text{śr}}$ przy stałym ciśnieniu pary na linii ekspansji izentropowej od temperatury T_1 do temperatury T_2 wyznaczono z zależności:

$$c_{p\text{śr}} \cong \frac{i_1'' - i_2''}{T_1 - T_2}.$$

15. Średnie ciepło właściwe cieczy c_{Lsr} przy podgrzewaniu od temperatury T_1 do temperatury T_2 obliczono ze wzoru:

$$c_{Lsr} \cong \frac{i'_1 - i'_2}{T_1 - T_2}.$$

16. Sprawdzenie położenia punktu końca ekspansji izentropowej (w obszarze pary mokrej, czy pary przegrzanej) dokonywano przez obliczenie różnicy entropii punktów pary nasyconej w temperaturze T_1 i T_2 , tj.

$$s'_1 - s'_2 = c_{Lsr} \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{r_1}{T_1} - \frac{r_2}{T_2}.$$

17. Entalpia i_s punktu końcowego ekspansji izentropowej zależy od różnicy entropii $s'_1 - s'_2$. Sposób obliczeń jest następujący:

a) gdy $s'_1 - s'_2 = 0$, to $i_s = i'_2$,

b) gdy $s'_1 - s'_2 < 0$, to

$$i_s = i'_2 + r_2 \left(\frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2}{r_2} c_{Lsr} \ln \frac{T_1}{T_2} \right),$$

gdzie wyrażenie w nawiasie jest stopniem suchości X_s w końcu ekspansji izentropowej,

c) gdy $s'_1 - s'_2 > 0$, to

$$i_s = i'_2 + c_{psr}(T_s - T_2),$$

lub

$$i_s = i'_2 + T_2 c_{psr} \left(\frac{T_s}{T_2} - 1 \right).$$

Temperaturę T_s końca ekspansji izentropowej wyznaczano ze wzoru:

$$\ln \frac{T_s}{T_1} = \frac{s'_1 - s'_2}{c_{psr}}.$$

Ponieważ w naszym przykładzie $s'_1 - s'_2 = -0,0074 < 0$, w związku z tym i_s obliczano według sposobu b.

18. Sprawność teoretyczną obiegu w zakresie temperatur T_1 i T_2 określano ze wzoru:

$$\eta_t = \frac{\Delta i_s}{\Delta i},$$

w którym $\Delta i_s = i'_1 - i_s$ oznacza spadek entalpii podczas ekspansji izentropowej, a $\Delta i = i'_1 - i'_2$ — przyrost entalpii podczas podgrzewania (w wymienniku).

19. Sprawność obiegu idealnego Carnote'a obliczano ze wzoru:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

20. Stopień realizacji obiegu Carnote'a przez azeotrop obliczono posługując się sprawnością indywidualną i sprawnością idealną Carnote'a, tj.

$$a_C = \frac{\eta_t}{\eta_C},$$

a uzyskany wynik sprawdzano za pomocą wzoru [18]

$$a_C = \left(\frac{\eta_t}{\eta_C} \right) = 1 - \frac{A}{B},$$

gdzie

$$A = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \frac{T_2}{T_2 - T_1} \left[\ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} + \frac{c_{pT2}}{c_{LT2}} - \frac{T_s - T_2}{T_2} - \frac{c_{pT2}}{c_{LT2}} \ln \frac{T_1}{T_2} \right],$$

$$B = \frac{r_{T1}}{c_{LT2}} \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1} - 1.$$

Korzystając z ostatniej zależności obliczono sprawność teoretyczną:

$$\eta_t = \left(\frac{\eta_t}{\eta_C} \right) \eta_C.$$

Wielkość c_{LT2} wyznaczano według punktu 13, a c_{pT2} ze wzoru:

$$c_{pT2} = \frac{i''_{T2} - i''_0}{t}.$$

21. Parametry dla obiegu na parę wodną (dla zakresu identycznego jak dla azeotropu) obliczono w zakresie pary mokrej od punktu nasycenia w zakresie temperatur $T_1 = 393,16^\circ\text{K}$ (120°C) do $T_2 = 298,16^\circ\text{K}$ (25°C), lub do ciśnienia równego ciśnieniu nasycenia w temperaturze T_2 (zgodnie z obiegiem przedstawionym na rys. 1). Parametry dla pary wodnej zaczerpnięto z [25]:

