

Автор ерр.

Г 61

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. Ломоносова

Е.А. ГОЛОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ до 2500 бар

05. 274 – Теоретические основы теплотехники

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса – 1969

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. Ломоносова

(ФМНО) атлас опечаток

Исследования в области

Инженер-автор: Е.А. Головский, профессор, кафедра физико-химических процессов

Имя **Е.А. ГОЛОВСКИЙ** ОНАХТ 13.07.11

Исследование термодинамики



v001729

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ до 2500 бар

05. 274 - Теоретические основы теплотехники

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Переучет 19/19/19
Одесса - 1969

v001729

Одесский технологический
институт
им. М. В. Ломоносова

Работа выполнена в Одесском институте инженеров
морского флота (ОИИМФ).

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор Я.З.Казавчинский,
кандидат технических наук, В.А. Цымарный.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор С.Л. Ривкин,
кандидат технических наук, доцент В.В. Алтунин.

Ведущее предприятие – Всесоюзный научно-исследова-
тельский институт физико-технических и радиотехнических
измерений.

Автореферат разослан „ 27 ” сентября 1969 г.

Защита диссертации состоится „ 31 ” октября 1969 г.

на заседании Ученого Совета Одесского технологического
института имени М.В. Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах присылать по
адресу: г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112, Технологический
институт имени М.В. Ломоносова.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Л.А.ЗАПОРОЖЕЦ

Л.А. Запорожец

Развитие химической технологии, энергетики и ряда других отраслей техники связано с применением новых рабочих веществ и значительным расширением диапазона температур и давлений, при которых совершаются процессы в установках. В связи с этим требуются надежные справочные данные о теплофизических свойствах различных веществ в широкой области параметров. Координация теплофизических исследований в международном масштабе осуществляется организацией теоретической и прикладной химии (ИУРАС), в программе которой изучение термодинамических свойств двуокиси углерода занимает одно из первых мест.

Опытному определению $P - \rho - T$ зависимости двуокиси углерода в надкритической и околокритической областях и на кривой насыщения посвящено большое количество работ. В широком диапазоне изучены калорические и транспортные свойства. Плотность жидкости исследована лишь в нескольких работах, которые охватывают небольшой интервал либо по температурам, либо по давлениям. Данные Михельса и соавторов (1935) ограничены снизу температурой 25°C . Наименьшая температура в опытах Кеннеди (1954) и Амага (1893) составляет 0°C . При температурах ниже 0°C имеется единственная экспериментальная работа Дженкина (1920), где достигнуто максимальное давление всего 100 атм.

Проведение исследования свойств жидкой CO_2 диктуется не только стремлением расширить изученную область, но и необходимостью уточнить имеющиеся данные, так как они существенно расходятся между собой (до 1,5% по плотности).

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию термических свойств двуокиси углерода в интервале температур от $+50^{\circ}\text{C}$ до -56°C при давлениях до 2500 бар, составлению уравнения состояния и табулированию термодинамических величин в этом диапазоне параметров.

Диссертация состоит из четырех глав и приложения - таблиц термодинамических свойств CO_2 . В первой главе проведен анализ существующих методов экспериментального определения сжимаемости и конструкций установок применительно к исследованию свойств жидкости при низких температурах. Во второй главе подробно описаны ме-

тодика исследования и конструкции установок, разработанные и использованные в настоящей работе. В третьей главе приведены результаты эксперимента, их обработка, оценка погрешности опытных величин и сравнение с данными других авторов. Четвертая глава посвящена уравнению состояния жидкой двуокиси углерода и расчету термодинамических свойств.

1. Обзор методов экспериментального исследования сжимаемости веществ. На основании анализа методов экспериментального исследования $P - v - T$ зависимости была выбрана, как наиболее подходящая, методика безбалластного пьезометра постоянного объема.

Большинство известных методик имеет балластный объем. Все попытки его уменьшения приводят лишь к повышению точности введения поправок, не исключая их. Поправка становится равной нулю, если устройство, отделяющее исследуемое вещество от системы измерения давления, помещено в зону рабочих температур. Применение ртути в качестве разделителя при температурах ниже -37°C невозможно.

В последних работах, выполненных на кафедре ТОТ МЭИ, при определении $P - v - T$ зависимости этилового и метилового спиртов, а также в ряде других исследований в качестве устройства, отделяющего изучаемое вещество от измерительной системы, применена стальная мембрана, расположенная в зоне рабочих температур. Такое решение позволяет устранить балластный объем и использовать мембрану как указатель разности давлений по обе ее стороны.

II. Экспериментальное исследование сжимаемости жидкой двуокиси углерода. В нашем случае был применен безбалластный пьезометр постоянного объема с постоянным количеством вещества в опыте. Для исследования термических свойств изготовлены два пьезометра. Один из них (неразгруженный) предназначен для работы в интервале давлений 10–600 бар. Другой пьезометр более сложной конструкции (разгруженный от давления) служит для измерений при давлениях до 2500 бар.

Методика эксперимента состоит в следующем. Пьезометр заполняется очищенной двуокисью углерода до необходимого начального давления. Далее он термостатируется при некоторой температуре, которая измеряется после достижения равновесного состояния; измеряется также соответствующее давление. Режим считается установившимся, если в течение 20–30 мин. давление при постоянной температуре остается неизменным. В каждой серии измерений получается за-

зависимость между P и T на кривых постоянной массы ("квазиизохорах"). Плотность в каждой точке находится с учетом термической деформации и деформации от некомпенсированного внутреннего давления в неразгруженном варианте, и только термической деформации в разгруженном.

1. Конструкция пьезометров и дифференциальных манометров.

Оба варианта безбалластных пьезометров постоянного объема выполнены как единое целое с дифманометрами. Они изготовлены из нержавеющей стали $X18H9T$. Размеры корпуса 1 пьезометра, предназначенного для исследования при давлениях до 600 бар (рис.1) — внешний диаметр 100 мм и внутренний — 30 мм — обеспечивают работу в пределах упругих деформаций. Корпус 1 разгруженного пьезометра — наружный диаметр 50 мм и внутренний 40 мм (рис.2) — обладает достаточной прочностью для безопасной работы при значительных перепадах давления, которые могут возникнуть во время переходных режимов.

