

# 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,  $\nu$  – 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

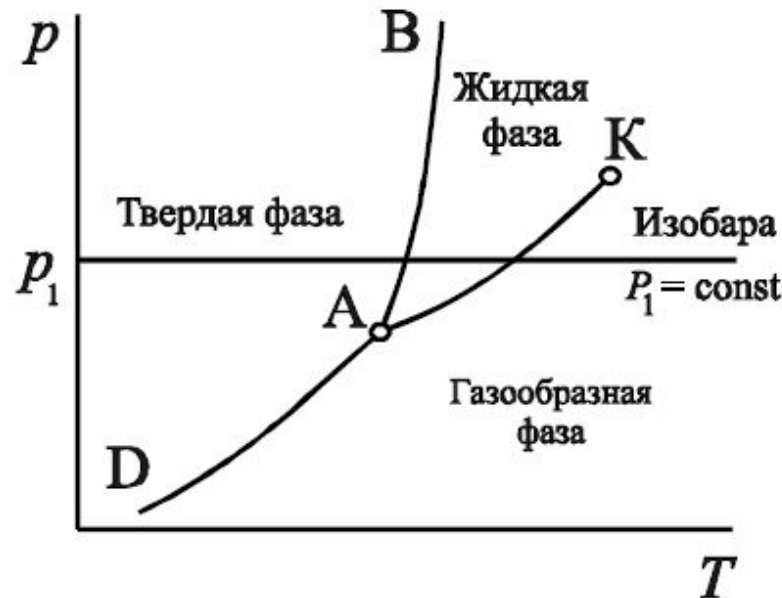
AB – кривая плавления;

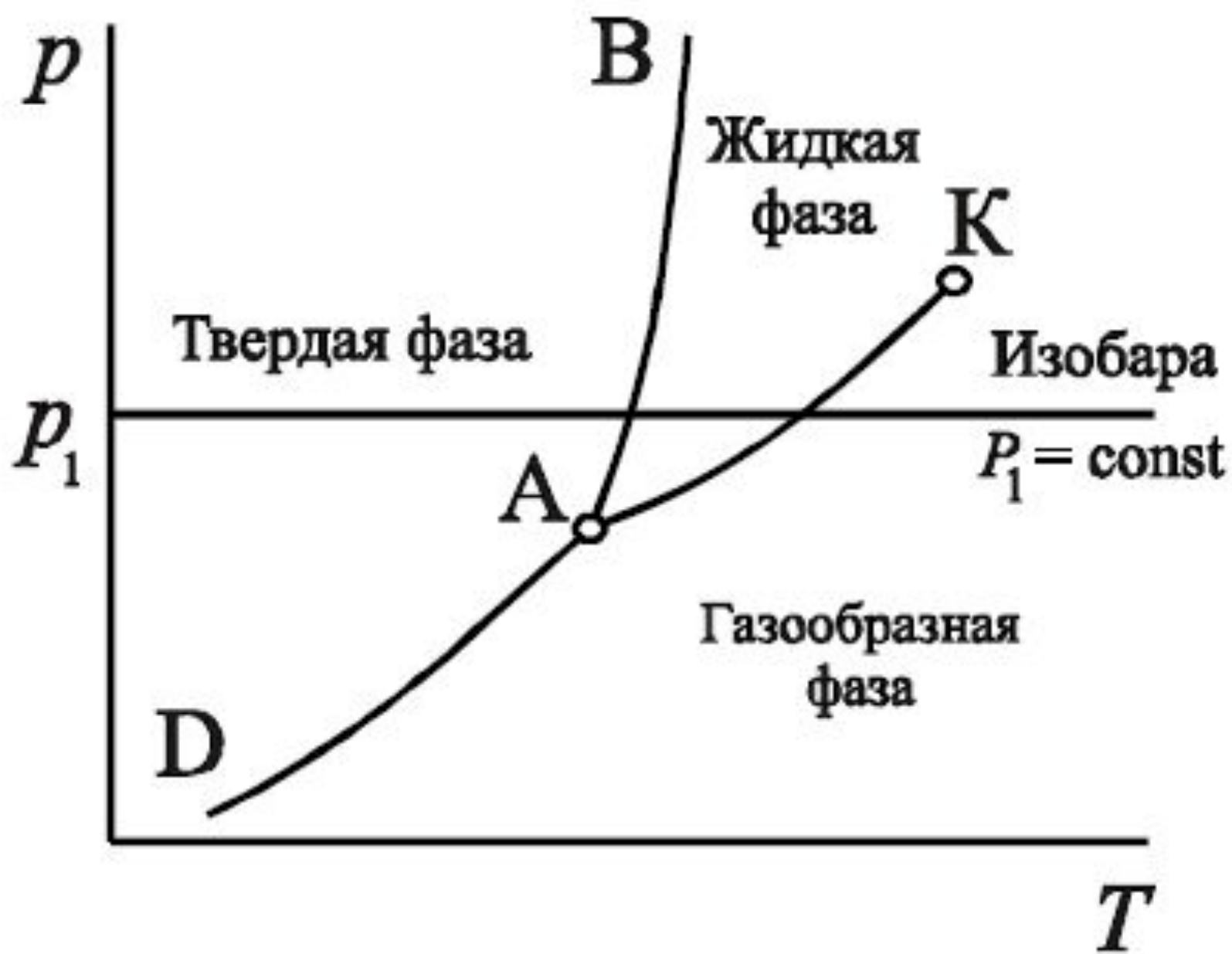
AK – кривая кипения (насыщения);

