

К 43

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант П. А. КОТЛЯРЕВСКИЙ

На правах рукописи

**Исследование термодинамических
свойств двуокиси углерода
в широкой области температур
и давлений с учетом термической
диссоциации**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель — кандидат технических наук,
доцент КЕССЕЛЬМАН П. М.

ОДЕССА
1966

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант П. А. КОТЛЯРЕВСКИЙ

На правах рукописи

Исследование термодинамических
свойств двуокиси углерода
в широкой области температур
и давлений с учетом термической
диссоциации

Переучет 1988 г.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель — кандидат технических наук,
доцент КЕССЕЛЬМАН П. М.

0000860

Одесский технологический
институт
им. М. В. Ломоносова

ОДЕССА
1966

БИБЛИОТЕКА

Одесский технологический институт им. М. В. Ломоносова направляет Вам для ознакомления автореферат диссертации, представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Публичная защита назначена на „____“ _____ 1966 г.

Просим прислать Ваш отзыв (в двух экземплярах) по данной работе и принять участие в обсуждении ее на защите.

Наш адрес: г. Одесса, ул. Свердлова, № 112, ОТИ им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета
ОТИ им. М. В. Ломоносова

(Запорожец Л. А.)

ВВЕДЕНИЕ

Поиски новых рабочих тел и теплоносителей с целью создания высокоэкономичных энергетических установок крупной мощности требуют широкого экспериментального и теоретического изучения теплофизических свойств разнообразных веществ. Одним из перспективных рабочих тел в теплоэнергетике является двуокись углерода.

Одесскому технологическому институту им. М. В. Ломоносова поручено теоретическое исследование свойств двуокиси углерода на основании новейших экспериментальных данных и составление подробных термодинамических таблиц и диаграмм состояния CO_2 в широкой области параметров.

Точность данных по термодинамическим свойствам двуокиси углерода должна быть весьма высокой с тем, чтобы максимально исключить возможные погрешности при проектировании узлов и исследовании циклов углекислотных энергетических установок. Кроме того, при разработке проектов углекислотных теплосиловых установок с жидкостным сжатием при нижней температуре цикла $\sim 15^\circ\text{C}$ (варианты циклов Гохштейна Д. П. и Дехтярева В. Л.) предполагается наличие надежных и согласованных данных в жидкой и газовой фазах, состоянии насыщения и надкритической области параметров. Имеющихся разрозненных табличных данных явно недостаточно для этой цели.

До настоящего времени остаются малоисследованными либо совсем неисследованными следующие области параметров состояния CO_2 : $t=0-2000^\circ\text{C}$ и давлений от 100 до 1000 атм, линия насыщения, надкритический район и область термической диссоциации при $T>1800^\circ\text{K}$ (с учетом реальности компонентов смеси). В литературе отсутствуют подробные данные по скорости звука, коэффициенту адиабаты и коэффициенту объемного расширения в широком диапазоне температур и давлений.

Наиболее точные табличные данные, опубликованные в последнее время, относятся в основном к газообразной дву-

окси углерода в области умеренных температур и низких давлений. Свойства CO_2 в жидкой фазе весьма малочисленны и ненадежны. Имеющиеся таблицы v, i, s, C_p и C_v жидкой двуокиси углерода, приводимые Ньюиттом с соавторами, являются по существу единственными данными, увязанными с соответствующими величинами для состояния насыщения и газовой фазы в широком интервале давлений ($P=1-1000 \text{ атм}$) при температурах $t=-37-150^\circ \text{С}$. Однако, анализ этих таблиц, проведенный в настоящей работе, показал, что значение энтальпии, энтропии и теплоемкости C_p неудовлетворительно согласуются с данными других авторов. Существенные расхождения наблюдаются в основном при высоких давлениях ($P \cong 200-1000 \text{ атм}$) в области температур $t=25-100^\circ \text{С}$. При построении $i-s$ -диаграммы для области жидкости по данным Ньюитта с соавт. обнаружено, что величины работы адиабатического сжатия от линии насыщения до давлений $P \cong 100-300 \text{ атм}$ $\Delta i_s|_{P_{\text{нас}}}$ больше величин работы идеально несжимаемой жидкости $v_{\text{нас}}(P-P_{\text{нас}})$, рассчитанных при соответствующих $s=\text{const}$. Следует отметить также, что характер изменения теплоемкости C_p на изобарах при давлениях порядка $200-1000 \text{ атм}$ резко отличается от данных других авторов. Указанные недостатки свидетельствуют о недостаточной точности табличных величин Ньюитта с соавторами.

Сопоставление термодинамических функций, полученных многими исследователями при одинаковых температурах и давлениях, весьма затруднено, так как требует громоздких графических перестроений и, кроме того, может привести к неточным представлениям и результатам из-за невысокой достоверности интерполяционных данных. В частности, это можно отнести к теплоемкости C_p в интервале низких и умеренных температур (в районе максимумов) и другим функциям вследствие их резкого изменения в надкритической области. Тем не менее, в диссертационной работе такое исследование было проделано с целью выяснения согласования данных по энтальпии и энтропии, приведенных в наиболее важных теоретических и экспериментальных работах Михельса с соавт., группы московских авторов (Вукаловича М. П., Алтунина В. В., Тимошенко Н. И., Масалова Я. Ф. и Гуреева А. Н.), Ньюитта с соавт., Прайса, Катхе О. И., Дженкина и Шортхозе, Мак Кормака и Шнайдера*.

*Во время написания автореферата (диссертационная работа была уже закончена) вышла в свет монография Вукаловича М. П. и Алтунина В. В. „Термодинамические свойства двуокиси углерода“. Данные, приведенные в монографии, стали известны автору слишком поздно и поэтому в диссертационной работе не рассматривались.

Рассмотрение энтальпии на изобарах и изотермах свидетельствует о значительных расхождениях (до 13 кдж/кг) данных по i , сообщенных в указанных работах, для газообразной CO_2 при давлениях $P > 200 \text{ атм}$ и жидкой фазы в интервале давлений $P_{\text{нас}}-1000 \text{ атм}$. Здесь необходимо отметить, что энтальпия $i=f(P)$ при низких температурах и повышенных давлениях, особенно в области жидкости, начиная от линии насыщения до давлений вплоть до 1000 атм , изменяется весьма незначительно. Например, на изотерме 0°С при давлениях от 35 до 600 атм изменение энтальпии составляет величину порядка 6 кдж/кг . Таким образом, расхождения рассмотренных табличных данных (даже для Δi , составляющих величину $4-8 \text{ кдж/кг}$) настолько велики, что согласование величин энтальпии, полученных разными авторами (например, Михельсом и Ньюиттом), по давлениям и температурам не может быть выполнено с требуемой точностью. Так, при построении $i-T$ -диаграммы в интервале температур от 100 до 25°С и давлений $\sim 100-1000 \text{ атм}$ обнаружено, что одноименные изобары Михельса и Ньюитта значительно не соответствуют друг другу и пересекают соседние. В области умеренных и высоких температур при давлениях $> 200 \text{ атм}$ имеющиеся данные Катхе О. И. и Прайса также неудовлетворительно согласуются между собой.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении энтропии, сообщенной различными авторами. Кажущееся удовлетворительное согласие величин s ($0,2-0,7\%$) на практике [при построении изобар $s=f(P)$] является недостаточным. Очевидно, что попытки составления диаграмм на основании таблиц, представляющих компиляции свойств CO_2 , определенных различными исследователями, не могут привести к успеху. Расхождения в величинах и тенденциях изменения энтальпии и энтропии, не говоря уже о теплоемкости C_p , следует, по-видимому, объяснить применением различных методов получения этих данных, а также использованием результатов недостаточно точных PvT измерений при расчете указанных величин. Существующие таблицы при давлениях $P > 200 \text{ атм}$ и температурах $T > 450^\circ \text{К}$ основываются, в основном, на недостоверных термических данных, сообщенных Кеннеди.

В последнее время появился ряд работ отечественных и зарубежных исследователей, посвященных экспериментальному изучению свойств CO_2 . В связи с этим представилась возможность аналитически описать наиболее надежные опытные данные.

Цель настоящего исследования заключается в получении единого уравнения состояния двуокиси углерода для широкой области параметров, включающей жидкость, газовую

фазу и пограничную кривую с тем, чтобы на его основе рассчитать подробные и надежные таблицы разнообразных термодинамических свойств CO_2 , необходимые для инженерных расчетов. Кроме того, представляется целесообразным исследовать область термической диссоциации CO_2 (до 4000°K), поскольку в настоящее время необходимо знание свойств реальных газов при высоких температурах в связи с развитием высокотемпературных установок.

Анализ и согласование экспериментальных данных

Двуокись углерода — одно из немногих веществ, для которых были проведены тщательные измерения сжимаемости в широкой области температур и давлений ($t = -37$ — 1000°C и $P = 0$ — 3000 атм). Имеется большое количество работ, посвященных экспериментальному изучению термических свойств CO_2 в газовой и жидкой фазах, а также в состоянии насыщения. Однако надежность приводимых в них величин различна. В связи с этим, в настоящей работе был проведен анализ и согласование экспериментальных термических данных с целью отбора наиболее надежных из них и получения сетки опорных точек, необходимой при составлении уравнения состояния.