$$\eta_{t\text{H}_2\text{O}} = 0,2249,$$

$$X_{s\text{H}_2\text{O}} = 0,8257,$$

$$u_{d\text{sH}_2\text{O}} = \sqrt{\kappa_{s\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{s\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{s\text{H}_2\text{O}}} = 345,6 \text{ m/s},$$

$$r_{2\text{H}_2\text{O}} = 583,23 \text{ kJ/kg},$$

$$\Delta i_{s\text{H}_2\text{O}} = 140 \text{ kJ/kg} = 33,39 \text{ kcal/kg},$$

$$v_{s\text{H}_2\text{O}} = 34,18 \text{ m}^3/\text{kg},$$

$$p_{s\text{H}_2\text{O}} = 0,03167 \text{ bar}.$$

22. Stopień realizacji przez azeotrop obiegu teoretycznego pary wodnej określano z zależności:

$$a_{\eta t} = \frac{\eta_t}{\eta_{t, \text{H}_2\text{O}}}.$$

23. Objętość właściwą azeotropu v_s przy końcu ekspansji izentropowej wyznaczono zgodnie z [25], tj.:

gdy $s_1'' - s_2'' \leq 0$, to $v_s = (1 - X_s) \cdot V_s' + X_s \cdot V_2'' \cong X_s V_2''$, gdy $s_1'' - s_2'' > 0$, to jak w punkcie 8.

24. Prędkość rozchodzenia się dźwięku w azeotropie przy końcu ekspansji izentropowej określono zgodnie z [25]:

$$u_{d\dot{z}} = \sqrt{\kappa_s \cdot p_2 \cdot v_s}.$$

Dla pary przegrzanej

$$\kappa_s = \frac{c_{ps}}{c_{ps} - R} = \frac{\frac{\Delta i_s}{T_1 - T_s}}{\frac{\Delta i_s}{T_1 - T_s} - R},$$

a dla pary mokrej

$$\kappa_s = \frac{1}{1 - \frac{RT_2}{r_2} \left[2 - \frac{T_2}{xr_2} \left(c_{Lsr} - X_2 \cdot \frac{dr}{dT} \right) \right]}.$$

25. Zmniejszenie objętości części niskoprężnej turbiny $-\Delta V_{NP}$ wskutek zastąpienia pary wodnej innym czynnikiem określano z zależności:

$$(-\Delta V_{NP}) = \frac{V_{NPH_2O} - V_{NP}}{V_{NPH_2O}} = 1 - \frac{V_{NP}}{V_{NPH_2O}} \approx 1 - \frac{v \cdot u_{d\dot{z} \text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot u_{d\dot{z}}},$$

gdzie V_{NP} i V_{NPH_2O} – objętość części niskoprężnej turbiny dla czynnika i pary wodnej, v i $v_{\text{H}_2\text{O}}$ – objętości właściwe przy końcu ekspansji izentropowej, dla czynnika i pary wodnej, $u_{d\dot{z}}$ i $u_{d\dot{z} \text{H}_2\text{O}}$ – prędkość dźwięku przy końcu ekspansji izentropowej, w czynniku i parze wodnej.

26. Pozorny zysk sprawności ze względu na zmniejszenie objętości $\Delta \eta_v$ określono na podstawie [17], tzn.:

$$\Delta \eta_v = 0,1(-\Delta V_{NP}).$$

27. Termodynamiczny wskaźnik wartościowy A_w czynnika roboczego obliczono ze wzoru [17]:

$$A_w = a_w + \Delta \eta_v(2 - X),$$

w którym $a_w = \frac{X \cdot \eta_t}{X_{s, \text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{t, \text{H}_2\text{O}}}$ oznacza wskaźnik sprawnościowy obiegu zastępczego, X – stopień suchości ($X \leq 1$) lub przegrzania ($X > 1$) pary czynnika badanego, $X_{s, \text{H}_2\text{O}}$ – stopień

