

6
A67
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

С С С Р

МОСКОВСКИЙ ордена ЛЕНИНА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КУЗНЕЦОВ Д.О.

На правах рукописи.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗООБРАЗНОЙ
ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПРИ ДОКРИТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

/05.274 - Теоретические основы теплотехники/

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 1970 г.

+

Работа выполнена на кафедре Теоретических основ теплотехники Московского ордена Ленина энергетического института.

Научный руководитель: к.т.н. доцент АЛТУНИН В.В.

Официальные оппоненты: д.т.н. профессор ТИМОТ Д.Д.

д.т.н. профессор РИВКИН С.Д.

Ведущее предприятие - Всесоюзный научно-исследовательский институт физикотехнических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ).

Автореферат разослан "___" декабря 1970 г.

Защита диссертации состоится "___" _____ 1971 г. на заседании Совета при Московском ордена Ленина энергетическом институте.

Отзывы (в 2-х экземплярах) просим направлять по адресу:

Москва, Е-250, Красноказарменная ул., 14, Совет МЭИ.

Дата защиты будет объявлена в газете

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА МЭИ

доцент

/Н.А.КОЧЕМАРОВ/

Надежные данные по теплофизическим свойствам технически важных веществ необходимы для решения многих инженерных и теоретических задач. Одним из таких веществ является двуокись углерода, свойства которой позволяют с успехом использовать ее в обычной и атомной энергетике, а также в химической, пищевой и металлургической промышленности /Л. 1/.

Почти все опубликованные к настоящему времени таблицы термодинамических свойств CO_2 получены на основе обобщения одних и тех же PVT-измерений, охватывают лишь часть однофазной области и дают, как правило, существенно расходящиеся значения калорических величин, особенно вблизи линии насыщения и в окологритической области. В настоящее время в рамках Международной программы (ЮПАК) разрабатывается Советский проект Международных таблиц термодинамических свойств CO_2 . Эта задача решается на принципиально новой основе, а именно, с помощью единого для жидкой и газовой фазы экспериментально обоснованного уравнения состояния. Поиск коэффициентов такого уравнения производится на ЭЦМ с о в м е с т н о й статистической обработкой результатов надежных PVT - и C_p -измерений /Л. 2/. Ясно, что в этом случае необходимо располагать точными и полными данными по C_p как в жидкой, так и в газообразной фазах, включая область, примыкающую к линии насыщения.

К 1965 году имелись только две группы опытных данных по теплоемкости C_p CO_2 : 1) Широка - $P=1+70$ бар, $t=37+510^\circ\text{C}$ /Л. 3/; 2) Вукаловича, Алтунина, Гуреева - $P=4+200$ бар;

$t=20+220^\circ\text{C}$ /Л. 4/. Большинство полученных в /Л. 3, 4/ данных относится к области повышенных ($t > 100^\circ\text{C}$) температур.

В сверхкритической области состояний, а так же при $P < P_{кр}$ и $t < 100^\circ\text{C}$ имелись только единичные измерения. Ниже 20°C в жидкой и газовой фазах и в непосредственной близости от линии насыщения C_p -измерения отсутствовали полностью. В связи с этим в течении последних лет на кафедре ТОТ МЭИ и ВТИ им. Дзержинского выполнена обширная программа экспериментальных исследований C_p двуокиси углерода при умеренных и низких температурах. В 1968 году Ривкин и Гуков (ВТИ) опубликовали результаты измерений C_p при сверхкритических параметрах ($P=90+300$ бар; $t=10+130^\circ\text{C}$) /Л.5/, а так же данные, полученные на образцах CO_2 с небольшими примесями азота. В 1969 году Попов и Саяпов (МЭИ) выполнили измерения плотности и теплоемкости C_p жидкой CO_2 (до 300 бар при $t=-50+50^\circ\text{C}$) /Л.6/. Настоящая работа является частью этой программы и посвящена экспериментальному изучению C_p газообразной CO_2 при докритических давлениях и температурах $-20+100^\circ\text{C}$. В процессе выполнения работы создана новая экспериментальная установка и получено 134 опытных точки, в том числе и в ранее неизученной области, вблизи линии насыщения. Специальный раздел посвящен изучению влияния небольших (до 2% по объему) примесей воздуха (азота) в CO_2 на величину изобарной теплоемкости.

Экспериментальные результаты настоящей работы вместе с упомянутыми измерениями МЭИ и ВТИ /Л. 5,6/ составили группу отечественных калориметрических данных, принятых в качестве базовых при разработке Советского проекта Международных таблиц термодинамических свойств двуокиси углерода /Л. 2./

Работа состоит из следующих основных разделов:

1. Постановка задачи и выбор методики эксперимента;
2. Описание схемы и конструкции отдельных узлов новой экспериментальной установки;
3. Градуировка измерительных устройств;
4. Расчетно-экспериментальная оценка точности и анализ полученных данных;
5. Определение изобарной теплоемкости смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$ с малыми концентрациями азота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального исследования изобарной теплоемкости двуокиси углерода при докритических давлениях принят метод проточного калориметрирования ("метод протока"), сущность которого сводится к следующему.