Одним из важнейших этапов при составлении сетки опорных точек является обработка экспериментальных термических данных в состоянии насыщения и определение критических параметров.

В работе дается характеристика и проводится анализ экспериментальных данных по давлению насыщенного пара и критическим константам T_k и P_k . В результате этого исследования приняты: зависимость давления насыщенного пара P_s от температуры T_s , данная таблично Майером и Ван Дузеном через один градус ($-56,6$ — t_k $^\circ\text{C}$); критическая температура $T_k = 304,19^\circ\text{K}$ и критическое давление $P_k = 72,85$ атм.

Плотность жидкой и газообразной двуокиси углерода в состоянии насыщения были измерены Маттиасом, Амага, Бэнном, Дженкиным, Лоури и Эриксоном, Михельсом с соавт. Данные работ этих исследователей охватывают диапазон изменения температур от тройной до критической точки. Расчетные результаты Планка и Куприянова дополняют данные по d'' ниже температуры -5°C . Сравнение имеющихся данных по плотности газа и жидкости в состоянии насыщения свидетельствует об их крайне неудовлетворительной согласованности. Расхождения в величинах d' и d'' , сообщенных различными исследователями, составляют $\pm (1-4)\%$. В не-

посредственной близости к критической точке точность данных резко падает, нередко доходя до величины порядка 10%. Расхождения в значениях d_k тоже велики. Поэтому возникли трудности в согласовании данных в состоянии насыщения и определении величины критической плотности d_k . Весьма желательно, чтобы значение d_k было увязано с принятыми в настоящей работе критическими параметрами P_k и T_k .

Известно, что давление насыщенного пара вещества и его плотность являются, как правило, результатами независимых измерений. При этом данные $P_s = f(T_s)$ являются более точными и обычно охватывают широкий температурный интервал вплоть до критической точки. В связи с этим удается надежно согласовать данные на кривой упругости с критическими параметрами T_k и P_k . В то же время измерение плотности в состоянии насыщения, особенно вблизи критической точки, сопряжено с большими трудностями, и точность этих данных намного уступает точности измерения давлений насыщенного пара.

Район линии насыщения вблизи критической точки многих веществ (в частности двуокиси углерода) по плотности является малоисследованным. Критическая же плотность вещества вообще непосредственно в опытах не измеряется. Поэтому существуют различные косвенные методы определения критической плотности d_k . Лучшими из них, по-видимому, следует считать те, которые основываются на данных сжимаемости не только в состоянии насыщения, но также и в надкритической области параметров: методы, базирующиеся на законе Планка-Гиббса, на использовании тщательных измерений сжимаемости на критической изотерме и некоторые другие. Однако в подавляющем большинстве случаев, когда надежные данные в надкритической области параметров отсутствуют, для определения критической плотности используют только измерения плотности в состоянии насыщения. Эти различные методы определения d_k , дающие, как правило, результаты, сильно отличающиеся друг от друга, не предполагают использования данных на кривой упругости и согласования в комплексе с критическими параметрами T_k и P_k . Между тем величину d_k необходимо увязать с P_k и T_k , т. к. эти три параметра определяют критическое число $Z_k = \frac{P_k}{RT_k} \cdot \frac{1}{d_k}$, играющее фундаментальную роль в теории термодинамического подобия и при исследовании свойств веществ в надкритической области. В связи с возникшими трудностями в определении надежных величин d' , d'' и d_k для двуокиси углерода явилась желательной раз-

работка метода согласования данных различных авторов по ортобарическим плотностям с наиболее точными данными на кривой упругости и определения критической плотности d_k .

Сущность предлагаемого в работе метода заключается в следующем. Если построить зависимость сжимаемости Z_s в функции от d_s , то она представляет монотонную кривую, плавно переходящую из газовой части в жидкую через критическую точку. Здесь предполагается, что после анализа и обработки опытных данных приняты: зависимость $P_s=f(T_s)$ и критические параметры T_k и P_k . Нужно отметить, что неудовлетворительно согласующиеся в координатах Z_s , T_s и Z_s , P_s данные различных авторов имеют лишь незначительный разброс точек на кривой $Z_s=f(d_s)$. Это существенно упрощает задачу согласования PvT данных на линии насыщения. Соответствующая зависимость $Z_s=f(d_s)$, построенная для двуокиси углерода, приводится на рис. 1. Располагая

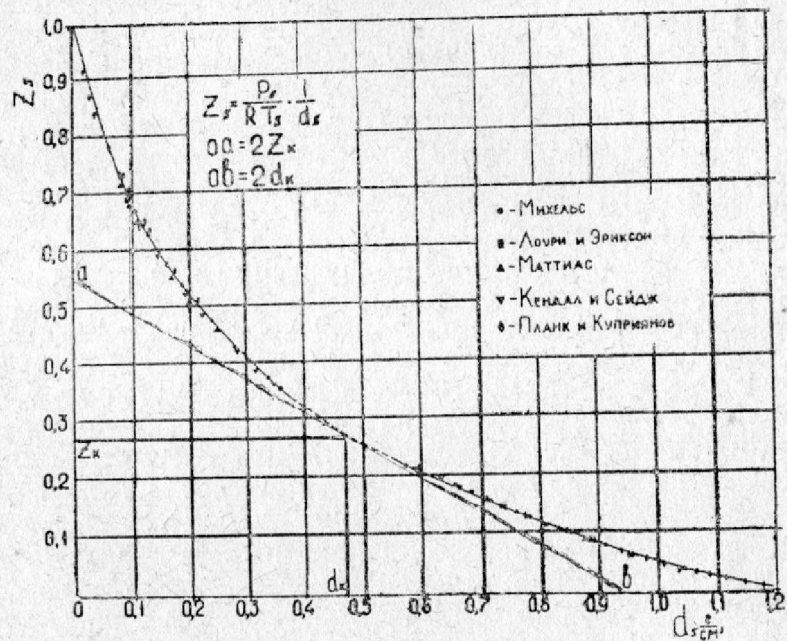


Рис. 1

данными на линии насыщения для газовой и жидкой фаз, можно легко восстановить данные по сжимаемости в неисследованной части кривой, непосредственно примыкающей к критической точке. Пользуясь графиком $Z_s=f(d_s)$, можно также с достаточной для практики точностью определить критическую плотность d_k .

Математически в самом общем виде нетрудно показать, что касательная, проведенная к такой кривой в критической

точке, удовлетворяет следующему условию: от оси ординат и от оси абсцисс она отсекает отрезки, равные соответственно удвоенным значениям сжимаемости Z_k и плотности d_k . Действительно, тангенс угла наклона касательной в критической точке равен:

$$\left(\frac{\partial Z_s}{\partial d_s}\right)_k = \left[\frac{1}{RT_s} \frac{\partial}{\partial d_s} \left(\frac{P_s}{d_s}\right)\right]_k = \left[\frac{1}{RT_s} \left(-\frac{P_s}{d_s^2} + \frac{1}{d_s} \frac{\partial P_s}{\partial d_s}\right)\right]_k = -\frac{P_k}{RT_k} \frac{1}{d_k^2},$$

так как

$$\left(\frac{\partial P_s}{\partial d_s}\right)_k = 0. \quad (1)$$

Это значит, что отрезок d_k-b равен по величине критической плотности, и, следовательно, отрезок $0-a=2Z_k$ (см. рис. 1). Отсюда следует метод отыскания критической плотности d_k путем проведения указанной касательной, удовлетворяющей отмеченным условиям. Для окончательного уточнения найденного значения d_k удобно воспользоваться дополнительным графиком, представляющим зависимость $\frac{1}{Z_s}=f(d_s)$, построенном на основании предыдущих сглаженных данных (рис. 2). Секущая, проведенная к такой кривой под углом, тангенс которого равен $\text{tg } \alpha = \frac{RT_s}{P_s}$, пересечет кри-

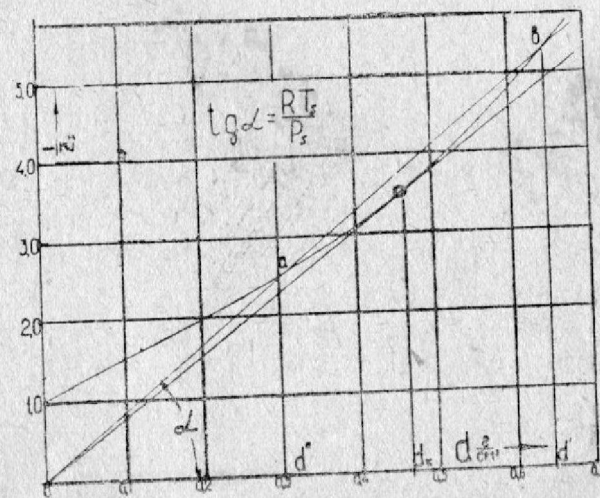


Рис. 2

вую в двух точках, соответствующих значениям d'' и d' при заданных параметрах T_k и P_k . При устремлении секущей к ее предельному положению, т. е. касательной, точки a и b стремятся к точке, соответствующей критической плотности d_k . Проведение такой касательной с фиксированной точкой в начале координат дает уточненное значение d_k . При этом следует отметить, что угловой коэффициент касательной должен быть равен $\frac{RT_k}{P_k}$. Последнее условие является допол-

нительным критерием надежности согласования в комплексе критических параметров и правильности определения d_k . Описанным выше методом были обработаны имеющиеся термические данные CO_2 в состоянии насыщения, и получено значение критической плотности $d_k = 0,4682 \text{ г/см}^3$.

