

Автореферат
Г65

g

ОДЕССКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

На правах рукописи

УДК 536.714:541.12.122

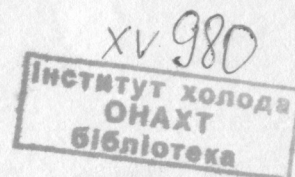
ГОНТАРУК Игорь Геннадьевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОНАСЫЩЕННОГО
ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Специальность 05.14.05 - Теоретические основы теплотехники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1990



Работа выполнена в Одесском ордена Трудового Красного Знамени политехническом институте, научно-производственной ассоциации "ТРАНССОНИК".

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор В.В. Фисенко

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор П.М. Кессельман;
- кандидат технических наук,
доцент В.А. Цимарный.

Ведущая организация - Высшее военно-морское инженерное
училище им. Ф.Э. Дзержинского,
г. Ленинград.

Защита состоится 29 " 10 1990 г. в 15⁰⁰
часов на заседании специализированного Совета К.068.27.01
при Одесском институте низкотемпературной техники и энерге-
тики по адресу: 270057, г. Одесса, ул. Петра Великого, 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан 29 " 09 1990 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета
т.н., доцент

Р.К. Никульшин

Актуальность работы. Вода является прекрасным раство-
рителем газов, и поэтому в технических процессах, как правило,
приходится иметь дело не с чистой водой, а с водой, содержа-
щей растворенный газ. Однако все теплотехнические расчеты
энергетического и технологического оборудования с водным теп-
лоносителем выполняются с использованием термодинамических
свойств чистой воды, не учитывая влияние растворенного газа
на эти свойства.

В ряде случаев это влияние оказывается весьма существен-
ным, а в области предельного газонасыщения - определяющим
для таких свойств как сжимаемость, скорость звука, показатель
изоэнтропы. Это определяет актуальность исследования свойств
газонасыщенного водного теплоносителя.

Отсутствие опытных данных о термодинамических свойствах
системы вода-азот определило необходимость их эксперименталь-
ного исследования.

Настоящая работа посвящена экспериментальному и расчет-
но-теоретическому исследованию термодинамических свойств
растворов азота в воде и выполнялась в соответствии с коорди-
национным планом АН СССР по ГНТП ГСССД "Водные растворы", а
также по плану ГКНТ СССР ОЦ.001., задание Н.5.3 "Исследовать
растворимость газа в теплоносителе ЯЭУ с целью повышения безо-
пасности элементов ЯЭУ".

Цель и задачи исследования. Цель данной работы состоит в
создании таблиц расчетных справочных данных термодинамических
свойств водных растворов азота в области параметров состояния
и концентраций, интересующих практическую энергетику.

Для достижения поставленной цели требовалось решить само-
стоятельные задачи:

- разработать методику и создать установку для эксперименталь-
ного исследования термодинамических свойств сложных систем;
- получить экспериментальные P, ρ, T, S - данные для раство-
ров азота в воде в заданном диапазоне параметров состояния
и концентраций;
- получить зависимость для расчета растворимости азота в во-
де на основании полученных и имеющихся в литературе данных;
- построить уравнение состояния, описывающее поведение раство-
ров азота в воде и рассчитать таблицы термодинамических

свойств для практического использования;

- выполнить экспериментальную проверку гипотезы о представлении реальной жидкости как смеси несжимаемой жидкости и ее собственного пара.

Научная новизна. Получены экспериментальные P, v, T, C -данные для растворов азота в воде. Построено единое уравнение состояния, описывающее термодинамические свойства как однородной двухкомпонентной системы вода - азот, так и ее составляющих.

Установлено, что механизм растворения азота и кислорода в воде удовлетворительно описывается моделью, основанной на представлении реальной жидкости как смеси несжимаемой жидкости и ее собственного пара.

Научные положения, защищаемые в работе:

1. Отклонения термодинамических свойств растворов азота в воде не превышают 10 % от значений соответствующих свойств чистой воды, причем основное изменение термодинамических свойств раствора происходит в диапазоне изменения концентраций азота в воде $0 \div 500$ н.см³/кг Н₂О. Дальнейшее увеличение концентрации газа не приводит к существенному изменению термодинамических свойств.

2. Растворение газа в воде приводит к упорядочению структуры воды.

3. Теоретически и экспериментально обосновано представление жидкости как смеси несжимаемой жидкости и ее собственного пара.

