

Реальные газы и пары.

Общие свойства реальных газов

Рабочими телами в теплоэнергетических установках являются реальные газы, которые не подчиняются уравнению Клапейрона – Менделеева, например, пары различных веществ: воды, аммиака, углекислоты и др.

Наибольшее распространение получил водяной пар, являющийся рабочим телом в паровых турбинах, паровых машинах, в атомных установках, теплоносителем в различных теплообменниках.

Отклонение свойств реальных газов от идеальных можно оценить по величине отношения

$$z = \frac{p\nu}{RT},$$

называемого коэффициентом сжимаемости, где p – давление, ν – удельный объем, R – удельная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для **идеального** газа z всегда равно единице.

Для **реальных** газов в зависимости от давления и температуры величина z может быть больше или меньше единицы.

Любое вещество в зависимости от внешних условий (давления и температуры) может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии (или фазе), а также может одновременно находиться в двух или трех состояниях.

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое называется **фазовым переходом** или **фазовым превращением**.

Кривые фазовых переходов можно изобразить в p - T -координатах, где

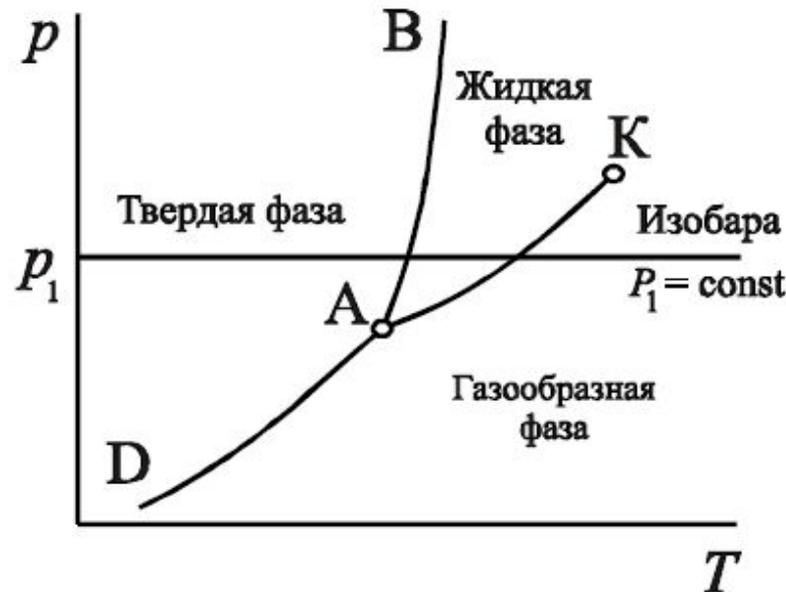
AB – кривая плавления;

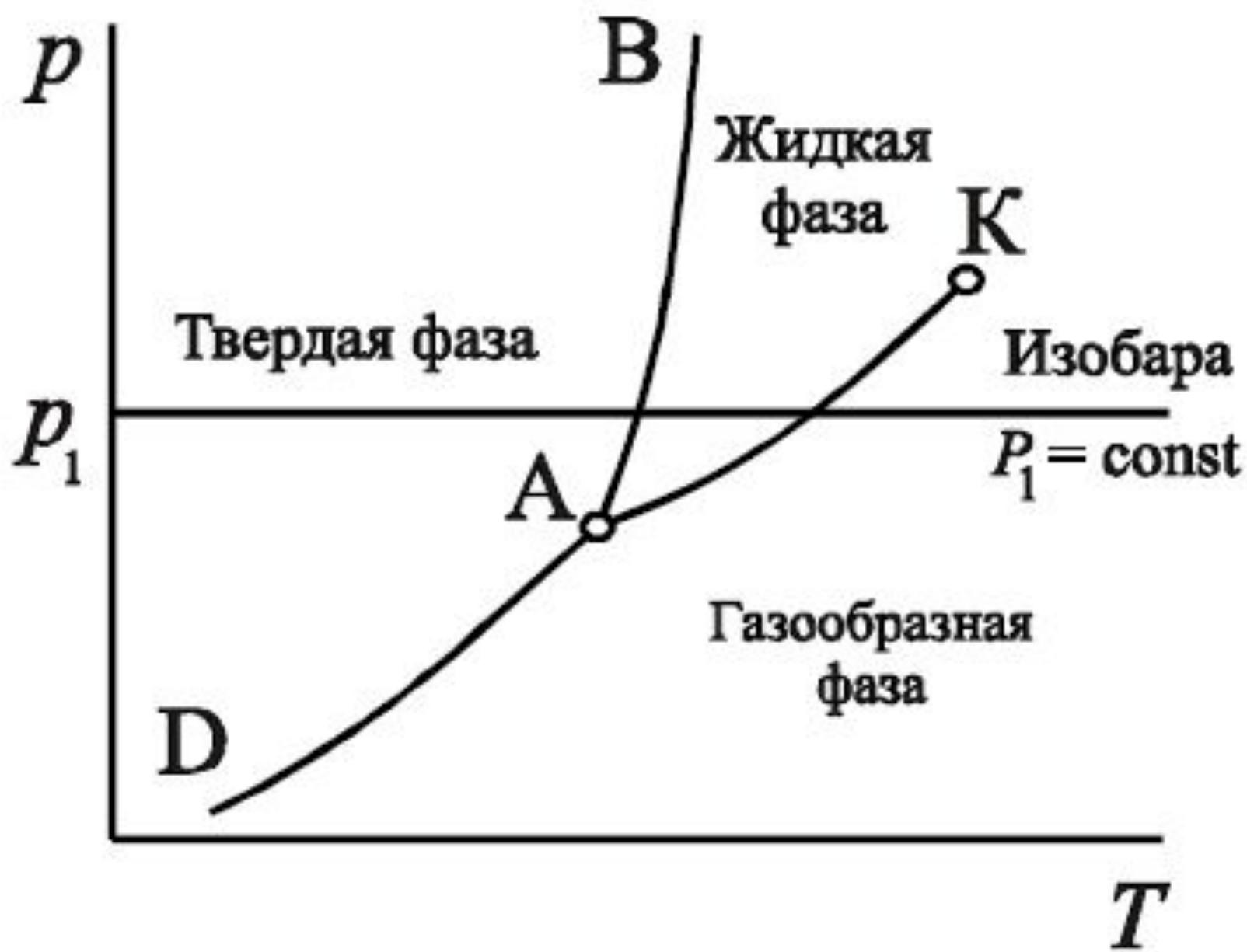
AK – кривая кипения (насыщения);

AD – кривая сублимации.

Эти три кривые пересекаются в одной точке A, которая носит название **тройной точки**. В тройной точке вещество существует одновременно в трех агрегатных состояниях. Для воды, например, $p_A = 0,00061$ МПа, $t_A = 0,01$ °С, $v_A = 0,001$ м³/кг.

