

Автореферат.

К 36

СОЮЗГЛАВЭНЕРГО
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Ф. Э. ДЗЕРЖИНСКОГО

На правах рукописи

П. М. КЕССЕЛЬМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ
СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель — профессор,
доктор технических наук
Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ

Москва — 1960 г.

СОЮЗГЛАВЭНЕРГО
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Ф. Э. ДЗЕРЖИНСКОГО

На правах рукописи

П. М. КЕССЕЛЬМАН

Перечет 19.08

ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ
СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель — профессор,
доктор технических наук
Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ



Москва — 1960 г.

Диссертация выполнена на кафедре термодинамики и общей теплотехники Одесского института инженеров морского флота.

ВВЕДЕНИЕ

Исторические решения XXI съезда КПСС наметили крупные мероприятия по развитию ядерной энергетики, строительству атомных электростанций и дальнейшему использованию атомной энергии в мирных целях.

Это поставило перед советскими учеными задачу широкого исследования теплофизических свойств тяжелой воды, необходимых для расчетов атомных реакторов, в которых тяжелая вода применяется в качестве теплоносителя и замедлителя. В связи с этим, рядом научно-исследовательских институтов и ВУЗ'ов Советского Союза проводились экспериментальные исследования термических свойств, теплоемкости, вязкости и теплопроводности тяжелой воды.

В диссертационной работе обобщен весь экспериментальный материал советских и зарубежных исследователей, проведено исследование термодинамических свойств тяжелой воды и составлены подробные термодинамические таблицы в интервале давлений 0,01—500 ата при температурах 3,8—550°C.

Обычно создание подробных таблиц термодинамических свойств вещества решается путем составления уравнения состояния для той области параметров, которая должна быть охвачена таблицами.

Для случая тяжелой воды выполнение этой задачи было сопряжено с огромными трудностями, вызванными ограниченностью исходного экспериментального материала по термическим свойствам D_2O и почти полным отсутствием измерений калорических величин.

В частности, для паровой фазы полностью отсутствуют термические данные на изотермах ниже 350°C, данные при давлениях ниже 100 ата, а также какие-либо измерения энтальпии и теплоемкости.

Это накладывает определенные требования к методам исследования, которые должны давать возможность восполнить недостающий экспериментальный материал надежными зна-

чениями плотности тяжелой воды, необходимыми для составления уравнения состояния.

Одним из таких методов явилось широкое сопоставление на основе имеющегося экспериментального материала термических свойств обычной и тяжелой воды с целью установления общих закономерностей в термодинамическом поведении обоих веществ, перенесения этих закономерностей на тяжелую воду и определения ее свойств в достаточно широкой области давлений и температур, значительно выходящей за пределы эксперимента.

Естественно, что сопоставление термических свойств тяжелой и обычной воды может дать эффективный результат только в том случае, если исходные PvT данные обычной воды и водяного пара будут обладать высокой точностью и взаимно согласованы друг с другом. Между тем, последние между собой согласуются не полностью, а в некоторых областях являются даже противоречивыми. В связи с этим, явилось необходимым подвергнуть тщательному анализу и согласованию весь экспериментальный материал по $P-v-T$ зависимости обычной воды. В результате была создана сетка опорных данных по удельным объемам H_2O для давлений 1—1000 ата и температур 0—800°C, которая явилась основой для сопоставления термических свойств обычной и тяжелой воды.

В результате проведенного сопоставления было установлено, что для обоих исследуемых веществ выполняется закон соответственных состояний, справедливый в диапазоне температур 3,8—500°C и сравнительно широком интервале давлений, охватывающих только паровую фазу.

Это дало возможность на основе хорошо изученных свойств водяного пара получить надежные термические данные для пара тяжелой воды в широкой области параметров состояния, значительно выходящий за пределы эксперимента.

Полученные таким образом опорные данные по сжимаемости D_2O легли в основу составления уравнения состояния для паровой фазы.

Уравнение состояния, необходимое для расчета подробных термодинамических таблиц, должно с высокой точностью удовлетворять опытным термическим данным, давать правильные значения калорических величин, отражать особенности и закономерности термодинамического поведения вещества в однофазной области и являться пригодным для экстраполяции по температурам.

Желательно, чтобы к тому же уравнение состояния являлось теоретически обоснованным, так как эмпирические уравнения обычно описывают лишь ограниченную область изменения параметров и, как правило, не являются пригодными для экстраполяции.

В диссертации уделено значительное внимание теоретическим вопросам, связанным с выбором и обоснованием рациональной формы уравнения состояния реального газа.

В работе различными методами составлены уравнения состояния для паровой фазы и для сжатой жидкости, которые, взаимно перекрываясь, охватывают широкую область температур и давлений, включая кривую насыщения.

Диссертация заканчивается подробными таблицами термодинамических свойств тяжелой воды до 500 ата и 550°C (II том), полученными на основе указанных уравнений, и диаграммами i - S , i - P и S - P .

О форме уравнения состояния реального газа и его представлении через элементарные функции

В последнее время для расчета термодинамических свойств веществ находит широкое применение уравнение состояния реального газа, имеющее вид:

$$\sigma = \frac{Pv}{RT_k} = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \sum \beta_i \psi_i, \quad (1)$$

где α_0 , α_1 , β_i — полиномы приведенной плотности $\omega = \frac{v_k}{v}$,

а ψ_i — функции приведенной температуры $\tau = \frac{T}{T_k}$.

Функции α_0 , α_1 , β_i , ψ_i носят название элементарных функций уравнения состояния.

Математическая структура и методика определения элементарных функций была предложена и разработана Я. З. Казавчинским. В ряде случаев уравнение (1) может быть представлено в виде

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2 \quad (2)$$

Уравнение состояния в форме (2) нашло практическое применение при аналитическом описании термодинамических свойств ряда веществ с хорошим удовлетворением термическим и калорическим величинам.