Чувствительный элемент дифманометра — мембрана 2 — изготовлена из нагартованной листовой нержавеющей стали $X18H9T$. Предварительной штамповкой мембране придана форма, предохраняющая ее от коробления во время сварки. Аналогичную форму имеет и дно пьезометра, ограничивающее перемещение мембраны. Сварка корпуса пьезометра и мембраны по окружности 3 проводится в среде аргона. Размеры мембраны (толщина 0,4 мм и диаметр 60 мм) обеспечивают необходимую чувствительность и безопасную работу при значительных перепадах давления. Перемещение мембраны в каждую сторону от среднего положения составляет 0,2–0,3 мм. Сферические поверхности дна пьезометра и ограничительной шайбы 4 имеют большой радиус кривизны и полированы, что предохраняет мембрану от повреждения. Ограничительная шайба неразгруженного пьезометра прижимается к мембране гайкой 5, а разгруженного — тремя болтами 5, расположенными по окружности.

В последние годы мембранные дифманометры часто применяются в исследованиях. В большинстве случаев для наблюдения за перемещением мембраны использованы контактные индикаторы прогиба. В ряде работ применено специальное зеркальное устройство, а в некоторых — мембранно-ртутный разделитель.

При давлениях до 600 бар нами использован индуктивный датчик. Однако размещение его в термостатируемой зоне при повышенных давлениях не дает положительных результатов, так как нарушается неза-

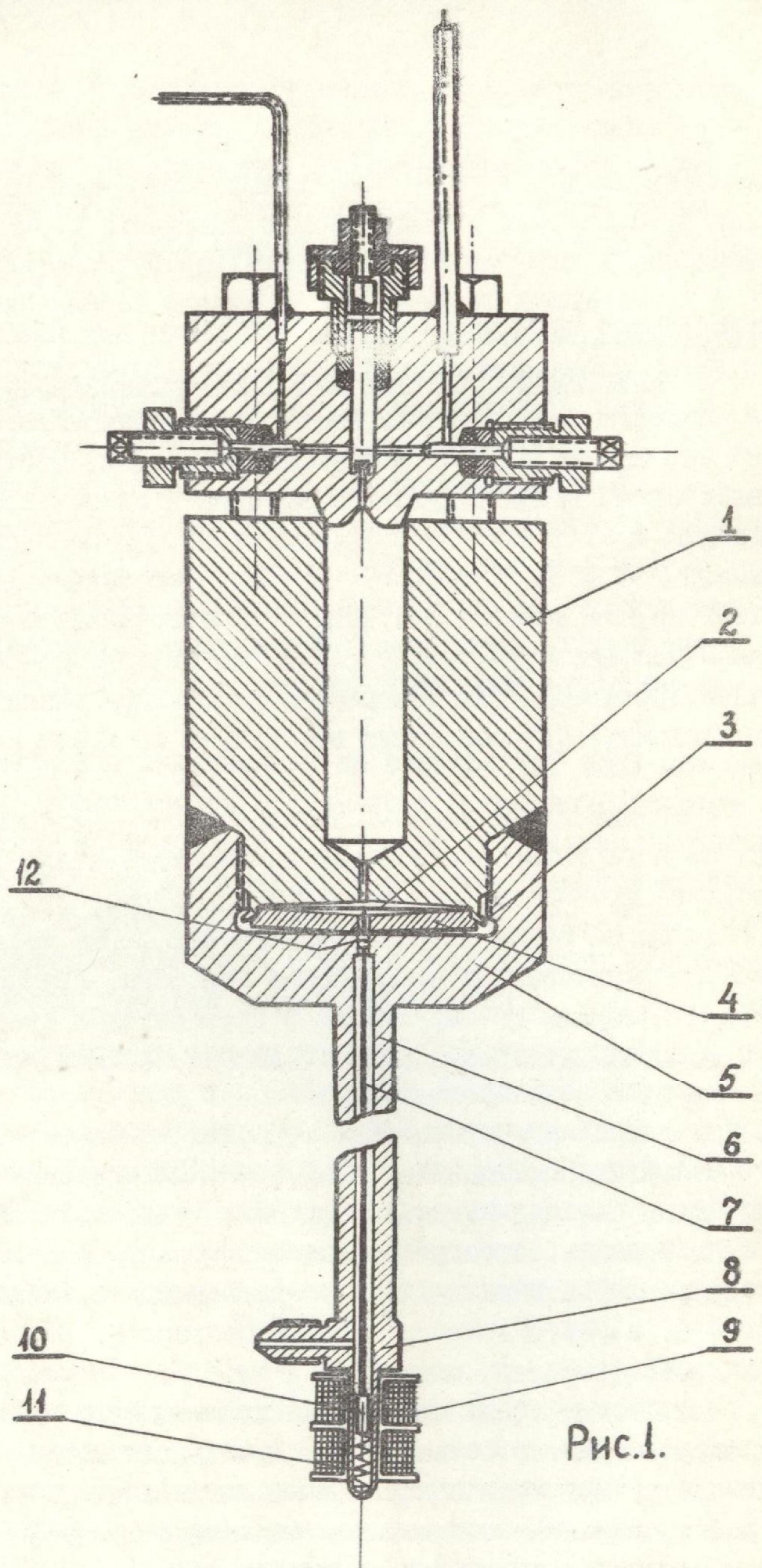


Рис. 1.