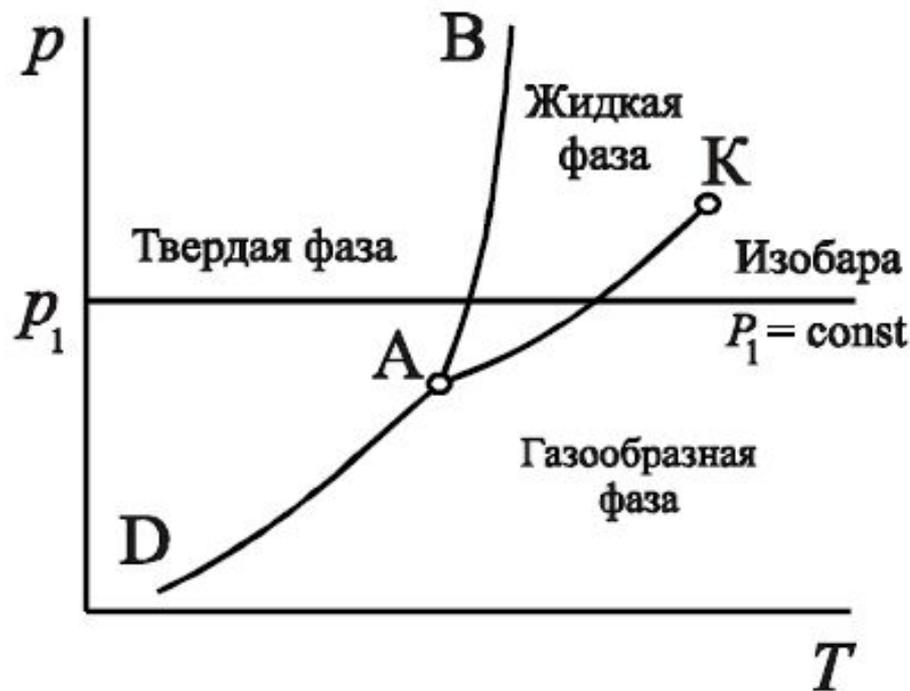
Фазовая
диаграмма





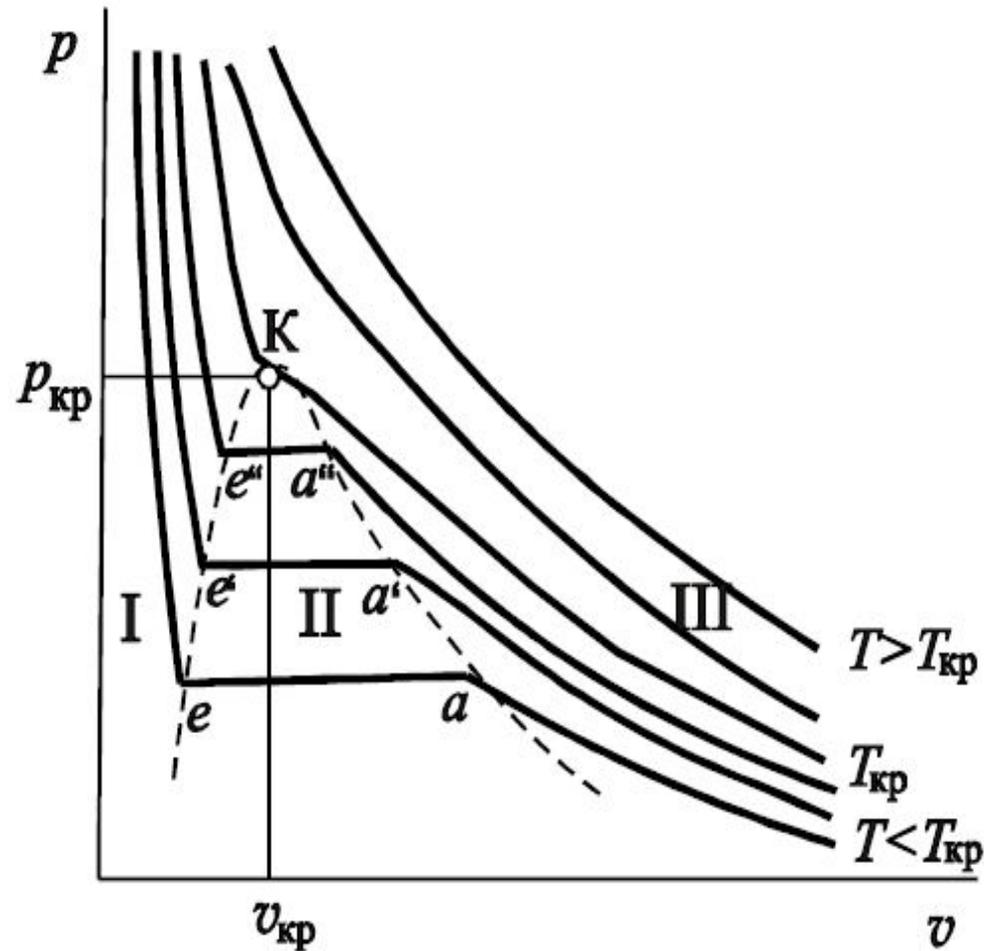
Вид и расположение кривых АВ, АК и АД зависят от природы вещества. Кривая насыщения АК в верхней точке заканчивается критической точкой К. Для других фазовых кривых такие предельные точки не обнаружены.

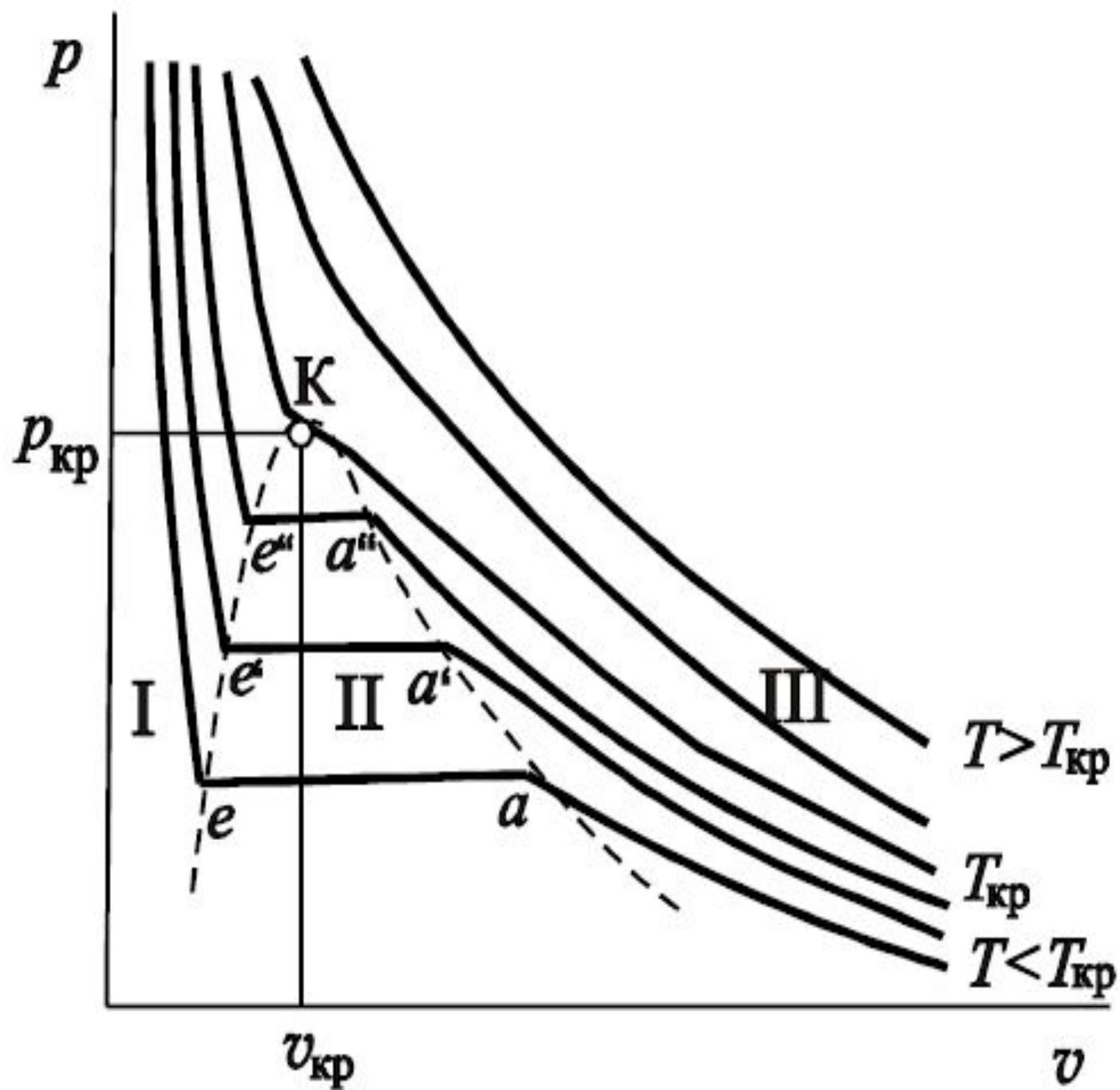
Значения критических параметров для воды
 $p_{кр} = 22,13 \text{ МПа}$, $t_{кр} = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{кр} = 0,0033 \text{ м}^3/\text{кг}$.



Процесс превращения газа в жидкость происходит одновременно при постоянной температуре и постоянном давлении (процесс $a - e$). Давление остается неизменным, поскольку в этом случае уменьшение объема происходит за счет частичной конденсации газообразной фазы.

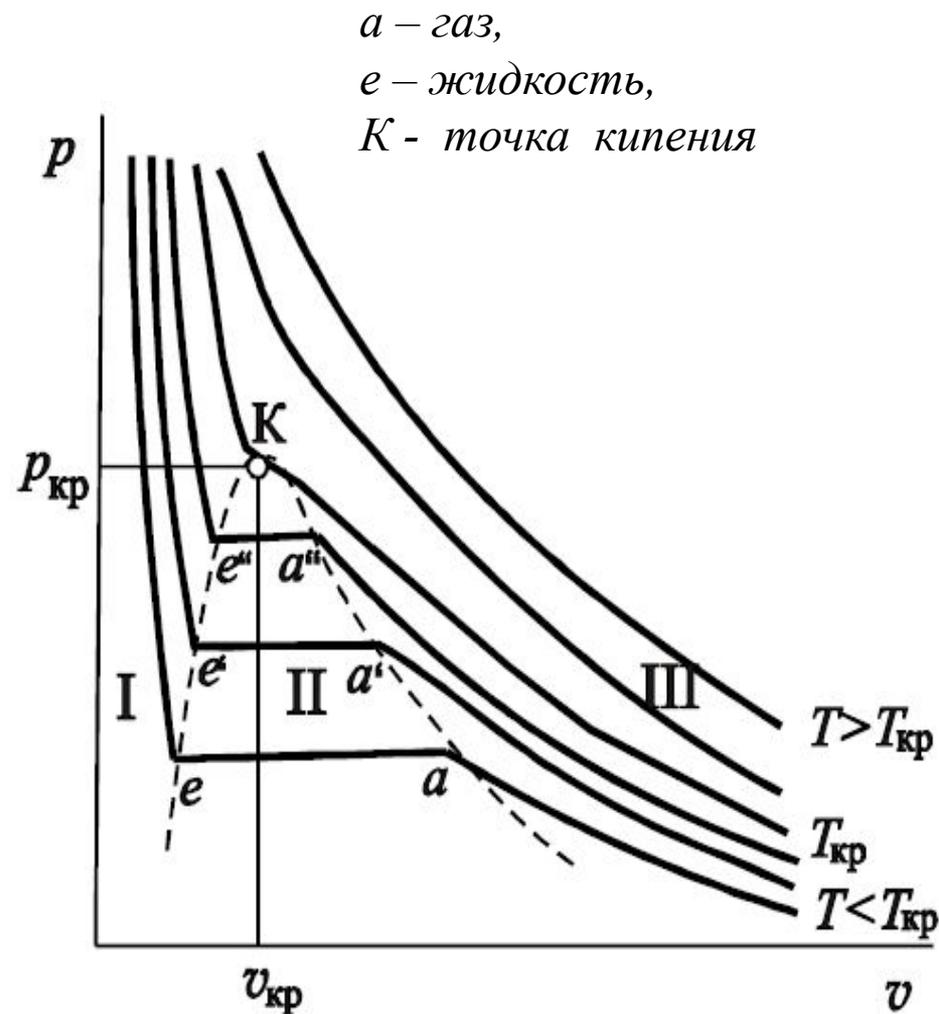
В точке e весь газ (пар) полностью превращается в жидкость, и дальнейшее повышение давления будет лишь незначительно уменьшать объем жидкости.