В диссертационной работе методами статистической физики дано теоретическое обоснование способа представления уравнения состояния через элементарные функции и получено уравнение вида

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2 + \delta \psi^3 + \dots, \quad (3)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \beta, \gamma, \dots$ являются бесконечными рядами от приведенной плотности ω , а ψ — монотонно-убывающая функция приведенной температуры τ .

Не имея возможности дать подробное и развернутое изложение этого вопроса, отметим только основные моменты, с помощью которых может быть получен требуемый результат. Воспользуемся общей формой уравнения состояния реального газа, получившей обоснование в работах МАЙЕРА и БОГОЛЮБОВА:

$$P v = k T \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+1} \frac{\beta_n}{v^n} \right), \quad (4)$$

где k — константа Больцмана,

v — объем, отнесенный к одной молекуле,

β_n — так называемые несводимые интегралы, являющиеся функциями температуры и определяемые зависимостями

$$\beta_n = \frac{1}{n} \int \dots \int \sum \Pi \left(e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} - 1 \right) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

В последнем выражении U_j — потенциальная энергия взаимодействия между i -ой и j -ой молекулами, $d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$ — элемент пространства конфигураций термодинамической системы.

Пользуясь характером зависимости потенциальной энергии взаимодействия между двумя молекулами от расстояния между ними, можно отдельно вычислить несводимые интегралы для сил отталкивания и отдельно для сил притяжения. При этом оказывается, что несводимые интегралы для сил отталкивания являются постоянными величинами, не зависящими от температуры, при этом первые из них легко вычисляются:

$$\beta_1 = -2b_0; \quad \beta_2 = -\frac{15}{16} b_0^2; \quad b_0 = \text{const}$$

Подставляя эти значения в уравнение (4), получим

$$Pv = kT \left(1 + \frac{b_0}{v} + \frac{5}{8} \frac{b_0^2}{v} + \dots \right) + kT \sum_1^{\infty} \frac{n}{n+1} \frac{\beta_n}{v^n} \quad (5)$$

Несводимые интегралы β_n для сил притяжения, стоящие под знаком Σ во втором слагаемом, согласно теории Майера могут быть представлены в виде сходящихся рядов от $1/kT$

$$\beta_n = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{a_{nj}}{(kT)^j}, \quad (6)$$

где a_{nj} — постоянные числа, значения которых определяются конкретной зависимостью потенциальной энергии парного взаимодействия U_{ij} от расстояния r_{ij} между i -ой и j -ой молекулами. Определение коэффициентов a_{nj} при заданной потенциальной функции $U_{ij} = f(r)$ связано с весьма большими математическими трудностями, поэтому обычно ограничиваются вычислением первого несводимого интеграла β_1 , который на основании (6) можно записать в виде

$$\beta_1 = \frac{a_0}{kT} + \frac{1}{kT} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{a_{1j}}{(kT)^{j-1}} = \frac{a_0}{kT} + \frac{\varphi(T)}{kT} \quad (7)$$

Здесь a_0 и a_{1j} — постоянные величины, а $\varphi(T) = \sum \frac{a_{1j}}{(kT)^{j-1}}$ является монотонно-убывающей функцией температуры, так как для сил притяжения все коэффициенты a_{1j} положительны.

Если ввести обозначения

$$\bar{\beta}_n = kT \beta_n, \quad (8)$$

то пользуясь методами операторного исчисления, можно показать, что для случая сил притяжения все $\bar{\beta}_n$ являются функциями от $\bar{\beta}_1$ и могут быть представлены рядами

$$\bar{\beta}_n = \sum_{m=1}^{\infty} c_{mn} \bar{\beta}_1^m \quad (9)$$

Физически это согласуется с тем, что всевозможные взаимодействия (притяжения) между тремя, четырьмя и большим количеством молекул определяются характером взаимодействия между двумя молекулами.

Если во втором слагаемом уравнения (5) заменить несводимые интегралы β_n функциями $\bar{\beta}_n$ по формуле (8) и вместо $\bar{\beta}_n$ подставить ряды (9), то, собирая члены при одинаковых степенях $\bar{\beta}_n$, получим

$$\sum_1^{\infty} \frac{n}{n+1} \frac{\beta_n}{v^n} = \sum_1^{\infty} F_i(v) \bar{\beta}_1^i, \quad (10)$$

где $F_i(v)$ — сходящиеся от $\frac{1}{v}$, которые при $i > 1$ начинаются с $\frac{1}{v^2}$, а при $i = 1$ — с $\frac{1}{v}$.

Так как согласно (7) и (8).

$$\bar{\beta}_1 = \beta_1 kT = a_0 + \varphi(T),$$

то (10) примет вид

$$\sum_1^{\infty} \frac{n}{n+1} \frac{\bar{\beta}_n}{v^n} = \sum_1^{\infty} F_i(v) (a_0 + \varphi)^i = \Phi$$

Собирая члены при одинаковых степенях φ , получим

$$\Phi = A_0(v) + \sum_1^{\infty} R_n \varphi^n \quad (11)$$

где $A_0(v) = \sum_1^{\infty} F_i(v) a_0^i$ и $R_n(v)$ представляют собой сходящиеся ряды от $\frac{1}{v}$.

Обозначив выражение $k \left(1 + \frac{b_0}{v} + \frac{5}{8} \frac{b_0^2}{v^2} + \dots \right) = A_1(v)$ и подставляя в уравнение (5) вместо второго слагаемого выражение (11), получим уравнение состояния в окончательном виде:

$$Pv = A_0(v) + A_1(v) T + R_1(v) \varphi + R_2(v) \varphi^2 + \dots, \quad (12)$$

где φ — монотонно-убывающая функция от T , а A_0 , A_1 и R_i — ряды от $\frac{1}{v}$.