Применив изложенный метод для отыскания критического объема водяного пара по данным Международной скелетной таблицы 1963 г., получено значение $v_k^{\text{H}_2\text{O}}$, лежащее в достаточно узких пределах, а именно $v_k^{\text{H}_2\text{O}} = 3,18 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. Оно хорошо согласуется с последними исследованиями Ривкина С. Л. и Ахундова Т. С., которыми рекомендовано значение $v_k^{\text{H}_2\text{O}} = 3,165 \pm 0,019 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, указанный метод позволяет пополнить надежными данными трудноэкспериментируемый район линии насыщения вблизи критической точки, взаимно согласовать данные на кривой упругости со значениями ортобарических плотностей и определить критическую плотность вещества с достаточной для практики точностью. Метод исходит не из эмпирических правил, а предполагает в своей основе лишь монотонность кривой насыщения $Z_s = f(d_s)$. Бесспорно, погрешности в определении d_k в сильной степени зависят как от точности исходных данных в состоянии насыщения, так и от степени близости их к критической точке. Анализ показал, что в тех случаях, когда величины d' и d'' являются полными, как, например, для двуокиси углерода и водяного пара, удается достигнуть точности d_k порядка 0,5—1,0%. В других случаях этот метод дает точность несколько хуже, но во всяком случае не ниже, чем существующие методы определения d_k . Однако, по сравнению с ними он обладает тем несомненным преимуществом, что полученные значения критической плотности являются взаимосогласованными с P_k и T_k . Изложенный в настоящей работе метод, наряду с имеющимися, может явиться полезным при обработке экспериментальных термических данных на линии насыщения.

Рассмотрение существующих экспериментальных термических данных в однофазной области параметров свидетельствует, что их достаточно для составления опорной сетки PvT

данных двуокиси углерода в области температур $t = -30$ — -800°C и давлений до 600—1000 атм. Естественно, что для этой цели необходимо было уже после предварительного анализа рассмотренных оригинальных работ выбрать наиболее точные термические данные, охватывающие значительные интервалы по давлению и температурам. Таким требованиям, в первую очередь, удовлетворяют достаточно надежные результаты измерений сжимаемости, выполненных Михельсом с соавт. и Вукаловичем М. П., Алтуниным В. В. и Тимошенко Н. И. Для жидкой фазы ($T < T_k$) были взяты величины сжимаемости CO_2 , сообщенные Михельсом с соавт., Кеезомом, Дженкиным, Кеннеди, Амага, Кендалом и Сейджем. Подобный подход к подбору работ при составлении сетки опорных точек объясняется желанием избежать возможных неточностей в тех интервалах параметров, где имеются надежные измерения сжимаемости. Там, где нет ясного представления о точности приводимых величин (например, жидкая фаза), необходимо было проанализировать все существующие PvT данные. Особое внимание при анализе данных в однофазной области уделялось их согласованию с принятыми в настоящей работе данными на линии насыщения.

Проведенный графический анализ и согласование опытных данных показали, что большинство значений сжимаемости CO_2 , определенных Михельсом с соавт. и Вукаловичем М. П., Алтуниным В. В. и Тимошенко Н. И., согласуются на изохорах с точностью до 0,2—0,3% (координаты σ , ω и τ , где

$$\sigma = \frac{Pv}{RT_k}; \quad \tau = \frac{T}{T_k}; \quad \omega = \frac{d}{d_k}.$$

Рассматриваемые данные имеют лишь незначительный разброс и почти не требуют дополнительной корректировки.

Таким образом, в сетку опорных точек до температуры $t = 150^\circ\text{C}$ почти полностью были включены данные Михельса с соавт., а выше 150°C — Вукаловича М. П., Алтунина В. В. и Тимошенко Н. И.

Наибольшую трудность в выборе опорных значений сжимаемости представляет район жидкости и плотного газа, ограниченный изохорами $\omega = 1,4$ — $2,5$ и изотермами $\tau = 0,7$ — $1,1$. Оказалось, что данные работ Амага, Кеезома, Кеннеди, Дженкина и Кендала и Сейджа для жидкой фазы могут быть использованы лишь в качестве ориентировочных, т. к. они плохо согласуются с величинами сжимаемости на линии насыщения и данными Михельса с соавт. Здесь расхождения в значениях σ на порядок выше, чем в газовой фазе. По-видимому, данные этих работ содержат неучтенные погрешности измерений, увеличивающиеся с повышением давления и понижением температуры. Как правило, экспериментальные величины сжимае-

мости, определенные Амага и Кеезомом, а также табличные данные Ньюитта меньше принятых в настоящей работе на 1—1,5%, а данные Кеннеди и Дженкина на 1—2% выше.

Взаимная увязка и согласование экспериментальных PvT данных в однофазной области и состоянии насыщения (по изохорам и изотермам) позволили выбрать наиболее надежные из них и составить сетку (таблицу) опорных значений σ в координатах ω , τ . Эта таблица опорных точек вместе с данными по плотности в состоянии насыщения приняты в настоящей работе за основу для составления уравнения состояния CO_2 в широком интервале давлений и температур.

Относительно экспериментальных величин калорических свойств следует сказать, что сведения по ним весьма ограничены и в настоящее время их явно недостаточно для составления уравнения состояния.

Уравнения состояния двуокиси углерода

В настоящей работе была поставлена цель составить единое уравнение состояния для значительной части однофазной области CO_2 , охваченной экспериментальными PvT данными и включающей жидкость, газ и пограничную кривую. В этом случае возможно надежное аналитическое согласование термических и калорических свойств в газовой и жидкой фазах.

Для расчета термодинамических свойств веществ нашло широкое применение уравнение состояния реального газа, предложенное Казавчинским Я. З.:

$$\sigma = \frac{Pv}{RT_c} = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \sum \beta_i \psi_i, \quad (2)$$

где α_0 , α_1 , β_i — полиномы приведенной плотности ω ;
 ψ_i — функции приведенной температуры τ .

Математическая структура этого уравнения была получена из соотношений классической термодинамики и обобщения исследований термодинамической поверхности. Функции α_0 , α_1 , β_i , ψ_i названы элементарными функциями уравнения состояния.

Форма уравнения состояния в элементарных функциях является весьма рациональной, поскольку на диапазон изменения плотностей (давлений) при описании термических свойств она не накладывает никаких ограничений, кроме наличия экспериментальных данных. Очевидны преимущества уравнений в элементарных функциях перед многими эмпирическими уравнениями состояния (Битти—Бриджмена, Бенедикта—Вебба—Рубина и др.), для которых области хорошего удовлетворения опытным данным ограничены.

Анализ сечений поверхности состояния в координатах σ , ω , τ показывает, что изохоры вещества во всей однофазной области, включающей газ и жидкость, представляют линии малой кривизны. При этом изотермы однофазной области ($\tau \gg 1$) имеют примерно одинаковую конфигурацию без точек перегиба. Следует отметить, что участки докритических изотерм как в газовой, так и жидкой фазах также обладают одинаковой конфигурацией аналогичной с ходом изотерм $\sigma = f(\omega)$ при $\tau \gg 1$. Это свидетельствует об общности закономерностей изменения термических свойств в однофазной области и принципиальной возможности аналитического представления PvT свойств вещества единым уравнением состояния. Основная трудность такого представления заключается в возможности описания докритических изотерм едиными полиномами от плотности. Однако, известно, что изотермы в координатах P , d претерпевают разрыв производных при переходе через пограничные кривые, а полином и его производные суть непрерывные функции. Поэтому необходимо в уравнении полинома $P = f(d)$ допустить отклонения от линии $P = \text{const}$, соответствующей истинному фазовому переходу, т. е. расчетные изотермы должны иметь волнообразный характер в двухфазной области. Остается невыясненным, каково должно быть число волн, и зависит ли это число волн от выбранной степени полинома. Таким образом, вопрос возможности составления единого уравнения состояния требует дополнительных исследований.