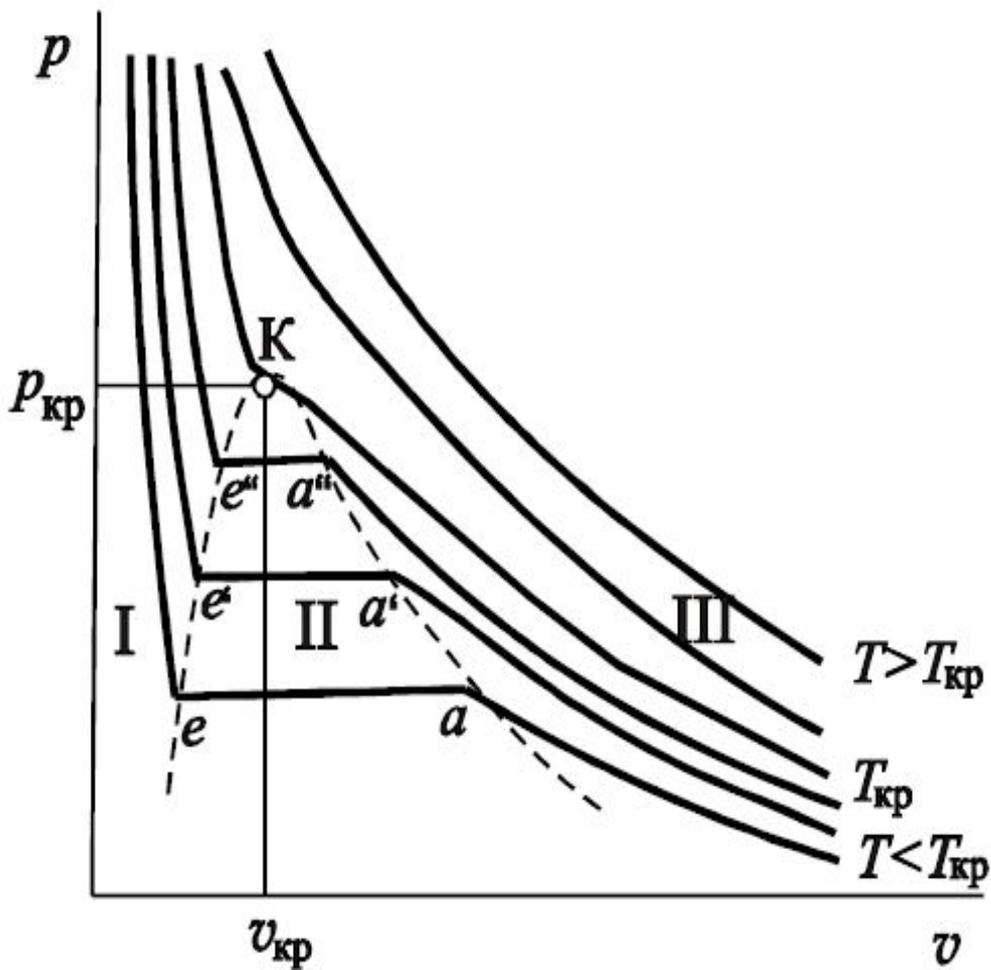




Английский ученый Т. Эндрюс (1857-1869 гг.) установил, что с повышением температуры удельный объем v'' сухого насыщенного пара уменьшается, а удельный объем v' насыщенной жидкости (имеющей температуру кипения), увеличивается.

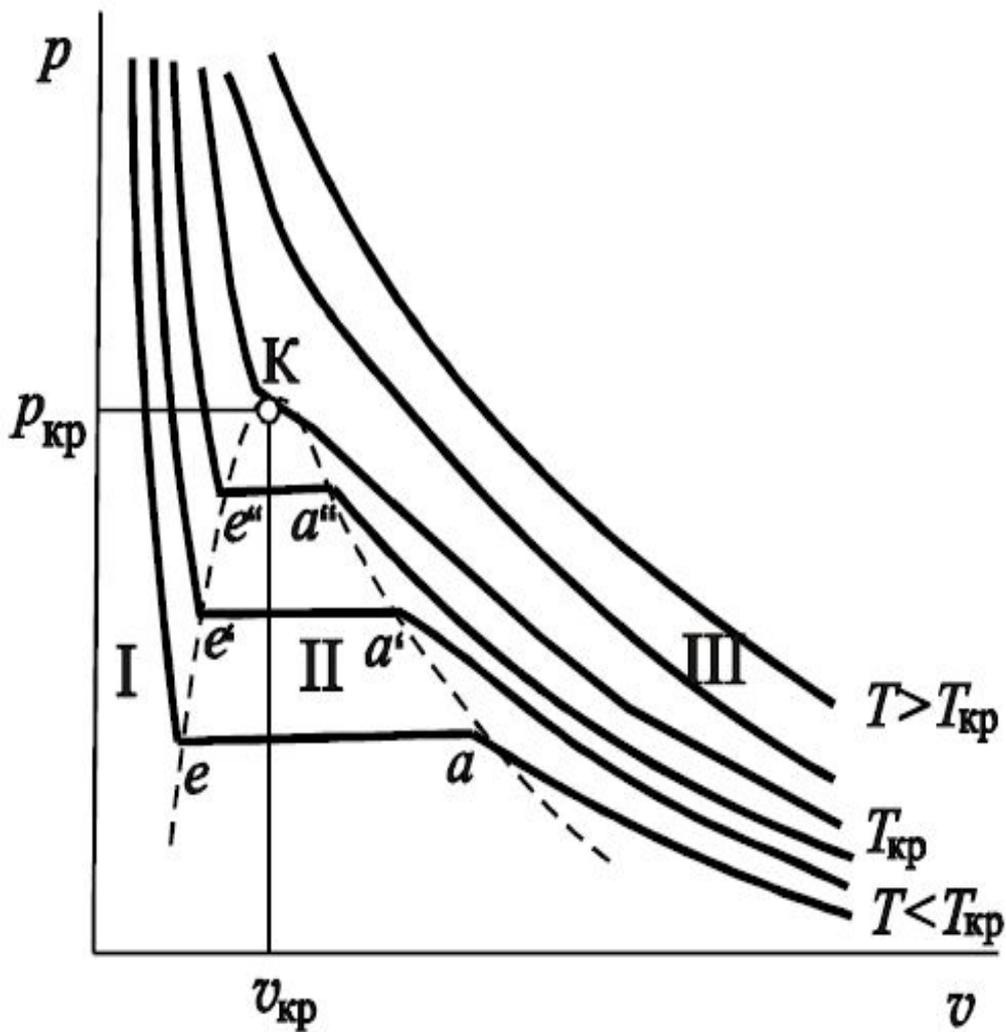
Следовательно, чем выше температура на изотерме, тем меньше разность $v'' - v'$; т.е. с повышением температуры уменьшается разница между плотностями жидкой и газовой фаз.





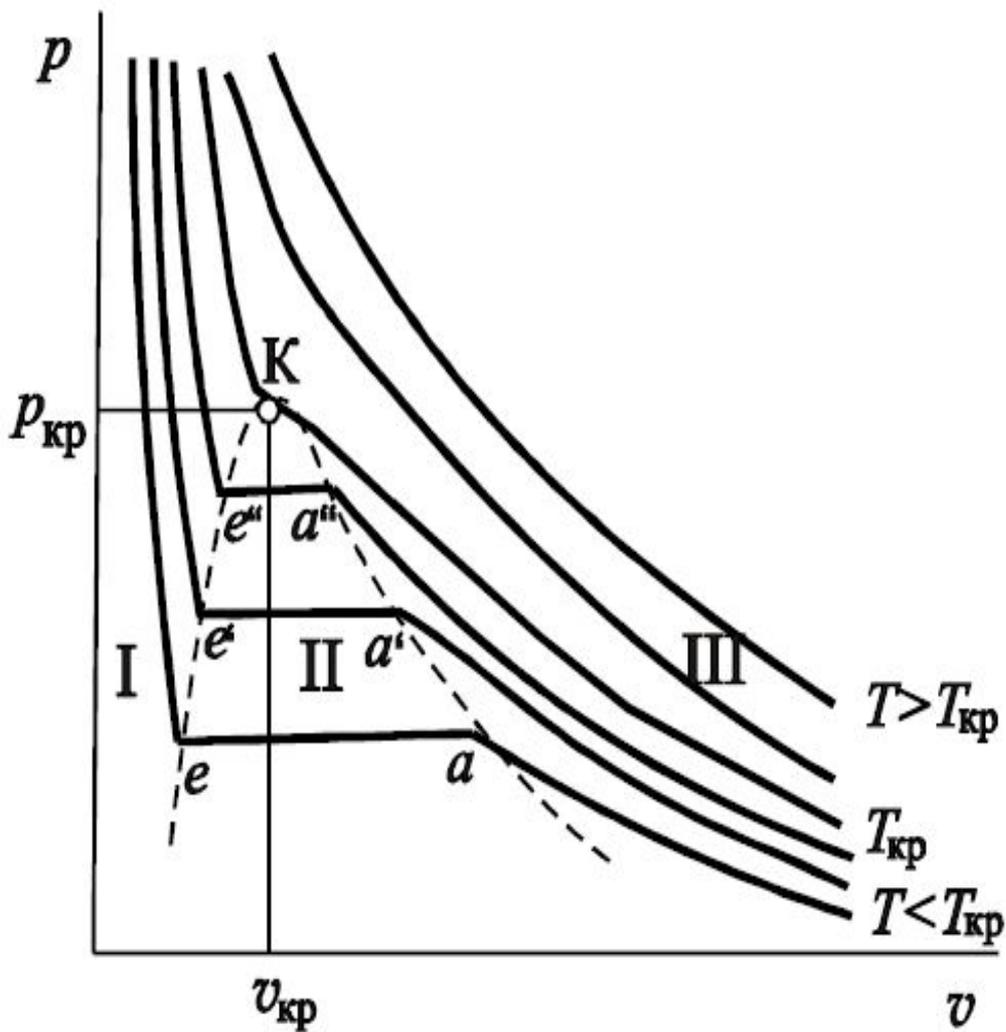
С повышением температуры длина горизонтального участка изотерм, на котором жидкость и газ при данной температуре находятся в равновесии, уменьшается, и при $T = T_{кр}$ точки a и e сливаются в одну точку K . В точке K изотерма имеет перегиб и горизонтальную касательную.