Исследуемый газ при параметрах P_1 и t_1 с постоянным расходом G поступает в проточный калориметр, где к газу подводится некоторое количество энергии $-Q$, в результате чего температура газа возрастает на Δt . В общем случае следует учитывать возможный теплообмен калориметра с окружающей средой $-q$, а также изменение давления (ΔP) и температуры ($\delta t_{\Delta P}$) за счет дросселирования газа в калориметре:

$$C_p \left(P_1 + \frac{\Delta P}{2}; t_1 + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{Q \pm q}{G (\Delta t + \delta t_{\Delta P})} \quad (I)$$

Проведенный в диссертации анализ возможных способов измерения величин, входящих в расчетную формулу (I), показывает, что различие экспериментальных установок, реализующих метод протока вызвано, главным образом, способами создания и определения расхода G , измерения калориметрической разности температур Δt и тепловых потерь калориметра $-q$.

Большое распространение при измерении теплоемкости высококипящих веществ получил калориметрический способ определения расхода, особенно удобный для установок, работающих по замкнутому контуру одного давления. Расход определяется в этом случае с помощью калориметра-расходомера, если известны опытные (или могут быть надежно вычислены) значения C_p исследуемого вещества, хотя бы при одной температуре во всем интервале опытных давлений /Л.5/. Очевидно, результаты в этом случае имеют относительный характер.

Критическая температура CO_2 близка к комнатной ($t_{кр} = 31,04$). Следовательно, измерения по указанной методике при $P < P_{кр}$ потребовали бы создания надежной системы термостатирования перекачивающего насоса при температуре ниже температуры насыщения для минимального давления в опытах (при $P = 10$ бар, $t_n < -20^\circ C$), или применения громоздкого оборудования (компрессор, газгольдер, маслоотделители - /Л.4/).

Однако в случае CO_2 указанные трудности могут быть преодолены использованием разомкнутой схемы потока газа в сочетании со статическим, объемным способом определения расхода, применявшимся и ранее в работах МЭИ. В этом случае при определении расхода количество газа, собранного за некоторое время τ в емкость-расходомер, вычисляется по имеющимся весьма точным данным о плотности при $P \approx 1$ бар и $t_{ер} = t_{комн}$:

$$G = \frac{V_{ер} \cdot \rho(P_{ер}; t_{ер})}{\tau} \quad (2)$$

В настоящей работе в указанный способ измерения расхода внесены усовершенствования, касающиеся, главным образом,

метода калибровки и термостатирования емкостей-расходомеров, измерения давления в них и системы отсчета времени заполнения.

В области значительной кривизны изобар теплоемкости C_p измерения, как известно, желательно проводить при малых (1 ± 2 град) значениях Δt , используя для этого многоспайную дифтермопару, изготовление и тщательная градуировка которой - задача сложная и весьма трудоемкая. Поэтому целесообразно применение дифтермопары ограничить сравнительно небольшой температурной областью вблизи кривой насыщения, где наблюдается сильная зависимость C_p от t . В области состояний удаленной от кривой насыщения ($t > 60+70^\circ C$) и при $t < 10^\circ C$ калориметрическая разность температур может быть увеличена до 3 ± 5 град. Тогда высокая относительная точность измерения Δt обеспечивается применением двух образцовых платиновых термометров сопротивления (ПТС).

Из рассмотренных в диссертации способов контроля адиабатичности калориметра наиболее точным признан способ количественного измерения тепловых потерь с помощью термоэлектрического тепломера высокой чувствительности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Основными элементами установки являются: калориметр (I и II), система создания давления и потока исследуемого газа, узел измерения расхода, система термостатирования (криостатирования) и автоматического регулирования температуры, комплекс измерительных приборов и устройств. Установка работает следующим образом: двуокись углерода поступает

в виде сухого насыщенного пара из стандартного баллона, термостатированного при $t_g = 25 \pm 0,05^\circ\text{C}$, с постоянным давлением $P_1 \approx P_n(t_g)$. После дополнительной очистки в механических фильтрах, газ подается в первую группу дроссельных вентилей, где его давление снижается до $P_2 = P_{\text{оп}}$. Далее газ направляется в систему термостатирования и калориметр. Покидающий калориметр газ поступает во вторую группу дроссельных вентилей, где дросселируется до $P_3 = P_{\text{атм}}$. Двухпозиционный электромагнитный клапан позволяет направлять поток газа либо в атмосферу (ЭМК выключен), либо в предварительно эвакуированную до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. емкость-расходомер (ЭМК включен). Последний по ходу газа дроссельный клапан работает с перепадом давления меньше второго критического, что в сочетании с условием $P_1 = \text{const}$ обеспечивает постоянство расхода и стабильность гидродинамического режима потока.

