

Термодинамические свойства двуокиси углерода при температуре 0—1000 °С и давлении до 100 бар

М. П. Вукалович, В. В. Алтунин, Н. И. Тимошенко

По опытным данным авторов определены второй и третий вириальные коэффициенты двуокиси углерода. Составлено уравнение состояния и рассчитаны плотность, теплоемкость, энтальпия и энтропия двуокиси углерода в интервале температур 0—1000 °С и давлений 1—100 бар.

Вычисленные значения сравниваются с имеющимися расчетными и экспериментальными данными.

Двуокись углерода — один из теплоносителей, перспективных для применения в атомных газотурбинных установках. При этом для проектных разработок необходимо располагать, в частности, надежными таблицами термодинамических свойств CO_2 [1]. Исходным материалом для составления таблиц в настоящее время практически могут служить лишь опытные данные по плотности CO_2 , причем до последнего времени таких данных было недостаточно [2]. Недавно авторами завершено экспериментальное исследование плотности CO_2 в интервале температур 40—800 °С и давлений 9—600 бар [3, 4]. Анализ опытных данных [3, 4], сопоставление их с результатами других авторов показали, что эти данные дают достаточно надежный исходный материал для определения термодинамических свойств CO_2 в весьма широком диапазоне температур и давлений.

Как известно, уравнение состояния реального газа можно записать в виде

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 + \dots \quad (1)$$

Для температур 0—1000 °С и давлений до 100 бар достаточно, как правило, в уравнении (1) ограничиться вторым $B(T)$ и третьим $C(T)$ вириальными коэффициентами, т. е.

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B(T)p + C(T)p^2. \quad (2)$$

Для аналитического отображения найденных по измерениям [3, 4] опытных значений $B(T)$ и $C(T)$ использованы уравнения, полученные на основе общих теоретических соображений и пригодные для экстраполяции к высоким температурам, значительно превышающим экспериментально изученные [5].

В нашем случае

$$B \cdot 10^3 = \frac{0,846260}{\tau} + \frac{101,551}{\tau(119 + \tau)} - \frac{3,41425 + 10,236 \exp(-k\tau)}{\tau^2} \text{ бар}^{-1}; \quad (3)$$

$$C \cdot 10^6 = \frac{3,77657}{\tau^2} + \frac{31,3723 \exp(-k\tau) - 4,46970}{\tau^3} - B^2 \text{ бар}^{-2}, \quad (4)$$

где $\tau = \frac{t^\circ \text{C} + 273,15}{304,2}$; $k = 1,25027$. Естественно, что область применения уравнения (2) будет различной при различных температурах. Так, интервал давлений, за пределами которого отклонение рассчитанных по формулам (2) — (4) значений $\rho = \frac{1}{v}$ от опытных [3, 4] более 0,2%, например при 50, 100, 500 °С, составляет соответственно 0—50; 0—100; 0—300 бар и т. д. Следовательно, в случае необходимости, при температурах выше 200 °С уравнение (2) можно использовать для расчета термодинамических свойств CO_2 в большем интервале давлений, чем это сделано в настоящей работе.

В более ранней работе авторов [2] при вычислении термодинамических свойств CO_2 при температурах 200—500 °С по измерениям [3] значения необходимых функций для идеально-газового состояния приняты по Вулли [6]. Недавно опубликованы две новые работы, в которых рассчитаны термодинамические функции CO_2 в идеально-газовом состоянии. В работе [7] расчет проведен от 298 до 6000 °К, спектроскопические постоянные практически те же, что и в работе [6], но метод расчета менее корректен. В работе [8] учтены результаты нового спектроскопического эксперимента (1957 г.) и расчет проведен от 100 до 6000 °К. Однако расхождения данных работ [6] и [8] в интересующей нас области температур малы и составляют, например, по теплоемкости c_p сотые доли процента. Поэтому в дальнейших расчетах приняты данные работы [6].

Используя известные дифференциальные соотношения в сочетании с уравнением (2), получим следующие расчетные уравнения для

энтальпии i , энтропии S и теплоемкости c_p :

$$i = i_0 - RT^2 \left(\frac{dB}{dT} p + \frac{dC}{dT} \cdot \frac{p^2}{2} \right); \quad (5)$$

$$S = S_0 - R \left[\ln p + \left(B + T \frac{dB}{dT} \right) (p-1) + \left(C + T \frac{dC}{dT} \right) \left(\frac{p^2-1}{2} \right) \right]; \quad (6) *$$

$$c_p = c_p^0 - RT \left[\left(2 \frac{dB}{dT} + T \frac{d^2B}{dT^2} \right) p + \left(2 \frac{dC}{dT} + T \frac{d^2C}{dT^2} \right) \frac{p^2}{2} \right]. \quad (7)$$