Точка K называется критической точкой, а соответствующие ей параметры $p_{кр}$, $v_{кр}$ и $T_{кр}$ называются критическими параметрами.



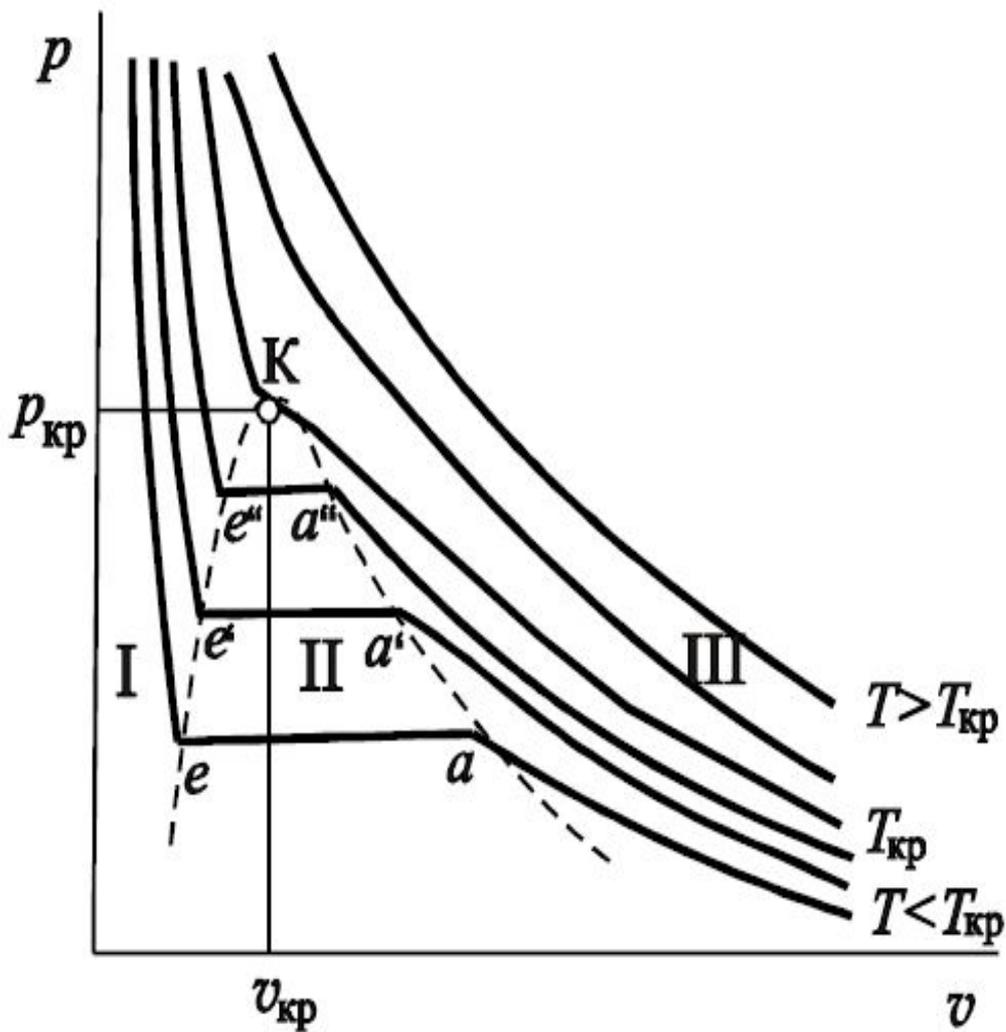
При более высоких температурах ($T > T_{кр}$) изотермы реального газа приближаются к изотермам идеального газа, а участок изотермы с двухфазным состоянием отсутствует.

Следовательно, при сверхкритических температурах газ не может быть превращен в жидкость путем изотермного сжатия.



Соединив точки e, e', e'', \dots, K , получим кривую, разделяющую область жидкого состояния (левее от $e - K$) и область двухфазного состояния жидкость + газ (правее $e - K$). Кривая $e - K$ носит название нижней пограничной кривой.

Аналогично, соединяя точки a, a', a'', \dots, K , получим *верхнюю* пограничную кривую, которая отделяет область двухфазного состояния от области газообразного состояния.



Таким образом, пограничные кривые $e - K$ и $K - a$ делят площадь p, v - диаграммы на три характерные области:

I - область жидкого состояния;

II - область двухфазного состояния;

III - область газообразного состояния.

Водяной пар. Основные понятия и определения

Парообразование – процесс перехода вещества из жидкого состояния в газообразное.

Испарение – парообразование, происходящее при любой температуре со свободной поверхности жидкости или твердого тела. Интенсивность испарения возрастает с увеличением температуры.

Кипение – процесс интенсивного парообразования как на свободной поверхности жидкости, так и внутри нее, протекающий при постоянной температуре t_n - температуре кипения (или температуре насыщения).

Конденсация – процесс перехода вещества из газообразного состояния в жидкое или твердое. Как и процесс парообразования, протекает при постоянной температуре, если при этом давление не изменяется. Жидкость, полученную при конденсации пара, называют **конденсатом**.

Сублимация – процесс перехода твердого вещества непосредственно в пар. Обратный процесс перехода пара в твердое состояние называется **десублимацией**.

Насыщенный пар – находящийся в динамическом равновесии с жидкостью и имеющий при данной температуре максимальную плотность. С изменением температуры жидкости равновесие нарушается, вызывая соответствующие изменения плотности и давления насыщенного пара.

Сухой насыщенный пар – насыщенный пар при данном давлении, в котором отсутствуют взвешенные высокодисперсные частицы жидкой фазы.

Состояние сухого насыщенного пара определяется только одним параметром – давлением, или удельным объемом, или температурой.

Влажный насыщенный пар – насыщенный пар, в котором содержатся взвешенные высокодисперсные частицы жидкой фазы, равномерно распределенные по всей массе пара, т.е. двухфазная система, состоящая из сухого насыщенного пара и жидкости.

Степень сухости влажного пара (паросодержание) или массовая доля сухого насыщенного пара – отношение массы сухого насыщенного пара к суммарной массе влажного насыщенного пара (смеси пар-жидкость), x :

$$x = \frac{\text{масса сухого насыщенного пара во влажном}}{\text{масса влажного пара}}$$

Степень влажности пара – массовая доля кипящей жидкости во влажном паре, $(1 - x)$. Для кипящей жидкости при температуре насыщения $x = 0$, для сухого насыщенного пара $x = 1$. Степень сухости пара изменяется в пределах от 0 до 1.

Состояние влажного пара определяется двумя величинами: температурой (или давлением) и каким-либо другим параметром, например, степенью сухости пара.

Перегретый пар при данном давлении имеет более высокую температуру, чем температура насыщения ($t > t_n$). Нельзя получить перегретый пар над поверхностью жидкости.

Температура перегретого пара, так же как и любого газа, является функцией объема и давления. Перегретый пар является ненасыщенным, так как при данном давлении удельный объем перегретого пара больше удельного объема сухого насыщенного пара, а плотность меньше.

Удельная теплота парообразования, r – количество теплоты, затраченное на парообразование 1 кг воды при температуре кипения до сухого насыщенного пара.

Удельная теплота перегрева – количество теплоты, которое необходимо затратить на перегрев 1 кг сухого пара до требуемой температуры при постоянном давлении.

Термодинамика водяного пара

При повышении степени перегрева пар по своим свойствам приближается к идеальному газу. Для определения количества независимых переменных, определяющих состояние пара, воспользуемся правилом фаз Гиббса:

$$\psi = n - r + 2,$$

где ψ – число степеней свободы термодинамической системы;
 n – число независимых компонентов системы;
 r – число фаз в системе.

Для недогретой до кипения воды: $n = 1; r = 1; \psi = 1 - 1 + 2 = 2$
(независимые переменные p и T);

для кипящей воды: $n = 1; r = 2; \psi = 1 - 2 + 2 = 1$ (p или T);

для влажного насыщенного пара: $n = 2; r = 2; \psi = 2 - 2 + 2 = 2$
(p и x или T и x);

для сухого насыщенного пара: $n = 1; r = 2; \psi = 1 - 2 + 2 = 1$
(p или T);

для перегретого пара: $n = 1; r = 1; \psi = 1 - 1 + 2 = 2$ (p и T).