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,  $v_A = 0,001$  м<sup>3</sup>/кг.

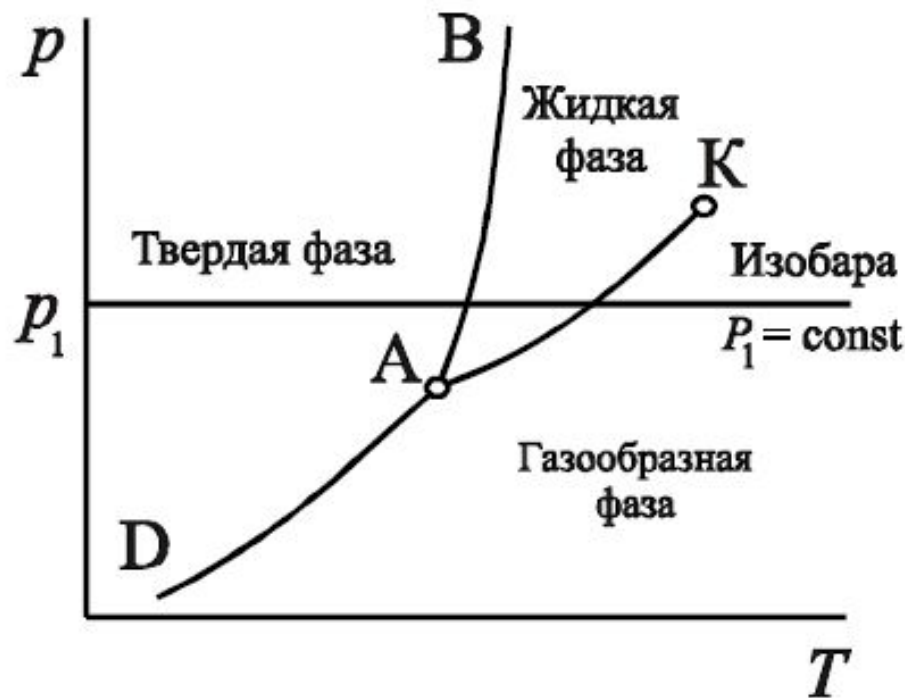
Фазовая  
диаграмма





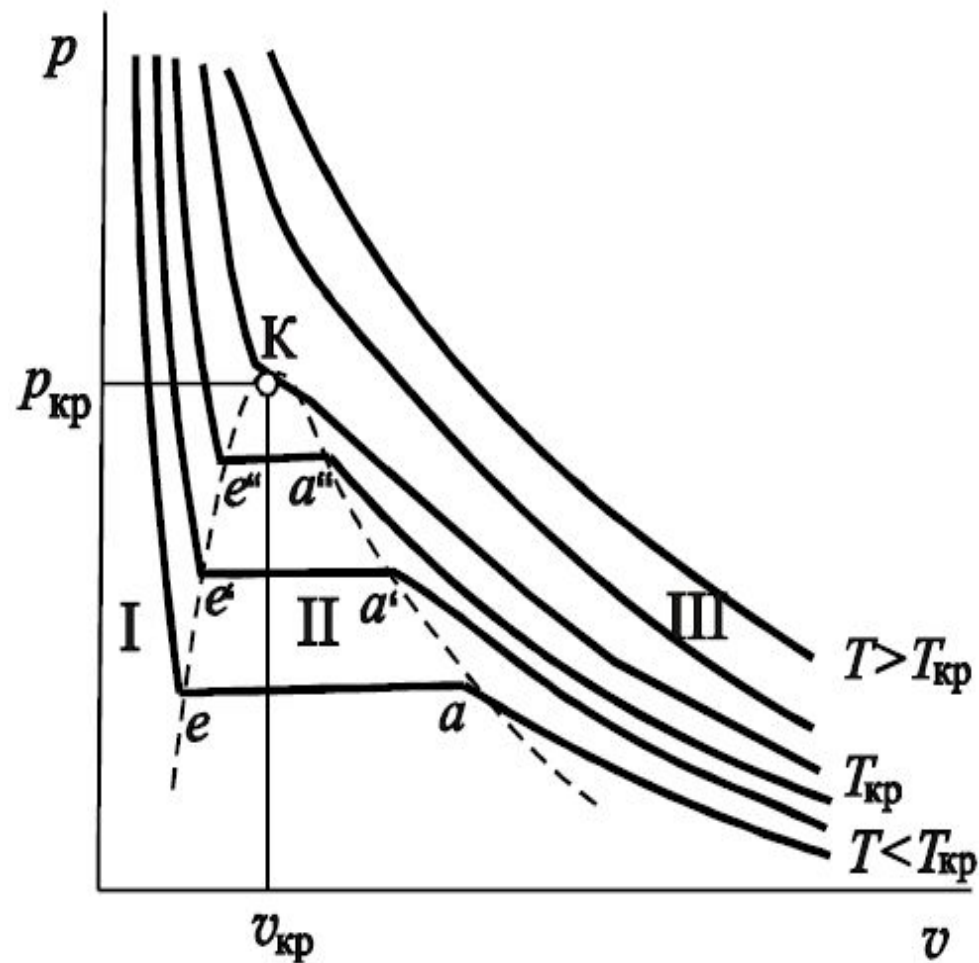
Вид и расположение кривых АВ, АК и АД зависят от природы вещества. Кривая насыщения АК в верхней точке заканчивается критической точкой К. Для других фазовых кривых такие предельные точки не обнаружены.