Исходя из представлений Ван-дер-Ваальса о непрерывности перехода из газовой в жидкую фазы при докритических температурах и отмеченной общности конфигурации изотерм и изохор (в координатах σ , ω и σ , τ соответственно), мы формально перенесли закономерности изменения термических свойств в однофазной области на двухфазную. При этом изохоры однофазной области были экстраполированы в двухфазную, и получены плавные кривые (изотермы), соединяющие данные в газовой и жидкой фазах. Отметим, что кривая Бойля для однофазной области получает при этом как бы естественное продолжение в двухфазную. Одна из докритических изотерм ($T = 273,15^\circ \text{K}$) была выбрана для исследования влияния степени полиномов $P(\omega) = \sum_{i=0}^n a_i \omega^i$, описывающих PvT дан-

ные на изотерме, на количество корней в интервале $\omega = 0—2,5$ при соответствующем давлении насыщения. Анализ полиномов ($n = 7—11$) выполнялся на основании теоремы Штурма.

В результате проведенного исследования показано, что число действительных корней при температурах $T < T_c$ и указанном диапазоне изменения ω , выбранном в соответствии с

имеющимися экспериментальными PvT данными, не зависит от степени полинома и равно 3. При этом изотермы в координатах P, v имеют S -образную форму. Можно сделать вывод, что число действительных корней, а следовательно, и S -образная форма изотерм при докритических температурах определяется не степенью уравнения состояния относительно плотности, а свойствами вещества. В качестве термодинамического аргумента правильности полученных зависимостей $\sigma = f(\omega)$ для $T < T_k$ является хорошее удовлетворение правилу Максвелла. Вычисления показали, что расчетные значения $\int_{v''}^{v'} P dv$ почти не отличаются от величин $P_s(v'' - v')$, полученных по опытным данным.

Одна из определенных указанным выше способом докритических изотерм может быть с успехом использована в качестве базисной при составлении единого уравнения состояния в элементарных функциях. В этом случае достигается необходимая точность в описании не только данных в газовой фазе, но также жидкости и линии насыщения.

Проведенный анализ термодинамической поверхности CO_2 показал возможность представления криволинейной части уравнения (2) в виде суммы произведений элементарных объемных функций на степени одной температурной функции ψ в соответствии с исследованиями Кессельмана П. М. В настоящей работе температурная функция ψ была найдена из формулы, аппроксимирующей данные по второму вириальному коэффициенту CO_2 . Аналитическое выражение для ψ (при $t = 273 - 800^\circ K$) найдено в виде полинома от $\frac{1}{\tau}$:

$$\psi = 7,83210 \frac{1}{\tau^2} - 68,3911 \frac{1}{\tau^3} + 244,514 \frac{1}{\tau^4} - 434,553 \frac{1}{\tau^4} + 414,336 \frac{1}{\tau^5} - 203,123 \frac{1}{\tau^6} + 40,2399 \frac{1}{\tau^7} \quad (3)$$

Начиная с температуры $T = 770^\circ K$, достаточно лишь двух вириальных коэффициентов, чтобы описать диапазон давлений, соответствующий имеющимся надежным PvT данным от 1 до 600 бар. Естественно поэтому было ограничить область определения интерполяционного уравнения со многими коэффициентами верхней температурой $800^\circ K$, а начиная с $770^\circ K$ составить уравнение состояния, содержащее лишь два вириальных коэффициента.

В качестве базисных при составлении единого уравнения состояния были приняты следующие изотермы: 0; 31,04 (критическая); 75,26; 150,14; 300 и $500^\circ C$.

Объемные элементарные функции $\alpha_0, \alpha_1 - 1, \beta \dots$ имеют вид:

$$F(\omega) = \sum_{j=1}^8 a_j \omega^j \quad (3)$$

коэффициенты которых приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты элементарных объемных функций уравнения состояния CO_2

Коэф- фиц. $F(\omega)$	a	b	c	d	f
α_0	-0,85458	-22,17446	+87,83910	-146,35219	+119,56036
$\alpha_1 - 1$	0,47958	5,50789	-20,57483	33,37070	-26,22077
β	-1,0	57,43943	-244,48793	433,35161	-380,36551
γ	0,0	-92,26009	428,77893	-808,57578	755,08893
δ	0,0	81,74075	-399,97908	786,20898	-764,12226
λ	0,0	-29,18432	146,42342	-294,20948	292,68927

Продолжение

Коэф- фиц. $F(\omega)$	g	h	k
α_0	-49,63126	+9,82473	-0,70584
$\alpha_1 - 1$	10,30618	-1,85624	0,10858
β	173,60427	-39,45155	3,52616
γ	-370,20358	91,72708	-9,09828
δ	390,69253	-101,22791	10,51747
λ	-153,36325	40,73115	-4,33421

Полученное уравнение с приемлемой точностью удовлетворяет критическим условиям (1-3%) и хорошо описывает имеющиеся надежные экспериментальные PvT данные (0,3%) в интервале температур $273 - 450^\circ K$ до давлений 1000 бар и $450 - 800^\circ K$ до 600 бар. Результаты проверки его приводятся несколько ниже.

В области температур $T = 770 - 4000^\circ K$ уравнение состояния двуокиси углерода составлялось в вириальной форме:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} \right) \quad (4)$$

Учитывая, что при высоких температурах отсутствуют экспериментальные данные по сжимаемости веществ, образующихся при диссоциации CO_2 , для определения вириальных коэффициентов B и C компонентов смеси следует использовать расчетно-теоретические методы.

В основе этих методов лежит использование какой-либо из известных потенциальных функций, позволяющих перейти от

описания межмолекулярного взаимодействия к определению макроскопических величин. К сожалению, существующие потенциалы (Леннарда—Джонса, Штокмайера, Бухингема и др.) способны описать свойства лишь тех газов, молекулярная структура которых соответствует определенной модели, принятой для данной потенциальной функции.

Для CO_2 , молекула которой является несферической и неполярной, нельзя использовать ни один из указанных потенциалов. В связи с этим, в настоящей работе был использован метод определения теплофизических свойств веществ, разработанный Кессельманом П. М., который может быть применен для описания данных не только по второму, но и третьему вириальным коэффициентам, а также свойствам переноса. Этот метод может быть применен к любому веществу, независимо от сложности его молекулярной структуры (следовательно для всех молекулярных компонентов диссоциированной CO_2). В основу принятой методики положена эффективная потенциальная функция

$$u = 4\epsilon(T) \left\{ \left[\frac{\sigma(T)}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma(T)}{r} \right]^6 \right\}, \quad (5)$$

в которой σ и ϵ не постоянные, а некоторые функции температуры.

Указанная потенциальная функция дает возможность также исследовать взаимодействия разнородных молекул в реальной газовой смеси.

Метод определения параметров функции (5), развитый Кессельманом П. М., позволяет экстраполировать вириальные коэффициенты $B(T)$ и $C(T)$ в область высоких температур и по ним находить потенциальные параметры $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$ в широком интервале температур, значительно выходящем за пределы экспериментальных исследований (\sim до $20 T_K$, что для молекулярных компонентов диссоциированной CO_2 составляет величину порядка $4000\text{--}6000^\circ\text{K}$).

Представляет интерес провести сопоставление рассчитанных в соответствии с потенциальной функцией (5) коэффициентов вязкости η_T и теплопроводности λ_T двуокиси углерода с имеющимися опытными данными. Установлено, что средняя величина отклонения расчетных значений коэффициента вязкости от экспериментальных данных (Василеско, Бонилла с соавт. Джонстона и Мак Клоски) составляет величину порядка 1%. Максимальное отклонение в области высоких температур — 2,4%. Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности согласуются с расчетными в пределах погрешности эксперимента.

Следует отметить, что опытные данные по коэффициенту вязкости охватывают значительно более широкий темпера-

турный интервал (до 1450°C), чем данные по сжимаемости. Это свидетельствует о надежности найденных потенциальных параметров $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$ и эффективности потенциальной функции (5), используемой для описания макроскопических свойств CO_2 в широком диапазоне изменения температур.

