

Józef FOLWARCZNY

Ewald WYSTEMP

Instytut Techniki Ciepłej

KONCEPCJA ANALIZATORA SKŁADU ROZTWORÓW GAZOWYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono nową metodę wyznaczania składu chemicznego roztworów gazowych. Metoda ta polega na obniżaniu temperatury analizowanego roztworu gazowego w warunkach izochorycznych poniżej temperatury nasycenia kolejnych składników. W czasie pomiaru rejestruje się wartości temperatury i ciśnienia badanej próbki gazu. Udziały molowe poszczególnych składników wyznacza się z odpowiednich wzorów, w których uwzględniono również odstępstwa od izochoryczności procesu oziębiania, spowodowane rozszerzalnością termiczną naczynia pomiarowego.

ZASADA DZIAŁANIA IZOCHORYCZNEGO ANALIZATORA ROZTWORÓW GAZOWYCH

Proponowana metoda pomiaru składu molowego roztworów gazowych polega na obniżaniu temperatury analizowanego gazu (zamkniętego w komorze o objętości V) poniżej temperatury nasycenia danego składnika. Omawiany j -ty składnik wykropli się w stopniu zależnym od końcowej temperatury chłodzenia. W trakcie ochładzania gazu, mierzy się jego ciśnienie i temperaturę. Całkowity spadek ciśnienia Δp_{c_j} gazu spowodowany jest obniżaniem temperatury oraz kondensacją j -tego składnika.

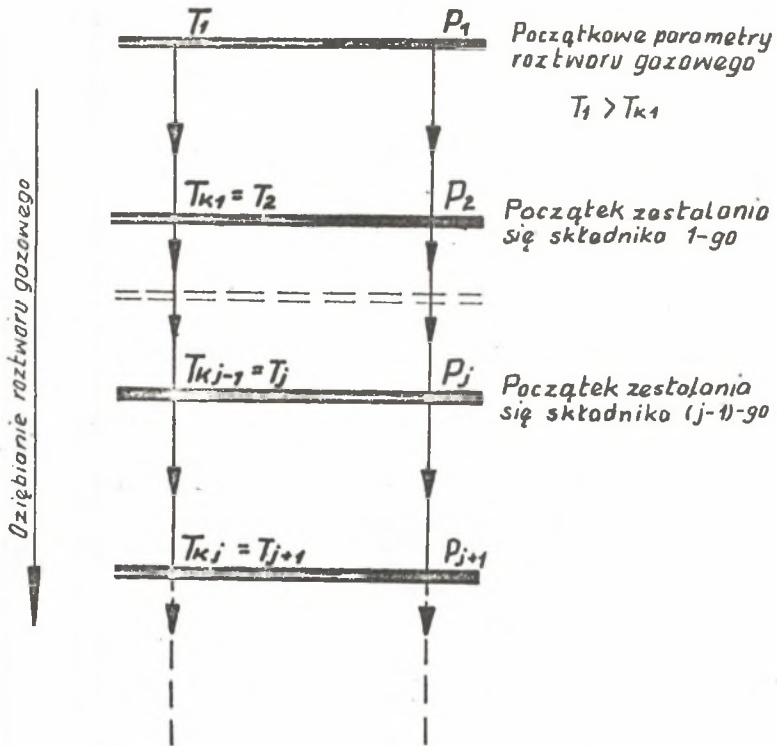
$$\Delta p_{c_j} = p(t_j \geq t_{s_j}) - p(t = t_{K,j}) = p_1 - p_{j+1} \quad (1)$$

W równaniu (1) temperatura t_{s_j} oznacza temperaturę punktu rosy dla tego j -tego składnika, a przez temperaturę $t_{K,j}$ należy rozumieć temperaturę zestalenia się tego składnika. Przyjmuje się przy tym, że $t_{K,j}$ nie zależy od ciśnienia i może być traktowana jako temperatura punktu potrójnego.

Znając spadek ciśnienia, spowodowany wykraplaniem się j -tego komponentu gazu (rys. 1), można będzie wyznaczyć jego udział w roztworze gazowym.