Переходя в уравнении (12) к приведенным параметрам

$$\sigma = \frac{Pv}{RT_k}, \tau \text{ и } \omega, \text{ получим уравнение состояния в безраз-$$

мерной форме:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2 + \delta \psi^3 + \dots \quad (13)$$

В уравнении (3) ψ является монотонно-убывающей функцией от τ , а $\alpha_0, \alpha_1, \beta, \gamma, \delta, \dots$ представляют собой бесконечные ряды от ω , при этом α_1 начинается с нулевой степени ω , α_0 и β — с первой степени ω , а γ, δ, \dots — со второй степени ω .

Естественно, что в уравнении (3) необходимо ограничиться конечным числом членов разложения в зависимости от того, какие интервалы приведенной плотности ω и приведенной температуры τ охватываются уравнением.

Задача составления уравнения состояния сводится к отысканию по опытным данным нескольких объёмных элементарных функций $\alpha_0, \alpha_1, \beta, \gamma, \delta, \dots$ (большой частью трех или четырех) и одной температурной функции ψ , каждая из которых зависит лишь от одной переменной ω или τ . При этом функции $\alpha_0, \alpha_1, \beta, \gamma, \dots$ должны представляться в форме полиномов от ω .

Методика определения элементарных функций разработана Я. З. Казавчинским. В тех случаях, когда имеются данные по термическим и калорическим величинам в области малых давлений, температурную функцию можно определить по методу, разработанному в настоящей работе, который однозначно приводит к искомой функции ψ .

Сущность этого метода исходит из того, что всегда существует область изменения параметров, для которой термодинамические свойства вещества определяются только значениями второго вириального коэффициента уравнения состояния и его первой и второй производными (область малых давлений).

Располагая в указанной области данными по P, v, T , энтальпии и теплоёмкости, можно однозначно определить значения второго вириального коэффициента A и его производ-

ных $\frac{dA}{d\tau}$ и $\frac{d^2A}{d\tau^2}$ в зависимости от приведенной темпера-

туры τ .

Из теоретических исследований, проведенных выше, следует, что сколько бы членов разложения не было в правой части уравнения (3), второй вириальный коэффициент содержит температурную функцию только в первой степени, т. е.

$$A = a + \frac{b}{\tau} + \frac{\psi}{\tau}$$

Это важное следствие позволяет по данным A , $\frac{dA}{d\tau}$ и $\frac{d^2A}{d\tau^2}$ однозначно определить функцию $\frac{d^2\psi}{d\tau^2}$ и аналитически её отобразить. Двукратным интегрированием получаем функцию ψ .

По указанной методике, подробно изложенной в диссертации, была определена температурная функция для водяного пара, которая имеет вид:

$$\psi = \frac{1}{\tau^{3,82}}$$

В диссертационной работе показано, что элементарные функции имеют вполне определенный физический смысл, а именно: α_0 — характеризует Ван-дер-Вальсовы силы притяжения между молекулами; α_1 — член, учитывающий силы отталкивания между молекулами, а сумма $\beta\psi + \gamma\psi^2 + \delta\psi^3 + \dots$ характеризует силы притяжения, обусловившие ассоциацию молекул в группы.

Резюмируя вышеизложенное, можно считать, что форма уравнения состояния (3) является теоретически обоснованной, физически правильно отражающей силовое взаимодействие между молекулами и удобной для практических расчетов.

В частности оно было конкретно применено для составления уравнения состояния пара тяжелой воды.

АНАЛИЗ И СОГЛАСОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Анализ и согласование экспериментальных данных преследует своей целью выявить закономерности и особенности термодинамического поведения вещества и создать сетку надежных опорных данных, отражающих термические свойства в однофазной области, включая линию насыщения.

Это необходимо для составления уравнения состояния, так как высокая надежность составленного уравнения может быть обеспечена лишь при наличии большой точности аналитического отображения сетки опорных данных и правильного описания закономерностей и особенностей термодинамического поведения исследуемого вещества.

При согласовании термических данных тяжелой воды были подвергнуты анализу все имеющиеся в отечественной и зарубежной литературе экспериментальные данные P , v , T . Эти опытные данные представлены рядом работ зарубежных ученых, относящихся, в основном, к определению P - v - T зависимости на линии насыщения, а также исследованиями по сжимаемости D_2O в однофазной области, к которым следует отнести работы Бриджмена и советских исследователей С. Л. Ривкина, В. А. Кириллина и С. А. Улыбина.

Незначительное число работ посвящено определению calorических величин.

При анализе экспериментальных данных особое внимание было уделено правильному выбору критических параметров. Измерения критической температуры тяжелой воды, проведенные различными исследователями, сходятся на значении $t_k = 371,5^\circ C$.

Величины критического давления по данным отдельных авторов значительно отличаются друг от друга и лежат в пределах $221,47$ — $225,85$ кг/см², а значения критического объема сходятся на значении $v_k \approx 2,75$ см³/г, которое было определено различными авторами по правилу прямолинейного диаметра. В связи с тем, что определение критического объема методом прямолинейного диаметра приводит обычно к заниженным величинам v_k , значение $v_k = 2,75$, установленное различными исследователями, нельзя считать надежным.

Наличие экспериментальных данных в области перегрева дает возможность не только проверить высказанное предположение, но и определить новое, более правильное значение величины критического объема, соответствующее истинному поведению тяжелой воды в критической области.

Согласование данных в паровой фазе производилось по изотермам и изохорам соответственно в координатах Pv , $\frac{1}{v}$ и Pv , T , при этом соблюдалась увязка с данными на линии насыщения. Это дало возможность выявить особенности изменения термических свойств в широкой области параметров.

и, с другой стороны, уточнить критические параметры и определить новое значение величины критического объёма.