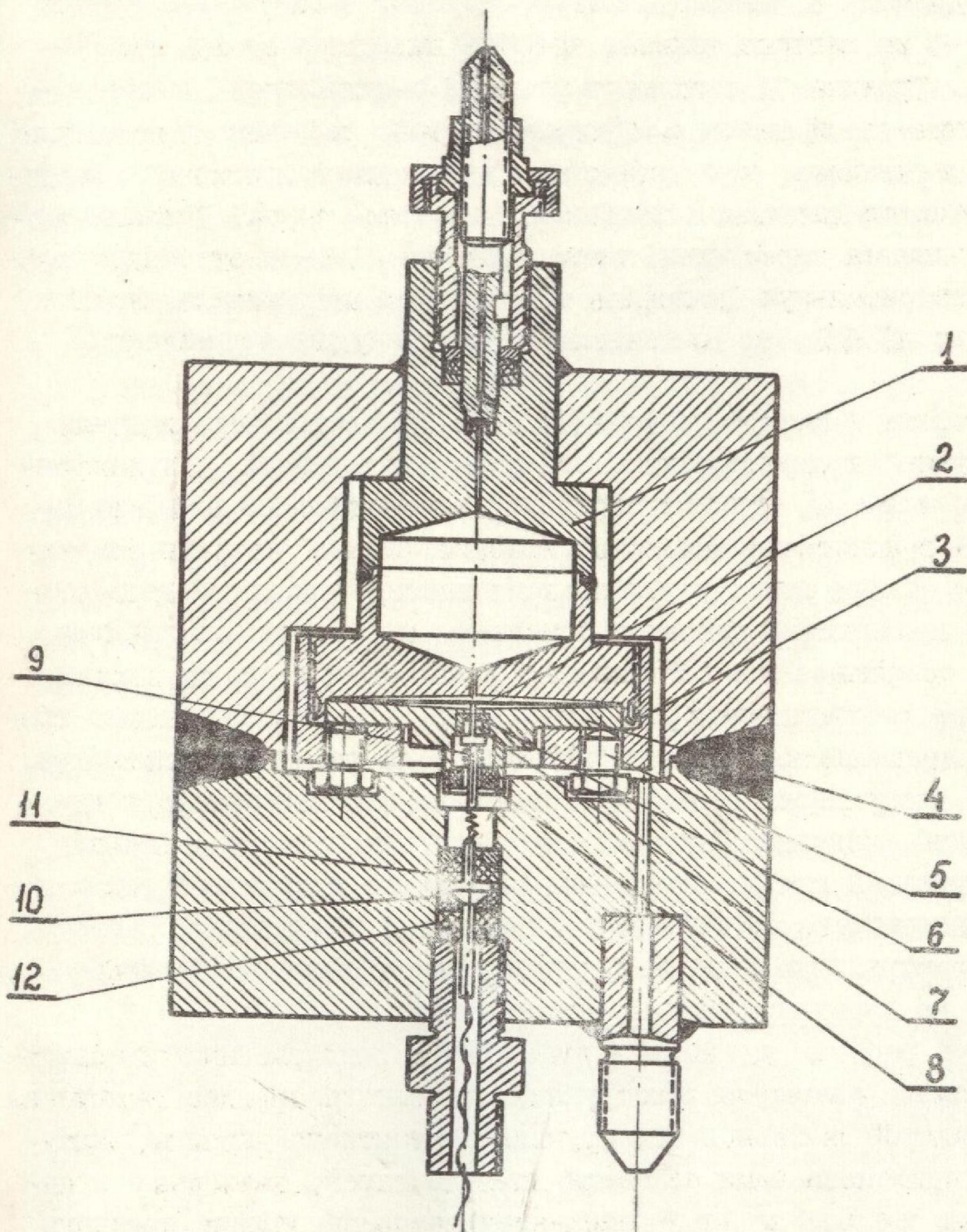


Рис. 2.

зависимость его показаний от рабочих параметров. Поэтому датчик вынесен из криостата и разгружен от действия давления.

Гайка 5 (рис.1) заканчивается трубкой 6, внутри которой расположен длинный стержень 7. На тройнике 8, соединенном с трубкой 6, расположена катушка 9 индуктивного датчика и имеется штуцер для присоединения к манометрической системе. К стержню 7 припаян сердечник 10 из мягкого железа, который находится между обмотками датчика. Пружина 11 прижимает упор 12 к шлифованной поверхности ограничительной шайбы 4. Прогиб мембраны вызывает перемещение стержня и сердечника, что приводит к изменению индуктивного сопротивления обмоток датчика и разбалансу мостовой схемы. Питание моста осуществляется переменным током частотой 6000 гц от генератора ГЭ-4А. В измерительную диагональ моста через выпрямитель включен гальванометр МІ95/2, по показаниям которого судят о положении мембраны.

На стержне 7 имеется перемещающийся по резьбе ограничитель 12, фиксируемый в определенном положении контргайкой. Его положение подбирается так, чтобы при перегрузке со стороны измерительной системы в некоторый момент происходил "отрыв" стержня от мембраны. Этот момент фиксируется по постоянству показаний гальванометра. При уравнивании давления мембрана, возвращаясь в среднее положение, соприкасается со стержнем и перемещает его до положения, которое соответствует равенству давления. Предварительно градуировкой определяется отсчет ("нулевой") на шкале гальванометра, отвечающий этому перемещению. Как показали многочисленные контрольные опыты, величина "нулевого отсчета" не зависит от температуры окружающей среды, от изменения режимов в мостовой схеме и питающем генераторе, от давления в системе и температуры рабочей части пьезометра, что позволяет строго фиксировать постоянный объем пьезометра во время проведения эксперимента.

Высокие рабочие давления в установке с разгруженным пьезометром потребовали изменения конструкции индикатора прогиба мембраны. Наиболее простой оказалась конструкция контактного датчика, которая и была применена нами несмотря на недостаток, связанный с невозможностью наблюдения за перемещением мембраны вблизи среднего положения. Отчасти этот недостаток компенсируется тем, что пьезометр и дифманометр способны выдержать большие односторонние перегрузки без нарушения нормальной работы.

Контактный индикатор смонтирован в теле ограничительной шайбы 4 (рис.2). Его стержень 6 изготовлен из нержавеющей стали и перемещается в двух латунных направляющих втулках 7 и 8, которые запрессованы в текстолитовые изоляторы. Контакт 6 прижимается к опорному пояску втулки 7 при помощи пружины 9. Изолированное уплотнение вывода обеспечивается фторпластовым сальником 10 и текстолитовыми шайбами 11 и 12. Длина стержня подбирается таким образом, чтобы замыкание цепи происходило при среднем (либо весьма близким к нему) положении мембраны, соответствующем равенству (или небольшой разности) давлений по обе ее стороны.

Постоянство объема пьезометра при многократных закрытиях вентиля и герметичность обеспечиваются запирающим по плоскости при условии осевого перемещения иглы, малым диаметром отверстия и тщательной обработкой плоскости вставки и гнезда.