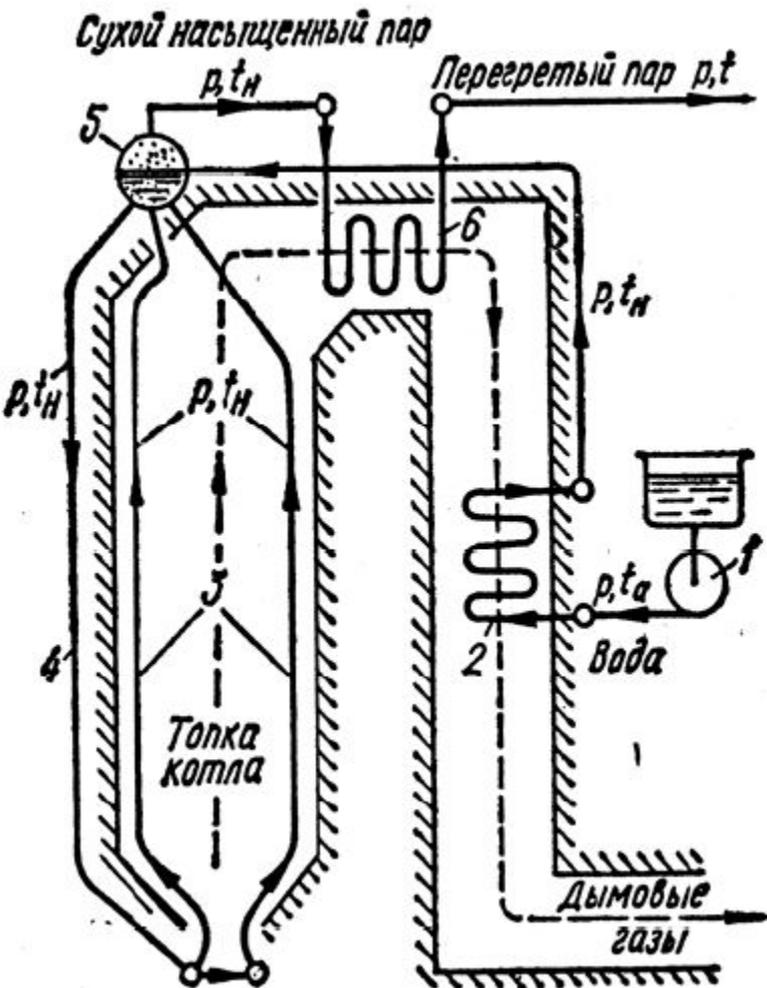
Водяной пар получают в водяных котлах (парогенераторах), где специально поддерживается постоянное давление.

Вода поднимается **питательным насосом 1** в подогреватель (водяной экономайзер) **2**, где за счет теплоты дымовых газов (показано пунктиром) подогревается до температуры кипения t_n .

Из экономайзера вода попадает через **барaban 5** и **опускные трубы 4** в систему **испарительных трубок 3**, которые расположены в топке котла. В испарительных грубках часть воды превращается в пар.

Образовавшаяся пароводяная эмульсия поднимается в **барaban 5**, где разделяется на сухой насыщенный пар и воду, которая опять возвращается в испарительный контур.

Полученный сухой насыщенный пар из верхней части барабана поступает в **пароперегреватель 6**, где перегревается до требуемой температуры перегретого пара t .



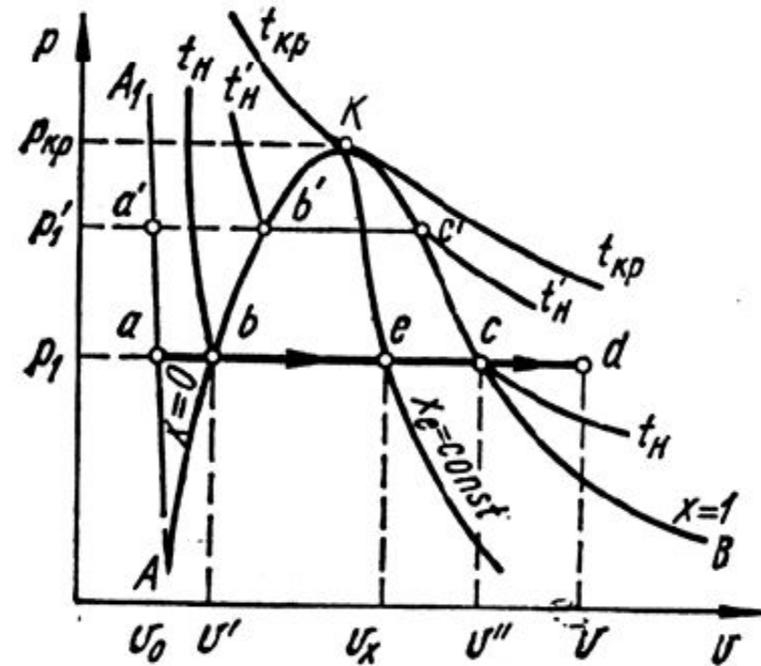
Парогенератор

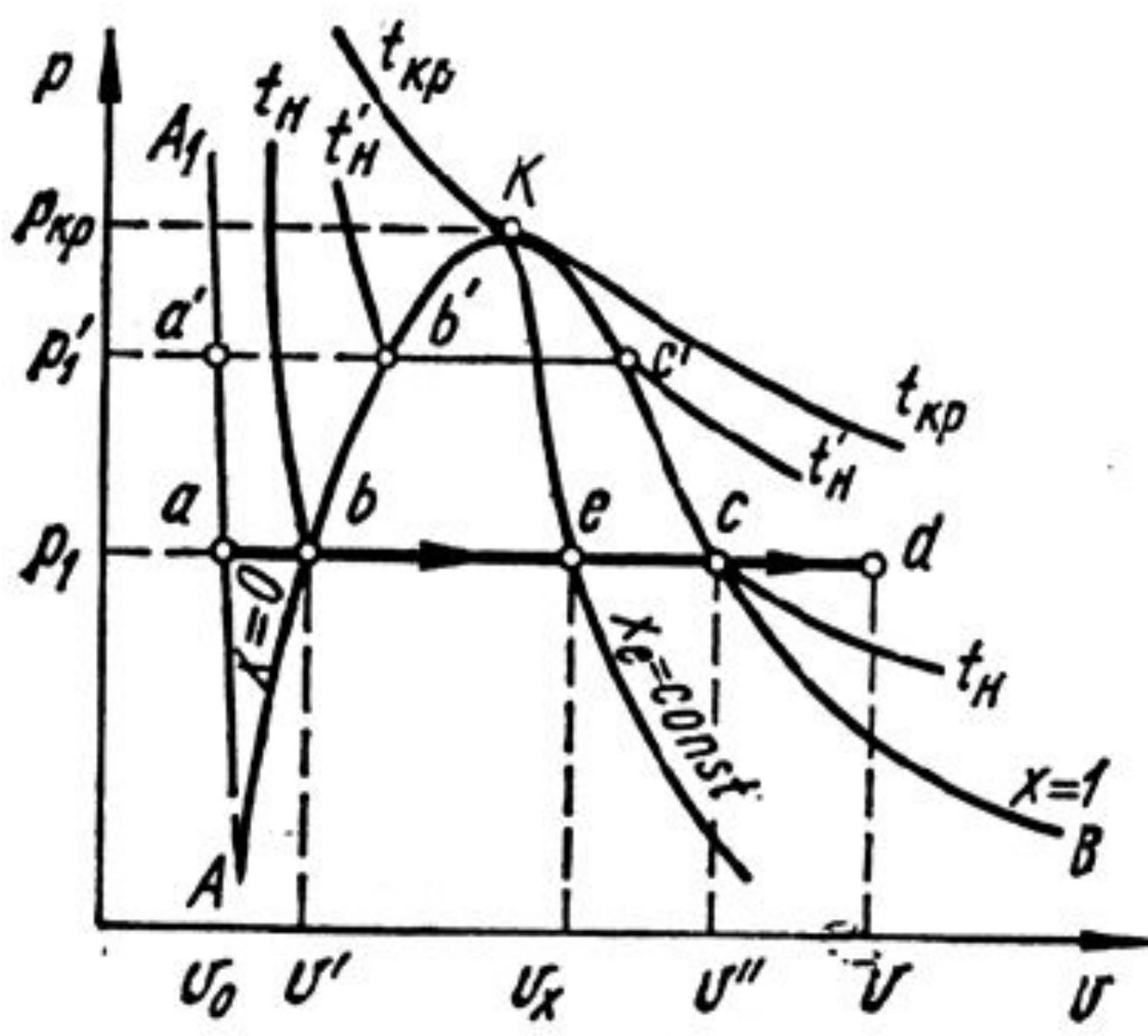
Процесс получения перегретого пара состоит из трех стадий:

- подогрева воды до температуры кипения t_H (отрезок ab),
- парообразования (отрезок bc)
- перегрева пара до требуемой температуры (отрезок cd).

Все три стадии протекают при постоянном давлении и на термодинамических диаграммах изображаются изобарой.

На фазовой $p - v$ - диаграмме, где область двухфазного состояния ограничена кривыми $x = 0$ и $x = 1$, изобарный процесс получения пара изображается горизонтальной прямой $a - d$.