В результате анализа опытных данных было установлено, что исследуемые изохоры являются линиями малой кривизны, а в интервале $v = 2,9—3,0$ см³/г представляют собой прямые линии (в пределах допуска эксперимента). С другой стороны, было установлено, что изохора $v = 2,75$ см³/г и другие, близкие к ней, имеют явно выраженный криволинейный характер. Это также является дополнительным подтверждением ошибочности ранее установленного значения величины v_k .

В работе были уточнены значения t_k и P_k и заново определена величина критического объёма.

Определение величины v_k проводилось по правилу Гиббса, согласно которому критическая изохора и кривая упругости имеют в критической точке общую касательную, т. е.

$$\left(\frac{dP_s}{d\tau_s} \right)_{кр} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\substack{v=v_k \\ T=T_k}} \quad (13)$$

Путем графического дифференцирования зависимости давления насыщенного пара от температуры, построенной в диаграмме $\log P_s, \frac{1}{\tau_s}$ была определена производная $\left(\frac{dP_s}{dT_s} \right)_{кр}$ при значении $t_k = 371,5^\circ\text{C}$.

С другой стороны, располагая густой сеткой изохор, можно произвести графическое определение производных $\left(\frac{dP}{dT} \right)_v$ и найти искомое значение удельного объёма на изохоре, для которой выполняется условие (13). Указанным путем было получено значение $v_k = 2,955$ см³/г, которое было принято в качестве величины критического объёма для тяжелой воды.

Следует отметить, что графическое определение производных $\left(\frac{dP}{dT} \right)_v$ на изохорах дает незначительные погрешности, так как в интервале $v = 2,90—3,00$ см³/г все изохоры являются практически прямолинейными.

Метод определения v_k по правилу Гиббса, который, как известно, впервые применил Д. Л. Тимрот для определения критического объёма водяного пара, дает более достоверное значение v_k по сравнению с методом прямолинейного диаметра.

Дальнейшие исследования, проведенные в работе, дали дополнительные подтверждения правильности установленного значения критического объема для D_2O .

Таким образом, в диссертационной работе были приняты следующие значения критических параметров: $t_k = 371,5^\circ C$, $P_k = 222,75$ ата или $v_k = 2,955$ см³/г.

В результате согласования опытных термических данных была получена сетка опорных значений комплекса $\frac{Pv}{RT_k}$ в зависимости от приведенных параметров τ и ω в исследуемом интервале температур $350—500^\circ C$ и плотностях $\omega = 0—2,0$ (давлениях $100—500$ ата). Полученная сетка опорных точек отражает истинные термические свойства и особенности термодинамического поведения D_2O в паровой фазе, к которым относятся прямолинейность критической изохоры, точки Бойля на изотермах, критические условия и др.

Проведенное согласование не дало возможности получить сколько-нибудь достоверные данные по сжимаемости D_2O при температурах ниже $350^\circ C$, так как для этой области отсутствуют экспериментальные данные.

Забегаая несколько вперед, отметим, что надежные опорные PvT данные в указанной области были все же получены на основании термодинамического подобия, которое было установлено для обычной и тяжелой воды в широкой области температур и давлений, включая кривую насыщения.

Полученная таким образом довольно подробная сетка опорных PvT данных явилась основой для составления уравнения состояния тяжелой воды в паровой фазе.

Так как в координатах $Pv, \frac{1}{v}$ изотермы жидкости друга друга не перекрывают, то согласование данных в жидкой фазе велось по изобарам и изотермам. Наличие большого числа измерений плотности жидкой D_2O позволило провести увязку последних с данными на линии насыщения и получить таким образом, надежные значения удельных объемов в однофазной области, а также на левой пограничной кривой. Полученная сетка опорных PvT данных для области жидкости охватывает широкий диапазон температур вплоть до критической и является основой для составления уравнения состояния тяжелой воды в паровой фазе.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ОБЫЧНОЙ ВОДЫ И ЕЁ ПАРА И ИХ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКОЕ СОГЛАСОВАНИЕ

Как указывалось ранее, для эффективного сопоставления термических свойств D_2O и H_2O с целью определения надежных PvT данных тяжелой воды в области, не исследованной экспериментом, необходимо подвергнуть тщательному анализу и согласованию многочисленные опытные данные по сжимаемости H_2O , которые между собой согласуются не полностью, а в некоторых случаях даже противоречивы.

а) Согласование данных для области пара

Метод согласования экспериментальных термических данных различных исследователей для паровой фазы, разработанный в диссертационной работе, является графоаналитическим, графическая часть которого обеспечивает отбор наиболее надежных опытных данных, а аналитическая часть — тщательное взаимное согласование отобранных данных.

Предлагаемый метод исходит из уравнения состояния реального газа, представленного через элементарные функции и получившего теоретическое обоснование в настоящей работе.

Для обработки опытных PvT данных водяного пара было использовано уравнение состояния

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha \tau_1 + \beta \psi + \gamma \psi^2, \quad (14)$$

в котором найденная ранее температурная функция имеет вид

$$\psi = \frac{1}{\tau^{3,82}}.$$

Согласование опытных данных в области пара велось в трех приближениях.

В первом приближении было произведено графическое согласование данных по изохорам в координатах σ, τ и по изотермам в координатах σ, ω .

Следует отметить, что согласование опытных данных в указанных системах координат не является достаточно точным, так как значения σ на изохоре изменяются в сравнительно широких пределах.

Однако это дает возможность установить общую конфигурацию изотерм и изохор и сразу отбросить явно ненадежные

ные опытные данные, значительно отклоняющиеся от общего хода кривых.

Так как изохоры являются линиями малой кривизны, уменьшающейся с ростом температуры, то для резкого повышения чувствительности графических построений дальнейшее согласование (второе приближение) велось по отклонениям $\Delta\sigma$ от вспомогательных прямых, являющихся приближением к действительным асимптотам реальных изохор.