Поскольку в теплотехнических расчетах обычно оперируют разностями Δi и ΔS , то в данном случае i и S можно отсчитывать от произвольного уровня, за который принимают состояние CO_2 при 0°C и 1 атм ($i=0$; $S=0$) или состояние кипящей жидкости при 0°C ($i'=100,0 \text{ ккал/кг}$, $S'=1,0000 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$) [2]. Однако изучение химического равновесия требует абсолютных значений энтальпии и энтропии, т. е. фиксирования начала отсчета (0°K). Последний случай — наиболее общий, и ему отдано предпочтение.

В табл. 1—4 приведены вычисленные по формулам (2)—(7) значения плотности, энтальпии, энтропии и теплоемкости в указанном выше интервале температур и давлений.

Как известно [2, 9], число непосредственных измерений калорических свойств CO_2 при повышенных давлениях весьма ограничено. Так, Широком [10] получено 26 экспериментальных значений c_p при температурах $37,5$ — $510,5^\circ \text{C}$ и давлении до $\sim 70 \text{ бар}$. Более ранние опытные данные по c_p при низких давлениях обобщены Мэси и положены в основу таблиц [9].

В 1960 г. Грэхем и Маас [11] методом адиабатического сжатия измерили показатель адиабаты CO_2 при температурах 377 — 1052°C и давлениях 100 — 400 бар .

На рисунке значения c_p , вычисленные по уравнению (2), сравниваются с результатами, приведенными в работах [10, 12], а также с табличными данными [9, 13]. Как видно из рисунка, опытные данные [10] согласуются с полученными в настоящей работе расчетными значениями c_p значительно лучше, чем с данными работ [9, 13].

Таблица 1

Плотность CO_2 , кг/м^3

Температура, $^\circ \text{C}$	Давление, бар								
	1	5	10	20	30	40	50	70	100
0	1,9506	10,022	20,787	—	—	—	—	—	—
50	1,6444	8,3521	17,048	35,609	55,997	—	—	—	—
100	1,4219	7,1774	14,531	29,798	45,876	62,852	80,823	120,21	—
150	1,2528	6,3013	12,697	25,780	39,266	53,171	67,514	97,584	144,25
200	1,1198	5,6198	11,292	22,792	34,504	46,427	58,561	83,451	122,43
250	1,0124	5,0736	10,178	20,464	30,866	41,375	51,987	73,502	106,48
300	0,9239	4,6253	9,2664	18,592	27,974	37,408	46,890	65,967	94,896
350	0,8496	4,2511	8,5092	17,046	25,607	34,189	42,789	60,015	85,945
400	0,7864	3,9331	7,8684	15,745	23,627	31,512	39,398	55,175	78,747
450	0,7320	3,6597	7,3187	14,634	21,943	29,245	36,547	51,085	72,787
500	0,6846	3,4221	6,8416	13,673	20,491	27,296	34,085	47,612	67,759
550	0,6430	3,2136	6,4235	12,832	19,224	25,599	31,955	44,606	63,415
600	0,6062	3,0291	6,0539	12,090	18,108	24,107	30,085	41,977	59,639
650	0,5733	2,8648	5,7249	11,431	17,117	22,784	28,428	39,653	56,313
700	0,5438	2,7174	5,4299	10,840	16,231	21,601	26,950	37,582	53,357
750	0,5173	2,5844	5,1640	10,309	15,433	20,538	25,621	35,723	50,709
800	0,4932	2,4639	4,9231	9,8270	14,711	19,576	24,420	34,045	48,321
850	0,4713	2,3542	4,7037	9,3886	14,054	18,701	23,328	32,521	46,156
900	0,4511	2,2538	4,5033	8,9880	13,454	17,902	22,331	31,131	44,181
950	0,4327	2,1616	4,3189	8,6203	12,904	17,169	21,417	29,856	42,373
1000	0,4157	2,0767	4,1493	8,2824	12,397	16,495	20,575	28,683	40,713

* При такой записи уравнения (6) давление должно иметь размерность [физ. атм].