К а л о р и м е т р - I, использованный в измерениях при температурах $10+100^\circ\text{C}$, представляет из себя цилиндрический двухходовый теплообменник. Двойной ход газа внутри калориметра-I реализует частичное "самоулавливание" радиальных теплотерь. Гидравлическое сопротивление калориметра при номинальном расходе газа ~ 2 кг/час составляет всего $20+100$ мм вод.ст. Рабочая часть калориметра, исключая входную измерительную гильзу, помещена в стеклянный сосуд Дьюара, на поверхности которого размещен тепломер - 1000-спайная хромель-копелевая дифтермопара, намотанная на ленту из ткани КТ-1200 и слюды. Чувствительность тепломера - $0,195$ вт/мв. Калориметрический нагреватель ($R_n = 60$ ом) расположен непосред-

венно в потоке газа. Для измерения Δt изготовлена и градуирована в интервале температур $10+76^\circ\text{C}$ четырехспайная дифтермопара из хромель-копеля. Предусмотренные отпайки позволяют измерять отдельно термо-э.д.с. двух одиночных, трех и четырех спаев. В градуировочных опытах термо-э.д.с. одиночных спаев сравнивалась с показаниями образцового ПТС. Полученные зависимости $\xi = f(t)$ аппроксимированы методом наименьших квадратов полиномами вида:

$$\xi = \sum_{j=0}^{n-1} a_j (t/304,2)^j \quad (3)$$

Отклонения термо-э.д.с., рассчитанных по уравнению (3), от измеренных в градуировочных опытах не превышают величины $0,3 \pm 0,5$ мкв ($0,005 \pm 0,008^\circ\text{C}$).

Вычисленные значения производной термо-э.д.с. по температуре использованы для определения Δt по формуле:

$$\Delta t = \frac{\Delta \xi}{n \cdot \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{t=t_1 + \frac{\Delta t}{2}}} \quad (4),$$

где $n = 4$ - число спаев дифтермопары.

Кроме спаев дифтермопары во входной измерительной гильзе расположен образцовый ПТС, с помощью которого производились измерения температуры отнесения и контролировалась воспроизводимость градуировки дифтермопары непосредственно в ходе основных опытов. Полученные градуировкой и в основных опытах значения термо-э.д.с. одиночных спаев отличаются на постоянную величину (менее $0,008^\circ\text{C}$), что не влияет на точность определения Δt .

Калориметр-I погружен в жидкостный проточный термостат,

температуры в котором поддерживалась автоматическим регулятором с точностью $0,005 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

К а л о р и м е т р -П, использованный в измерениях при $t < 0^\circ\text{C}$, сходен по конструкции с известным калориметром ВТИ. Калориметр отличается малой тепловой инерционностью. Тепловые потери, достигающие в некоторых опытах величины $\sim 3\%$ от подводимого тепла измеряются тепломером очень высокой чувствительности ($0,008 \text{ Вт/мВ}$). Тепломер - 300-спайная хромель-копелевая дифтермопара, намотанная на кольца из пенопласта образующие цилиндр, зажатый между двумя тонкостенными медными стаканами. Для предотвращения выпадения влаги на внутренних коммуникациях калориметра-П, наружная оболочка его герметизирована, а внутреннее пространство, не занятое теплоизоляцией, заполнено сухим аргоном под небольшим избыточным давлением. Калориметрическая разность температур $\Delta t \approx 2^\circ\text{C}$ измерялась двумя ПТС ($R_0 \approx 100 \text{ Ом}$). Больше по сравнению с калориметром-И гидравлическое сопротивление ($\Delta P = 80 \pm 200 \text{ мм вод. ст.}$) не влияет на конечную точность измерений, так как при $t < 0^\circ\text{C}$ кривизна изотерм C_p незначительна. Калориметр-П погружен в жидкостный термостат (70%-й водный раствор этилового спирта), температура в котором поддерживается с точностью $0,002 \pm 0,005^\circ\text{C}$ двумя автономными системами регулирования: серийным ультра-термостатом с ртутно-контактным регулятором температуры и фототиратронным регулятором с ПТС в качестве датчика. Для получения температур ниже 0°C использован холодильный контур, выполненный на базе серийного агрегата ФАК-0,7.