Tabela 1

Zestawienie termodynamicznych danych oddzielnych składników i ich azeotropu

Lp.	Wielkość	Jednostka	Składniki azeotropu		Azeotrop 0,955 C ₂ H ₅ Cl/ /0,045 C ₅ H ₁₂
			chlorek etylu C ₂ H ₅ Cl	2-metylobutan C ₅ H ₁₂	
1	2	3	4	5	6
1	M	—	64,52	72,15	64,85
2	T_c, T_{pc}	°C/°K	187,2/460,4	187,2/460,4	187,2/460,4
3	T_b	°C/°K	13,3/286,5	27,95/301,11	12,0/285,16
4	p_c, p_{cm}	atm/bar/ata	52,0/52,7/—	32,9/33,34/—	51,8/52,48/—
5	V_c, V_{cm}	$\frac{m^3}{kg}$	$3,084 \cdot 10^{-3}$	$4,269 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$
6	R	$\frac{kcal}{kg \cdot deg}$	0,0307	0,0275	0,0306
7	Z_c, Z_{pc}	—	0,274	0,268	0,279
8	p_{n1}	atm/bar/ata	8,324/8,434/8,60	10,55/10,69/10,90	8,318/8,428/8,594
9	p_{n2}	atm/bar/ata	1,571/1,592/1,623	0,893/0,905/0,923	1,573/1,594/1,625
10	v_1''	$\frac{m^3}{kg}$	0,0536	0,0322	0,0411
11	v_2''	$\frac{m^3}{kg}$	0,220	0,3050 (30°C)	0,1742
12	r_1	$\frac{kcal}{kg}$	63,8	59,0	60,78
13	r_2	,,	88,92	82,269	83,66
14	r_0	,,	93,86	86,63	87,83
15	c_{p1}^0	$\frac{kcal}{kg \cdot deg}$	—	— 0,5059	0,2998
16	c_{p2}^0	,,	—	— 0,4012	0,2503
17	i_1''	$\frac{kcal}{kg}$	112,64	124,57	110,92
18	i_2''	,,	98,59	91,07 (30°C)	93,04
19	i_1'	,,	48,84	65,67	50,14
20	i_2'	,,	9,67	9,57 (30°C)	9,38
21	$c_{p\dot{s}r}$	$\frac{kcal}{kg \cdot deg}$	—	0,3733	0,1882
22	$c_{L\dot{s}r}$,,	0,4123	0,6233	0,4290
23	$s_1'' - s_2''$,,	-0,092	1,3359	-0,0074
24	X	—	0,927	1,136 (71°C)	0,9736
25	i_s	$\frac{kcal}{kg}$	92,06	106,75	90,83
26	Δi_s	,,	20,58	17,92	20,09
27	Δi_w	,,	112,97	115,1	101,54
28	η_t (wg pkt. 18)	—	0,182/0,200	0,156/0,149	0,1978/0,2062
29	η_c	—	0,2417	0,2417	0,2417
30	a_c	—	0,827	0,655	0,8183/0,8533
31	$a_{\eta t}$	—	0,810	0,693	0,8795

c. d. tabeli 1

1	2	3	4	5	6
32	v_s	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	0,2035	0,3534 (71°C)	0,1696
33	κ_s	—	1,138	1,08	1,1258
34	$u_{d\dot{z}}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	189,0	201,0	174,5
35	$(-\Delta V)$	—	0,9905	0,9856	0,9902
36	$\Delta\eta$	—	0,09505	0,09856	0,0990
37	a_w	—	0,910	0,954	1,0369
38	A_w	—	1,016	1,039	1,1385

suchości pary wodnej przy końcu ekspansji izentropowej, η_t – sprawność teoretyczną czynnika badanego, η_{t,H_2O} – sprawność teoretyczną dla pary wodnej przy takich samych parametrach obiegu jak dla czynnika badanego.

28. Źródła danych dla konkretnej mieszaniny azeotropowej chlorku etylu i 2-metylobutanu. Dla analizowanej mieszaniny azeotropowej znane są z doświadczeń [24] udziały składników i temperatura wrzenia przy ciśnieniu normalnym (1 atm), a mianowicie:

$$\begin{aligned} & \text{udziały wagowe} && \text{molowe (obliczone)} \\ x_{C_3H_{12}} &= 0,05 \text{ kg/kg} & - & 0,045 \text{ kmol/kmol} \\ x_{C_2H_5Cl} &= 0,95 \text{ kg/kg} & - & 0,955 \text{ kmol/kmol} \end{aligned}$$

temperatura wrzenia przy ciśnieniu $p_n = 1 \text{ atm}$

$$t_{bm} = 12,0 \text{ } ^\circ\text{C}, T_{bm} = 285,16 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Dane dotyczące składników azeotropu zaczerpnięto z literatury [20÷22, 25] oraz obliczeń [17].