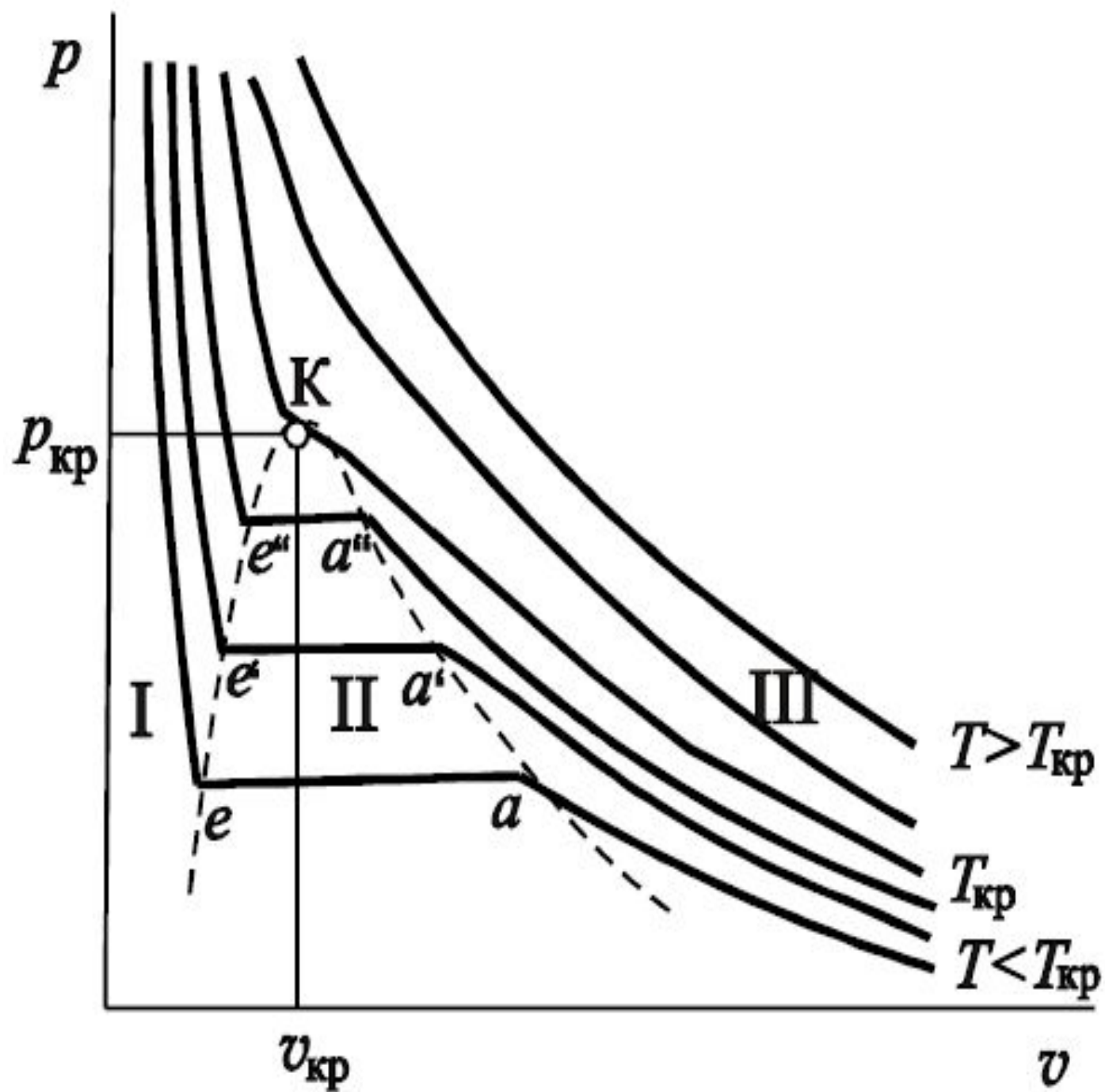
Значения критических параметров для воды  
 $p_{кр} = 22,13 \text{ МПа}$ ,  $t_{кр} = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{кр} = 0,0033 \text{ м}^3/\text{кг}$ .