Для поддержания мембраны в положении, соответствующем калиброванному объему пьезометра, в опытах до 600 бар использован масляный мультипликатор, а в измерениях до 2500 бар сильфонный разделитель. В последнем случае поправка, зависящая от деформации сильфона, определяется предварительной калибровкой при помощи индуктивного датчика.

Дифманометры неразгруженного и разгруженного пьезометров позволяют фиксировать разность давлений 0,04 бар и обеспечивают точность поддержания объема в пределах $\pm 0,005 \text{ см}^3$. Объемы пьезометров определены калибровкой по воде и равны при температуре 20°C $46,13 \text{ см}^3$ и $33,40 \text{ см}^3$ для неразгруженного и разгруженного соответственно. Средняя квадратичная относительная ошибка, вычисленная по результатам восьми калибровок, составляет 0,04% и 0,02%.

2. Термостатирование пьезометров. Для термостатирования пьезометров применен криостат, конструкция которого позволяет использовать для охлаждения твердую двуокись углерода. Он состоит из трех расположенных на разной высоте емкостей. Смесь твердой CO_2 со спиртом находится в верхней емкости и охлаждаемый спирт поступает в основную емкость через регулирующий вентиль. Температура поступающего спирта грубо регулируется нагревателем, который служит демпфирующей емкостью, сглаживающей значительную разность температур между хладагентом и термостатируемой жидкостью. Излишки спирта из основной емкости сливаются в сосуд, где расположен насос, автоматически включающийся при достижении максимального уровня и выключающийся при его понижении. Насос перекачивает спирт в верхнюю емкость, замыкая циркуляционный контур.

Точное термостатирование обеспечивается нагревателем, включенным в сеть переменного тока через фототиратронный регулятор температуры. Датчиком служит многоспайная медь - константановая термопара, расположенная на поверхности нагревателя. Термоэдс термопары и компенсирующая эдс, снимаемая с сухих батарей и изменяемая с помощью магазина сопротивлений, подаются на гальванометр М195/2 со световым указателем. Падая на смонтированное в шкале прибора фотосопротивление, луч света изменяет его освещенность и тем самым потенциал на сетке тиратрона. Колебания температуры в объеме криостата при температурах ниже 0°C не превышают $\pm 0,02$ град, а при $t > 0^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,01$ град.

3. Определение опытных величин. Плотность вещества определяется по его массе и объему пьезометра при давлении и температуре опыта. Масса находится взвешиванием вещества, выпущенного в специальный баллон, охлаждаемый до температуры -80°C смесью сухого льда и спирта. Малый вес баллона (~ 127 г) позволяет взвешивать в нем двуокись углерода на аналитических весах АДВ-200. Количество вещества, оставшегося в пьезометре после закрытия вентиля баллона, вычисляется по известному объему пьезометра и магистралей и по давлению, измеренному ртутным манометром или образцовым пружинным манометром с ценой деления $0,02$ кг/см². Пьезометр при этом термостатируется при комнатной температуре. Поправки на изобарическую (ΔV_t) и изотермическую (ΔV_p) деформации пьезометра вычисляются по формулам:

$$\Delta V_t = 3\alpha V_{20} (t - 20) \quad (2-1)$$

$$\Delta V_p = \pi [(z + u)^2 - z^2] \cdot l \quad (2-2)$$

где $\alpha = 16,3 \times 10^{-6}$ град⁻¹, коэффициент линейного расширения стали IX18H9T;

V_{20} - объем пьезометра, приведенный к 20°C

$u = \frac{P_0 z}{E(R^2 - z^2)} [(1 - 2\mu)z^2 + (1 + \mu)R^2]$ - изменение внутреннего радиуса z под действием давления P_0 ;

l и R - длина и наружный радиус цилиндра;

$\mu = 0,3$, коэффициент Пуассона;

E - модуль упругости, кг/см².

Введение поправки на изотермическую деформацию исключается в разгруженном варианте.

Температура измеряется образцовыми платиновыми термометрами сопротивления 10-омными - ПТС-10 при $t > 0^{\circ}\text{C}$ и 100-омным ТСНН-1 при $t < 0^{\circ}\text{C}$, которые изготовлены во ВНИИТРИ и градуированы в ВНИИСПИИ. Сопротивление термометров измеряется потенциометрическим методом с помощью потенциометра Р-306 в комплекте с термостатируемыми образцовыми катушками сопротивления Р-321 или Р-331 и гальванометром М7/2. Во второй серии опытов использован потенциометр Р-308.

Давление вещества, находящегося в пьезометре, измеряется поршневыми манометрами МН-600 или МН-2500 класса 0,02, изготовленными на Рижском заводе "Сталон". Поправка на разность уровней масла и спирта не превышает $3 \cdot 10^{-3}$ бар и лежит за пределами погрешности измерения давления. В эксперименте до 2500 бар необходимо введение поправок на давление, вызывающее перемещение мембраны от среднего положения до момента замыкания контакта, и на разность давлений по обе стороны сиффона разделителя. Эти величины находятся опытным путем и входят дополнительными слагаемыми при определении абсолютного давления.

4. Очистка двуокиси углерода и определение количества примесей. Очистка проводилась в два этапа с промежуточным контролем чистоты вещества. На первом этапе для удаления воздуха и влаги CO_2 пропусклась через фильтр, заполненный ватой и пятиокисью фосфора и охлаждалась до температуры -80°C . После конденсации небольшого количества двуокиси углерода часть паровой фазы удалялась с помощью форвакуумного насоса. Многократное повторение этой процедуры позволяет получить достаточное для проведения эксперимента количество CO_2 . Контроль чистоты осуществлялся по стандартной методике, предусмотренной ГОСТ 8050-64. Проведенный после первого этапа очистки анализ показал, что двуокись углерода содержит 0,05% примесей.