Сравнение расчетных значений второго вириального коэффициента (особенно в области, где отсутствуют экспериментальные данные) с величинами B , полученными другими авторами, показывает следующее. При $T > 1000^\circ\text{K}$ расхождение значений B с результатами расчетов по трехпараметрическому потенциалу «сферической оболочки» SS (Рокко и Гувер) незначительны и составляют величину $1\text{--}2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Удовлетворительное согласие наблюдается с $B_{\text{расч}}$, полученными Вукаловичем М. П. и Алтуниным В. В. в 1963 году; максимальное расхождение при температуре $T = 3000^\circ\text{C}$ составляет величину $4 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Анализ, проведенный в работе, свидетельствует о надежности $B(T)$ и $C(T)$, положенных в основу расчета свойств при высоких температурах. Соответствующее уравнение состояния двуокиси углерода в интервале температур $T = 770\text{--}4000^\circ\text{K}$ и давлений $P = 1\text{--}600 \text{ бар}$, приведенное к безразмерной форме, имеет вид:

$$\frac{Pv}{RT_K} = \tau + A_1(\tau)\omega + A_2(\tau)\omega^2. \quad (6)$$

Коэффициенты $A_1(\tau)$ и $A_2(\tau)$ связаны с вириальными коэффициентами $B(T)$ и $C(T)$ уравнения (4) соотношениями $A_1(\tau) = B(T)d_K\tau$ и $A_2(\tau) = C(T)d_K^2\tau$ и записываются в виде:

$$A_1(\tau) = 3,18607 + 0,315748\tau - 38,2447\frac{1}{\tau} + 176,489\frac{1}{\tau^2} - \\ - 352,087\frac{1}{\tau^3} - 345,939\frac{1}{\tau^4} + 3123,11\frac{1}{\tau^5} - 5632,78\frac{1}{\tau^6} + \\ + 3455,76\frac{1}{\tau^7}, \quad (17)$$

$$A_2(\tau) = 1,65195 + 0,0700493\tau - 10,5592\frac{1}{\tau} + 36,1373\frac{1}{\tau^2} - \\ - 42,6338\frac{1}{\tau^3} - 112,070\frac{1}{\tau^4} + 481,306\frac{1}{\tau^5} - 673,419\frac{1}{\tau^6} + \\ + 349,463\frac{1}{\tau^7}. \quad (8)$$

1000860

Полученные уравнения состояния были проверены сопоставлением результатов расчетов с многочисленными экспериментальными и табличными данными по термическим и калорическим свойствам двуокиси углерода. Некоторые результаты сравнений приводятся в автореферате.

Опытные PvT данные Михельса с соавт. в интервале температур $t=25-150^\circ\text{C}$ и давлений до 1000 атм отличаются от расчетных на величину порядка $0,1-0,3\%$, а расхождения δPv на круглых значениях давлений составляют менее $0,1\%$ и лишь в единственной точке при $t=40^\circ\text{C}$ и $P=100\text{ атм}$ $\delta Pv=0,34\%$.

В области жидкости, где не имеется надежных данных по сжимаемости, расчетные величины удельных объемов находятся между данными Амага и Кеннеди. Среднее отклонение

$\left(\delta v = \frac{v_{\text{расч}} - v_{\text{эксп}}}{v_{\text{эксп}}} \cdot 100\%\right)$ от данных Дженкина на изотермах $0, 10, 20^\circ\text{C}$ составляет соответственно $0,17; 0,20$ и $0,38\%$.

В околокритической области параметров большинство расчетных значений Pv отличается от данных Михельса с соавт. на $0,1-0,4\%$. Однако в некоторых точках на изотермах $28,05; 30,40; 31,01^\circ\text{C}$ в непосредственной близости к критической точке δPv доходят до $0,6-1\%$.

В области умеренных и высоких температур ($t=75,01-803,3^\circ\text{C}$) и сравнительно больших давлений (до 600 бар) была проведена проверка уравнений состояния по новейшим экспериментальным величинам сжимаемости CO_2 , сообщенным Вукаловичем М. П., Алтуниным В. В. и Тимошенко Н. И. Результаты сравнения свидетельствуют о хорошем удовлетворении рассчитанных значений экспериментальным данным, точность описания которых находится в пределах ошибки измерений (до $0,3\%$). Полученные графической обработкой опытные данные на линии насыщения согласуются с расчетными весьма точно ($0,1-0,5\%$).

Одним из основных критериев надежности уравнений состояния является сравнение расчетных величин теплоемкости C_p с имеющимися опытными данными. Как известно, наиболее полно теплоемкость C_p CO_2 при повышенных давлениях была исследована Вукаловичем М. П., Алтуниным В. В. и Гуреевым А. Н. Анализ показывает, что величины отклонений $C_{p,\text{расч}}$ от $C_{p,\text{эксп}}$ во всем экспериментальном интервале температур и давлений порядка $0,5-2\%$ и только несколько точек на участках интенсивного изменения C_p в районе максимумов ($P \approx 80-120\text{ бар}$, $t \approx 40-70^\circ\text{C}$) отличаются на $4-15\%$. Табличные величины C_p Михельса и де Гротта на изобарах и изотермах ($t=25-150^\circ\text{C}$, $P=1-1000\text{ атм}$) не только качественно, но и количественно соответствуют расчетным, чего

нельзя сказать о данных Ньюитта с соавт. Здесь наблюдается различие и количественное и качественное. Хорошее удовлетворение рассчитанных по уравнению состояния величин теплоемкости C_p опытными данными Эйкефа и Хаука свидетельствует о достаточной точности описания калорических свойств CO_2 на левой пограничной кривой (кипящая жидкость).

Теплота испарения двуокиси углерода в работе вычислялась не по уравнению Клапейрона—Клаузиуса, а как разность энтальпий на правой и левой пограничных кривых $r=i''-i'$, полученных непосредственно по единому уравнению состояния. Расчетная кривая $r=f(T)$ как бы усредняет все имеющиеся данные по r , определенные различными авторами: Михельсом (1937 г.), Планком и Куприяновым (1929 г.), Ходменом (1952 г.), Ньюиттом с соавт. (1956 г.), Мак-Леодом (1945 г.) и другими.

Как известно, в области жидкости количество экспериментальных калорических данных невелико. Поэтому небезынтересно сообщить результаты сопоставления опытных (Дженкин) и расчетных данных по коэффициенту объемного расширения $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$. Проведенное сравнение показало хорошее согласие значений $\beta_{\text{эксп}}$ и $\beta_{\text{расч}}$ на изотермах $0; 10$ и 20°C .

Важным моментом, на наш взгляд, представляет сравнение адиабатной скорости звука, вычисленной по уравнению состояния, с опытными данными Новикова И. И. и Трелина Ю. С. в диапазоне температур $t=0-150^\circ\text{C}$ и давлений до 100 атм . Анализ показывает, что во всей однофазной области параметров расчетные величины скорости звука хорошо согласуются с экспериментальными. Максимальное расхождение в критическом районе составляет $2,5\%$. Хорошее совпадение опытных и расчетных значений скорости звука, для вычисления которых были использованы расчетные величины C_p и C_v , может свидетельствовать о надежности полученных данных по теплоемкости в указанной области параметров.

Весьма показательным при оценке точности расчетных калорических величин является хорошее удовлетворение экспериментальным данным по энтальпии CO_2 , сообщенной Копелем и Смитом (1960 г.), в надкритическом районе (в непосредственной близости от критической точки). Среднее отклонение $i_{\text{эксп}} - i_{\text{расч}}$ составляет величину порядка $0,6\text{ ккал/кг}$, а максимальное— $1,4\text{ ккал/кг}$ (см. табл. 2).

Из рассмотрения таблиц и результатов сравнений опытных и расчетных термических и калорических величин CO_2 можно заключить, что полученное уравнение состояния правильно отражает закономерности изменения термодинамических свойств CO_2 в околокритической области параметров.

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по энтальпии для околокритического района параметров $i_{\text{эксп}} - i_{\text{расч}}$, [ккал/кг]

$T^{\circ}\text{K}$ $P_{\text{бар}}$	229,8	302,59	304,15	305,37	307,59	309,26	310,93	316,48
72,40	-0,8	-0,6	-0,8	0,1	0,7	0,8	1,0	1,1
73,82	-0,8	-0,6	-0,4	0,2	0,7	0,5	0,6	0,9
75,84	-0,7	-0,4	-0,4	1,4	0,4	0,3	0,4	0,9
77,57	-0,7	-0,5	-0,4	-0,3	0,1	0,0	0,4	0,6
79,29	-0,7	-0,5	-0,5	-0,6	-0,6	-0,4	0,1	0,5
82,74	-0,8	-0,9	-1,0	-0,8	-1,0	-0,2	0,4	0,9

Хорошее согласие с экспериментальными данными в критическом районе свидетельствует о том, что принятая в настоящей работе точность удовлетворения критическим условиям является достаточной.

Проверка расчетных данных по энтальпии и энтропии по многочисленным данным показала, что наилучшее согласие (до 2 кдж/кг по i и 0,2% по s) наблюдается с табличными данными Михельса с соавт., а также экспериментальными и табличными данными Вукаловича М. П., Алтунина В. В., Масалова Я. Ф., Тимошенко Н. И., Гуреева А. Н., Мак Кормака и Шнайдера. Расхождения с данными Ньюитта с соавт. наибольшие и доходят при низких температурах до 12—13 кдж/кг по i и 0,9% по s . Проведенное сравнение подтверждает неудовлетворительную точность calorических величин свойств CO_2 , сообщенных Ньюиттом с соавт.

Таким образом, проверка уравнений состояния по многочисленным экспериментальным и табличным (как термическим, так и calorическим) данным показала надежность полученных уравнений при описании свойств двуокиси углерода. Поэтому они послужили основой для составления подробных таблиц и диаграмм термодинамических свойств углекислоты: удельного объема, энтальпии, теплоемкости C_p , скорости звука и коэффициентов адиабаты и объемного расширения в интервале температур $T=273-4000^{\circ}\text{K}$ и давлений до 1000 бар.