Практическая ценность и реализация работы. Разработанные таблицы растворимости азота, кислорода и аргона в воде позволяют определять предельную концентрацию газов в воде как функцию от параметров состояния.

Разработанные таблицы термодинамических свойств растворов азота в воде учитывают реальное изменение свойств раствора в зависимости от концентрации растворенного газа. Таблицы растворимости и термодинамических свойств используются для расчета технологических процессов, протекающих в энергетическом и химическом оборудовании, а также систем безопасности и надежности энергетических установок. Результаты исследований использо-

ваны Горьковским отделением института Атомэнергопроект, Воронежской атомной станцией теплоснабжения, Ленинградским институтом ядерной физики для проектирования и расчета энергетического оборудования и систем безопасности.

Основные результаты работ.

1. Выполнен обзор и анализ литературных данных о влиянии растворенного газа на термодинамические свойства водного теплоносителя энергоустановок, а также данных о растворимости азота, кислорода и аргона в воде.

2. Получены экспериментальные данные по плотности растворов Н₂О - N₂ в диапазоне температур (293 ÷ 500) К, давлений (0,5 ÷ 3,0) МПа, концентраций (0 ÷ 1300) н.см³ N₂/кг Н₂О.

3. Найденны зависимости растворимости азота, кислорода и аргона в воде от параметров состояния и рассчитаны таблицы в диапазоне: температур (273 ÷ 613) К и давлений (10⁻³ ÷ 100) МПа - для азота; (273 ÷ 560) К и (0,1 ÷ 21) МПа - для кислорода; (273 ÷ 347) К и (0,1 ÷ 70) МПа - для аргона.

4. По полученным данным построено уравнение состояния, описывающее термодинамические свойства растворов азота в воде в диапазоне температур (273 ÷ 560) К; давлений (0 ÷ 40) МПа и концентраций от 0 до предельной со среднеквадратичной погрешностью 0,2 % по плотности при максимальной 0,55 %.

5. Получено подтверждение правомерности представления реальной жидкости как смеси несжимаемой жидкости и ее собственного пара, что позволяет экстраполировать полученные результаты с достаточной достоверностью за пределы области параметров состояния, охваченных экспериментом.

6. По общепринятой методике рассчитаны таблицы термодинамических свойств растворов азота в воде в указанном диапазоне параметров состояния и концентраций.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: VII Всесоюзной конференции "Двухфазный поток в энергетических машинах и аппаратах" (г. Ленинград, 1985 г.), Всесоюзной конференции молодых ученых "Тепломассообмен в энергетических установках и технологических агрегатах" (г. Днепропетровск, 1986 г.), II-м Всесоюзном совещании "Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика ре-

лаксации" (г. Свердловск, 1989 г.), 20-22 научно-технических конференциях ОПИ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа содержит 99 страниц машинописного текста, 26 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 70 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы исследования, формулируются цели и задачи работы, ее практическая ценность и научная новизна.

В первом разделе приведен краткий обзор и анализ экспериментальных исследований растворимости газов в воде. Даны обзор и критический анализ существующих методов расчета растворимости газов в жидкостях. Обсуждаются основные причины, препятствующие созданию универсального уравнения для расчета растворимости. Предлагается феноменологический подход для оценки растворимости газов в жидкостях и определения условий выделения газа в свободное состояние, основанный на представлении реальной жидкости как смеси несжимаемой жидкости и ее собственного пара.

На основании обзора и анализа работ о влиянии растворенного газа на термодинамические свойства, процессы теплообмена и гидродинамические процессы, протекающие в энергетическом оборудовании обосновывается необходимость экспериментального исследования термодинамических свойств газосодержащего водного теплоносителя.

Второй раздел посвящен описанию экспериментальной части работы.

Обосновывается необходимость получения P, α, T, C -зависимости для растворов азота в воде, как наиболее полного источника сведений о термодинамических свойствах системы.

На основании анализа различных методов определения плотности жидкостей, с учетом особенностей исследуемой системы, обосновывается целесообразность использования метода пьезо-

метра постоянного объема. Детально описана разработанная и созданная экспериментальная установка, реализующая этот метод для исследования плотности гомогенной двухкомпонентной системы. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке I.