На втором этапе баллоны с CO_2 помещались в дьюар, наполненный жидким азотом. С поверхности образовавшегося сухого льда в течение 30 мин. эвакуировалась газовая фаза. Последующая проверка позволила установить, что количество двуокиси углерода, содержащейся в веществе, составляет 99,985%.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

I. Экспериментальные значения плотности двуокиси углерода.

В опытах до 600 бар получено 129 значений плотности на 15 квазиизохорах в интервале 0,840–1,234 г/см³ при температурах от +30°C до -55°C. В опытах до 2500 бар интервал температур расширен до +50°C для более надежного сравнения с данными Михельса и соавторов. Минимальное значение давления при температурах ниже -40°C составляет 60 бар для сопоставления с частью данных, полученных на неразгруженном пьезометре. В этой серии получено 172 значения плотности в интервале 1,10–1,25 г/см³ на 13 квазиизохорах.

О воспроизводимости результатов можно судить по их совпадению, когда опыт проводится при возрастании температуры и ее уменьшении, на отдельных участках квазиизохор, снятых с перерывом между первой частью опыта и его продолжением, а также, в какой-то мере, на основе их дальнейшей обработки.

Для контроля методики, установки и чистоты вещества проведено измерение давления насыщенного пара на ряде изохор в опытах на неразгруженном пьезометре. Несмотря на то, что контрольные измерения выполнены в области наименее благоприятной для измерения давления на нашей установке, максимальное отклонение опытных величин от рассчитанных по уравнению В.В.Алтунина, обобщающему большое число экспериментальных данных, не превышает 0,15 бар.

Экспериментальные значения плотности в зависимости от температуры и давления частично представлены в табл. 1 и 2. Эти величины в дальнейшем графически сглажены в координатах $P-\rho$; $T-\rho$ и согласованы по различным сечениям. В результате обработки экспериментального материала получена сетка опорных величин, которая использована для составления уравнения состояния жидкой двуокиси углерода.

Некоторые экспериментальные точки достаточно близки к состоянию насыщения и кривой затвердевания, и квазиизохоры легко экстраполировать до пересечения с кривыми сосуществования жидкость-пар, жидкость-твердое тело. Таким образом, можно определить плотность жидкости в состоянии фазового равновесия при соответствующих давлениях и температурах. Было найдено 11 значений плотности кипящей жидкости в интервале температур -52°C - +12°C и 5 значений на кривой затвердевания при давлениях до 800 бар.

Для описания температурной зависимости плотности на линии насыщения, кроме полученных величин, использованы данные Бена (1900) и Михельса и сотр. (1937). Уравнение имеет вид:

$$\rho' = 0,4680 + 124,25711 \times 10^{-3} (T_{кр} - T)^{0,39} - 104,68862 \times 10^{-5} (T_{кр} - T) + 2,08243 \times 10^{-5} (T_{кр} - T)^2 - 0,10118 \times 10^{-6} (T_{кр} - T)^3 \quad (3-1)$$

где $T_{кр} = 304,19^\circ\text{К}$.

Рассчитанные значения ρ' в пределах 0,2–0,3% согласуются с опытными величинами, а также с данными в однофазной области.

Зависимость плотности двуокиси углерода от температуры на кривой затвердевания с погрешностью $\pm 0,1\%$ передается уравнением

$$\rho' = 1,1793 + 0,711 \times 10^{-2} (T - T_T)^{0,826} \quad (3-2)$$

где $T_T = 216,55^\circ\text{К}$ – температура тройной точки.

2. Погрешности измерений. Погрешность определения плотности исследуемого вещества складывается из погрешностей определения массы δG и соответствующего объема δV . Величина δV учитывает неточность определения объема при калибровке, погрешность введения поправок на изотермическую и изобарическую деформации пьезометров, неточность в фиксации мембраны. При определении массы вещества возникают погрешности, связанные со взвешиванием, которое проводится дважды, и неточностью определения количества вещества, оставшегося в пьезометре и соединительных магистралях после выпуска, по уравнению состояния идеального газа. Погрешность определения плотности, равная сумме $\delta \rho = \delta V + \delta G$, составляет 0,075% и 0,051% для неразгруженного и разгруженного пьезометров соответственно.

Абсолютная погрешность определения давления ΔP состоит из погрешности измерения избыточного давления, погрешности, соответствующей неточности фиксации положения мембраны, т.е. практически чувствительности дифманометра к разности давления, погрешности измерения барометрического давления, погрешности, связанной с неточностью определения положения сиффона разделителя, неточности определения положения уровней масла и спирта в измерительной системе. Для неразгруженного пьезометра суммарная абсолютная погрешность лежит в пределах $\Delta P = (0,04-0,016)$ бар, а для разгруженного $\Delta P = (0,16-0,65)$ бар.

Погрешность определения температуры ΔT вычислена с учетом неточности определения коэффициентов термометрического уравнения и погрешности, зависящей от класса примененного при измерениях прибора. В первой серии опытов, где применен потенциометр Р-306 величина ΔT лежит в пределах

0,073–0,084 град. При измерениях до 2500 бар температура измеряется с помощью потенциометра Р-308 и погрешность ее определения во всей исследованной области не превышает $\pm 0,02$ град.

Наряду с погрешностью каждой опытной величины вычислена погрешность в определении плотности с учетом ошибок отнесения при условии, что температура и давление считаются найденными абсолютно точно. В этом случае $\delta\rho = 0,095\text{--}0,16\%$ при исследованиях на неразгруженном пьезометре и не превышает 0,1% в разгруженном варианте.

3. Сопоставление экспериментальных данных с результатами других исследований. В изученную область параметров попадает часть опытных данных Амстердамской лаборатории (1935), Амага (1893), Дженкина (1920) и Кеннеди (1954). хорошее согласование наблюдается с результатами Михельса и соавторов. Расхождение не превышает 0,1% по плотности, за исключением единственной точки на 0°C , где оно достигает 0,12%. Данные Амага систематически завышены на всех изотермах. Отклонение в среднем составляет 0,5% во всем диапазоне изменения давления, возрастая в отдельных точках до 0,7%. Расхождение с величинами Кеннеди в основном не превышает 0,25–0,30%, несколько увеличиваясь с уменьшением плотности. Опыты Дженкина проведены на II изотермах при температурах до -37°C . Анализ методики и установки позволил установить причины, обусловившие недостаточную надежность этих результатов. При температурах 0°C и выше наши данные согласуются с результатами Дженкина в пределах 0,1–0,2%. По мере понижения температуры расхождение увеличивается и на изотерме -30°C составляет 0,7% по плотности.