Важно подчеркнуть следующее. В рассматриваемом диапазоне температур точность рас-

Таблица 2

 Абсолютная энтальпия CO_2 , кДж/кг

Тем- пера- тура, °C	Давление, бар								
	1	5	10	20	30	40	50	70	100
0	191,02	186,87	181,46	—	—	—	—	—	—
50	233,44	230,35	226,39	218,18	209,48	—	—	—	—
100	278,26	275,88	272,88	266,76	260,42	253,93	247,25	233,39	—
150	325,25	323,39	321,06	316,35	311,54	306,68	301,75	291,69	276,10
200	374,18	372,71	370,87	367,16	363,42	359,70	355,90	348,30	336,76
250	424,88	423,69	422,22	419,27	416,30	413,35	410,40	404,51	395,67
300	477,17	476,21	475,02	472,65	470,23	467,92	465,57	460,90	453,99
350	530,92	530,14	529,17	527,25	525,33	523,43	521,54	517,81	512,33
400	585,99	585,35	584,56	583,00	581,44	579,89	578,02	575,36	570,97
450	642,28	641,76	641,11	639,83	638,56	637,31	636,07	633,64	630,10
500	699,67	699,25	698,72	697,67	696,64	695,61	694,61	692,64	689,79
550	758,08	757,74	757,32	756,48	755,66	754,84	754,05	752,49	750,25
600	817,42	817,15	816,81	816,15	815,48	814,85	814,24	813,00	811,25
650	877,61	877,40	877,14	876,57	876,06	875,62	875,08	874,10	872,76
700	938,60	938,39	938,19	937,78	937,36	937,00	936,59	935,87	934,83
750	1000,27	1000,16	999,96	999,60	999,29	998,98	998,67	998,10	997,27
800	1062,65	1062,55	1062,45	1062,19	1061,93	1061,73	1061,47	1061,05	1060,49
850	1125,56	1125,45	1125,35	1125,20	1125,04	1124,84	1124,68	1124,42	1124,06
900	1189,03	1188,98	1188,93	1188,77	1188,67	1188,56	1188,51	1188,36	1188,15
950	1253,02	1252,96	1252,96	1252,91	1252,86	1252,81	1252,76	1252,71	1252,71
1000	1317,52	1317,52	1317,52	1317,52	1317,52	1317,52	1317,52	1317,57	1317,67

Таблица 3

 Абсолютная энтропия CO_2 , кДж/кг·град

Тем- пера- тура, °C	Давление, бар								
	1	5	10	20	30	40	50	70	100
0	4,7851	4,4705	4,3262	—	—	—	—	—	—
50	4,9268	4,6158	4,4764	4,3294	4,2315	—	—	—	—
100	5,0550	4,7463	4,6096	4,4675	4,3776	4,3094	4,2550	4,1637	—
150	5,1729	4,8654	4,7303	4,5912	4,5059	4,4428	4,3917	4,3099	4,2142
200	5,2849	4,9753	4,8414	4,7044	4,6215	4,5610	4,5140	4,4363	4,3494
250	5,3836	5,0775	4,9443	4,8089	4,7276	4,6687	4,6218	4,5491	4,4677
300	5,4790	5,1733	5,0407	4,9062	4,8261	4,7683	4,7225	4,6519	4,5741
350	5,5706	5,2653	5,1331	4,9993	4,9200	4,8629	4,8179	4,7490	4,6734
400	5,6348	5,3297	5,1977	5,0645	4,9857	4,9292	4,8848	4,8170	4,7431
450	5,7344	5,4295	5,2976	5,1648	5,0864	5,0303	4,9865	4,9194	4,8467
500	5,8111	5,5062	5,3745	5,2421	5,1640	5,1083	5,0647	4,9982	4,9266
550	5,8842	5,5795	5,4480	5,3157	5,2379	5,1824	5,1391	5,0732	5,0023
600	5,9543	5,6496	5,5181	5,3862	5,3086	5,2532	5,2099	5,1444	5,0741
650	6,0212	5,7166	5,5853	5,4535	5,3760	5,3209	5,2778	5,2126	5,1427
700	6,0856	5,7810	5,6497	5,5179	5,4406	5,3855	5,3426	5,2776	5,2081
750	6,1432	5,8387	5,7074	5,5757	5,4984	5,4434	5,4006	5,3358	5,2664
800	6,2061	5,9016	5,7705	5,6388	5,5617	5,5067	5,4640	5,3992	5,3301
850	6,2635	5,9592	5,8279	5,6964	5,6193	5,5644	5,5217	5,4572	5,3883
900	6,3191	6,0147	5,8834	5,7521	5,6751	5,6201	5,5776	5,5132	5,4444
950	6,3725	6,0682	5,9371	5,8056	5,7285	5,6737	5,6312	5,5668	5,4982
1000	6,4243	6,1200	5,9889	5,8576	5,7827	5,7257	5,6832	5,6190	5,5504