Отклонения $\Delta\sigma$ представляют собой разности

$$\Delta\sigma = \sigma_{оп} - \sigma_{всп}, \quad (15)$$

где $\sigma_{оп}$ — значение σ в каждой опытной точке.

По данным первого графического приближения было подобрано весьма простое уравнение для семейства этих прямых, имеющее вид

$$\sigma_{всп} = \bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 \tau = -1,67 \omega + 0,031 \omega^4 + (1 + 0,89 \tau) \omega \quad (16)$$

По формулам (15) и (16) во всех опытных точках были насчитаны значения $\Delta\sigma$, которые во всей области изменения параметров в несколько раз меньше величины σ и изменяются на изохоре лишь незначительно. Это позволяет резко повысить точность графических построений.

Взаимное согласование изотерм и изохор, построенных по данным $\Delta\sigma$, дало возможность получить плавную и жесткую сетку опорных данных во всей области пара, включая кривую насыщения.

Следует отметить, что согласование по $\Delta\sigma$ данным является настолько чувствительным, что позволяет оценить отклонения опытных данных от опорной сетки изохор и изотерм в сотых долях процента. Это дало возможность отобрать наиболее надежные опытные данные, отклоняющиеся от опорных в пределах 0—0,3%.

Так как при графическом согласовании данных все же имеется некоторый произвол, хоть и незначительный, то полученный результат следует рассматривать как основу для окончательного аналитического согласования данных. Последнее следует производить на базе уравнения состояния (14).

Очевидно, что отобранные при втором приближении опытные PVT данные следует считать окончательно согласованными, если они удовлетворяют уравнению (14) с точностью, лежащей в пределах допуска эксперимента.

На основании (14) и (16) можно записать

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_{\text{всп}} = (\alpha_0 - \bar{\alpha}_0) + (\alpha_1 - \bar{\alpha}_1) \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2$$

или

$$\Delta \sigma = \Delta \alpha_0 + \Delta \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2, \quad (17)$$

где

$$\Delta \alpha_0 = \alpha_0 - \bar{\alpha}_0, \quad \Delta \alpha_1 = \alpha_1 - \bar{\alpha}_1$$

Таким образом задача окончательного аналитического согласования опытных PVT данных сводится к нахождению функций $\Delta \alpha_0$, $\Delta \alpha_1$, β и γ , которые совместно с функцией ψ должны обеспечить наилучшее удовлетворение данным $\Delta \sigma$, а, следовательно, и самим опытным PVT данным. Это наилучшее удовлетворение можно обеспечить, если согласование данных, отобранных во втором графическом приближении, вести на изохорах методом наименьших квадратов на базе уравнения (17).

С этой целью на 70 изохорах для всей области пара были определены таблично функции $\Delta \alpha_0$, $\Delta \alpha_1$, β и γ .

По найденным значениям функций $\Delta \alpha_0$, $\Delta \alpha_1$, β и γ была рассчитана и построена новая аналитическая сетка изохор и изотерм, наилучшим образом удовлетворяющих опытным данным.

Для построения сетки опорных данных по изобарам и изотермам полученные опорные данные были построены в координатах σ , P на каждой изотерме сняты значения σ при круглых значениях P в кг/см² и сглажены по изобарам.

Таким образом, окончательная сетка опорных данных в области пара является согласованной по изотермам, изохорам и увязана с кривой насыщения.

По отклонению опытных данных от полученной сетки изохор и изотерм можно судить о их достоверности и взаимной согласованности.

б) Согласование данных в области жидкости

Так как данные по изотермам в области жидкости охватывают разные интервалы изменения удельного объема и не перекрывают друг друга, то оказалось целесообразно вести согласование по изобарам и изотермам.

При этом согласование по изотермам производилось по данным удельных объемов v , так как последние незначитель-

но изменяются на изотерме. Согласование по изобарам велось по данным σ . Взаимное согласование данных по изотермам в области жидкости было увязано с данными на кривой насыщения.

Это позволило получить сетку опорных данных в области жидкости, согласованных между собой и с данными на левой пограничной кривой.

Полученные опорные данные в области жидкости были увязаны по изобарам с данными в области пара на критической изотерме.

В основу разработки опорных данных по изложенной методике были положены данные следующих авторов: Кириллина, Румянцева, Зубарева и Улыбина, Тимрота, Кейса, Кеннеди и сотр. (новейшие данные), Кейса и Смитта, Амага, Осборна (данные на кривой насыщения).

Для создания сетки опорных данных в области высоких температур (600 — 800°C) были использованы новые данные В. А. Кириллина и последние данные Кеннеди, которые совместно с данными других авторов на низких температурах образуют плавные изохоры и изотермы, увязанные с кривой насыщения.

В диссертационной работе сделан подробный анализ экспериментальных данных перечисленных авторов и дана оценка отклонений от опорной сетки в каждой опытной точке.

Следует отметить, что из всех проверенных экспериментальных точек (≈ 1800) свыше 85% согласуются с полученной сеткой опорных данных в пределах 0 — 0,2% для области пара и 0 — 0,05% для жидкой фазы.

В диссертации приводится таблица значений удельных объемов воды и водяного пара для давлений 1 — 1000 ата и температур 0 — 800°C, для которой принята сетка давлений и температур в соответствии с решением Международного координационного комитета по свойствам водяного пара.

Указанная таблица явилась основой для сопоставления термических свойств обычной и тяжелой воды.

В заключение отметим, что работа по анализу и согласованию существующих термических данных воды и водяного пара была представлена и обсуждалась на заседании Московского совещания Международного координационного комитета по свойствам водяного пара.