Сопоставление результатов двух серий измерений показало, что при плотности $1,10\text{ г/см}^3$ обе группы величин согласуются в пределах оговоренной точности эксперимента. В области больших плотностей при давлениях до 100 бар расхождение также не превышает 0,1%, однако по мере роста давления постепенно увеличиваются, достигая 0,25% на изотерме -45°C при $P = 600$ бар. Анализ данных, полученных на неразгруженном пьезометре, позволил установить, что во время заполнения его для измерений на изохоре $\rho_{20} = 1,1315\text{ г/см}^3$ давление превысило величину, соответствующую давлению на кривой затвердевания при температуре криостата. Расширение образовавшегося сухого льда привело к изменению положения ограничителя мембраны и, тем самым, объема пьезометра, что нарушило нормальную работу дифманометра. Эта авария была установлена лишь после сравнения результатов опытов и вскрытия неразгруженного пьезометра.

IV. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОЙ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

1. Уравнение состояния жидкой CO_2 . Известны различные формы уравнений состояния для жидкости, обзор большей части которых выполнен в монографии М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина (1965), а также в книге А. А. Вассермана и В. А. Рабиновича (1968). Дополнительно проведена проверка уравнений Тэйта, А. М. Мамедова, Н. П. Суворова и др. применительно к данным, полученным для CO_2 . Она показала, что в исследованной области ни одно из уравнений не пригодно для их описания с погрешностью, не превышающей погрешности эксперимента.

Нами было выбрано уравнение вида

$$P = A(T)\rho^n + B(T)\rho^{n+2} + C(T)\rho^{n+4} \quad (4-1)$$

где $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ — температурные функции, которые для многих жидкостей дает хорошее согласование с опытными величинами при давлениях от кривой насыщения до 500–1000 бар без включения критической области. Оказалось, однако, что для описания опорных значений с необходимой точностью недостаточно трех членов. В результате выявления оптимального числа температурных функций уравнения (4-1) установлено, что данные о плотности двуокиси углерода до давления 2500 бар можно описать достаточно точно, если ограничиться четырьмя членами. Причем, несколько лучшее удовлетворение опорным величинам достигается при показателе степени $n = 1$. Включение дополнительной температурной функции приводит к появлению большего по сравнению с (4-1) числа этапов при линейризации на изотермах. Методика определения функций уравнения

$$P = A(T)\rho + B(T)\rho^3 + C(T)\rho^5 + D(T)\rho^7 \quad (4-2)$$

сводится к следующему.

Первоначально на изотермах рассчитываются значения комплекса

$$Y_1 = \frac{P}{\rho} = A + B\rho^2 + C\rho^4 + D\rho^6 \quad (4-3)$$

От значений Y_1 вычитается значение в точке на кривой насыщения

$$Y_1 - Y_{1s} = B(\rho^2 - \rho_s^2) + C(\rho^4 - \rho_s^4) + D(\rho^6 - \rho_s^6) \quad (4-4)$$

при температурах выше $T = 0,96$, т.е. в области, где уравнение в форме (4-2) не описывает кривую насыщения, от $\frac{P}{\rho}$ вычитается значение комплекса на соответствующей изобаре при $\omega \sim 1,8$.

Далее образуется функция

$$Y_2 = \frac{y_1 - y_{1s}}{\rho^2 - \rho_s^2} = B + C(\rho^2 + \rho_s^2) + D(\rho^4 + \rho^2 \rho_s^2 + \rho_s^4) \quad (4-5)$$

От значений Y_2 вычитается ее величина Y_{2m} в точке, которой соответствует максимальная плотность на изотерме. Новая функция имеет вид:

$$Y_3 = Y_2 - Y_{2m} = C(\rho^2 - \rho_m^2) + D(\rho^4 - \rho_m^4 + \rho^2 \rho_s^2 - \rho_m^2 \rho_s^2) \quad (4-6)$$

После деления получаем

$$Y_4 = \frac{Y_2 - Y_{2m}}{\rho^2 - \rho_m^2} = C + D(\rho^2 + \rho_m^2 + \rho_s^2) \quad (4-7)$$

Итак, в случае справедливости уравнения (4-2) опорные точки при построении Y_4 в зависимости от $(\rho^2 + \rho_m^2 + \rho_s^2)$ должны образовывать прямую с разбросом, который зависит в основном от точности опорных данных. Эта прямая определяет взаимно согласованные значения коэффициентов $C(T)$ и $D(T)$. Допуски величины Y_4

$$\Delta Y_4 = \frac{\Delta P}{(\rho^2 - \rho_s^2)(\rho^2 - \rho_m^2)} \quad (4-8)$$

получены с учетом погрешности исходных данных опорной сетки. В пределах допуска могут быть проведены три варианта прямой, которым отвечают оптимальное, максимальное и минимальное значения температурных функций. После сглаживания и аналитического описания $D(T)$ от значений $\frac{P}{\rho}$ вычитается $D\rho^6$ и дальнейшие операции по выявлению температурной зависимости коэффициентов $C(T)$, $B(T)$ и $A(T)$ аналогичны описанным для уравнения (4-1).

Окончательно уравнение состояния для жидкой CO_2 имеет вид:

$$P = A(T)\rho + B(T)\rho^3 + C(T)\rho^5 + D(T)\rho^7$$

где

$$A(T) = 2387,3 + 315,25\theta - 16169\theta^{-1} + 20186\theta^{-2}$$

$$B(T) = 2316 - 1002\theta + 4032\theta^{-1} - 8885\theta^{-2}$$

$$C(T) = 1860 - 450\theta$$

$$D(T) = -4640 + 1560\theta$$

(4-9)

$\theta = \frac{T}{100}$. Размерность величин, входящих в уравнение P - [бар]

ρ - [кг/дм³].

Сопоставление опорных и расчетных величин показало, что среднее отклонение на изотермах при одинаковых P не превышает 0,06% а максимальное незначительно отличается от этой величины, достигая на сверхкритических изотермах 0,13%. Среднее квадратичное отклонение по всем опорным точкам составляет 0,04%. Из сравнения расчетных значений с опытными видно, что расхождение не превышает 0,1% и лишь для 5 точек составляет 0,11–0,15%. Уравнение состояния хорошо передает величины плотности жидкой двуокиси углерода на линии насыщения при температурах ниже 15°C. Однако уже при этой температуре расчетные величины заметно отклоняются от опорных (0,55%). В связи с этим, уравнение состояния (4–9) справедливо при плотностях, превышающих 0,83 г/см³.