Таблица 4

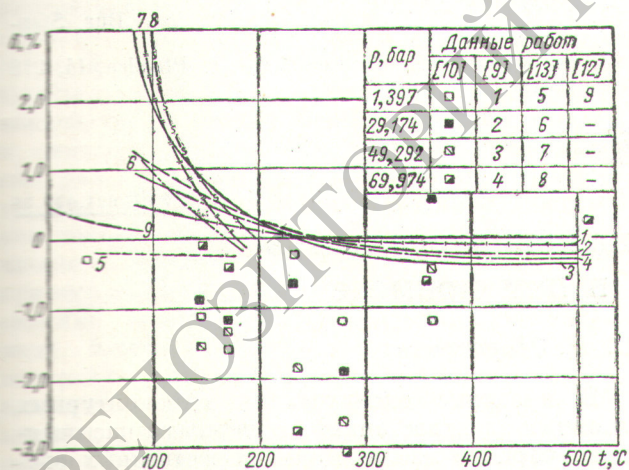
 Теплоемкость CO_2 , кДж/кг·град

Температура, °C	Давление, бар								
	1	5	10	20	30	40	50	70	100
0	0,8231	0,8486	0,8843	—	—	—	—	—	—
50	0,8732	0,9000	0,9119	0,9591	1,0107	—	—	—	—
100	0,9189	0,9308	0,9461	0,9782	1,0122	1,0483	1,0863	1,1683	—
150	0,9599	0,9686	0,9797	1,0026	1,0264	1,0509	1,0764	1,1299	1,2164
200	0,9969	1,0035	1,0118	1,0288	1,0462	1,0638	1,0819	1,1193	1,1781
250	1,0305	1,0354	1,0419	1,0549	1,0679	1,0812	1,0946	1,1220	1,1643
300	1,0609	1,0649	1,0698	1,0800	1,0902	1,1004	1,1106	1,1314	1,1632
350	1,0885	1,0917	1,0957	1,1036	1,1118	1,1197	1,1276	1,1439	1,1681
400	1,1140	1,1165	1,1197	1,1261	1,1326	1,1388	1,1452	1,1579	1,1768
450	1,1373	1,1394	1,1418	1,1471	1,1522	1,1573	1,1624	1,1726	1,1875
500	1,1584	1,1601	1,1622	1,1666	1,1707	1,1751	1,1792	1,1877	1,2002
550	1,1779	1,1792	1,1811	1,1847	1,1881	1,1917	1,1953	1,2023	1,2127
600	1,1957	1,1968	1,1983	1,2015	1,2045	1,2076	1,2108	1,2168	1,2257
650	1,2119	1,2128	1,2142	1,2166	1,2193	1,2217	1,2244	1,2293	1,2366
700	1,2266	1,2276	1,2287	1,2308	1,2331	1,2351	1,2374	1,2416	1,2478
750	1,2393	1,2400	1,2408	1,2427	1,2446	1,2463	1,2482	1,2518	1,2570
800	1,2527	1,2533	1,2542	1,2557	1,2572	1,2589	1,2604	1,2635	1,2680
850	1,2642	1,2648	1,2654	1,2669	1,2682	1,2695	1,2710	1,2737	1,2776
900	1,2748	1,2754	1,2759	1,2771	1,2784	1,2795	1,2809	1,2831	1,2865
950	1,2846	1,2850	1,2856	1,2867	1,2877	1,2888	1,2899	1,2920	1,2950
1000	1,2937	1,2941	1,2945	1,2956	1,2965	1,2975	1,2984	1,3001	1,3030

считанных значений c_p^0 оценивается в 0,1–0,2% [6–8]. В то же время, по опытным данным [10], при экстраполяции на нулевое да-

вление в интервале температур 37–370° С значения c_p^0 примерно на 1% ниже рассчитанных в работах [6–8]. Естественно предположить поэтому, что данные [10] содержат неучтенную методическую, т. е. систематическую, погрешность, которая и вызвала указанный эффект. Автор работы [10] склонен думать, что в опытах, по-видимому, не достигалось полностью состояние термодинамического равновесия и поэтому измеренные значения c_p несколько занижены.

Сказанное выше и непосредственное сравнение расчетных данных с опытными [12] позво-



Расхождение значений теплоемкости двуокиси углерода, полученных в настоящей работе, и данных других авторов

$$\left(\delta = \frac{c_p - (c_p)_{\text{МЭИ}}}{(c_p)_{\text{МЭИ}}} \cdot 100\%, \right.$$

где $(c_p)_{\text{МЭИ}}$ — данные Московского энергетического института).

 Таблица 5
Значения показателя изоэнтропии

T, °K		650	700	875	1000	1325
p, бар		97,29	103,42	184,44	329,44	405,42
k	[11]	1,203	1,224	1,258	1,305	1,327
	[9]	1,264*	1,248*	—	—	—
	Данные настоящей работы	1,256	1,252	1,277	1,348	1,337

* Интерполированные значения.