✓ 000050

Одесский государственный
Институт
им. И. В. Сталина

О термодинамическом подобии обычной и тяжелой воды

Одинаковое значение величины суммарного заряда ядер, входящих в состав молекулы H_2O и D_2O , и близость критических параметров обоих веществ дает основание предположить, что обычная и тяжелая вода подчиняются закону соответственных состояний. Отношение критических чисел $k =$

$$\begin{aligned} &= \frac{P_k v_k}{RT_k} \quad \text{для } \text{H}_2\text{O} \text{ и } \text{D}_2\text{O} \text{ равно } \frac{k^D}{k^H} = \\ &= \frac{(MP_k v_k)^D}{T_k} : \left(\frac{MP_k v_k}{T_k} \right)^H = 0,998^* \end{aligned}$$

т. е. они могут считаться практически равными.

Равенство критических чисел обоих веществ, являющееся необходимым условием выполнимости закона соответственных состояний, также подтверждает правильность выказанного предположения.

Однако проверить наличие термодинамического подобия D_2O и H_2O и установить область изменения параметров, где это подобие выполняется, можно при наличии достаточного количества экспериментальных данных для тяжелой воды.

В этом отношении весьма ценными являются упомянутые выше исследования В. А. Кириллина и С. А. Улыбина по сжимаемости тяжелой воды, дающие возможность провести сопоставление термических свойств D_2O и H_2O .

С целью проверки выполнимости закона соответственных состояний для D_2O и H_2O опорные PvT данные тяжелой и обычной воды, представленные в безразмерных параметрах σ , ω , τ , были приведены к одинаковым значениям τ и сопоставлены между собой по изотермам в координатах σ , ω .

Установлено, что в исследуемых координатах все без исключения экспериментальные изотермы D_2O в исследуемом интервале температур $350 - 500^\circ\text{C}$ практически совпадают (до 0,2%) с соответствующими изотермами H_2O при значениях приведенной плотности $\rho = 0 \div 1,4$, после которой наблюдаются расхождения, увеличивающиеся с увеличением плотности.

*) Здесь и в дальнейшем верхние индексы D и H соответственно относятся к D_2O и H_2O :

Следовательно, в указанном интервале изменения ω имеет место равенство

$$\sigma^H = \sigma^D,$$

справедливое для поименно одинаковых значений ω и τ . Так как комплекс σ связан с безразмерными параметрами

соотношением $\sigma = \frac{k\pi}{\omega}$, то совпадение значений σ для

D_2O и H_2O при одинаковых ω и τ влечет за собой совпадение приведенных давлений τ , поскольку критические числа k обоих веществ практически равны.

Таким образом, для соответственных состояний обычной и тяжелой воды (одинаковые значения ω и τ) выполняется равенство

$$\pi^H = \pi^D,$$

что и подтверждает выполнимость закона соответственных состояний для D_2O и H_2O во всем исследуемом интервале температур 350—500°C.

Исследования, проведенные в настоящей работе, показали справедливость закона соответственных состояний для обоих веществ также в области температур ниже 350°C.

Этот важный вывод позволяет по данным H_2O провести надежную экстраполяцию свойств тяжелой воды в область температур $t < 350^\circ C$.

Есть все основания полагать, что подобная экстраполяция свойств D_2O в область высоких температур ($t > 500^\circ C$) также является надежной.

Резюмируя вышеизложенное, можно утверждать, что обычная и тяжелая вода подчиняются закону соответственных состояний в интервале плотностей $\rho = 0 \div 1,4$, характеризующем паровую фазу, и в широком диапазоне температур, начиная от 3,8°C до температур, превышающих 500°C.

Это дает возможность на основе хорошо изученных свойств водяного пара получить точные данные тяжелой воды в широкой области изменения параметров, значительно выходящий за границы эксперимента, а также надежные значения калорических величин.

В настоящей работе на базе закона соответственных состояний были получены значения удельных объемов тяжелой воды в паровой фазе при температурах до 650°C и давлениях

1—500 кг/см², энтальпии при $P = 1—300$ кг/см² и температурах до 550°C, а также величины удельных объемов сухого насыщенного пара.

Расчет производился по формулам

$$(Pv)^D = (Pv)^H \frac{M^H T_k^D}{M^D T_k^H};$$

$$i^D = i_o^D + (i - i_o)^H \frac{M^H T_k^D}{M^D T_k^H}, \quad (18)$$

которые справедливы при условии

$$\pi^D = \pi^H \text{ и } \tau^D = \tau^H \quad (19)$$

В основу расчета были положены опорные термические данные H_2O и значения энтальпии водяного пара по данным «скелетной» таблицы 1934 г., которые определялись при значениях τ и π , соответствующих круглым значениям температур и давлений D_2O . При этом соответствующие значения температур и давлений H_2O находились по формулам.

$$p^H = p^D \cdot 1,01302; \quad t^H = t^D + 2,65 \tau,$$

которые вытекают из условий (19). Коэффициент 2,65 равен разности критических температур обычной и тяжелой воды.

В формулах (18) величины i_o^H были рассчитаны по уравнению В. С. Силецкого, а значения i_o для D_2O были получены по интерполяционному уравнению для c_{p0} , составленному нами по новейшим данным Фридмана и Хаара.

В табл. 1, 2 приводятся значения удельных объемов и энтальпии тяжелой воды, полученных описанным выше путем для области параметров, где выполняется закон соответственных состояний.