Zestawienie danych oraz wyników obliczeń dla składników azeotropu, a także mieszaniny azeotropowej przedstawiono w tabeli 1.

3. Wnioski

W tabeli 1 zestawiono własności termodynamiczne dla oddzielnych składników i mieszaniny azeotropowej chlorku etylu i 2-metylobutanu.

Wyniki obliczeń obiegu termodynamicznego Rankine'a w zakresie 120 - 25°C dla mieszaniny azeotropowej wskazują na:

- niższe ciśnienie p_{n1} na początku ekspansji mieszaniny od ciśnienia pojedynczych składników,
- ciśnienie p_{n2} na końcu ekspansji (większe od 1 ata) zbliżone do ciśnienia składnika o większym stężeniu w mieszaninie azeotropowej, tj. do chlorku etylu. Ciśnienie drugiego składnika (2-metylobutanu) w temperaturze 25°C jest mniejsze od 1 ata,
- wyższą teoretyczną sprawność cieplną η_t azeotropu od indywidualnych sprawności składników,

– wysoki stopień suchości ($X_s=0,974$) pary azeotropu przy końcu ekspansji izentropowej, wobec mniejszego stopnia suchości chlorku etylu (0,927) i stopnia przegrzania 2-metylobutanu ($X_v=1,136$ przy temperaturze $t_s=71^\circ\text{C}$),

– większy wskaźnik sprawnościowy a_w oraz termodynamiczny wskaźnik wartościowy A_w od odpowiednich wskaźników dla pojedynczych składników. W przeciwieństwie do składników azeotropu, oba wskaźniki (a_w i A_w) są według obliczeń większe niż dla pary wodnej.

Tak więc analitycznie stwierdzono, że zastosowanie mieszaniny azeotropowej, jako czynnika roboczego w części niskoprężnej obiegu dwuczynnikowego z parą wodną, jest termodynamicznie korzystniejsze niż stosowanie pojedynczych składników, gdyż daje większą moc jednostkową turbiny jednowałowej. Stosując w części niskoprężnej mieszaninę azeotropową chlorku etylu i 2-metylobutanu można, w porównaniu z parą wodną, uzyskać nie tylko zwiększenie mocy jednostkowej, ale i zwiększenie sprawności wewnętrznej cieplnej ze względu na mniejsze zawilgocenie par azeotropu w końcu ekspansji.

Co do ewentualnych zmian innych własności azeotropu, takich jak np. palność, wybuchowość, stabilność, to ustalenie ich wymaga dodatkowych badań.

W jakim stopniu obliczenia te są zgodne z rzeczywistością, można jedynie ustalić eksperymentalnie.

Dodać należy, że mieszanina azeotropowa jest zazwyczaj niewykorzystywanym, ubocznym produktem przemysłu chemicznego i jako taka jest tańsza od pojedynczych składników. Podnosi to opłacalność idei ewentualnego użycia jej w charakterze czynnika roboczego w siłowni dwuczynnikowej.

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 1973 r.