У з е л и з м е р е н и я р а с х о д а состоит из двух термостатируемых емкостей - расходомеров объемом око-

ло 55 литров каждая, ЭМК и автоматической системы отсчета времени заполнения. Объемы емкостей определены многократными тарировками по CO_2 , что элиминирует возможную систематическую погрешность исходных PVT-данных. В части опытов использованы также емкости-расходомеры (объем 300 и 50 литров), калиброванные по воде. Время заполнения емкостей (4+20 минут) фиксировалось секундомером, включаемым (выключаемым) автоматической системой строго синхронно с ЭМК. Абсолютное давление в емкостях измерялось с помощью образцового ртутно-чашечного барометра КР-1000 и U-образного водяного манометра, температура $t_{\text{ср}}$ - десятиомным ПТС.

М о щ н о с т ь к а л о р и м е т р и ч е с к о г о н а г р е в а т е л я измерялась на высокоомном потенциометре Р-307 кл. 0.015. Для измерения падения напряжения на нагревателе применен собранный из образцовых катушек делитель напряжения кл. 0.02.

В с е т е м п е р а т у р н ы е и з м е р е н и я (t , Δt , $t_{\text{ср}}$), а также термо-э.д.с. тепломеров производились с помощью низкоомного двухрядного потенциометра Р-308 кл. 0.002. Нормальный элемент I-го класса и образцовая катушка, включенная в схему ПТС, термостатировались с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Д а в л е н и е опыта определялось по показаниям грузопоршневого манометра МП-60 кл. 0.02. В качестве разделяющего устройства использована чувствительная мембрана в паре с ртутным нуль-индикатором.

В е л и ч и н а г и д р а в л и ч е с к о г о с о п р о-

тивления обоих калориметров измерялась мембранным дифманометром типа ДМ-6 с ЭПИД-0,2 в качестве вторичного прибора. Шкала ЭПИД-0,2 (250 мм.вод.ст.) градуирована по показаниям U-образного водяного манометра.

Поправка на дросселирование газа в калориметре и паразитную термо-э.д.с. отводящих приводов дифтермопары определена в специальных опытах с выключенным калориметрическим нагревателем. Для калориметра-I величина поправки $\delta t_{\Delta p}$ не превышала $0,005 \pm 0,012^\circ\text{C}$. Для калориметра-II $\delta t_{\Delta p} = 0,005 \pm 0,025$ вычислялась по гидравлическому сопротивлению и табличным значениям адиабатного дроссель-эффекта CO_2 .

Контроль чистоты исследуемой двуокиси углерода проводился в каждом опыте перед основными измерениями с помощью простейшего объемного газоанализатора. Для опытов использована пищевая осушенная двуокись углерода (ГОСТ 8050-64), изготавливаемая Московским углекислотным заводом. Анализ показал, что после принятых мер по дополнительной очистке, состав газа характеризуется следующими "средними" показателями:

двуокись углерода - $99,95 \pm 99,80\%$
неконденсирующиеся
примеси (в основном N_2) - $0,05 \pm 0,2\%$
водяной пар - менее $0,005\%$ ($t_p = -23 \pm -40^\circ\text{C}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Вычисленная по известной методике относительная систематическая (инструментальная) погрешность с

учетом ошибки отнесения по давлению, температуре и химическому составу газа в зависимости от области измерений равна: $\delta C_p^{\text{инст}} = 0,3 \pm 0,5\%$.

Для выявления величины возможных методических погрешностей при измерении отдельных величин проведено: 1) определение чувствительности тепломера калориметра-I тремя методически - независимыми способами; 2) измерение расхода с помощью емкостей двух типов (время заполнения 3+5 и 15+20 мин.); 3) сравнительная тарировка емкостей-расходомеров по воде и CO_2 ; 4) контроль воспроизводимости градуировки дифтермопары в ходе основных опытов; 5) сравнительные опыты на изотерме $t = 70^\circ\text{C}$ с использованием для измерения Δt дифтермопары и двух ПТС; 6) сравнительные опыты на изотерме $t = -10^\circ\text{C}$ при различной величине Δt .

Проведенный комплекс расчетов и измерений позволяет оценить среднюю величину предельной относительной погрешности опытных значений C_p :

$$\delta C_{p_x}^{\text{ср.}} = 0,6 \pm 0,8\%$$

В непосредственной близости от кривой насыщения и при $t < 10^\circ\text{C}$ погрешность может быть несколько выше, достигая при $P = 60$ бар и $t = 25^\circ\text{C}$ величины $\delta C_{p_x}^{\text{max}} \approx 1\%$, что соответствует предельной абсолютной погрешности в $0,01 \pm 0,03 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$.

Разброс экспериментальных значений C_p относительно сглаживающей поверхности $C_p(P, T)$ менее $0,5\%$.