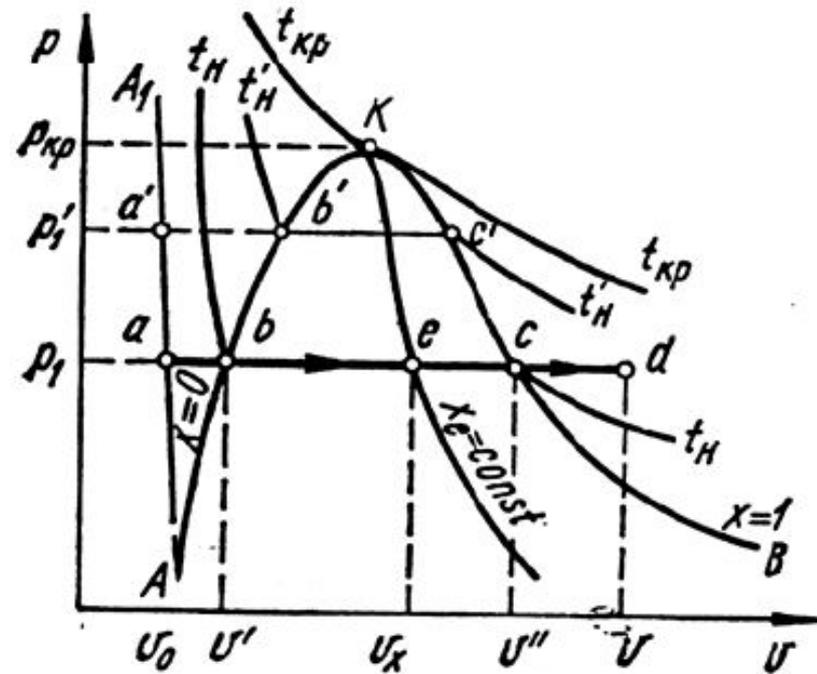


Процесс подогрева воды до температуры кипения

За начальную температуру воды, поступающей в парогенератор при любом давлении, принимают температуру $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

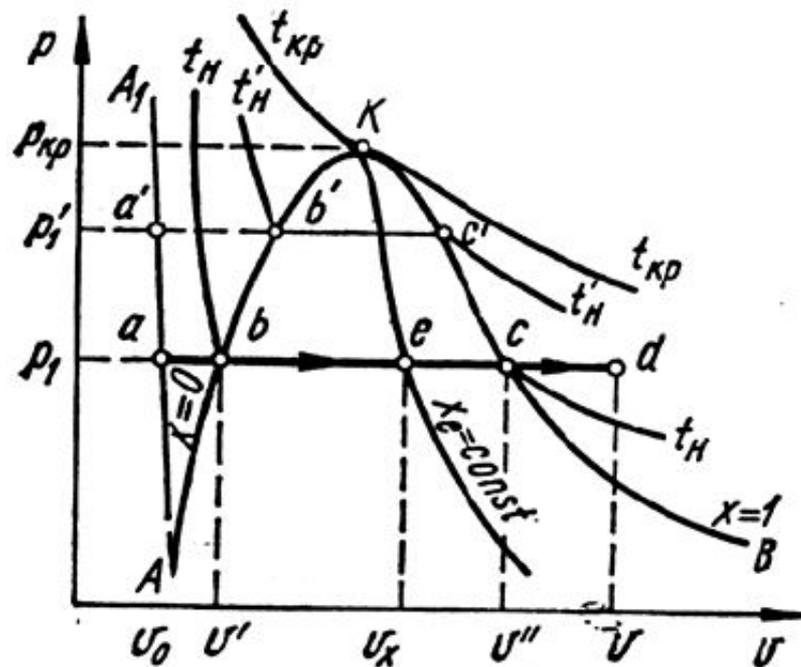
На линии aa' точки a соответствуют состояниям холодной жидкости, имеющей температуру $0 \text{ }^\circ\text{C}$ при разных давлениях.

Удельный объем воды при $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ равен $v_a = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$. Левее aa' находится область равновесного сосуществования воды и льда.



За начало отсчета u , h и s для воды принято считать тройную точку ($u_A=0$, $h_A=0$ и $s_A=0$). Для всех состояний на линии aa' $v_0 = 0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$, $u_0 = 0$, $h_0 = 0$ и $s_0 = 0$.

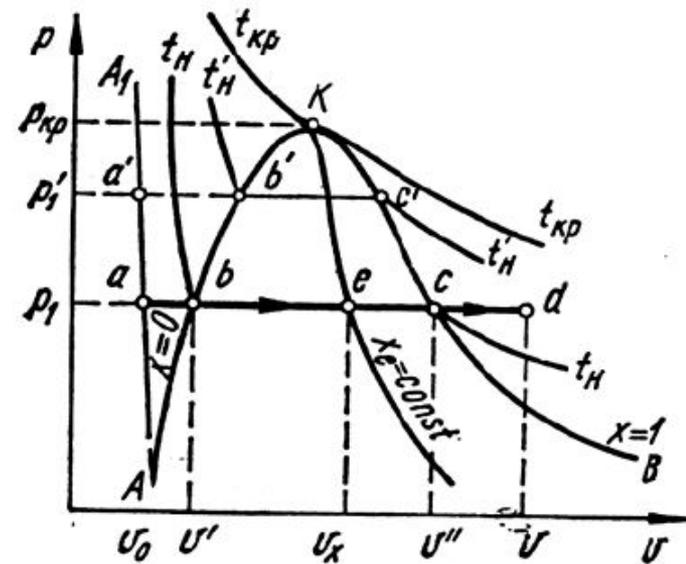
Конечное состояние воды в стадии подогрева (точка b) определяется достижением при заданном давлении p температуры насыщения t_n , величина которой зависит от давления.

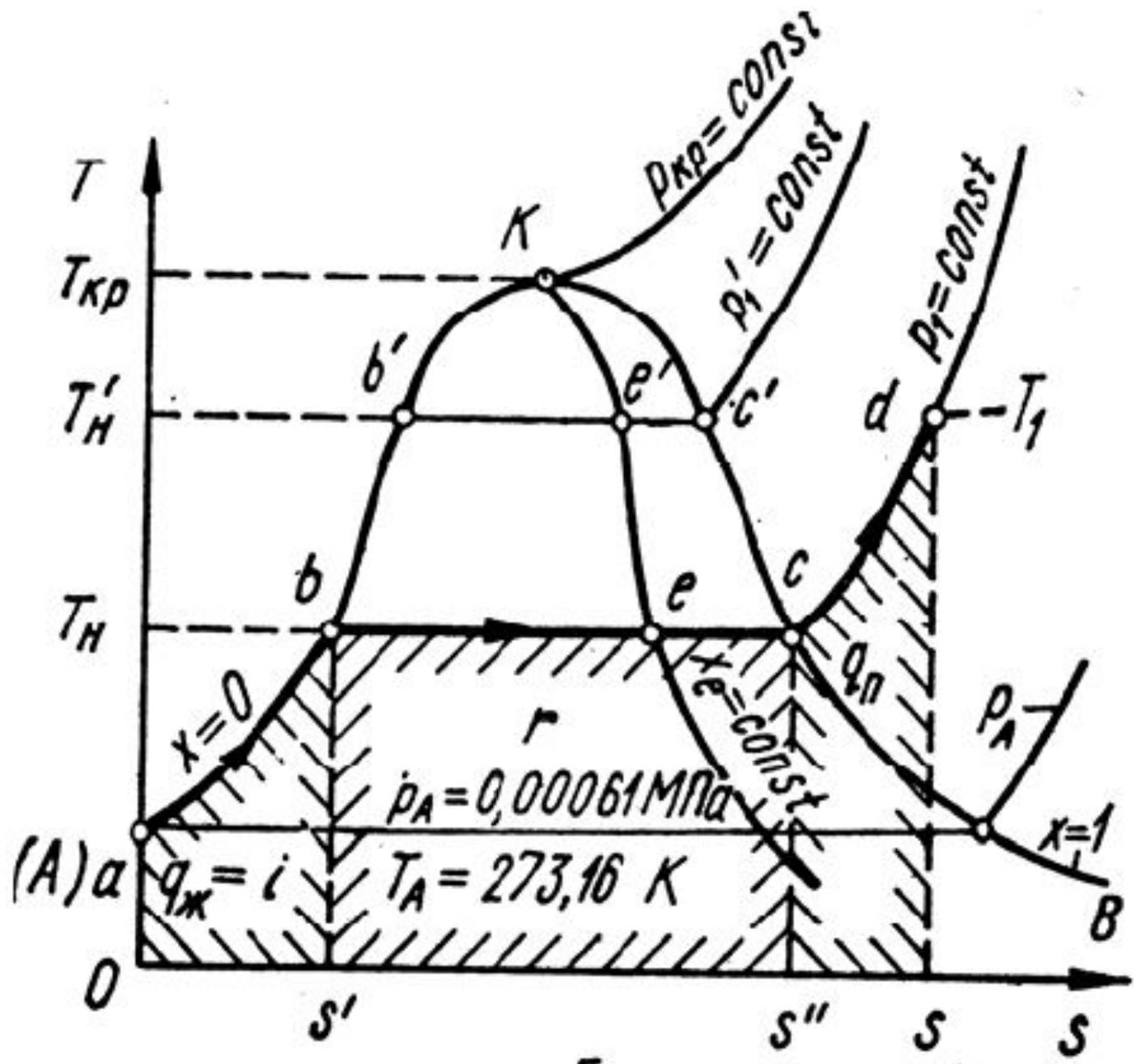


Состояния насыщенной (кипящей) воды для различных давлений будут соответствовать линии АК, которая называется **нижней пограничной кривой** (зависимость удельных объемов кипящей воды v' от давления). На нижней пограничной кривой степень сухости $x = 0$.