Свойства диссоциированной двуокиси углерода

Одной из задач настоящей работы является определение свойств диссоциированной двуокиси углерода с учетом реальности при температурах до 4000°K и давлениях до 600 бар. Эта задача содержит несколько этапов. Прежде всего необходимо знание свойств компонентов смеси, образующейся в процессе диссоциации вещества с учетом их реальности. Затем следует определить равновесный состав и, исходя из ра-

нее полученных свойств компонентов, найти свойства смеси. В этой связи одним из важных моментов является предварительная оценка возможного состава диссоциированной смеси в исследуемой области параметров.

Анализ работы Плешанова А. С. и Зайцева С. Г., в которой сообщаются результаты расчетов состава диссоциированной двуокиси углерода (для идеально-газовых компонентов), позволил рассмотреть в настоящей работе реакции



вносящие основной вклад в состав диссоциированной смеси при температурах до 4000°K . В указанных границах температур молярными долями ионизированных составляющих и атомарного углерода, имеющих величины порядка $1 \cdot 10^{-10}$, можно пренебречь, т. к. они практически не влияют на свойства смеси.

Таким образом, с приемлемой точностью можно считать, что смесь состоит из CO_2 , CO , O_2 и O . Задача определения термодинамических свойств O_2 и CO была решена описанным выше методом, примененным к определению свойств CO_2 при высоких температурах.

Полученные на основании многочисленных PvT данных (Скотт, Гоиг, Тауненд и Бэт, Бартлет, Михельс и др. для CO , а также Оннес, Куперс, Найгоф и Кеезом, Хольборн и Отто, Михельс, Амага и др. для O_2) значения второго и третьего вириальных коэффициентов были положены в основу составления уравнений состояния молекулярного кислорода и окиси углерода. Эти уравнения состояния имеют вид (4), где

$$B = b_0 + b_1\theta + b_2\theta^2 + \dots \quad [\text{см}^3/\text{моль}] \quad (11)$$

$$C = c_0 + c_1\theta + c_2\theta^2 + \dots \quad [\text{см}^6/\text{моль}^2],$$

$$\theta = \frac{1000}{T} \left[\frac{1}{^{\circ}\text{K}} \right].$$

Коэффициенты этих уравнений, действительных в интервале температур $300-4000^{\circ}\text{K}$, приводятся в табл. 3. Диапазон давлений при описании сжимаемости CO и O_2 соответствующими уравнениями состояния с точностью 0,3—0,5% по мере повышения температуры значительно расширяется и при $T \sim 4000^{\circ}\text{K}$ составляет 1—600 бар. Вследствие этого для $T \sim 1000-4000^{\circ}\text{K}$ уравнения могут быть использованы при значительно более высоких давлениях.

Надежным критерием достоверности полученных значений по B и C может служить хорошее совпадение расчетных и опытных данных по высокотемпературной вязкости, поскольку

Таблица 3

Таблица коэффициентов в уравнениях состояния окиси углерода и молекулярного кислорода

Окись углерода				Молекулярный кислород			
Обозначение	Величина коэффициента	Обозначение	Величина коэффициента	Обозначение	Величина коэффициента	Обозначение	Величина коэффициента
b_0	29,7446	c_0	469,174	b_0	24,3551	c_0	301,876
b_1	22,5678	c_1	1843,61	b_1	21,0417	c_1	1485,77
b_2	-39,5364	c_2	-2075,62	b_2	-42,1618	c_2	-1941,19
b_3	23,1851	c_3	1341,51	b_3	27,6441	c_3	1428,53
b_4	-7,75688	c_4	-489,337	b_4	-10,2136	c_4	-583,095
b_5	1,36043	c_5	94,0901	b_5	1,95211	c_5	123,613
b_6	-0,0978379	c_6	-7,35297	b_6	-0,151023	c_6	-10,5212

ку единичными потенциальными параметрами $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ описываются многие теплофизические характеристики вещества. Характерно отметить, что экспериментальные данные по вязкости O_2 и CO также имеются в значительно более широком температурном интервале, чем PvT данные. Для молекулярного кислорода η_r приводится в интервале $P=200-1500^\circ K$, тогда как PvT данные имеются до $470^\circ K$. Для CO эти температуры составляют соответственно $T=100-1500^\circ K$ и $670^\circ K$. Точность удовлетворения экспериментальным данным вязкости порядка 1—2% для O_2 и 1—4% для CO .

Как показали исследования, влиянием третьего вириального коэффициента на свойства CO и O_2 , начиная с температуры $T \sim 1500^\circ K$ при давлениях до 600 бар, можно пренебречь. Однако, в случае необходимости рассчитать свойства в более широком диапазоне давлений, либо при условиях, отличных от рассматриваемых в настоящей работе, учет третьего вириального коэффициента зачастую бывает необходим. При определении свойств двуокиси углерода третий вириальный коэффициент необходимо учитывать вплоть до температур порядка $2500^\circ K$. Это обусловлено не только влиянием $C(T)$ на удельные объемы, но также и на энтальпию смеси, состоящей при $T \approx 2000^\circ K$ и $P \approx 500-600$ бар в основном из CO_2 . В этом случае поправки к значениям энтальпии составляют величины порядка 10 кдж/кг, на учет которых приведет к неудовлетворительному согласованию свойств диссоциированной двуокиси углерода при построении рабочих диаграмм в

области высоких давлений и температур, характеризующих начало диссоциации.

Таким образом, в настоящей работе при расчете свойств молекулярных компонентов диссоциированной двуокиси углерода при температурах $T=1900-4000^\circ K$ и давлениях до 600 бар явилось возможным использовать уравнения состояния CO и O_2 только со вторым вириальным коэффициентом. Однако, преследуя более общую цель, а именно, описание PvT зависимостей окиси углерода и молекулярного кислорода в широком диапазоне температур, полезно провести зависимости третьего вириального коэффициента в соответствующих уравнениях состояния для возможности определения термических и калорических свойств указанных индивидуальных веществ, а также свойств смесей произвольного состава, компонентами которых являются CO и O_2 .

Для определения свойств атомарных газов необходимо рассчитать кривые потенциальной энергии различных электронных состояний системы двух атомов, определить второй вириальный коэффициент отдельных состояний и усреднить вириальные коэффициенты по этим состояниям.

Электронная конфигурация атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$ соответствует основному состоянию атома 3P . Взаимодействие двух атомов кислорода в состоянии 3P может относиться к одной из восемнадцати кривых потенциальной энергии. Для шести нижних связанных состояний имеются спектроскопические данные, необходимые для расчета потенциальной энергии. Остальные двенадцать являются состояниями отталкивательного типа. В работе Вандерслайса, Мэйсона и Мейша и научном отчете кафедры теплофизики ОТИ им. Ломоносова (г. Одесса) были рассчитаны кривые взаимодействия атомов кислорода в различных электронных состояниях, и даны формулы, аппроксимирующие зависимости $u = u(r)$ для каждого состояния. Как известно, в зависимости от относительной кинетической энергии сталкивающихся атомов их взаимодействие по кривой с минимумом могут привести, либо не привести к образованию связи (т. е. устойчивой двухатомной молекулы). Рассматриваемая в настоящей работе область температур (до $4000^\circ K$) позволяет без ущерба для точности пренебречь рассеянием атомов на потенциальной яме и считать, что все взаимодействия атомов по кривым с минимумом приводят к образованию связанных молекул. В связи с этим, в настоящей работе при определении свойств атомарного кислорода использовались кривые потенциальной энергии только отталкивательного типа.

Величины потенциальной энергии $u(r)$ двенадцати отталкивательных состояний были получены Вандерслайсом с соавт. путем использования несложных квантово-механических соотношений на основе экспериментально определенных

выражений потенциальной энергии для состояний ${}^1\Delta_g$ и ${}^3\Delta_g$. Полученные кривые были затем аппроксимированы выражениями вида $u(r) = ae^{-br}$, где a и b эмпирические константы, и в таком виде были использованы для расчетов второго вириального коэффициента атомарного кислорода. Расчеты проводились на АЦМ по программе с заданной точностью вычисления интеграла (0,0001) в соответствии с формулой

$$B = 2\pi N \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{u}{kT}}\right) r^2 dr. \quad (12)$$

Интегрирование выполнялось по методу Симпсона в интервале междуядерных расстояний $r=0-15 \text{ \AA}$ при температурах $1500-6000^\circ \text{K}$.

Результаты вычислений вторых вириальных коэффициентов для каждого из отталкивательных состояний системы двух атомов кислорода приводятся в работе в виде аналитических зависимостей (11).