Zmierzony spadek ciśnienia Δp_{c_j} można zapisać w postaci sumy dwóch różnic

$$\Delta p_{c_j} = \Delta p_{\Delta T_j} + \Delta p_{w_j} \quad (2)$$



Rys. 1. Ideowy schemat zmiany parametrów termicznych roztworu gazowego

We wzorze (2) przez $\Delta p_{\Delta T_j}$ oznaczono spadek ciśnienia wynikający z obniżenia temperatury próbki o

$$\Delta T_j = T_j - T_{j+1} \quad (3)$$

Natomiast Δp_{w_j} jest różnicą ciśnienia, spowodowaną wykropleniem się (częściowym) j-tego składnika.

Początkową liczbę moli n_j gazu w komorze pomiarowej powyżej punktu rosy j-tego składnika obliczyć można ze wzoru

$$n_j = \frac{V_j}{(MR)} \cdot \frac{P_j}{T_j} \quad (4)$$

Przy obniżaniu temperatury od T_1 do wartości $T_{K,1} = T_2$ z roztworu gazowego wykopli się n_{w1} moli pierwszego składnika. Reszta zaś, n_{N1} , pozostaje w temperaturze $T_{K,1}$ w fazie gazowej (niewykroplona), na co wskazuje indeks N.

Odpowiednio, n_{wj} oraz n_{Nj} oznaczają ilość moli składnika j -tego w temperaturze $T_{K,j} = T_{j+1}$, łączna ilość pary j -tego składnika w roztworze oznaczona będzie symbolem n_{pj} . Ciśnienie nasycenia $p_{sK,j}$ dla poszczególnych par jednorodnych (H_2O , CO_2 , O_2 itd.) podane jest w literaturze w postaci wartości dyskretnych lub funkcji temperatury. Przyjmując dla ciśnienia nasycenia pierwszego składnika w temperaturze $T_{K,1} = T_2$ symbol $p_{s1,2}$, liczbę moli n_{N1} tego składnika pozostającego w roztworze gazowym w postaci pary nasyconej obliczyć można ze wzoru

$$n_{N1} = \frac{V_2}{(MR)} \cdot \frac{p_{s1,2}}{T_2} \quad (5)$$

Komora pomiarowa analizatora podlega rozszerzalności termicznej, przy czym współczynnik rozszerzalności objętościowej oznaczono symbolem β . Wielkość objętości V_j komory pomiarowej w temperaturze T_j wyraża się wzorem

$$V_j = V_0 \cdot (1 + \beta_j \cdot t_j), \quad (6)$$

w którym V_0 oznacza objętość komory w temperaturze $0^\circ C$. Objętość $V_0 = V_2$ w przypadku, gdy pierwszym składnikiem badanego roztworu gazowego będzie para wodna. Zakłada się, że w zakresie temperatur pomiarowych średnie wartości objętościowego współczynnika rozszerzalności β są liniową funkcją temperatury

$$\beta = \beta_0 + a \cdot t. \quad (7)$$

W związku z tym równanie (6) przyjmie postać

$$V_j = V_0 \cdot (1 + \beta_0 \cdot t_j + at_j^2). \quad (8)$$

Wzór ten będzie wykorzystany w równaniu Clapeyrona. Ilość moli 1 składnika oznaczonego w roztworze gazowym jest równa

$$n_{p1} = n_{w1} + n_{N1}. \quad (9)$$

Występująca w równaniu (9) wielkość n_{N1} określona została wzorem (5), natomiast n_{w1} jest różnicą ($n_1 - n_2$). Po zastosowaniu równań (4), (5) i (6) ilość pierwszego składnika roztworu n_{p1} przedstawia wzór

$$n_{p1} = \frac{V_0}{(MR)} \cdot \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2 - p_{s1,2}}{T_2} \right) \cdot \frac{1 + \beta_2 \cdot t_2}{1 + \beta_1 \cdot t_1} \cdot (1 + \beta_1 \cdot t_1). \quad (10)$$

Stąd wynika wyrażenie na molowy udział 1-go składnika w roztworze

$$z_1 = \frac{T_1}{P_1} \cdot \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2 - P_{s1,2}}{T_2} \cdot \frac{1 + \beta_2 \cdot t_2}{1 + \beta_1 \cdot t_1} \right). \quad (11)$$