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.

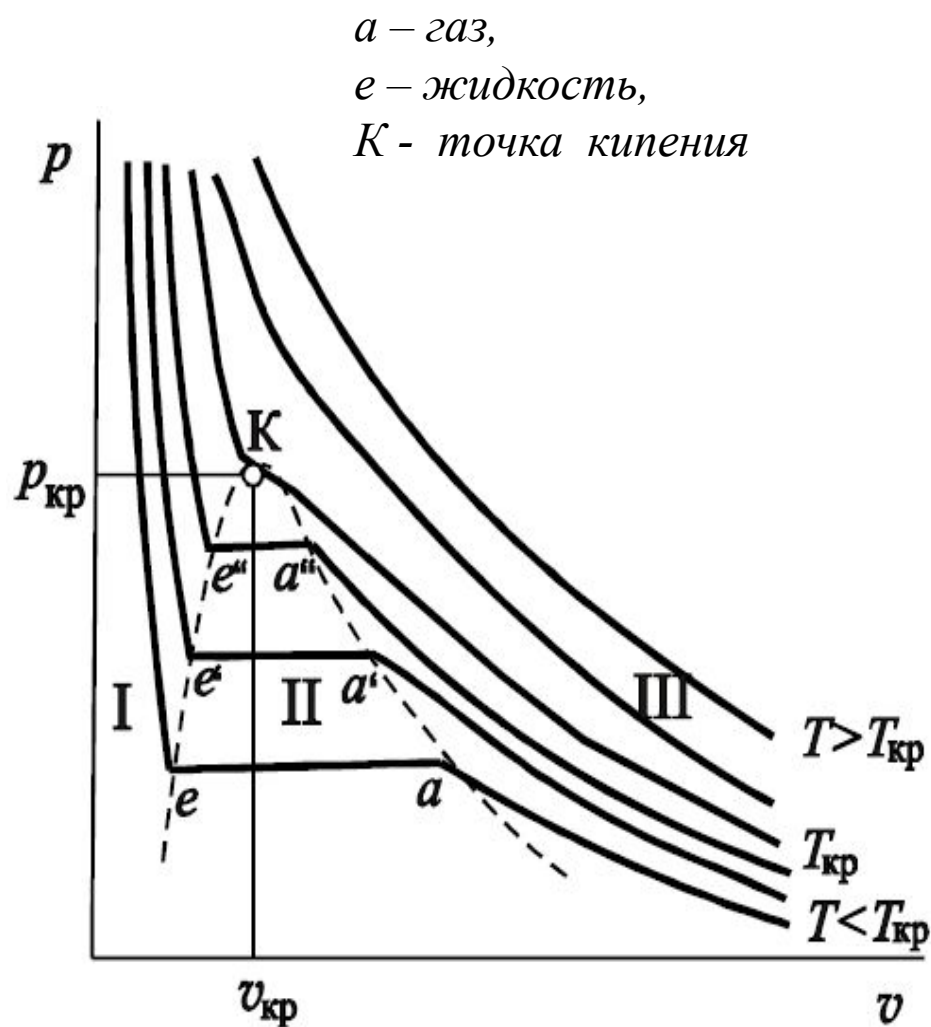
В точке  $e$  весь газ (пар) полностью превращается в жидкость, и дальнейшее повышение давления будет лишь незначительно уменьшать объем жидкости.