Для дальнейших расчетов полученные вириальные коэффициенты необходимо было усреднить по электронным состояниям. Методика такого усреднения рассмотрена Питце-ром, Синаноглу, Самуйловым и Рождественским. Вклад вириального коэффициента каждого из отталкивательных состояний в усредненный вириальный коэффициент пропорционален статистическому весу данного состояния:

$$B_{\text{уер}} = \frac{5}{81}B({}^5\Sigma_u^-) + \frac{5}{81}B({}^5\Sigma_g^+) + \frac{2}{81}B({}^1\Pi_g) + \frac{2}{81}B({}^1\Pi_u) + \\ + \frac{2}{27}B({}^3\Pi_g) + \frac{2}{27}B({}^3\Pi_u) + \frac{10}{81}B({}^3\Pi_g) + \frac{10}{81}B({}^3\Pi_u) + \frac{10}{81}B({}^5\Delta_g) + \\ + \frac{1}{81}B({}^1\Sigma_g^+) + \frac{1}{27}B({}^3\Sigma_u^+) + \frac{5}{81}B({}^5\Sigma_g^+). \quad (13)$$

Усредненный второй вириальный коэффициент в уравнении состояния атомарного кислорода представлен зависимостью:

$$B = 4,25732 + 117,397\theta - 717,427\theta^2 + 3234,66\theta^3 - 9134,15\theta^4 + \\ + 15261,9\theta^5 - 13736,5\theta^6 + 5115,78\theta^7 \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right],$$

где

$$\theta = \frac{1000}{T} \left[\frac{1}{^\circ\text{K}} \right]. \quad (14)$$

Полученное уравнение было использовано в настоящей работе для расчета свойств атомарного кислорода как компонента диссоциированной двуокиси углерода в интервале температур $T=1900-4000^\circ \text{K}$ и давлений до 600 бар .

Знание свойств компонентов смеси позволяет перейти ко второму этапу исследования: определению равновесного состава. Исходя из общих принципов равновесия, в соответствии с принятыми реакциями диссоциации CO_2 , можно составить уравнения для количественного определения состава смеси:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{K_{p_1}}{P^{\frac{1}{2}}} \end{array} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x_{\text{O}}^2}{x_{\text{O}_2}} = \frac{K_{p_2}}{P} \end{array} \right. \quad (16)$$

$$2x_{\text{O}_2} + x_{\text{O}} - x_{\text{CO}} = 0 \quad (17)$$

$$x_{\text{O}_2} + x_{\text{O}} + x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} \quad (18)$$

В форме уравнений (15) и (16) наиболее часто применяется закон действующих масс. При этом K_{p_1} и K_{p_2} в общем случае являются функциями температуры и давления. Уравнение (17), выражающее закон сохранения вещества, получено на основании того, что количество атомов реагирующих веществ в замкнутой системе остается неизменным. Справедливость выражения (18) очевидна, т. к. оно характеризует равенство единице суммы мольных долей всех компонентов смеси. Путем несложных преобразований система уравнений (15-18) была приведена к одному уравнению с одним неизвестным x_{CO_2} .

В настоящей работе было проведено исследование, целью которого явилось выяснение влияния реальности компонентов на «константы равновесия» K_{p_1} и K_{p_2} и, следовательно, на равновесный состав и свойства диссоциированной двуокиси углерода. Для этого, в предположении, что смесь подчиняется закону Амага (о справедливости которого будет сказано далее), оценивался равновесный состав реальной смеси с учетом функции K_{γ} , определяемой через коэффициенты активности компонентов $\gamma_i = \gamma_i(P, T)$. В результате исследования было установлено, что в принятых диапазонах параметров ($T \approx 2000-4000^\circ \text{K}$ и $P = 1-600 \text{ бар}$) влияние реальности компонентов не приводит к заметному изменению состава, которому повлиять на свойства смеси. Расхождения в величинах x_i , определяемых по идеально-газовым константам равновесия K_p^0 и с учетом реальности $-K_p$, не превышают $\Delta x_i = 0,003$

при температуре $T=4000^\circ\text{K}$ и давлении $P=600\text{ бар}$. Следует отметить, что при указанных параметрах Δx_i принимают наибольшие значения. Как показывают оценки, отклонения в равновесном составе химически реагирующей системы в большей мере сказываются на величинах энтальпии смеси за счет сравнительно высоких значений теплот реакций и почти не влияют на удельный объем в области высоких температур. Однако, энтальпия смеси для диссоциированной CO_2 изменяется не более, чем на 15 кдж/кг в самом неблагоприятном случае ($T=4000^\circ\text{K}$ и $P=600\text{ бар}$). Это обстоятельство позволило не учитывать влияние реальности компонентов на константу равновесия и рассчитать равновесный состав на основе известных констант равновесия K_p^0 .

Задача определения свойств диссоциированной двуокиси углерода может быть успешно решена, если известно уравнение состояния многокомпонентной смеси. Весьма рациональным, на наш взгляд, является представление уравнения состояния многокомпонентной смеси $V_{\text{см}}=f(P, T, x_1, x_2, \dots, x_n)$ в виде двух частей. В первой части аддитивность реальных объемов находит свое выражение в законе Амага, вторая часть содержит поправочные члены, учитывающие отклонения объема смеси от идеального, вызванные взаимодействием разнородных молекул.

Учитывая, что третий вириальный коэффициент практически не влияет на свойства CO и O_2 , начиная с температуры $T\sim 1500^\circ\text{K}$, а для CO_2 вклад третьего вириального коэффициента в сжимаемость при температуре $\sim 2000^\circ\text{K}$ также имеет незначительную величину (порядка $0,2\%$), совершенно очевидно, что влияние взаимодействия разнородных молекул на свойства диссоциированной CO_2 в рассматриваемых диапазонах параметров будет определяться лишь вторыми вириальными коэффициентами компонентов. В соответствии с этим уравнение состояния смеси может быть записано

$$V_{\text{см}} = \sum_i V_i x_i + \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}} x_j x_k \delta_{jk}, \quad (19)$$

где

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - (B_j + B_k).$$

Формула (19) вытекает из уравнения состояния смеси с одним вириальным коэффициентом $B_{\text{см}}(T)$.

Целесообразно провести оценку отклонений, обусловленных взаимодействием разнородных молекул, от $V_{\text{см}}$, вычисленных по закону Амага (с реальными объемами компонентов). Для определения второго вириального коэффициента B_{jk} , учитывающего парные взаимодействия неоднородных молекул j и k смеси, необходимо знание потенциала взаимодействия u_{jk} . Установлено, что функция (5) с переменными потенци-

альными параметрами $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$, являющаяся универсальной для большого класса веществ, позволяет надежно описать искомый потенциал u_{jk} , определяемый своими потенциальными параметрами σ_{jk} и ϵ_{jk} . Поскольку в настоящей работе используется потенциал (5), для вычисления σ_{jk} и ϵ_{jk} можно применить известные правила комбинирования потенциальных параметров

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{2}(\sigma_j + \sigma_k), \quad \epsilon_{jk} = \sqrt{\epsilon_j \epsilon_k}.$$

На основании известных потенциальных параметров, вириальных коэффициентов компонентов, а также расчетного состава смеси был проведен анализ влияния второго члена уравнения (19) на свойства диссоциированной двуокиси углерода. Было установлено, что вкладом $\sum_{jk} x_j x_k \delta_{jk}$ для молекуляр-

ных компонентов при температурах выше 1800°K и давлениях до 600 бар , составляющим величину порядка $0-0,1\%$, можно пренебречь. Вириальные коэффициенты $B(T)$ атомарного кислорода и молекулярных составляющих представляют собой величины одного порядка, поэтому следует ожидать, что δ_{jk} , обусловленные взаимодействием атом-молекула, также не внесут существенных поправок в свойства смеси.

Таким образом, можно считать, что вклад члена $\sum_{jk} x_j x_k \delta_{jk}$

в объем смеси в рассматриваемой области параметров не превышает величины $\sim 0,2\%$. Это послужило основанием для расчета свойств диссоциированной двуокиси углерода как смеси переменного состава в соответствии с законом Амага.

В результате проведенного исследования были получены уравнения состояния компонентов и конкретные формулы для расчета свойств диссоциированной двуокиси углерода. На основании их были вычислены и составлены подробные таблицы равновесного состава диссоциированной CO_2 , а также удельного объема $v_{\text{см}}$, энтальпии $i_{\text{см}}$ и молекулярного веса $\mu_{\text{см}}$ в интервале температур $T=1900-4000^\circ\text{K}$ и давлений от 1 до 600 бар . Термодинамические функции в идеально-газовом состоянии для каждого компонента и константы равновесия реакций (9) и (10) были приняты в соответствии с данными, приведенными в справочнике Гурвича Л. В. и др. «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (том. 2, Москва, 1962 год).

Сравнение расчетных значений равновесного состава смеси на изотермах $2000; 3000$ и 4000°K с данными Плешанова А. С. и Зайцева С. Г., полученными на основе обобщенной методики расчета состава n -компонентной смеси, показало хорошую сходимость (до $0,1\%$). Это обстоятельство свиде-

тельствует о правильности рассмотрения только двух реакций (9) и (10) при исследовании свойств диссоциированной двуокиси углерода в принятых диапазонах параметров.

Представляет интерес сопоставить результаты расчета свойств реальной смеси с соответствующими величинами, определенными по формулам идеального газа (см. табл. 4 и 5).

