

Глава 7. Диоксид углерода

7.1. Имеющийся справочный материал

В настоящий справочник помещены результаты обобщения [7.1], которое базируется на совместном статистическом анализе большого количества экспериментальных данных о термических, калорических и акустических свойствах, а также о коэффициентах вязкости и теплопроводности диоксида углерода в газообразном, жидком состоянии, а также на кривой сосуществования жидкости и газа. На этой основе и с учётом требований международного стандарта [7.2] были разработаны стандартные справочные данные о термодинамических свойствах и коэффициентах переноса [7.4] диоксида углерода.

7.2. Термодинамические свойства

Обобщение экспериментальных данных о термодинамических свойствах диоксида углерода [7.3] было выполнено с использованием эмпирического многоконстантного уравнения «полиномиального» типа, связывающего давление p вещества с температурой T и плотностью ρ :

$$\frac{p}{\rho RT} \equiv z = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{m_i} b_{ij} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^i \left(\frac{T_c}{T} \right)^j. \quad (7.1)$$

В (7.1) R — удельная газовая постоянная вещества, z — коэффициент (фактор) сжимаемости, T_c и ρ_c — критические температура и плотность, а b_{ij} — «подгоночные» параметры, оцениваемые методом наименьших квадратов в результате совместной обработки исходных экспериментальных данных. (Форма уравнения состояния, принятая в [7.1]), несколько иная, но преобразуется к стандартному виду (7.1)).

Из (7.1) легко получить формулы для расчёта коэффициентов термического давления $(\partial p / \partial T)_\rho$, изотермической сжимаемости $(\partial p / \partial \rho)_T$, а также, с использованием стандартных методов термодинамики, и термодинамических функций — энтальпии h , энтропии s , изохорной c_v и изобарной c_p теплоёмкостей, скорости звука c_s и др. Выражения для перечисленных термодинамических функций имеют вид

$$\psi(T, \rho) = \psi^\circ(T) + \Delta\psi(T, \rho), \quad (7.2)$$

где $\psi^\circ(T)$ — соответствующая удельная стандартная термодинамическая функция, а $\Delta\psi(T, \rho)$ — составляющая, определяемая уравнением состояния (6.1) и зависящая от констант b_{ij} .

Стандартные термодинамические функции рассчитываются по известным термодинамическим соотношениям, исходя из формулы, аппроксимирующей температурную зависимость стандартной изобарной теплоёмкости $c_p^\circ(T)$, коэффициенты которой также оцениваются методом наименьших квадратов путём обработки соответствующих экспериментальных (в том числе молекулярных) данных. В этих формулах фигурируют значение начала отсчёта стандартной энтальпии при абсолютном нуле $h^\circ(0)$ (выбираемое произвольно), а также энталь-

пии $h^\circ(T_0)$ и энтропии $h^\circ(T_0)$ при некоторой опорной температуре T_0 (в данном случае она принята равной 100 К).

Построенное в [7.1, 7.3] уравнение состояния диоксида углерода (7.1) содержит 49 «подгоночных» констант b_{ij} : $n = 10$, m_i равны соответственно 6,5,5,5,4,4,3,3,2,2. Кроме того, температурную зависимость стандартной теплоёмкости определяют 9 эмпирических постоянных.

Уравнение состояния (7.1) является «единым», т.е. не только описывает свойства вещества в однофазном (газовом или жидком) состоянии, но и предсказывает параметры фазового равновесия газ – жидкость — давление (упругость) насыщенного пара $p_s(T)$ и ортобарические плотности — кипящей жидкости $\rho(T)$ и сухого насыщенного пара $\rho''(T)$. Это достигается путём решения относительно указанных величин уравнения, вытекающего из правила Максвелла, которое, как известно, является одной из форм записи уравнения фазового равновесия:

$$p_s(T) \left(\frac{1}{\rho''(T)} - \frac{1}{\rho'(T)} \right) = \int_{\rho''(T)}^{\rho'(T)} p(T, \rho) \frac{d\rho}{\rho^2}. \quad (7.3)$$

Разумеется, условие (7.3) использовалось при обработке данных о параметрах фазового равновесия для получения оценок констант b_{ij} уравнения состояния (6.1).

Справочные данные о термодинамических свойствах диоксида углерода, базирующиеся на уравнении состояния (7.1), представлены в настоящем справочнике в диапазоне давлений от 0.01 до 300 МПа и температур от 220 до 1300 К. Погрешность справочных данных о плотности составляет 0.1% в подавляющей части указанной области параметров состояния и возрастает от 0.1 до 0.5% вблизи линии насыщения по мере приближения к критической области. Соответствующие значения погрешностей энтальпии и энтропии меняются от 0.01 до 0.1–0.2% и от 0.04–0.05 до 0.08–0.1%.

Значения принятых постоянных:

Молекулярная масса: $M = 44.009$ кг/кмоль;

Удельная газовая постоянная: $R = 188.925$ КДж/кмоль/К;

Критические параметры: $T_{кр} = 304.2$ К, $\rho_{кр} = 468$ кг/м³, $p_{кр} = 7.3825$ МПа;

Параметры тройной точки: $T_{тр} = 216.58$ К, $p_{тр} = 0.5185$ МПа.

Таблица 7.1 Термодинамические свойства диоксида углерода в однофазной области

Таблица 7.2. Термодинамические свойства диоксида углерода на линии насыщения

Кроме таблиц для расчета термодинамических свойств можно использовать программу

POLINOM

7.3. Переносные свойства

В настоящее время накоплена внушительная по объему экспериментальная информация о температурной зависимости коэффициентов переноса диоксида углерода. Для определения вязкости и теплопроводности CO_2 применялись практически все известные экспериментальные методы. Число перекрывающихся серий измерений относительно велико и продолжает увеличиваться, что вызывает необходимость статистической обработки опытных данных. По-видимому, наиболее полная систематизация и критическая оценка опубликованных экспериментальных данных и коэффициентах вязкости и теплопроводности CO_2 приведена в монографии [7.1] и таблицах ГСССД [7.3], [7.4].

На основе статистической обработки опубликованных экспериментальных данных предложены уравнения для расчета коэффициентов переноса для жидкого и газообразного диоксида углерода и приведены таблицы значений коэффициентов вязкости и теплопроводности, а также числа Прандтля для жидкого и газообразного CO_2 в интервале температур от тройной точки до 1300 К при давлениях от 0,1 до 200 МПа.

В таблицах 7.3 и 7.4 приведены переносные свойства диоксида углерода в однофазной области и на линии насыщения, взятые из работ [7.1], [7.3.], [7.4].

Таблица 7.3 Переносные свойства диоксида углерода в однофазной области.

Таблица 7.4. Переносные свойства диоксида углерода на линии насыщения.

Литература к главе 7

7.1. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975.

7.2. International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Vol. 3. Carbon Dioxide. Oxford etc.: Pergamon press, 1976.

7.3. ГСССД 96–86. Диоксид углерода жидкий и газообразный. Плотность, фактор сжимаемости, энтальпия, энтропия, изобарная теплоёмкость, скорость звука и коэффициент объёмного расширения при температурах 220...1300 К и давлениях 0.1...100 МПа. Таблицы стандартных справочных данных / Алтунин В.В. М.: Изд-во стандартов, 1986.

7.4. ГСССД 110–87. Диоксид углерода. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 220...1000 К и давлениях от соответствующих разреженному газу до 100 МПа. Таблицы стандартных справочных данных / Алтунин В.В. М.: Изд-во стандартов, 1988.