Literatura

- [1] Cox E., *Ind. Eng. Chem.* 15 (1923) 592.
- [2] Meisner H. P., Greenfeld S. H., *Ind. Eng. Chem.* 40, 3 (1940) 438.
- [3] Prigoque, *Bull. Soc. Chim., Belges*, 52, (1943) 95.
- [4] Harrison, Berg, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944) 871.
- [5] Nutting, Hirsley, *And. Chem.* 19 (1944) 602.
- [6] Świętosławski W., *Ebuliometric Measurements*. HJ Remhold, Publ. Co., 1945, s. 116.
- [7] Świętosławski W., *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*. WZWS, Warszawa 1950.
- [8] Lippincott S. B., Lyman M. M., *Ind. Eng. Chem.* 38 No 3 (1946) 320.
- [9] Sokolik M., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 3 (1948) 442.
- [10] Sokolik M., *Ind. Eng. Chem.*, 43 (1951) 172 - 6.
- [11] Lecat M., *Tables Azeotropiques*. Bruxelles 1949.
- [12] Chorski L., *Tablice azieotropnych smiesiej*. Izd. Inn. Lit., Moskwa 1951.
- [13] Horsley L., *Advances in Chemistry*, ser. 6, Azeotropic Date (1952).
- [14] Horsley L., *Azeotropic Date - II*, *Advances in Chemistry*, ser. 35, Am. Chem. Soc. 1962.
- [15] Pennigton, Reed, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (1952) 2397.
- [16] Featherstone W., *Br. Chem. Eng. a. Proc. Techn.*, 16 No 2 (1971) 1121.
- [17] Tarasewicz W., *Wpływ końcowych parametrów ekspansji na sprawność obiegu niewodnych par jako czynników roboczych siłowni binarnej*. Biuletyn IMP nr 119/782/1975.
- [18] Casci C., Angelino G., *Some Aspects od Special Fluid Power Plants*. Problems of Fluid Machines.
- [19] Bretsznajder S., *Własności gazów i cieczy*. WNT, Warszawa 1962.

- [20] Plank R., *Handbuch der Kältetechnik*, T. IV. Springer-Verlag, 1956.
[21] Reid, Shorwood, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 1958.
[22] Wargawtik B. N., *Sprawozchnik po tieplofizyceskim swojstwam gazow i zhdkostiej*. Gosizdatfizmatlit, Moskwa, 1963.
[23] Wukałowicz M. P., Nowikow I. J., *Tiechniczeskaja tiermodinamika*. Energija, Moskwa 1968.
[24] Horsley L., *Tablicy azieotropnych smiesiej*. Izd. Inn. Lit., Moskwa 1968.
[25] Ochęduszko S., *Termodynamika stosowana*. WNT, Warszawa 1964.

Термодинамическое значение азеотропной смеси хлористого этила и 2-метилбутана

Резюме

В работе представлен метод расчета термодинамических величин, необходимых для определения характеристических точек цикла Ранкина в части НД бинарной силовой установки.

В части ВД этой силовой установки рабочей средой является водяной пар, а в части НД азеотропная смесь.

Для исследования эффектов применения в части НД бинарной силовой установки азеотропной смеси, вместо водяного пара, сделана попытка определения сравнительного коэффициента, на основе которого можно было бы возможные рабочие среды привести в систему относительно воды (а тем самым и относительно себя).

В качестве примера определены параметры азеотропной смеси хлористого этила и 2-метилбутана для цикла Ранкина в пределах температур 120 - 25°C с точкой начала экспансии в части НД турбины на линии насыщения $x=1$. Результаты расчетов и параметры компонентов смеси по [17] представлены в таблице 1.

В результате проведенного вышеупомянутым методом анализа сделан вывод, что применение этой азеотропной смеси более эффективно, чем применение воды или отдельных компонентов смеси.

Thermodynamic Quality of the Azeotropic Mixture of Chloroethane and 2-Methylbutane

Summary

The paper concerns the calculations of thermodynamic quantities necessary to determine the characteristic points of the Rankine cycle in the low-pressure part of a binary power plant.

Vapour serves as the working medium for the high-pressure part of the plant, whereas an azeotropic mixture is used in the low-pressure part.

In order to examine the effects resulting from the replacement of steam in the low-pressure part of the cycle with an azeotropic mixture, attempt was made to establish a comparative factor that would allow an adequate arrangement of respective working media, water having been taken as the reference working medium, from the viewpoint of advantages resulting from substituting the azeotropic mixture for water.

For instance, parameters of the azeotropic mixture of chloroethane and 2-methylbutane for the Rankine cycle were determined within a temperature range of 120 to 25°C with the initial expansion point in the LP turbine located on the saturation line $x=1$. The results of calculations and parameters of the mixture components, taken from [17], are presented in Table 1.

The efficiency of employing the above mixture in the low-pressure part of the binary power plant cycle was compared by the method mentioned with that of water or respective mixture components. The results favour the azeotropic mixture.