2. Калорические свойства. Для расчета энтальпии, энтропии, теплоемкости, адиабатического дроссель-эффекта использованы известные термодинамические соотношения. Поскольку уравнение состояния справедливо от левой пограничной кривой, интегрирование проводится в пределах от плотности кипящей жидкости до значений, отвечающих заданным давлениям.

Для отыскания абсолютных значений энтальпии i и энтропии S необходимо располагать i' и S' в состоянии насыщения. Эти величины приведены в работе Ньюита и соавторов (1956), а также в работе, выполненной в ОТИ им.М.В.Ломоносова (1965) и существенно отличаются друг от друга. Проверка таблиц Ньюита показала, что они не отличаются достаточной точностью. Поэтому в качестве начала отсчета i и S при температурах выше 0°C приняты значения ОТИ. Ниже 0°C эти величины в настоящей работе вычислены с учетом калориметрических измерений Эйкена и Хаука (1928) с помощью графического интегрирования. Расчет термодинамических свойств для жидкой двуокиси углерода проведен на ЭЦВМ "Минск-22". Термические и калорические свойства получены до давления 2500 бар.

Отклонение величин ОТИ при $t > 0^\circ\text{C}$ от найденных нами значений невелики и лежат в пределах 0,1 кДж/кг по i и 0,1% по S . Поскольку табличные значения энтальпии и энтропии в состоянии насыщения, приведенные в справочнике Дина, отличаются от данных ОТИ, нами проведено сравнение не абсолютных значений i и S , а их изменений Δi и ΔS на соответствующих изотермах. Расхождение составляет 2,3 кДж/кг и 0,3% по энтальпии и энтропии соответственно.

С целью обеспечения согласованности изобарной теплоемкости C_p с энтальпией определена производная $(\frac{\partial h}{\partial T})_p = C_p$ при давлении $P = 600$ бар. За начало отсчета при вычислении C_p приняты разности между найденными значениями и расчетными величинами ΔC_p на этой изобаре. В области жидкой CO_2 (теплоемкость исследована экспериментально в работе С.Л.Ривкина и В.М.Лукова (1968), где значения C_p определены при сверхкритических давлениях. Нам удалось заполнить сравнение с небольшой частью этих данных, так как ее результаты получены при температурах выше $10^\circ C$. Отклонение расчетных и опытных величин не превышает 2%, однако с удалением от критической области расхождения уменьшаются и на изобаре 300 кг/см^2 наблюдается совпадение результатов. Следует отметить хорошее согласование полученных величин с табличными данными ОТИ по теплоемкости на изотермах $290^\circ K$, $300^\circ K$, $310^\circ K$, $320^\circ K$, где расхождение не превосходит 2,5%. При температуре $280^\circ K$ отклонение увеличивается, достигая 5%, что, по-видимому, связано с неточностью исходных данных, которые использованы как опорные при составлении уравнения состояния ОТИ.

По уравнению состояния рассчитаны значения адиабатического дифференциального дроссель-эффекта di , которые сравнены с наиболее полными экспериментальными данными Розбука и сотр. (1942). Наилучшее согласование результатов наблюдается при низких температурах. По мере приближения к критической области расхождение возрастает, но нигде не превышает $0,01$ град/атм.

Выводы, которые могут быть сделаны на основании выполненной работы, сводятся к следующему.

1. Разработан и осуществлен метод определения сжимаемости жидкости в интервале температур от $+50^\circ C$ до $-60^\circ C$.
2. Создана экспериментальная установка с неразгруженным безбалластным пьезометром постоянного объема, предназначенным для исследований плотности при давлениях до 600 бар.
3. С целью расширения диапазона давления до 2500 бар разработана конструкция и изготовлен разгруженный безбалластный пьезометр постоянного объема с контактным индикатором прогиба мембраны дифманометра.
4. Экспериментально изучена $P-v-T$ зависимость жидкой двуокиси углерода в интервале температур $+30^\circ C$ + $-56^\circ C$ и давлений до 600 бар.

5. Проведено исследование сжимаемости CO_2 при давлениях до 2500 бар в расширенном интервале температур ($+50^\circ\text{C} + -56^\circ\text{C}$).

6. На основании экспериментальных значений плотности (более 300 значений) получена сетка опорных величин по круглым давлениям и температурам в однофазной области и на кривой насыщения. Проведена оценка точности опытных и сглаженных величин.

7. Выполнено сравнение результатов экспериментов между собой и с данными других авторов, которое показывает надежность полученных значений плотности.

8. Опытные величины использованы при составлении простого по форме уравнения состояния для исследованной области, от которого не требовалось удовлетворение критической точке и критическим условиям.

9. С помощью уравнения состояния рассчитаны основные термодинамические свойства двуокиси углерода. Калорические величины удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе и могут быть рекомендованы в качестве справочных данных.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Е.А. Головский, В.А. Цымарный, "Теплоэнергетика", № 1, 1969.
2. Е.А. Головский, В.А. Цымарный, Тезисы докладов к Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике, Ленинград, 1968.
3. Е.А. Головский, В.А. Цымарный, Г.Д. Яковлев, ПТЭ, № 5, 1967.
4. Е.А. Головский, В.А. Елема, В.А. Загорученко, В.А. Цымарный, Известия ВУЗов, "Нефть и газ", № 1, 1969.

Отдельные вопросы рассматривались также в докладах на:

1. Всесоюзной конференции по свойствам веществ при высоких температурах, Баку, 1968.
2. Научных конференциях профессорско-преподавательского состава ОИИМФ, Одесса, 1966-1968.
3. Совещаниях рабочей группы по двуокиси углерода, Москва, 1968-1969.