Udział molowy j-tego składnika roztworu jest stosunkiem

$$z_j = \frac{n_{pj}}{n_1} = \frac{n_{wj} + n_{Nj}}{n_1}. \quad (12)$$

Do wyznaczenia liczby moli n_{wj} (począwszy od $j=2$) składnika wykroplonego w zakresie temperatur t_{j+1} , t_{j+2} stosuje się wzór

$$n_{wj} = \frac{V_0}{(MR)} \left\{ \left(\frac{P_1}{T_j} - \frac{P_{j+1}}{T_{j+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{j+1} \cdot t_{j+1}}{1 + \beta_j \cdot t_j} \right) \cdot (1 + \beta_j \cdot t_j) - \sum_{i=1}^{j-1} \left[\left(\frac{P_{si,1}}{T_j} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{P_{si,i+1}}{T_{i+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{i+1} \cdot t_{i+1}}{1 + \beta_i \cdot t_i} \right) \cdot (1 + \beta_i \cdot t_i) \right] \right\}. \quad (13)$$

a ilością moli j-tego składnika pozostającą w temperaturze T_{j+1} w fazie gazowej oblicza się z zależności

$$n_{Nj} = \frac{V_0}{(MR)} \cdot \frac{P_{s1,i+1}}{T_{j+1}} \cdot (1 + \beta_{j+1} \cdot t_{j+1}), \quad (14)$$

gdzie $j = 2, 3, \dots, k, \dots$. Zatem liczbę moli j-tego składnika w roztworze określa wzór

$$n_{pj} = \frac{V_0}{(MR)} \cdot \left\{ \left[\frac{P_j}{T_j} - \frac{P_{j+1} + P_{s1,i+1}}{T_{j+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{j+1} \cdot t_{j+1}}{1 + \beta_j \cdot t_j} \right] \cdot (1 + \beta_j \cdot t_j) + \right. \\ \left. - \sum_{i=1}^{j-1} \left[\left(\frac{P_{si,1}}{T_j} - \frac{P_{si,i+1}}{T_{i+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{i+1} \cdot t_{i+1}}{1 + \beta_i \cdot t_i} \right) \cdot (1 + \beta_i \cdot t_i) \right] \right\}. \quad (15)$$

Stąd udział molowy j-tego składnika wynosi

$$z_j = \frac{T_1}{P_1} \cdot \left[\frac{P_1}{T_j} - \frac{P_{j+1} + P_{s1,i+1}}{T_{j+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{j+1} \cdot t_{j+1}}{1 + \beta_j \cdot t_j} - \sum_{i=1}^{j-1} \left(\frac{P_{si,1}}{T_j} + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{P_{si,i+1}}{T_{i+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{i+1} \cdot t_{i+1}}{1 + \beta_i \cdot t_i} \right) \cdot \frac{1 + \beta_i \cdot t_i}{1 + \beta_1 \cdot t_1} \right]. \quad (16)$$

Jeżeli znane są molowe ciepła sublimacji $(ML)_i$ składników roztworu gazowego, to można z równania Clausiusa-Clapeyrona uzyskać równania krzywych parowania (sublimacji), dla poszczególnych składników

$$P_{si,j} = P_{sKi} \cdot \exp \left[- \frac{(ML)_i}{(MR)} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{K,i}} \right) \right], \quad (17a)$$

oraz

$$P_{si,j+1} = P_{sK,i} \cdot \exp \left[- \frac{(ML)_i}{(MR)} \left(\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_{K,i}} \right) \right]. \quad (17b)$$

Występujące we wzorach (17a) i (17b) ciśnienie $P_{sK,i}$ odnosi się do i -tego składnika w punkcie potrójnym, w którym występuje temperatura $T_{K,i}$.