Таблица 4

$P_{бар}$ / $T^{\circ}K$	100	600
2000	2,0	12,0
3000	1,4	8,7
4000	1,0	6,0

Поправки на реальность удельных объемов $v_{см}$ в %

Таблица 5

$P_{бар}$ / $T^{\circ}K$	100	600
2000	2,5	23,3
3000	7,2	40,8
4000	10,7	52,8

Поправки на реальность энтальпии $i_{см}$ в кдж/кг

Анализ этих таблиц наглядно подтверждает необходимость учета реальности компонентов при определении свойств диссоциированной CO_2 в принятом интервале давлений, несмотря на сравнительно высокие температуры.

Таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода

Таблицы термодинамических свойств двуокиси углерода без учета ее термической диссоциации, приведенные в диссертационной работе, охватывают область параметров от $273,15^{\circ}K$ до $4000^{\circ}K$ при давлениях от 1 до 600 бар. Наиболее подробно в них представлены: удельный объем, энтальпия, энтропия и теплоемкость C_p . С большим шагом по давлениям и температурам приводятся: скорость звука, коэффициент объемного расширения и коэффициент адиабаты. В работе даны также свойства пара и жидкости в состоянии насыщения. В околокритической области параметров для диапазона температур $300-320^{\circ}K$ и давлений 60—150 бар рассчитаны подробные (с шагом по температурам $1^{\circ}K$ и давлениям 1 бар) таблицы важнейших свойств: удельного объема, энтальпии, энтропии и теплоемкости C_p . Для области параметров $700-900^{\circ}K$, где оба уравнения CO_2 перекрываются, расчетные данные на изобарах были сглажены графически. Начиная с температуры $1900^{\circ}K$ до $4000^{\circ}K$, даны таблицы свойств диссоциированной двуокиси углерода: равновесный состав, а также $\rho_{см}$, $v_{см}$, $i_{см}$, $s_{см}$.

Для вычисления калорических величин на круглых значениях давлений были использованы известные термодинамические соотношения, связывающие термические и калорические величины. Отыскание корней уравнений состояния, приведенных к виду $P(\omega)|_{\tau=const} - P = 0$, либо $P(V)|_{T=const} - P = 0$, проводилось по методу касательных (Ньютона). Используемый метод позволяет вычислить свойства на правой и левой пограничных кривых и рассчитать свойства жидкости, минуя двухфазную область, где изотермы (полиномы) $P=f(\omega)$ не отражают истинной картины фазового перехода, а функция $P(\omega)|_{\tau=const} - P = 0$ является неоднозначной. В диссертационной работе достаточно подробно освещены схема расчета свойств CO_2 по единому уравнению состояния, а также схема расчета равновесного состава и свойств диссоциированной смеси. В качестве стандартной температуры для выбора начала отсчета энтальпии и теплот образования индивидуальных веществ принята $T=0^{\circ}K$.

Оценка точности приводимых табличных величин проведена на основании сопоставления с многочисленными экспериментальными и табличными данными по термодинамическим свойствам двуокиси углерода, исследованными другими авторами. Тщательная проверка табличных данных позволяет заключить, что точность расчетных величин составляет в среднем: по удельным объемам 0,1—0,3%, энтальпии—4 кдж/кг (~ 1 ккал/кг), энтропии — до 0,3%, теплоемкости C_p , скорости звука, коэффициентам адиабаты и объемного расширения 1—3%.

Как известно, экспериментальные исследования свойств веществ как термических, так и калорических в околокритической области параметров сопряжено с большими трудностями, и точность опытных данных здесь значительно меньше, чем в других областях параметров. Кроме того, указанная область труднее поддается аналитическому описанию, вследствие чего здесь допускается меньшая точность термодинамических величин. Погрешность табличных данных для указанного района может быть оценена следующим образом: по удельным объемам (на участках перегибов изотерм) порядка 1%, энтальпии — 4—5 кдж/кг, энтропии — до 0,5%, теплоемкости C_p порядка 3—7%. Для жидкой фазы погрешность определения C_p порядка 5%.

В диссертационной работе приводится также отпечатанная на ротапинтере рабочая диаграмма $i-s$ двуокиси углерода в интервале температур $T=273,15-500^{\circ}K$ до давлений $P=1000$ бар, а в интервале $T=500-1200^{\circ}K$ до 600 бар. Весьма полезной, на наш взгляд, является диаграмма теплоемкости C_p диссоциированной двуокиси углерода, данные для которой получены численным дифференцированием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических свойств двуокиси углерода в широкой области температур и давлений, включающей газовую фазу, жидкость и область термической диссоциации ($T=273,15-4000^\circ\text{K}$ до давлений 1000 бар). Основные результаты могут быть обобщены следующим образом.

1. В работе проведен анализ и сравнение имеющихся таблиц по термическим и калорическим величинам. Показана их недостаточность и необходимость дальнейшего исследования, особенно в области жидкой фазы, надкритическом районе параметров и при высоких температурах, с целью получения надежных таблиц и диаграмм состояния CO_2 , охватывающих широкую область параметров.

2. Составлена опорная таблица PvT данных. Разработан метод согласования данных в состоянии насыщения и определения критической плотности вещества, позволяющий согласовать в комплексе критические параметры T_k , P_k и d_k , и пополнить данными по плотности район линии насыщения в непосредственной близости к критической точке.

3. Хорошо апробированная методика составления уравнения состояния через элементарные функции получила в работе дальнейшее развитие применительно к составлению единого уравнения состояния CO_2 . Оно надежно описывает свойства жидкости, газовую фазу и состояние насыщения в интервале температур $T=273,15-800^\circ\text{K}$ и давлений до 1000 бар . Установлено, что число действительных корней единого уравнения состояния при докритических температурах не зависит от степени ω и характеризуется только свойствами вещества (при $P=P_s$ в интервале $\omega=0-2,5$ число корней всегда равно 3).

4. Получены уравнения состояния в вириальной форме для CO_2 ($T=770-4000^\circ\text{K}$), CO и O_2 ($T=300-4000^\circ\text{K}$) и O ($T=1500-6000^\circ\text{K}$). Вириальные коэффициенты B и C для молекулярных газов найдены по единой методике, базирующейся на использовании потенциальной функции (16—12) с переменными потенциальными параметрами $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$. Для атомарного кислорода второй вириальный коэффициент получен на основании рассмотрения потенциальных кривых взаимодействия атомов $\text{O}-\text{O}$.

5. На основании полученных уравнений состояния были рассчитаны разнообразные термодинамические свойства двуокиси углерода и составлены таблицы. Таблицы охватывают широкую область параметров состояния (для недиссоциированной двуокиси углерода ($T=273,15-4000^\circ\text{K}$, $P=1-600\text{ бар}$), а для CO_2 с учетом диссоциации ($T=1900-4000^\circ\text{K}$, $P=1-600\text{ бар}$). В таблицы включены величины удельных объ-

емов, энтальпии, энтропии, изобарной теплоемкости C_p , скорости звука, коэффициента адиабаты, коэффициента объемного расширения, а также равновесный состав и свойства диссоциированной CO_2 ($v_{\text{см}}$, $i_{\text{см}}$, $s_{\text{см}}$, $\rho_{\text{см}}$).

6. Данные по изобарной теплоемкости, коэффициенту адиабаты и коэффициенту объемного расширения для состояния насыщения, рассчитаны впервые. В интервале параметров $T=1900-4000^\circ\text{K}$ и давлений до 600 бар таблицы диссоциированной двуокиси углерода с учетом реальности компонентов также приводятся впервые.

7. На основе расчетных данных составлена рабочая $i-s$ -диаграмма двуокиси углерода при температурах $T=273,15-1200^\circ\text{K}$ и давлениях до 1000 бар , которая в настоящее время используется при расчетах углекислотных установок с жидкостным сжатием.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кессельман П. М., Котляревский П. А. Об одном методе определения критической плотности вещества по опытным данным в состоянии насыщения. «Инженерно-физический журнал», 9, № 2, 1965.

2. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Афанасьев М. М. Уравнение состояния двуокиси углерода в интервале температур $273-4000^\circ\text{K}$ и давлений до $1000 \cdot 10^5\text{ н/м}^2$. «Инженерно-физический журнал», 9, № 4, 1965.

По материалам диссертации сделаны доклады

1. На Всесоюзной конференции «Теплофизические свойства веществ, новые схемы и циклы энергетических установок».

Кессельман П. А., Котляревский П. А. Термодинамические свойства углекислоты в интервале температур $273-4000^\circ\text{K}$ и давлений до 1000 бар (Одесса, сентябрь 1964 г., тезисы докладов).

2. На республиканской конференции по термодинамическим свойствам веществ.

Котляревский П. А. Исследование термодинамических свойств двуокиси углерода при $T=273-4000^\circ\text{K}$ и давлениях до 600 бар с учетом диссоциации при высоких температурах (Киев, май 1965 г., тезисы докладов).

3. На научном семинаре кафедры ТОТ МЭИ.

Котляревский П. А. Исследование термодинамических свойств двуокиси углерода в широкой области температур и давлений (Москва, март 1965 г.).