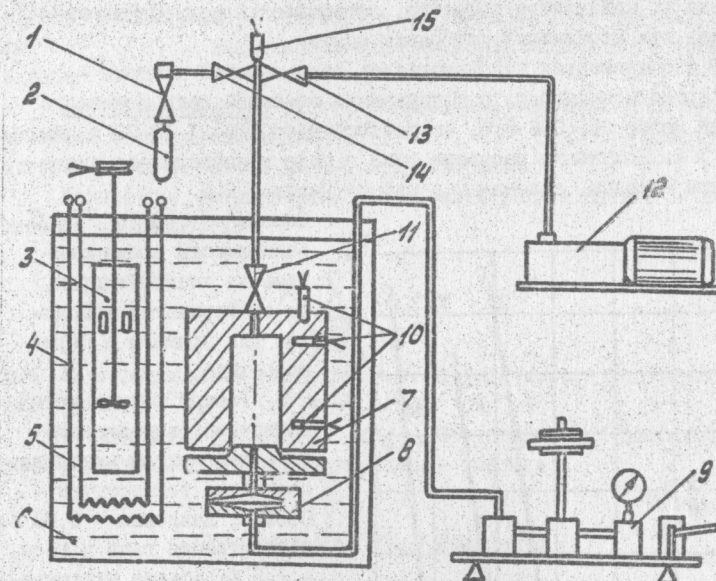


Рис. I. Схема экспериментальной установки
1 - вентиль; 2 - заправочный баллончик; 3 - мешалка термостата; 4 - основной нагреватель; 5 - регулирующий нагреватель; 6 - термостат; 7 - пьезометр; 8 - мембранный блок; 9 - грузопоршневой манометр; 10 - термометры сопротивления; 11 - "горячий" вентиль пьезометра; 12 - вакуумный насос; 13, 14 - вентильная группа; 15 - термометр сопротивления.

Особенность подготовки эксперимента определялась необходимостью заполнения пьезометра жидкой и газообразной составляющей. Первоначально из мерного баллончика в отвакуумированный пьезо-

метр переконденсировалось заданное количество растворителя, подготовленного по специальной методике, аналогичной методике Александрова А.А. и Кремневской Е.А. После этого в пьезометр из такого же мерного баллончика подавался газ. Состав смеси определялся весовым методом как разность трех взвешиваний мерного баллончика на аналитических весах типа АДВ-200, с учетом поправки на количество вещества, оставшееся в подводных капиллярах при параметрах состояния опыта.

В экспериментах использовались газы высокой чистоты - азот, аргон и кислород, с содержанием объемной доли основного газа не менее 99,9988%, соответствующие ТУ6-21-12-79 с изм. №1 и №2. Получение раствора газа в воде производилось синтетическим методом, описанным в работе Циклиса С.Д.

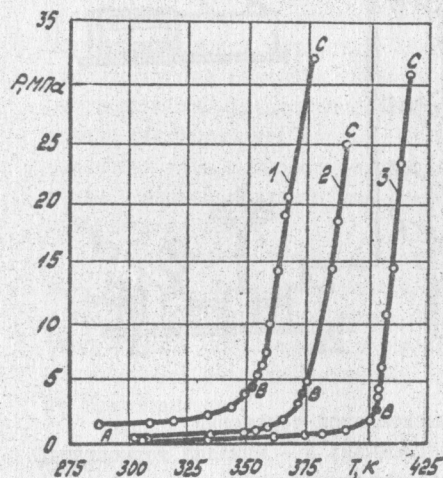


Рис.2. Зависимость P, ν, T для системы $H_2O - N_2$

1, 2, 3 - $C = 413$ н.см³/кг H_2O ;
1 - $\nu = 1,0241 \cdot 10^{-3}$ м³/кг;
2 - $\nu = 1,0400 \cdot 10^{-3}$ м³/кг;
3 - $\nu = 1,0608 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Замеры P, ν, T, C -зависимости производились на квазиизохорах, по общепринятой методике, для прямого и обратного хода.

Расчет погрешностей измерений, выполненный по общепринятой методике, составил: температуры - 0,03 К; давления - 0,06%; концентрация газа в воде - 2,5%; объема пьезометра 0,03%. С учетом этого средневзвешенная погрешность определения плотности исследуемого вещества составила $3,05 \cdot 10^{-2}\%$.

В качестве примера для концентрации $C = 413$ н.см³/кг H_2O на рисунке 2 приведены квази-изохоры.