Параметры кипящей жидкости обозначаются (v' , u' , h' , s'). Количество теплоты, необходимое для осуществления кипения, называется **теплотой жидкости**:

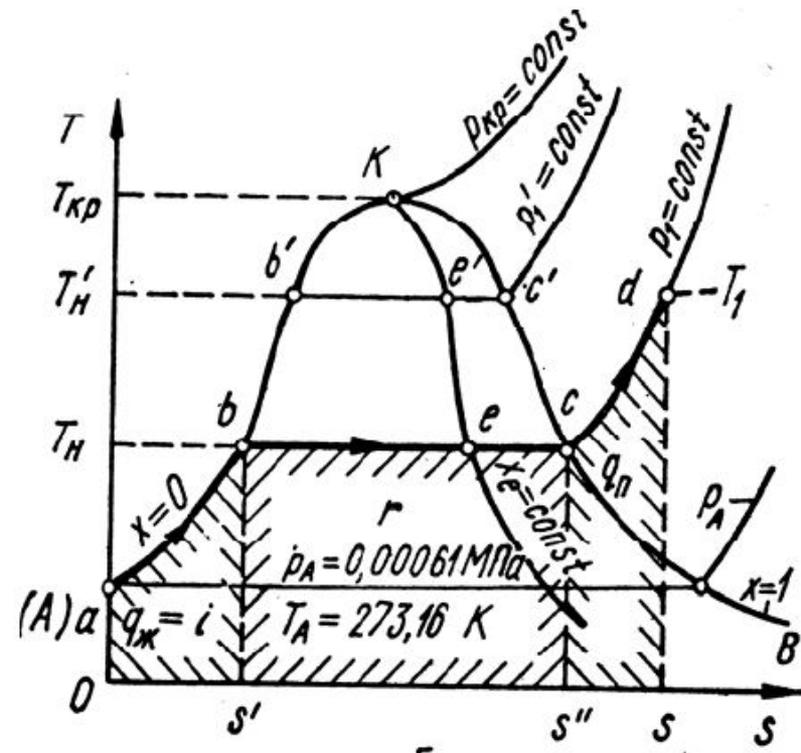
$$q_{ab} = h' - h_0$$





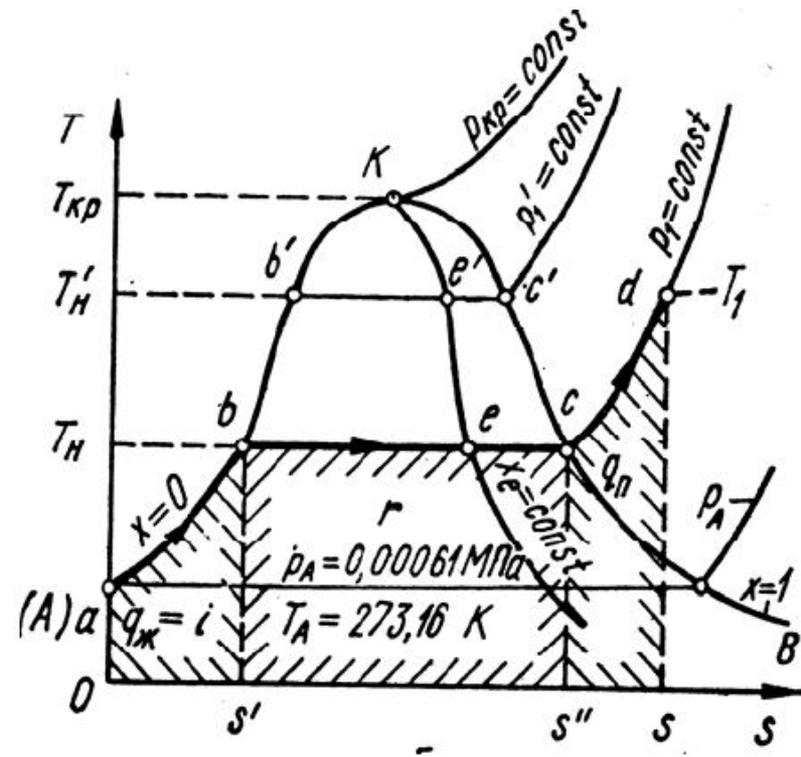
Участку $b - c$ будет соответствовать равновесному состоянию смеси жидкости и пара, характеризуемое в каждой точке процесса массовой долей x содержащегося в ней сухого насыщенного пара (степенью сухости).

Конечное состояние характеризуется полным превращением жидкости в пар, который будет иметь температуру насыщения ($t_c = t_H$) при заданном давлении. Такой пар носит название **сухого насыщенного пара**.



Процесс парообразования $b - c$ является одновременно изобарным ($p_H = \text{const}$) и изотермным ($t_H = \text{const}$), что соответствует всем процессам фазовых превращений (затрачиваемая теплота расходуется не на повышение температуры, а только на преодоление сил притяжения между молекулами и на работу расширения пара).

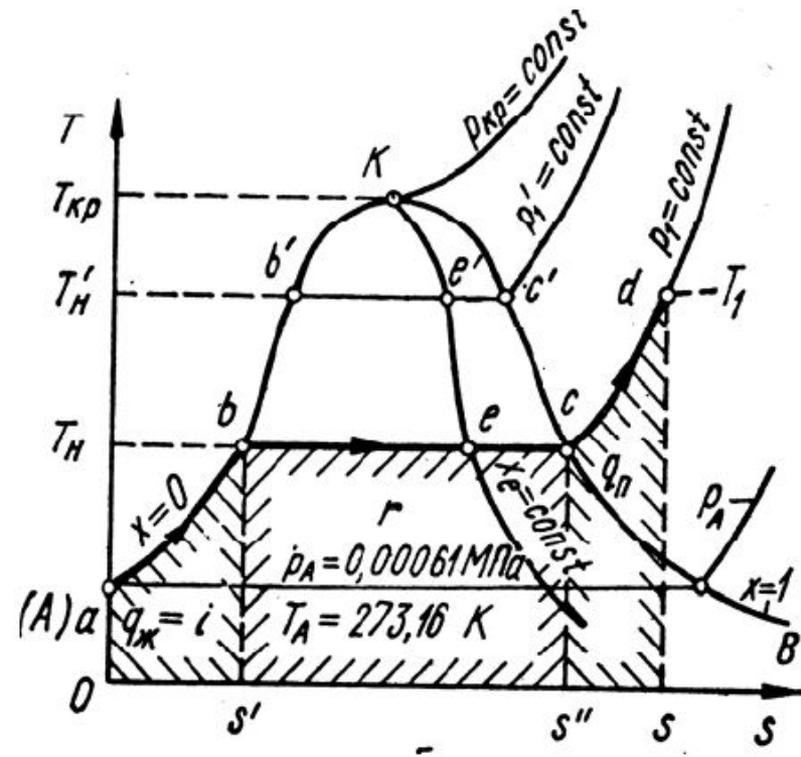
Состояние сухого насыщенного пара при разных давлениях будут соответствовать линии $ВК$, которая называется **верхней пограничной кривой**. На верхней пограничной кривой в каждой точке степень сухости $x = 1$.



Параметры сухого насыщенного пара обозначаются соответствующими символами с двумя штрихами (v'' , u'' , h'' , s''). Их зависимость от p_H и t_H также приводится в таблицах.

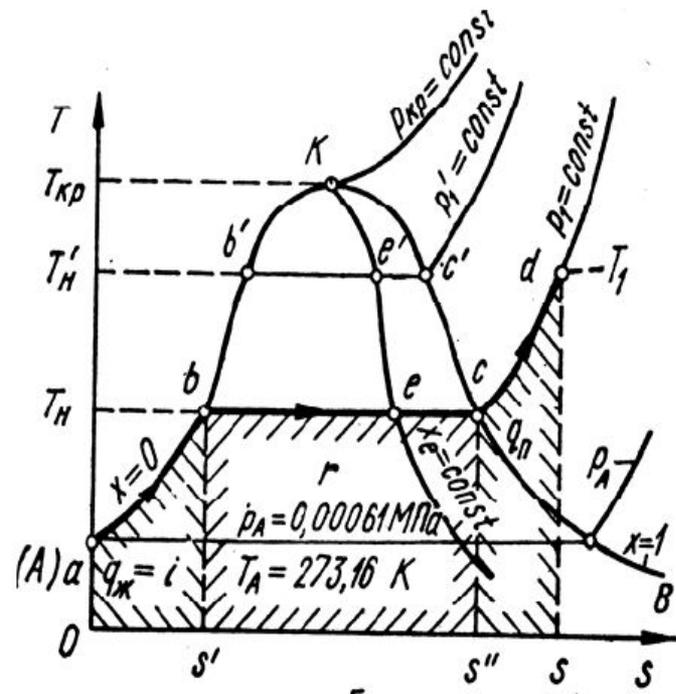
Количество теплоты, затрачиваемое на парообразование в процессе $b - c$, называется **теплотой парообразования** или **теплотой фазового превращения, r** :

$$q_{bc} = h'' - h' = r.$$



Процесс перегрева пара характеризуется повышением температуры от t_H до требуемой температуры перегретого пара t при постоянном давлении за счет дополнительного подвода теплоты к сухому насыщенному пару в пароперегревателе парогенератора (процесс $c - d$).

Удельный объем пара при перегреве увеличивается ($v > v''$). Следовательно, пар, имеющий при данном давлении температуру и удельный объем больше, чем соответствующие параметры сухого насыщенного пара, является перегретым. Разность $t - t_H$ называется **степенью перегрева пара.**



Для определения термодинамических параметров воды и водяного пара используются два метода:

1. Используя данные таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара, можно определить параметры влажного насыщенного пара по расчетным формулам:

$$v_x = v''x + (1-x) v';$$

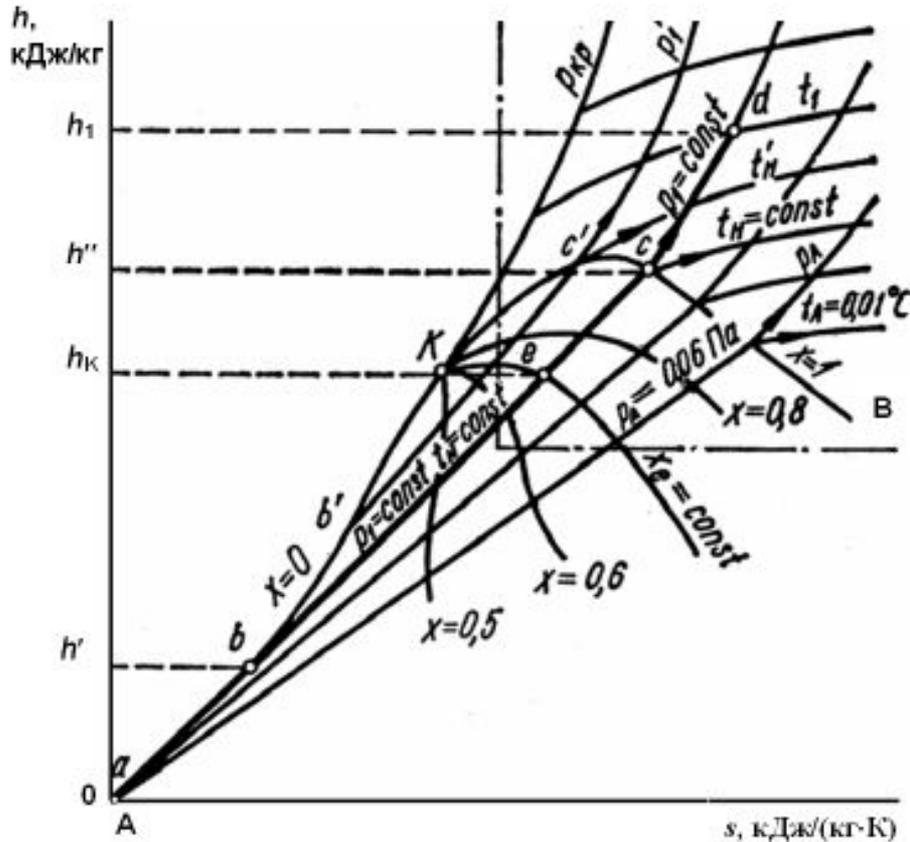
$$h_x = h''x + (1-x) h' = h' + rx;$$

$$s_x = s''x + (1-x) s'$$

2. Использование фазовых диаграмм.