При $t > 20^\circ\text{C}$ сравнение полученных в опытах значений C_p могло быть произведено только с экспериментальными данными /Л.3/ (2 точки) и /Л.4/ (15 точек). Данные Широка /Л.3/ откло-

наются с разными знаками от измеренных нами значений C_p на величину $1+2\%$, что может быть объяснено повышенным и переменным по количеству содержанием примесей в CO_2 , использованной Широком для измерений. Результаты измерений Гуреева /Л. 4/, как правило, завышены по сравнению с нашими на $1+2,5\%$. Отметим, что конструкция калориметра в /Л. 4/ не предусматривала возможность количественного измерения тепловых потерь.

При $t < 20^\circ C$ полученные данные являются единственными и могли быть сопоставлены только с таблицами рассчитанными по уравнениям состояния Кессельмана-Котляровского (1965г.), Рабиновича (1966г.), Стейна (1965г.), Алтунина-Гадецкого (1970г.). При $t = 30+100^\circ C$ значения C_p , вычисленные по уравнению Кессельмана-Котляровского, занижены, а по уравнению Стейна - завышены на $1,5+2\%$. При $t < 30^\circ C$ для всех опытных изобар оба уравнения дают заниженные на $3+10\%$ величины теплоемкости C_p . Уравнение состояния Рабиновича, рекомендуемое для расчетов в околокритической области, передает наши данные при $t = 30+100^\circ C$ с отклонениями, не превышающими экспериментальную погрешность ($0,3+0,6\%$), однако с приближением к кривой насыщения ($t < 30^\circ C$) отклонения также возрастают, достигая на изобаре $P=60$ бар величины ($2+5\% C_p^{расч} < C_p^{оп}$).

Полученное в последнее время Алтуниным и Гадецким единое для жидкой и газовой фаз уравнения состояния двуокиси углерода описывает результаты наших измерений со среднеквадратичным отклонением $0,64\%$. Напомним, что приведенные здесь значения C_p наряду с опытными данными Ривкина - Гукова (за- критическая область) и Попова-Саяпова (жидкость) использованы

Алтуниным и Гадецким для отработки коэффициентов уравнения того же вида. Уравнения /Л. 2, 3/ для углекислого паровода в высокой точности на уровне измерений и поэтому в калориметрических данных, но в результате неадекватной экстраполяции до критической области, а именно, отсутствия учета в уравнении диаметров температур и давлений. Уравнение Рабиновича свидетельствует о наличии некой неучтенной составляющей в наших опытных данных по изобарной теплоемкости C_p для разной двуокиси углерода.

ИЗОБАРИЧНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗЫ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА С МАЛЫМИ ПРИМЕСЯМИ АЗОТА (ВОЗДУХ).

Серия измерений вблизи кривой насыщения, проведенная нами на образцах CO_2 , содержащих $0,3+2\%$ примесей азота, дает систематически (на $0,5+2,7\%$) заниженные значения C_p по сравнению с $C_p^{оп}$ для "чистой" CO_2 (табл. 2). Ранее поставленные измерения C_p для углерода, содержащей до 1% азота (Ривкин, Гуков, 1964 г.) смеси $CO_2 + N_2$ (Эртель, Булаев) показывают, что примеси $0,2+0,3\%$ примесей N_2 в исследуемой смеси существенно сказываются с приближением к кривой насыщения в околокритической области. Упомянутые калориметрические измерения на смеси $CO_2 + N_2$ в интересующей нас области давлений носят весьма ограниченный характер. Поэтому для более правильного введения соответствующих поправок необходимо: 1) построить термическое уравнение для смеси $CO_2 + N_2$ по результатам измерений Ривкина и Гукова (1964 г.) РВТ - измерений Ривкина (1964 г.) и Гадецкой (1970 г.)

2) результаты собственных измерений (табл. 2) и данные Эртеля-Булле (1968 г.) по $\delta_{T,CM}$ использовать как контрольные при расчетах по полученному термическому уравнению.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ $CO_2 + N_2$

Термическое уравнение состояния смеси может быть записано в следующей форме:

$$\mu V, CM = \sum_{k=1}^n \mu V_k x_k + \Delta \mu V, CMESH \quad (5)$$

Тогда расчетные соотношения для $C_{p,CM}$ и $\delta_{T,CM}$ будут иметь вид:

$$\mu C_{p,CM} = \sum_{k=1}^n \mu C_{p,k} x_k - \int_0^P T \left(\frac{\partial^2 \Delta \mu V, CMESH}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (6)$$

$$\mu \delta_{T,CM} = \sum_{k=1}^n \mu \delta_{T,k} x_k - \left[\Delta \mu V, CMESH - T \left(\frac{\partial \Delta \mu V, CMESH}{\partial T} \right)_P \right] \quad (7)$$