Сравнение полученных по подобию термических данных D_2O с экспериментальными показывает хорошую их сходимость (до 0,2%). Это дает все основания полагать, что полученные значения удельных объемов тяжелой воды (табл. 1) являются достоверными также и в области, выходящей за пределы эксперимента. Эти величины удельных объемов совместно с опорными PvT данными явились основой для составления уравнения состояния тяжелой воды в паровой фа-

УДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ (см³/г)

Давле- ние кг/см ²	Температура °С										
	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650
1	1780	1993	2208	2421	2634	2845	3058	3271	3482	3694	3906
5		390,4	435,5	479,5	523,0	566,2	609,1	652,0	694,8	737,4	780,0
10		189,3	213,8	236,9	259,3	281,2	303,0	324,7	346,4	367,9	389,3
25			80,10	91,03	100,9	110,2	119,4	128,3	137,3	146,1	154,8
50				41,79	47,80	53,12	58,13	62,94	67,57	72,13	76,62
75				24,65	29,89	33,99	37,67	41,08	44,32	47,49	50,59
100					20,76	24,37	27,39	30,12	32,70	35,17	37,57
125					15,00	18,50	21,20	23,56	25,71	27,77	29,76
150					10,75	14,50	17,03	19,19	21,07	22,86	24,55
175						11,58	14,05	16,03	17,73	19,33	20,84
200						9,298	11,78	13,66	15,24	16,68	18,05
250						5,806	8,548	10,32	11,73	12,99	14,14
300						2,930	6,325	8,170	9,385	10,54	11,57
350						2,000	4,707	6,457	7,717	8,774	9,731
400							3,540	5,260	6,460	7,465	8,340
450							2,782	4,349	5,496	6,449	7,265
500							2,347	3,658	4,751	5,644	6,423

ЭНТАЛЬПИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ ккал/кг

P кг/см ²	Температура °C									
	150	200	250	300	350	400	450	500	550	
1	613,8	636,1	658,5	681,4	704,5	728,5	752,8	777,4	802,8	
5		631,8	655,2	679,0	703,1	727,1	751,7	776,6	802,0	
10		625,7	651,2	676,0	700,8	725,3	750,3	775,3	811,0	
50				648,1	682,1	710,5	738,3	765,7	792,8	
100					651,8	689,9	722,5	753,3	782,3	
150					604,3	664,9	705,3	740,2	771,5	
200						632,1	686,0	725,9	761,0	
250							663,3	710,6	750,5	
300								693,5		

зе, а таблица полученных значений энтальпии — критерием надежности составленного уравнения для расчета калорических величин.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

а) Уравнение состояния для области пара

Так как обычная и тяжелая вода подчиняется закону соответственных состояний лишь в ограниченном интервале изменения плотности, то единственным путем, дающим возможность определить термодинамические свойства D_2O в более широкой области параметров, является составление уравнения состояния, с большой точностью описывающего термические данные и дающие правильные значения калорических величин.

Для аналитического отображения термодинамических свойств D_2O в паровой фазе было использовано уравнение состояния (3) с четырьмя членами разложения в правой части:

$$\frac{Pv}{RT_k} = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2 \quad (14)$$

Задача составления уравнения состояния сводится к определению пяти элементарных функций α_0 , α_1 , β , γ и ψ , каждая из которых зависит только от одной переменной ω или τ .

Методика определения элементарных функций подробно разработана Я. З. Казавчинским.

Однако при составлении уравнения состояния для D_2O задача отыскания элементарных функций значительно упрощается, благодаря наличию термодинамического подобия для обычной и тяжелой воды.

Действительно, так как для D_2O и H_2O в интервале $\omega = 0-1,4$ и при всех значениях τ справедливо одно и то же уравнение состояния, которым может служить уравнение (14), то в последнем, в качестве температурной функции можно принять функцию ψ , определенную для обычной воды.

Методика определения температурной функции ψ для водяного пара была описана ранее, согласно которой для H_2O :

$$\psi = \frac{1}{\tau^{3,82}}$$

Зная теперь функцию ψ , нетрудно определить элементарные функции α_0 , α_1 , β и γ в широком интервале изменения плотности ω , пользуясь опорными данными для тяжелой воды.

С этой целью составляем уравнения для четырех базовых изотерм в виде полиномов от приведенной плотности ω , которые в сочетании с уравнениями этих же изотерм, представленных в форме (14) при заданных τ и ψ , дают систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными функциями α_0 , α_1 , β и γ .

Разрешая полученную систему уравнений, получаем аналитические выражения для искоемых элементарных функций α_0 , α_1 , β и γ .

Для D_2O в качестве базовых были приняты изотермы: критическая 400, 450 и 500°C, для которых коэффициенты полиномов были найдены методом наименьших квадратов.

Окончательно получаем следующие выражения для элементарных функций:

$$\psi = \frac{1}{\tau^{3,82}}$$

$$\alpha_0 = -1,670525 \omega + 2,774530 \omega^2 - 10,343730 \omega^3 + 13,064760 \omega^4 - 6,799026 \omega^5 + 1,331764 \omega^6 - 0,017782 \omega^8;$$

$$\alpha_1 = 1 + 0,740000 \omega - 1,251144 \omega^2 + 5,140309 \omega^3 - 6,223360 \omega^4 + 2,994786 \omega^5 - 0,504372 \omega^6 + 0,001376 \omega^8;$$

$$\beta = 0,461250 \omega - 1,479808 \omega^2 + 7,603778 \omega^3 - 9,585042 \omega^4 + 3,764806 \omega^5 - 0,836714 \omega^6 + 0,002707 \omega^8;$$

$$\gamma = 0,023655 \omega^2 - 0,400726 \omega^3 + 0,284380 \omega^4 + 0,352196 \omega^5 - 0,286016 \omega^6 + 0,021437 \omega^8$$

Полученные функции, будучи подставлены в правую часть (14), дают искомое уравнение состояния для тяжелой воды в паровой фазе.

Предлагаемое уравнение состояния описывает термические данные D_2O в интервале изменения плотности $\omega = 0—1,9$ и в широком диапазоне температур от 3,8 до температур, значительно превышающих 500°C.

Пользуясь известными термодинамическими соотношениями, можно на основе уравнения (14) получить расчетные формулы для определения калорических величин.