h-s-диаграмма водяного пара

В системе координат $h - s$ сначала строятся **нижняя** (А – К) и **верхняя** (К–В) пограничные кривые по табличным данным h', s' и h'', s'' . Нижняя пограничная кривая проходит через начало координат, т.к. при $t_H = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ энтропия и энтальпия приняты равными нулю.



В $h - s$ - диаграмме критическая точка расположена значительно левее максимума пограничной кривой. Это объясняется следующим. Из уравнения $dh = Tds + vdp$ получаем:

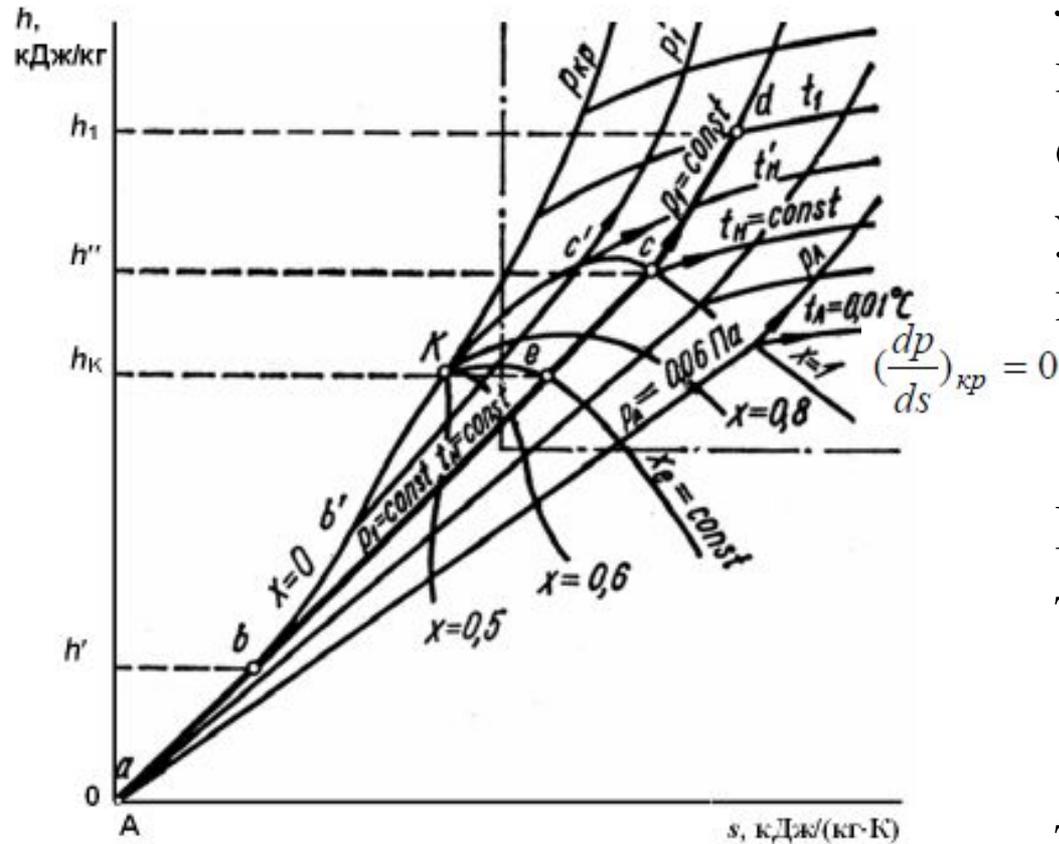
$$\frac{dh}{ds} = T + v \frac{dp}{ds}$$

Поскольку в критической точке

$$\left(\frac{dp}{ds}\right)_{кр} = 0$$

то

$$\left(\frac{dh}{ds}\right)_{кр} = T$$



Следовательно, тангенс угла наклона касательной к пограничной кривой в $h - s$ - диаграмме в критической точке равен $T_{кр}$. В соответствии с уравнением $\left(\frac{dh}{ds}\right)_p = T$

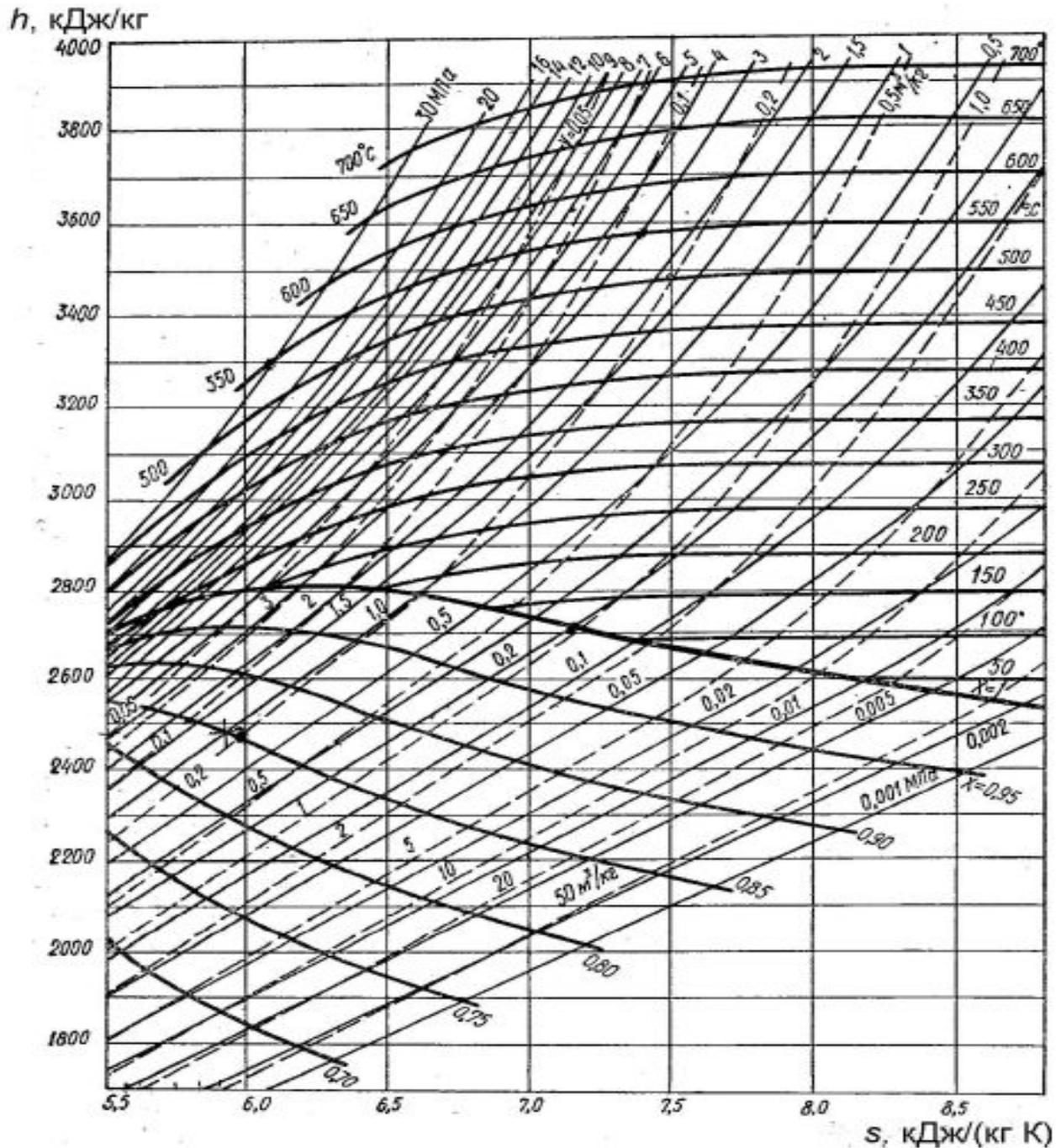
изобары в $h-s$ - диаграмме всегда имеют положительный наклон, т.е. с ростом энтропии на изобаре энтальпия всегда возрастает.

Из этого уравнения следует, что $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$.

Отсюда с учетом уравнения для изобарной теплоемкости

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad \text{получаем} \quad \left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = \frac{T}{c_p} .$$

Из этого соотношения видно, что кривизна изобары в $h-s$ - диаграмме всегда положительна и, следовательно, изобары, в том числе и сверхкритические, не имеют перегиба.



Для
практических
расчетов
процессов
водяного пара
используют
 h , s -диаграмму
или
диаграмму
Молье