В уравнениях (5,6,7) первое слагаемое может быть вычислено по имеющимся точным уравнениям (таблицам), учитывающим реальные свойства CO_2 и N_2 /л. 2,7/. При $P=5+60$ бар и $t = 0+100^\circ C$ отклонения от правила аддитивности невелики и могут быть с приемлемой точностью вычислены, если использовать (в качестве базового) уравнение со вторым вириальным коэффициентом

$$Z = 1 + B_V(T) \frac{1}{V} \quad (8)$$

Для расчетов удобнее воспользоваться разложением по степеням давления, удерживая число членов, необходимое для заданной точности описание опытных данных по сжимаемости:

$$Z = 1 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3 + \dots \quad (9)$$

Используя рекуррентное соотношение между коэффициентами базового уравнения (8) и бесконечного ряда (9), получим:

(10)

$$\Delta \mu V_{CMESH} = (B_{CM} - \sum B_k x_k) - \frac{P}{R_m T} (B_{CM}^2 - \sum B_k^2 x_k) + 2 \left(\frac{P}{R_m T} \right)^2 (B_{CM}^3 - \sum B_k^3 x_k) - \dots \quad (10)$$

$$\text{где } B_{CM} = B_{11} x_1 + B_{22} x_2 + x_1 x_2 (2 B_{12} - B_{11} - B_{22}) \quad (11)$$

Необходимые значения вторых вириальных коэффициентов чистых компонентов B_{11} и B_{22} приняты по литературным данным. Для установления зависимости $B_{12} = f(T)$ сделано следующее:

1. значения B_{12} при $t = 0+100^\circ C$ выделены из опытных данных Ривкина и Ханнея-Блисса;

2. опытная зависимость $B_{12}(T)$ экстраполирована до $t = -30^\circ C$ с помощью модельного потенциала сферической оболочки (SS''), параметры которого найдены по известным правилам комбинирования силовых постоянных.

Для удобства вычислений функции $B_{11}(T)$, $B_{22}(T)$ и $B_{12}(T)$ аппроксимированы на ЭЦВМ уравнениями вида:

$$B_i = \sum_{j=0}^n a_{ij} / T^j, \quad \frac{CM^3}{MOLE} \quad (12)$$

где соответствующие коэффициенты a_{ij} равны:

a_{ij}	B_{11}	B_{22}	B_{12}
a_{i0}	+164.97	+80.35	-26.73
a_{i1}	-1392.07	-455.56	+480.94
a_{i2}	+3092.73	+948.81	-2117.120
a_{i3}	-4508.27	-1035.50	+1645.229

Проведенный сопоставительный анализ показывает, что:

1) построенное уравнение состояния удовлетворительно передает опытные данные по термическим и калорическим свойствам смеси при $P=1+80$ бар, $T=250+370^{\circ}\text{K}$;

2) в области, примыкающей к линии насыщения (при концентрациях $x_2 > 0,5+2\%$), принятый нами вид зависимости

$\Delta \mu_{\text{смеш}} = f(P, T, x)$ дает уклоняющиеся от опытных значения $C_{p, \text{см}}$ и $\delta_{T, \text{см}}$, а расхождения по величине могут превышать погрешность измерений.

Полученная по уравнению состояния зависимость $\left(\frac{\partial C_p}{\partial x_2}\right)_{P, T} = f(P, T)$ (табл. 3), использована для расчета теплоемкости C_p "технической" двуокиси углерода (допускаемая по ТУ концентрация воздуха - 1,5%).

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Создана новая экспериментальная установка для исследования изобарной теплоемкости низкокипящих веществ в газовой фазе, реализующая метод проточного калориметрирования в разомкнутой схеме циркуляции.
2. Созданы два типа калориметров для измерения при температурах соответственно выше и ниже комнатной.
3. Усовершенствован метод статического объемного измерения расхода.
4. В результате проведенных измерений получено 118 новых значений изобарной теплоемкости двуокиси углерода при давлениях $8+60$ бар и температурах $-20+ +100^{\circ}\text{C}$. Большое число измерений относится к ранее не изученной области вблизи кривой насыщения и при $t < 0^{\circ}\text{C}$.

5. Получено 16 экспериментальных значений C_p смеси CO_2 - воздух с небольшими (до 2% по объему) концентрациями воздуха.
6. На основе имеющихся в литературе данных о сжимаемости построено уравнение состояния бинарной газовой смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, использованное для введения поправки на примесь азота (воздуха) в исследуемой двуокиси углерода.
7. Вычислены значения C_p "технической" двуокиси углерода, содержащей (по техническим условиям) до 1,5% воздуха.
8. Рассчитана средняя величина полной относительной погрешности опытных данных, которая в зависимости от области измерений составляет $0,6+0,8\%$.
9. Точность определения отдельных величин, входящих в расчетную формулу для C_p , подтверждается методически-независимыми способами их измерения.
10. Экспериментальные результаты настоящей работы использованы в числе базовых калориметрических данных при разработке Советского проекта Международных таблиц термодинамических свойств двуокиси углерода.