ляет надеяться, что найденные в настоящей работе значения c_p ближе к истинным, чем результаты работы [10], а обнаруженное расхождение между этими данными может быть объяснено.

В табл. 5 рассчитанные по уравнению (2) значения показателя адиабаты (изоэнтропы) $k = -\frac{v}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S$ сравниваются с результатами измерений [11].

Сопоставление вычисленных в настоящей работе значений энтальпии и энтропии CO_2 с данными работ [2]* и [9] показало следующее. Расхождение в значениях энтальпии в подавляющей части рассмотренной области состояний меньше 0,1%, но при температурах до 150°С данные работы [9] заметно занижены и расхождение увеличивается до 0,3—0,7%. Такие же расхождения по величине и знаку обнаружены при более высоких температурах и давлениях выше 70 бар.

Вычисленные значения энтропии хорошо согласуются с данными работ [2] и [9], и расхождение, как правило, не превышает 0,05%, за исключением области давлений выше 70 бар, где данные работы [9] заметно занижены (до 0,15%). Сопоставление различных таблиц термодинамических свойств CO_2 сделано, например,

* В работе [2] за начало отсчета i и S вдоль изотерм были приняты соответствующие значения Макормака и Шнейдера при $p=20 \text{ кг/см}^2$. В данном случае значения $i_{20, T}$ и $S_{20, T}$ найдены по уравнению (2) и табличные данные работы [2] в необходимых случаях скорректированы.

в работе [2]. В настоящей работе упомянуты лишь два вида таблиц термодинамических свойств CO_2 [9, 13], одна из которых [13] составлена на основе обработки измерений плотности CO_2 , выполненных Мичельсом с сотрудниками (1935 г.), другая [9] — на основе обработки прежних калориметрических измерений.

Поступила в Редакцию 7/ХІІ 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Гельман, Г. П. Моргалін. «Теплоэнергетика», № 6, 83 (1962).
2. М. П. Вукалович, В. В. Алтуни. «Теплоэнергетика», № 11, 73 (1961).
3. М. П. Вукалович, В. В. Алтуни. «Теплоэнергетика», № 11, 58 (1959).
4. М. П. Вукалович, В. В. Алтуни, Н. И. Тимошенко. «Теплоэнергетика» № 5, 56 (1962); № 1, 85; № 2, 92 (1963).
5. В. В. Алтуни. «Теплоэнергетика», № 3, 72 (1962); № 4, 78 (1963).
6. H. Wobley. J. Res. Nat. Bur. Standards, 52, 289 (1954).
7. J. Gordon. J. Chem. Eng. Data, 6, 390 (1961).
8. B. McBride, S. Gordon. J. Chem. Phys., 35, 2198 (1961).
9. Tables of Thermal Properties of Gases. U. S. Departments of Commerce. Nat. Bur. Stand., Circ. 564, Washington, 1955.
10. V. Schrock. Nat. Advisory Comit. Aeronaut. Tech. Note., No. 2838, 1952.
11. G. Graham, O. Maas. Canad. J. Chem., 38, 2482 (1960).
12. J. Masi, B. Petkoff. J. Res. Nat. Bur. Standards, 48, 179 (1952).
13. A. Michels, S. de Groot. Physica, 14, 218 (1948).

УДК 621.039.56

О загрязнении пара кипящих реакторов вследствие растворения в нем примесей воды

М. А. Стырикович, О. И. Мартынова

Повышение параметров на одноконтурных атомных электростанциях приводит к более интенсивному переходу различных примесей воды в водяной пар за счет растворимости. Растворимость при загрязнении пара солями необходимо учитывать при давлениях пара выше 140 атм, при загрязнении продуктами коррозии конструкционных материалов (окисями железа, алюминия, кобальта и т. д.) — уже начиная с 40—60 атм.

Приводятся экспериментальные данные о коэффициентах распределения основных загрязнений воды.

Расчет загрязнения пара необходимо проводить с учетом величин коэффициентов распределения и концентраций истинно растворенных примесей воды.

В практике эксплуатации одноконтурных атомных электростанций с турбинами насыщенного пара не наблюдалось существенных эксплуатационных осложнений, связанных с радиоактивными отложениями в паровом тракте и, в частности, в турбине. По-видимому, это можно объяснить тем, что при прогрессивном увлажнении насыщенного пара по мере прохождения его через турбину, то весьма небольшое количество мелких твердых частиц (шлама), которое может быть увлечено паром из воды