Po wprowadzeniu wzorów (17a) i (17b) do zależności (16), otrzymamy wzór

$$z_j = \frac{T_1}{P_1} \left[\frac{P_j}{T_j} - \frac{P_{j+1} - P_{s1,j+1}}{T_{j+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{j+1} \cdot t_{j+1}}{1 + \beta_j \cdot t_j} - \sum_{i=1}^{j-1} P_{sK,i} \cdot \exp \left[- \frac{(ML)_i}{(MR)} \cdot \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{K,i}} \right) \right] + \frac{\exp \left[- \frac{(ML)_i}{(MR)} \cdot \left(\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_{K,i}} \right) \right]}{T_{j+1}} \right] \cdot \frac{1 + \beta_j \cdot t_j}{1 + \beta_1 \cdot t_1}. \quad (18)$$

Po wyznaczeniu udziału molowego z_1 w równaniu (11), równanie (18) pozwala obliczyć wartości udziałów molowych pozostałych składników roztworu gazowego, przy czym

$$z_1 + \sum_{j=2}^k z_j + z_r = 1, \quad (19)$$

gdzie $z_r = \frac{n_r}{n_1}$ oznacza udział molowy reszty gazu, nie objętej analizą.

W równaniu (18) widoczny jest wpływ rozszerzalności termicznej naczynia pomiarowego na wynik obliczenia wielkości z_j . Wpływ ten wyraża się głównie mnożnikiem $(1 + \beta_j \cdot t_j) / (1 + \beta_1 \cdot t_1)$, którego wartość (w przypadku zastosowania naczynia miedzianego) przy $t_1 = 100^\circ\text{C}$, $t_j = -200^\circ\text{C}$ wynosi około 0,985. Wynika stąd, że uwzględnianie wpływu rozszerzalności termicznej jest celowe przy bardzo dokładnych analizach roztworu gazowych.

Wielkość n_r zawiera gazy, które mogłyby być wykroplone w temperaturach niższych. Wielkość tę wyznaczyć można ze wzoru

$$n_r = \frac{V_0}{(MR)} \cdot \frac{P_{j+1} - \sum_{i=1}^{i=j-1} P_{s_{i,j+1}}}{T_{j+1}} \cdot (1 + \beta_{j+1} \cdot \tau_{j+1}). \quad (20)$$

Występującą tu sumę $\sum_{i=1}^{i=j-1} P_{s_{i,j+1}}$ można wyrazić za pomocą równania (17b)
Wtedy

$$n_r = \frac{V_0}{(MR)} \cdot \left[\frac{P_{j+1} - \sum_{i=1}^{i=j-1} P_{s_{K,i}} \cdot \exp\left[-\frac{(ML)_i}{(MR)} \cdot \left(\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_{K,i}}\right)\right]}{T_{j+1}} \right] \cdot (1 + \beta_{j+1} \cdot \tau_{j+1}). \quad (21)$$

Równanie (21) pozwala udział molowy z_r wyrazić wzorem

$$z_r = \frac{T_1}{P_1} \cdot \frac{P_{j+1} - \sum_{i=1}^{i=j-1} P_{s_{K,i}} \cdot \exp\left[-\frac{(ML)_i}{(MR)} \cdot \left(\frac{1}{T_{j+1}} - \frac{1}{T_{K,i}}\right)\right]}{T_{j+1}} \cdot \frac{1 + \beta_{j+1} \cdot \tau_{j+1}}{1 + \beta_1 \cdot \tau_1}. \quad (22)$$

Porównanie wartości uzyskanej z równania (22) z wielkością z_r występującą w równaniu (19) pozwoli naświetlić dokładność proponowanej metody pomiarowej.

LITERATURA

- [1] Ochęduszko St.: Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1967.
[2] Scott R.B.: Technika niskich temperatur, WNT, Warszawa 1963.

КОНЦЕПЦИЯ АНАЛИЗАТОРА СОСТАВА ГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ

Резюме

В работе представлен новый метод определения химического состава газовых растворов. Этот метод заключается в понижении температуры анализированного газового раствора в изохорических условиях ниже температуры насыщения отдельных компонентов.

Во время измерения регистрируются значения температуры и давления испытываемого образца газа. Молярные доли отдельных компонентов определяются из соответствующих формул, в которых учтены также отклонения от изохоричности процесса охлаждения, вызванного термической расширяемостью измерительного сосуда.

A NEW CONCEPT OF A GAS ANALYSER

S u m m a r y

A new method of determination of the chemical composition of gas solutions has been presented. In the method the analysed gas solution is isochorically cooled below saturation temperatures of successive components. Gas temperature and pressure of a gas sample are registered continuously. Formulas for the determination of component molar fractions have been included. Deviations from constant volume conditions caused by thermal container dilatation have been taken into account.