Отдельные разделы работы докладывались на научно-технических конференциях Московского энергетического института (1967г.) и Ивановского энергетического института (1967-1968 г.г.).

Основное содержание и результаты работы опубликованы в статьях:

1. Алтуни В.В., Кузнецов Д.О. В сборнике "Доклады научно-технической конференции МЭИ, теплоэнергетическая секция", 1967.

2. Алтуний В.В., Кузнецов Д.О., Ключкова Л.Ф. В сборнике "Тезисы докладов итоговой научно-технической конференции ИЭИ", Иваново 1970.
3. Алтуний В.В., Кузнецов Д.О. "Теплоэнергетика", №8, 1969.
4. Алтуний В.В., Кузнецов Д.О. "Теплоэнергетика", №11, 1970.

Литература, цитируемая в автореферате:

1. Вукалович М.П., Алтуний В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода, Атомиздат, 1965.
2. Алтуний В.В., Гадецкий О.Г., Термодинамические свойства жидкой и газообразной двуокиси углерода в интервале температур 215-3000°K при давлениях до 1000 бар (проект экспериментально-обоснованных таблиц), АН СССР - МЭИ, июнь 1970.
Алтуний В.В., Гадецкий О.Г., Теплоэнергетика №3, 1971.
3. Schrock V., Nat. Adv. Com. Aeronaut., Tech. Note N 2838, USA, 1952.
4. Вукалович М.П., Алтуний В.В., Гуреев А.И. "Теплоэнергетика" №9, 1964; №7, 1965.
5. Ривкин С.Л., Гуков В.М., "Теплоэнергетика", №10, 1968.
6. Попов В.Н., Саяпов М.Х. "Теплоэнергетика", №4, 1970.
7. Вассерман А.А., Казавчинский Я.З., Рабинович В.А., Термодинамические свойства воздуха и его компонентов, изд-во "Наука", 1966.

Таблица № I

Опытные значения изобарной теплоемкости
двуокиси углерода ($\frac{\text{кдж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$)

P, бар	t, °C	Cp	P, бар	t, °C	Cp
15.07	-18.43	1.091	19.74	12.24	1.039
19.86	-18.11	1.300	29.81	12.10	1.258
20.00	-18.14	1.315	39.31	11.94	1.687
			39.43	11.93	1.702
			40.01	10.17	1.823
11.02	-14.58	0.9655	40.01	9.36	1.874
15.11	-14.59	1.063	10.91	20.33	0.9264
20.11	-14.27	1.244	19.59	20.31	1.019
			20.54	20.14	1.028
			28.84	20.79	1.157
11.11	-11.29	0.9550	29.15	20.73	1.171
11.54	-11.25	0.9690	29.82	20.60	1.185
19.98	-11.65	1.202	29.85	20.14	1.186
20.32	-11.74	1.229	29.91	19.92	1.183
23.65	-11.70	1.379	30.01	20.21	1.189
23.78	-11.59	1.396	38.87	20.71	1.430
23.81	-11.71	1.390	39.14	20.77	1.430
23.79	-11.59	1.392	39.15	20.67	1.429
			39.81	20.18	1.476
			47.28	20.56	1.892
			48.10	20.46	1.998
8.77	-2.97	0.9140	48.12	20.46	1.996
21.24	-2.94	1.163	49.11	20.83	2.068
21.24	-2.96	1.163	49.93	17.19	2.501
30.10	-2.96	1.558	49.94	16.11	2.743
25.06	-1.84	1.270	50.03	19.07	2.318
29.87	-1.83	1.506	49.93	17.21	2.503

Продолжение таблицы I

P, бар	t, °C	Cp	P, бар	t, °C	Cp
19.86	25.42	1.010	58.33	35.30	1.932
20.39	25.05	1.015	58.59	35.36	1.952
20.46	25.03	1.017	58.66	35.35	1.953
38.79	24.54	1.367			
38.86	25.04	1.365			
39.02	25.02	1.364			
39.72	24.98	1.394	19.24	40.17	0.9792
53.91	25.13	2.207	29.47	39.86	1.086
58.59	23.68	3.438	30.76	39.81	1.112
58.59	23.68	3.441	38.62	39.90	1.215
58.61	23.67	3.440	38.74	39.88	1.218
59.90	25.01	3.510	47.86	39.62	1.394
59.88	23.99	3.903	48.11	39.59	1.402
59.87	23.95	3.902	59.86	40.27	1.808
			60.01	40.30	1.810
49.89	29.99	1.675			
49.98	30.11	1.681			
58.99	29.84	2.406			
59.89	29.91	2.508	10.79	50.31	0.9225
59.97	29.96	2.513	20.98	50.26	0.9882
			29.93	50.17	1.070
20.35	34.93	0.9962	39.39	50.04	1.165
20.92	35.14	1.007	39.71	50.38	1.175
40.79	35.41	1.293	48.89	50.08	1.314
49.64	35.36	1.515	59.84	50.13	1.539
58.33	35.30	1.931	59.75	50.18	1.534