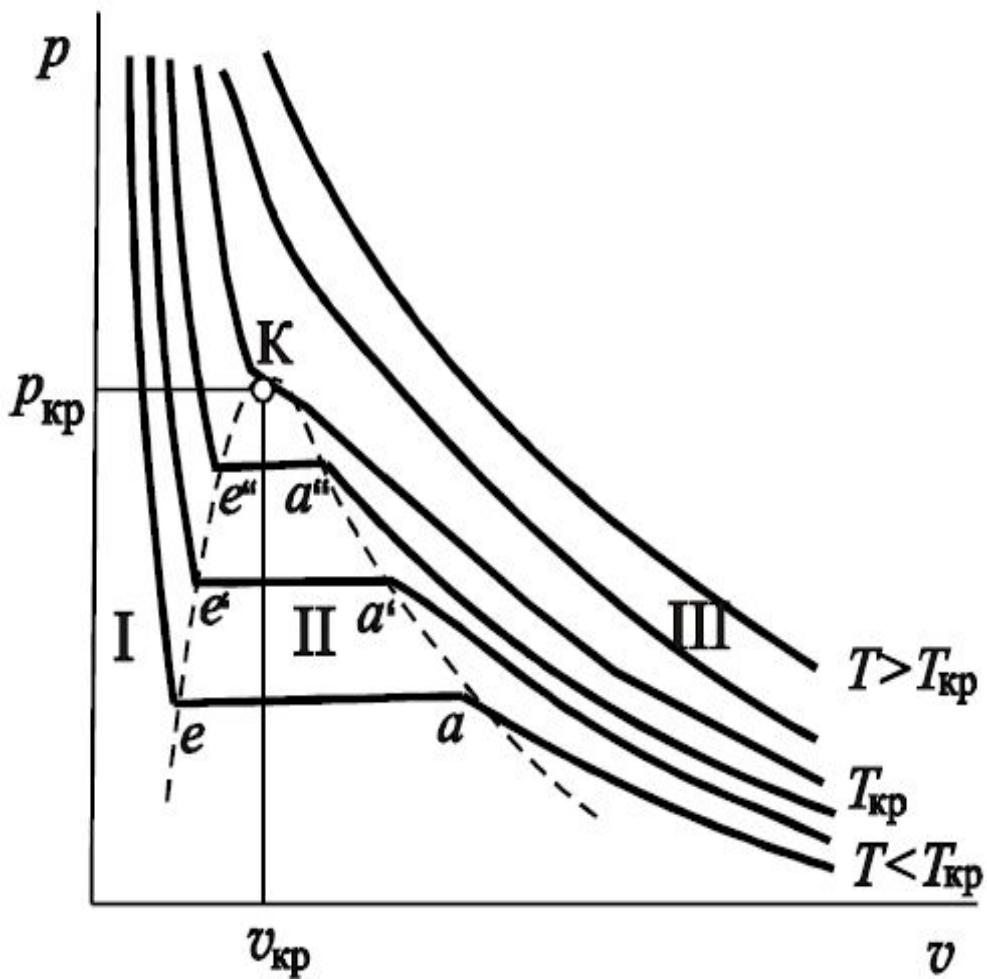


Английский ученый Т. Эндрюс (1857-1869 гг.) установил, что с повышением температуры удельный объем  $v''$  сухого насыщенного пара уменьшается, а