Как следует из рисунка

ка, на всех изохорах наблюдается резкое увеличение $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_C$ в области В. Причиной этого является переход системы в этой области из двухфазного (AB) в однофазное (BC) состояние, т.е. переход всего газа в раствор.

В экспериментах была исследована P, ν, T, C область для системы $H_2O - N_2$ в диапазоне: температур - (293-500) К; давлений - (0,5-30) МПа; удельных объемов $(1,01-1,07) \cdot 10^{-3}$ м³/кг; концентраций - (0-1250) н.см³/кг H_2O . Были получены также P, T - зависимости для растворов кислорода и аргона в воде.

В третьем разделе работы разработаны теоретические методы описания экспериментальных P, ν, T, C - данных растворов газов в воде и данных о растворимости.

Данные по растворимости азота, кислорода и аргона в воде описаны зависимостью

$$C(P, T) = C_0(P) \sum_{i=0}^{i=2} \alpha_{i,j} \cdot \tau^i \cdot \pi^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где C_0 - выделенная часть барической зависимости растворимости, $\tau = T/T_{кр}$; $\pi = P/P_{кр}$.

Значения коэффициентов $\alpha_{i,j}$, полученные при описании экспериментальных данных, приведены в таблице I.

Таблица I

Коэффициенты $\alpha_{i,j}$ уравнения (1)

$i \backslash j$	0	1	2	3
0	0,7246233	1,093784	-0,9661208	0,1743167
1	-2,736582	-1,790422	1,278514	-0,009764492
2	2,522256	1,000161	-0,3797568	-0,2333334

Среднеквадратичная погрешность расчета растворимости азота, кислорода и аргона в воде по отношению к экспериментальным данным приведена в таблице 2.

Большие значения величин максимальной погрешности объясняются различием экспериментальных данных разных авторов, в

некоторых точках до 56 %.

Таблица 2

Газ	Диапазон по Р, МПа	Диапазон по Т, К	Кол-во эксперим. точек	Среднекв. погрешн., %	Максим. погрешн., %
Азот	$10^{-3}+100$	273+613	157	7,82	52
Кислород	$0,1 + 21$	273+560	216	7,34	34
Аргон	$0,1 + 70$	273 + 347	44	5,54	21

Экспериментальные Р, τ , Т, С - данные растворов азота в воде описаны уравнением состояния Гиршфельдера, имеющим вид:

$$\left. \begin{aligned} \pi_I &= \frac{\omega \tau (1+\beta)^3}{\beta(\beta-3)\omega^2 - (3\beta^2-6\beta-1)\omega + \beta(3\beta-1)} - \left(\kappa_0 + \frac{\beta-\kappa_0}{\tau} \right) \omega^2 - \\ &- \frac{1}{2} \left(1 - \kappa_0 - \alpha + 2\beta \right) \left(\tau - \frac{1}{\tau} \right) \omega^3 \text{ при } \omega \leq 1 \\ \pi_{II} &= \tau + \left(\beta\tau - \kappa_0 - \frac{\beta-\kappa_0}{\tau} \right) \omega^2 - \frac{1}{2} \left(1 - \kappa_0 - \alpha + 2\beta \right) \left(\tau - \frac{1}{\tau} \right) \omega^3 + \\ &+ 5\tau \frac{(\omega-1)^5}{\omega} + (\tau-1)(\omega-1) \left(\frac{h_0+h_1\tau}{\omega} + h_2 + h_3\tau \right) \\ &\text{при } \omega \geq 1, \tau \geq 1 \\ \pi_{III} &= \pi_{II}(\omega, \tau) - \pi_{II}(\omega', \tau) + \pi_S(\tau) \text{ при } \omega \geq 1, \tau \leq 1 \end{aligned} \right\} (2)$$

где: $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$ - приведенное давление; $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ - приведенная температура; $\omega = \frac{\rho}{\rho_{кр}}$ - приведенная плотность; $Z_{кр} = \beta(3\beta-1)(1+\beta)^{-3}$; κ_0 и α - параметры вещества.

Результаты описания табличных данных по чистым веществам уравнением (2) сведены в таблицу 3. При этом вводилась линейная зависимость κ_0 и α от давления.

Экспериментальные данные по плотности растворов газов в воде описывались путем введения концентрационных поправок в коэффициенты κ_0 и α в виде концентрационной функции

$$C^* = \frac{C}{C_{пр}} \left/ \left(\frac{C}{C_{пр}} + \frac{A}{C_{пр}} \right) \right. \quad (3)$$

где $A_{N_2} = 23,5873$, $C_{пр}$ - предельная растворимость газа в воде при данных Р и Т.