Продолжение таблицы I

P, бар	t, °C	Cp	P, бар	t, °C	Cp
9.94	59.95	0.9220	20.70	79.41	0.9812
20.53	59.92	0.9840	30.55	79.36	1.036
39.82	59.30	1.142	38.89	79.33	1.085
49.44	59.41	1.245			
50.17	59.91	1.258			
58.17	59.37	1.380			
10.36	70.06	0.9316			
20.78	69.89	0.9813			
21.05	70.21	0.9902			
29.77	69.44	1.036	10.04	97.07	0.9482
31.33	70.12	1.055	21.06	97.08	0.9882
40.09	69.35	1.112	29.99	97.10	1.025
48.72	69.76	1.192	29.99	97.09	1.028
49.66	70.08	1.194	41.11	97.08	1.075
58.70	69.93	1.297	49.98	96.06	1.127
59.85	69.95	1.304	59.55	96.99	1.187

Таблица № 2.

Опытные значения изобарной теплоемкости газовой смеси CO_2 -воздух с небольшими концентрациями воздуха

$t, ^\circ\text{C}$	P, бар	$X_2, \%$	$C_p \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$	$C_p \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$
-14.26	20.10	2.0	1.223	53.42
20.15	50.15	0.7	2.183	95.83
20.16	50.15	2.0	2.155	94.13
20.27	39.80	0.5	1.466	64.40
20.48	39.39	0.6	1.441	63.29
20.56	47.28	0.3	1.885	82.86
20.82	49.42	0.4	2.060	90.54
20.83	39.31	0.8	1.430	62.75
23.97	50.34	0.5	1.938	85.14
24.93	58.15	0.9	2.908	127.57
24.94	58.15	1.0	2.908	127.52
24.99	49.13	0.6	1.799	79.01
25.00	49.16	1.6	1.778	77.80
25.13	53.99	0.8	2.208	96.89
26.01	58.00	0.6	2.689	118.10
30.05	59.14	0.8	2.355	103.34

Таблица № 3

Значения производной $\left(\frac{\partial C_p}{\partial X_2}\right)_P$, $\frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град} \cdot \%}$, вычисленные по уравнению состояния смеси $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ж)

$t, ^\circ\text{C}$	P, бар					
	10	20	30	40	50	60
-20	-0.215					
-10	-0.185	-0.430				
0	-0.165	-0.330	-0.635			
10	-0.150	-0.260	-0.460	-0.870		
20	-0.135	-0.215	-0.360	-0.630	-1.135	
30	-0.125	-0.185	-0.290	-0.475	-0.805	-1.260
40	-0.120	-0.165	-0.245	-0.380	-0.595	-0.800
50	-0.120	-0.150	-0.210	-0.315	-0.455	-0.655
100	-0.120	-0.140	-0.170	-0.205	-0.245	-0.285

ж) X_2 - мольная доля азота %/.

Изобарная теплоемкость двуокиси углерода (чистой и технической), $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$ ж)

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$									
	10		20		30		40		50	
	$x_2=0$	$x_2=15$	$x_2=0$	$x_2=15$	$x_2=0$	$x_2=15$	$x_2=0$	$x_2=15$	$x_2=0$	$x_2=15$
-20	0.961	0.954								
-10	0.939	0.932	1.181	1.166						
0	0.926	0.920	1.104	1.093	1.464	1.442				
10	0.918	0.913	1.056	1.047	1.290	1.274	1.820	1.790		
20	0.916	0.911	1.026	1.019	1.193	1.181	1.490	1.468	2.210	2.171
30	0.916	0.912	1.006	0.999	1.134	1.124	1.331	1.315	1.681	1.653
40	0.918	0.914	0.995	0.989	1.096	1.088	1.239	1.226	1.455	1.434
50	0.921	0.917	0.987	0.982	1.070	1.063	1.180	1.169	1.329	1.313
100	0.949	0.945	0.985	0.980	1.027	1.021	1.072	1.065	1.124	1.116
									1.182	1.172

ж)

Содержание примесей воздуха в CO_2 , допускаемое тУ, $x_2 = 1,5\%$ (по объему)