Таблица I

Экспериментальные значения P , T и ρ на квазиизохорах при давлениях до 600 бар

P , бар	T , К	ρ , кг/м ³	P , бар	T , К	ρ , кг/м ³
67,05	289,38	840,2	434,81	299,63	1012,0
93,88	294,35	839,9	496,92	306,18	1011,5
126,97	300,30	839,6	42,00	253,02	1042,1
166,26	307,37	839,3	78,33	256,44	1041,9
44,06	277,51	905,7	106,18	259,03	1041,7
79,13	282,66	905,4	155,11	263,63	1041,3
112,67	287,58	905,1	189,00	266,81	1041,1
145,58	292,36	904,9	238,33	271,45	1040,8
245,69	306,92	904,1	289,56	276,33	1040,4
172,53	296,30	904,7	348,57	282,01	1040,0
41,59	270,29	951,2	405,15	287,39	1039,7
65,95	273,38	951,0	453,40	292,05	1039,4
105,76	278,27	950,8	499,98	296,60	1039,0
142,23	282,96	950,5	557,49	302,25	1038,7
174,37	286,99	950,2	20,82	247,41	1058,6
212,48	291,78	950,0	76,30	252,41	1058,3
245,20	295,93	949,7	133,69	257,49	1058,0
330,36	306,67	949,1	190,12	262,56	1057,6
43,34	264,98	983,6	245,98	267,58	1057,2
89,27	270,21	983,3	293,11	271,80	1056,9
132,40	275,10	983,0	346,48	276,65	1056,6
177,43	280,20	982,7	388,18	280,45	1056,3
231,45	286,33	982,3	434,07	284,60	1056,0
276,67	291,54	982,0	516,05	292,24	1055,5
322,28	296,71	981,7	601,27	300,10	1055,0
407,89	306,61	981,0	19,47	241,30	1086,7
28,66	257,52	1014,8	57,31	244,48	1086,4
53,82	260,10	1014,6	121,35	249,54	1086,0
97,93	264,62	1014,3	200,04	255,87	1085,6
169,23	271,98	1013,8	255,60	260,39	1085,2
241,07	279,48	1013,3	301,33	264,17	1084,9
305,54	286,04	1012,9	382,64	270,92	1084,4
366,32	292,41	1012,5	433,68	275,20	1084,1

Таблица I (продолжение)

Р, бар	T°, К	ρ, кг/м³	Р, бар	T°, К	ρ, кг/м³
470,56	278,43	1083,9	241,04	253,52	1104,7
519,67	282,42	1083,5	295,70	257,75	1104,4
601,48	289,46	1083,1	363,66	263,07	1104,0
32,43	237,55	1106,0	423,48	267,81	1103,6
60,44	239,62	1105,8	480,10	272,31	1103,2
120,71	244,21	1105,5	530,18	276,32	1102,9
179,88	248,52	1105,1	580,39	280,35	1102,7

Таблица 2

Экспериментальные значения Р, Т и ρ на квазиизохорах
при давлениях до 2500 бар

Р, бар	T°, К	ρ, кг/м³	Р, бар	T°, К	ρ, кг/м³
156,8	249,36	1097,3	1140,6	314,70	1120,8
257,4	257,21	1097,0	1234,5	322,10	1120,3
346,8	264,21	1096,6	1326,3	329,38	1120,0
431,6	270,91	1096,3	62,0	230,49	1141,9
517,3	277,95	1095,9	177,8	238,17	1141,2
605,7	285,06	1095,5	289,1	245,70	1141,0
695,3	292,37	1095,2	396,5	253,04	1140,6
775,6	298,94	1094,8	501,9	260,28	1140,2
870,1	306,74	1094,4	607,7	267,59	1139,8
951,1	313,51	1094,1	709,9	274,77	1139,4
1033,6	320,50	1093,7	774,6	279,25	1139,2
1114,9	327,48	1093,3	830,4	283,25	1138,9
307,7	252,30	1124,0	924,9	290,02	1138,6
413,4	259,94	1123,6	1019,8	296,89	1138,2
515,1	267,36	1123,2	1121,7	304,35	1137,8
612,8	274,54	1122,9	1215,0	311,25	1137,4
686,5	280,01	1122,6	1305,0	317,98	1137,0
753,6	285,06	1122,3	1389,9	324,39	1136,6
845,1	291,96	1121,9	99,2	227,31	1160,8
965,0	301,17	1121,4	176,6	232,31	1160,5
1053,5	307,92	1121,1			

Таблица 2 (продолжение)

Р, бар	Т, °К	ρ, кг/м ³	Р, бар	Т, °К	ρ, кг/м ³
276,9	238,71	II60,1	999,0	249,12	I233,8
389,9	245,93	II59,7	II33,0	256,42	I233,4
498,8	252,96	II59,3	I269,6	263,65	I232,9
606,2	260,07	II58,9	I405,8	271,24	I232,4
715,1	267,32	II58,5	I531,5	277,93	I232,0
788,5	272,22	II58,2	I621,3	283,34	I231,7
888,5	278,96	II57,3	I646,8	284,72	I231,6
I068,3	291,38	II57,1	I749,9	290,83	I231,2
I229,9	302,68	II56,5	I894,6	299,14	I230,6
56,3	219,35	II80,5	2013,4	306,16	I230,2
I61,7	225,56	II80,2	2I24,3	3I3,04	I229,7
259,2	231,36	II79,8	22I5,3	3I8,59	I229,4
367,5	237,88	II79,4	823,9	233,09	I250,6
469,8	244,09	II79,1	956,9	239,66	I250,2
569,7	250,23	II78,7	1092,9	246,52	I249,8
674,9	256,78	II78,3	I226,7	253,32	I249,3
781,1	263,45	II77,9	I358,6	260,10	I248,8
884,0	269,97	II77,5	I478,6	266,36	I248,4
983,2	276,36	II77,1	I582,2	271,86	I248,1
I071,5	282,08	II76,8	I705,1	278,49	I247,6
I209,1	291,13	II76,3	I728,6	279,75	I247,4
I323,5	298,77	II75,8	I855,0	286,64	I247,1
I414,4	305,23	II75,4	I975,5	293,35	I246,7
I522,3	312,24	II75,0	2093,3	300,08	I246,2
I654,2	321,53	II74,5	2224,6	307,55	I245,7
714,1	234,27	I234,8	2362,6	315,79	I245,2
854,3	241,22	I234,3	2492,6	323,57	I244,7
857,8	241,56	I234,3			