Таблица 3

Вещество	Диапазон по Р, МПа	Диапазон по Т, К	Кол-во точек	Среднекв. погрешн. по , %	Максимальная погрешность по , %
Вода	$10^{-3}+100$	273-633	420	0,20	0,53
Азот	$10^{-3}+100$	170+1500	560	2,13	5,52
Аргон	$10^{-3}+100$	200+1300	144	2,59	6,67
Кислород	$10^{-3}+100$	200+1300	144	1,91	4,28

Расчет термодинамических свойств растворов азота в воде производился по уравнению (2), где:

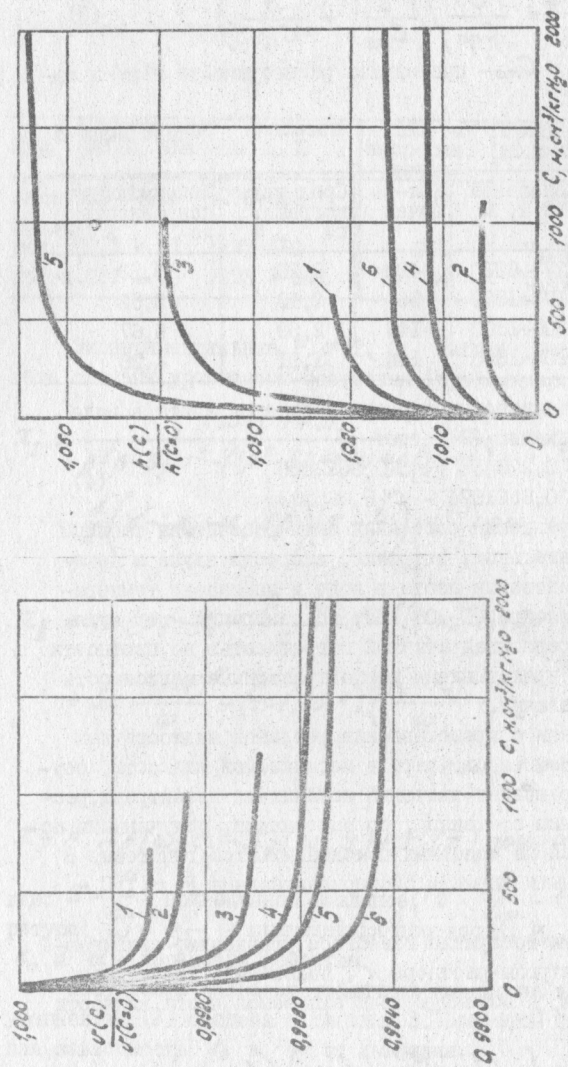
$$\begin{aligned} \kappa_0 &= 8,673978 + \pi 0,276452 + C^* 0,9522568 \\ \alpha &= 9,397636 - \pi 0,8521974 - C^* 0,4852335 \end{aligned} \quad (4)$$

На основании уравнения состояния были рассчитаны таблицы удельных объемов, энтальпии, энтропии, скорости звука и показателя изэнтропии растворов азота в воде в диапазоне температур (273+560) К; давлений (0-40) МПа; концентраций - от нуля до предельной, со среднеквадратичной погрешностью по плотности 0,2 %. На рисунке 3 представлены концентрационные зависимости термодинамических величин.

Проверка гипотезы о представлении реальной жидкости как слабого раствора собственного пара в несжимаемой жидкости, осуществлялась путем сравнения значений показателя изэнтропии, рассчитанных по уравнению состояния, со значениями, полученными по методике базирующейся на основных положениях этой гипотезы. В обоих случаях исходными служили экспериментальные Р, τ , Т, С - данные.