Сравнительные таблицы, приведенные в диссертации, показывают хорошее совпадение расчетных PvT данных с опытными.

Систематические отклонения расчетных и опытных значений удельных объемов порядка $\pm 0,10\%$, максимальные отклонения в отдельных точках достигают величины порядка $0,28\%$. Это наглядно иллюстрируется таблицей 3.

В работе было проведено сопоставление значений энтальпии, вычисленных по уравнению, с соответствующими величинами энтальпии, полученными по подобию. Проверка показала хорошую сходимость сравниваемых величин. Максимальные отклонения в отдельных точках порядка $1,0$ ккал/кг.

Так как сопоставленное уравнение состояния для интервала $\tau = 0 \div 1,4$ является общим также для H_2O , то весьма важным критерием надежности предлагаемого уравнения может служить сопоставление расчетных термических и калорических величин с опытными данными водяного пара.

Для указанного интервала плотностей и широкого диапазона изменения температур проведено сравнение опытных и расчетных значений удельных объемов H_2O на линии насыщения и в области перегрева, а также сопоставлены данные по теплоемкости c_p .

Сравнительные таблицы, приведенные в диссертации, показывают, что сопоставляемые расчетные и опытные величины согласуются между собой в пределах установленных для них допусков. Так, например, средние отклонения по удельным объемам порядка $0,15\%$, а по теплоемкости c_p не превышают $0,8\%$.

Наряду с этим, предлагаемое уравнение состояния отражает закономерности термодинамического поведения тяжелой воды в паровой фазе (прямолинейность критической изохоры, предельные и критические условия, перемена знака кривизны изохор и др.).

Резюмируя изложенное, можно считать, что предлагаемое уравнение состояния является надежным и может служить основой для расчета подробных термодинамических таблиц тяжелой воды в паровой фазе. По указанному уравнению была построена диаграмма $i-S$ тяжелой воды.

б) Уравнение состояния для жидкой фазы

Так как данные по изотермам в области жидкости охватывают разные интервалы изменения удельного объема и в системе координат $Pv, \frac{1}{v}$ друг друга не перекрывают, то явилось целесообразным искать уравнение состояния для жид-

**СРЕДНИЕ И МАКСИМАЛЬНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ
УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ D₂O ОТ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ В. А. КИРИЛЛИНА
И С. А. УЛЫБИНА**

Отклонения, $\frac{\Delta v}{v}$ %	И з о т е р м ы °С									
	350	360	369	371	372	380	400	450	500	
Средние	0,16	0,14	0,12	0,09	0,11	0,06	0,04	0,05	0,05	
Максимальное	0,00	-0,13	-0,16	-0,06	-0,11	-0,12	-0,10	-0,08	-0,10	-0,10
	+0,27	+0,28	+0,25	+0,18	+0,25	+0,16	+0,06	+0,10	+0,04	+0,04

кой фазы в форме, представляющей удельный объем в функции независимых переменных P и t :

$$v = t(P, t)$$

Для тяжелой воды было составлено уравнение состояния, имеющее следующий вид:

$$v = A + \frac{1}{b + aP} + \frac{n}{P} + \frac{m}{P^2}, \quad (20)$$

где A , b , a , n и m являются функциями температуры.

В основу составления уравнения состояния (20) была положена полученная ранее таблица опорных значений удельных объемов жидкой D_2O .

В диссертационной работе разработана методика определения функций A , b , a , n и m в зависимости от температуры.

Указанные функции имеют вид:

$$\Theta = \frac{t}{100}$$

$$A = 0,03841 (\Theta - 2)^3 e^{-(3,3 - \Theta)^8}$$

$$a = 0,43683 \cdot 10^{-4} e^{0,143912 \Theta^2}$$

$$b = 1,11140 - 0,014705 \Theta - 0,034104 \Theta^2 + \\ + 0,000298 \Theta^3 + 0,00056 \Theta^4$$

$$n = 2,366 e^{-5,38815 (3,1 - \Theta)^2}$$

$$m = 1,4224 \cdot 10^4 (\Theta - 2,715)^4 e^{-(4,1 - \Theta)^{10}}$$

Предлагаемое уравнение состояния описывает область давлений и температур, не охваченную уравнением для паровой фазы.

Проверка уравнения состояния по экспериментальным термическим данным показала хорошую сходимость расчетных и опытных величин, что наглядно иллюстрируется табл. 4.

Кроме того, предлагаемое уравнение состояния с достаточной точностью отображает те отдельные измерения по теплоемкости c_p , которые имеются в литературе. В частности, наблюдается хорошее совпадение с данными С. Л. Ривкина.

В таблицах приводятся также значения истинной теплоемкости c_p для жидкой и паровой фаз, которые были рассчитаны по соответствующим уравнениям состояния для D_2O .

Все табличные данные между собою согласованы и увязаны с линией насыщения.

В приложении к диссертации даны диаграммы состояния $i - S$, $i - P$ и $S - P$, полученные по уравнениям состояния для сжатой жидкости и для области пара.

В заключение отметим, что термодинамические таблицы свойств тяжелой воды составлены впервые.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

- Казавчинский Я. З., Кессельман П. М. Опорные данные по удельным объемам воды и водяного пара. Инженерно-физический журнал № 7, 1959.
- Кессельман П. М. О форме уравнения состояния реального газа. Инженерно-физический журнал № 1, 1959.
- Кессельман П. М. К вопросу определения температурной функции уравнения состояния реального газа. Инженерно-физический журнал № 5, 1959.
- Кессельман П. М. О термодинамическом подобии простой и тяжелой воды. Теплоэнергетика, № 3, 1960.
- Кессельман П. М. Уравнение состояния тяжелой воды для жидкой фазы. Теплоэнергетика № 4, 1960.
-