Основой методики послужило известное уравнение, связывающее показатель изэнтропии раствора k , показатель изэнтропии растворенного газа k_r и объемную долю сжимаемой части жидкости β_0 (Р, Т):

$$\frac{k_r(k+1)-2k}{k_r-1} = k\beta_0 \left[1 + \left(\frac{1}{\beta_0} - 1 \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{\beta_0} - 1 \right), \quad (5)$$



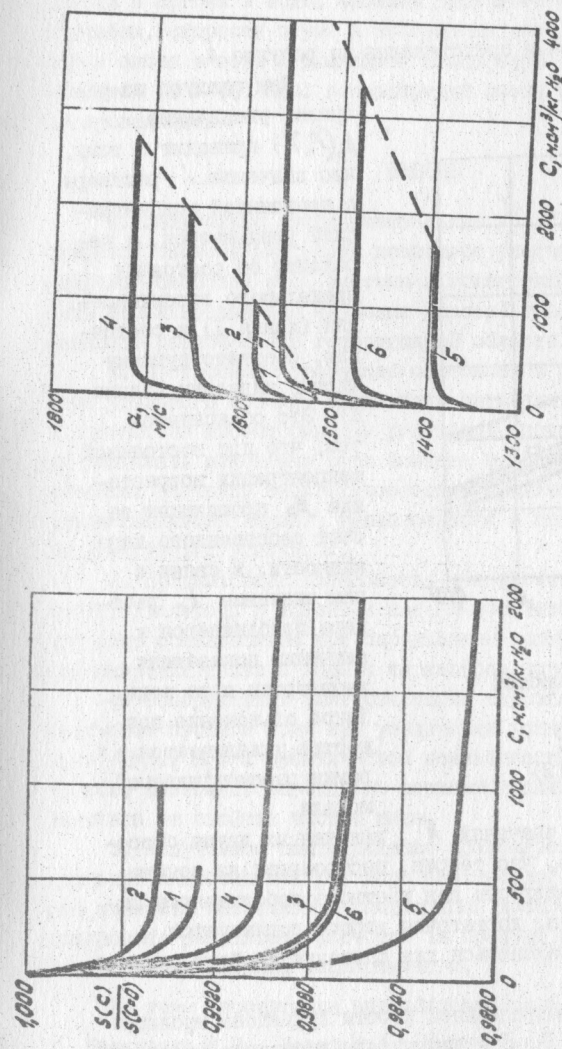
а)

Рис. 3. Концентрационные зависимости а — удельного объема; б — энтальпии; в — энтропии; г — скорости звука для растворов азота в воде

- 1 — $P = 10$ МПа; $T = 373$ К;
 2 — $P = 10$ МПа; $T = 473$ К;
 3 — $P = 20$ МПа; $T = 473$ К;

б)

- 4 — $P = 20$ МПа; $T = 473$ К;
 5 — $P = 30$ МПа; $T = 373$ К;
 6 — $P = 30$ МПа; $T = 473$ К.



в)

1. — $P = 10$ МПа; $T = 373$ К;
 2. — $P = 10$ МПа; $T = 473$ К;
 3. — $P = 20$ МПа; $T = 373$ К;
 4. — $P = 20$ МПа; $T = 473$ К;
 5. — $P = 30$ МПа; $T = 373$ К;
 6. — $P = 30$ МПа; $T = 473$ К;

г)

1. — $P = 10$ МПа; $T = 373$ К;
 2. — $P = 10$ МПа; $T = 373$ К;
 3. — $P = 20$ МПа; $T = 373$ К;
 4. — $P = 30$ МПа; $T = 373$ К;
 5. — $P = 10$ МПа; $T = 473$ К;
 6. — $P = 20$ МПа; $T = 473$ К;
 7. — $P = 30$ МПа; $T = 473$ К.

где

$$\varepsilon = \left(\frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

Результаты сравнения представлены на рисунке 4.

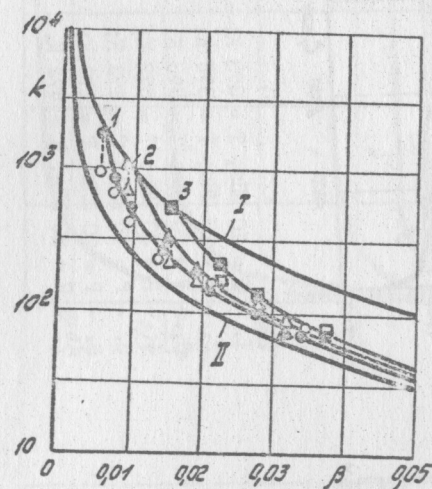


Рис. 4. Сравнение зависимостей $k = f(\beta_0)$

1, 2, 3 – расчет по (5);
○, △, □ – расчет по УС (2)

Хорошее совпадение значений k , полученных двумя способами, позволяет полагать, что теория, построенная на основе представлений реальной жидкости как раствора собственного пара в несжимаемой жидкости, достаточно хорошо согласуется с экспериментом и может применяться для описания свойств газожидкостных растворов.

В Приложениях диссертационной работы приведены таблицы экспериментальных ρ, σ, T, C – данных для растворов азота, кислорода и аргона в воде; таблиц растворимости азота, кис-

Как следует из рисунка, увеличение $\beta_0(P, T)$ приводит к тому, что значение k раствора с постоянной концентрацией уменьшается, и переходит от состояния предельного газонасыщения (линия I) к состоянию, соответствующему чистой жидкости (линия II). Это объясняется тем, что при постоянной концентрации возрастание β_0 происходит за счет собственного пара жидкости, в связи с чем значение k раствора приближается к значению показателя изэнтропии пара воды. Такое объяснение полностью укладывается в рамки рассматриваемой модели.

лорода и аргона в воде; таблицы удельного объема, энтальпии, энтропии, скорости звука и показателя изэнтропии для растворов азота в воде в диапазоне температур (273 ÷ 560) К; давлений (0 ÷ 40) МПа; концентраций азота в воде – от нуля до предельной.

ВЫВОДЫ

1. Полученные экспериментальные ρ, σ, T, C – данные для бинарной системы азот-вода позволяют рассчитывать термодинамические свойства этой системы в гомогенной области, могут быть использованы при изучении условий газоразделения и линии фазового равновесия в гетерогенной области.

2. Построенное уравнение состояния и рассчитанные таблицы удельного объема, энтальпии, энтропии, скорости звука и показателя изэнтропии для растворов азота в воде позволяют учитывать изменение этих свойств при проведении теплотехнических расчетов энергетического оборудования с потоками газонасыщенного водного теплоносителя и систем безопасности энергетических установок.

3. Предложенная зависимость для расчета растворимости азота, кислорода и аргона в воде и рассчитанные таблицы могут быть использованы при определении критических значений концентрации газов в воде и параметров начала газоразделения.

4. Обнаруженный факт изменения термодинамических свойств растворов азота в воде при увеличении концентрации до 500 н.см³ N₂/кг H₂O и практической неизменности с дальнейшим ее ростом, позволяет определять верхнюю границу различия свойств раствора от свойств чистой воды.

5. Полученное подтверждение правомерности представления реальной жидкости как раствора собственного пара в несжимаемой жидкости позволяет с достаточной достоверностью экстраполировать результаты расчетов за пределы области параметров состояния охваченных экспериментом.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Бараненко В.И., Мороз Н.П., Гонтарук И.Г. О расчете парциальных молярных объемов растворенных в жидкостях газов. К., 1985. – 23 с. – Деп. в УкрНИИТИ 20.11.85., № 2593 –

xv 980

ІНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

Ук.

2. Бараненко В.И., Гонтарук И.Г. О влиянии внутреннего давления на растворимость газов в воде при атмосферном давлении // Ж.Ф.Х. - 1986. - Т.60, № 9. - С. 2320 - 2322.
3. Фисенко В.В., Гонтарук И.Г. Определение концентрации газа в жидком теплоносителе // Пром. теплотехника. - 1988. - Т.10 № 3. - С. 80-83.
4. Гонтарук И.Г., Барышев В.П. Экспериментальная установка для исследования скорости звука и $P-V-T-N$ зависимости сложных систем // Ж.Ф.Х. - 1988. - Т. 62, № 3. - С. 858-860.
5. Фисенко В.В., Барышев В.П., Гонтарук И.Г., Гонтарук Г.Е. Теплофизические свойства растворов N_2 , O_2 , Ar в воде // Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика релаксации: Тез. докл. II Всесоюзн. совещания. II - 13 апреля 1989 г. - Свердловск, 1989. - С. 169-170.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\alpha_{i,j}$ - коэффициенты уравнения растворимости; β_0 - объемная доля сжимаемой части жидкости; C - растворимость; C_0 - барическая составляющая растворимости; α, k_0 - параметры вещества; k, k_r - показатель изохотропии раствора и растворенного газа соответственно; P - давление; T - температура; v - удельный объем; $P_{кр}, T_{кр}, \rho_{кр}$ - критическое давление, температура и плотность, соответственно; P_s, T_s - давление и температура на линии насыщения; $Z_{кр}$ - сжимаемость в критической точке.

И.Г. Гонтарук