удельный объем  $v'$  насыщенной жидкости (имеющей температуру кипения), увеличивается.

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

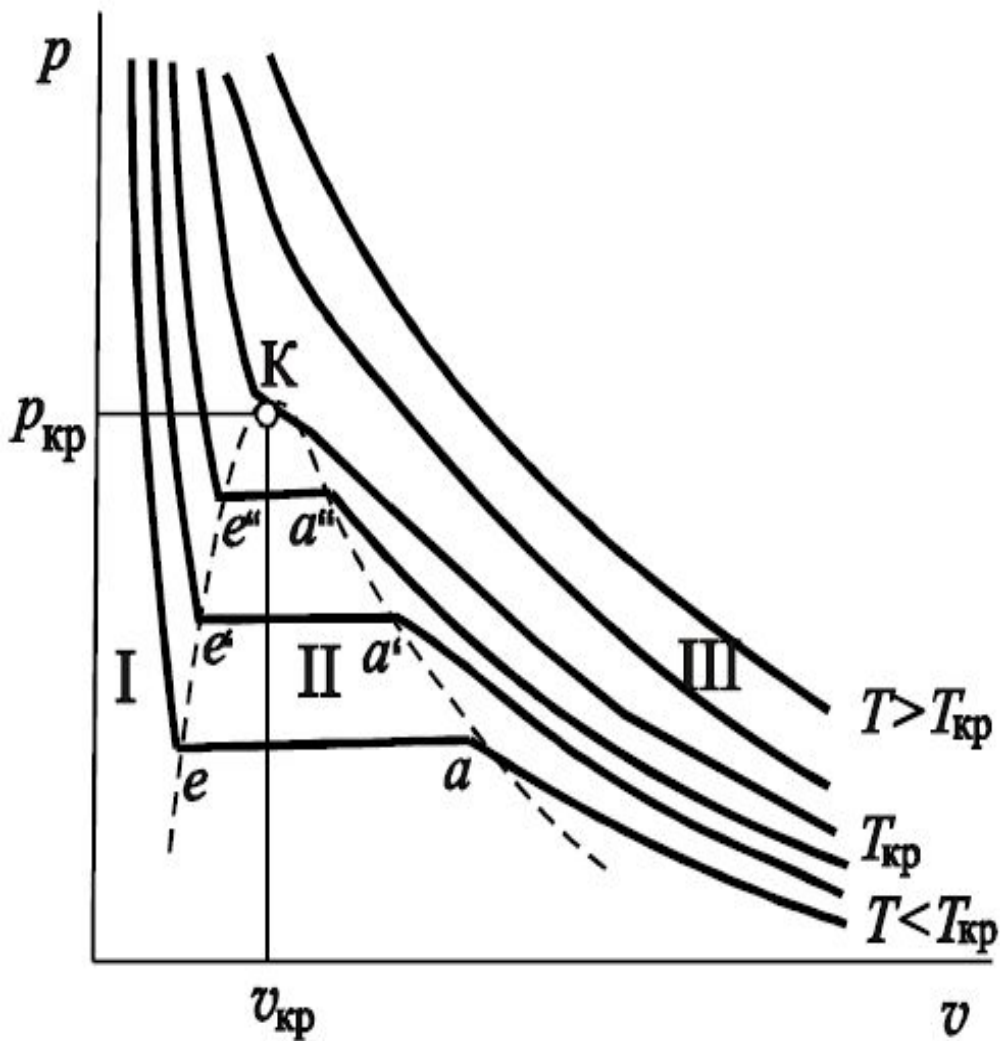






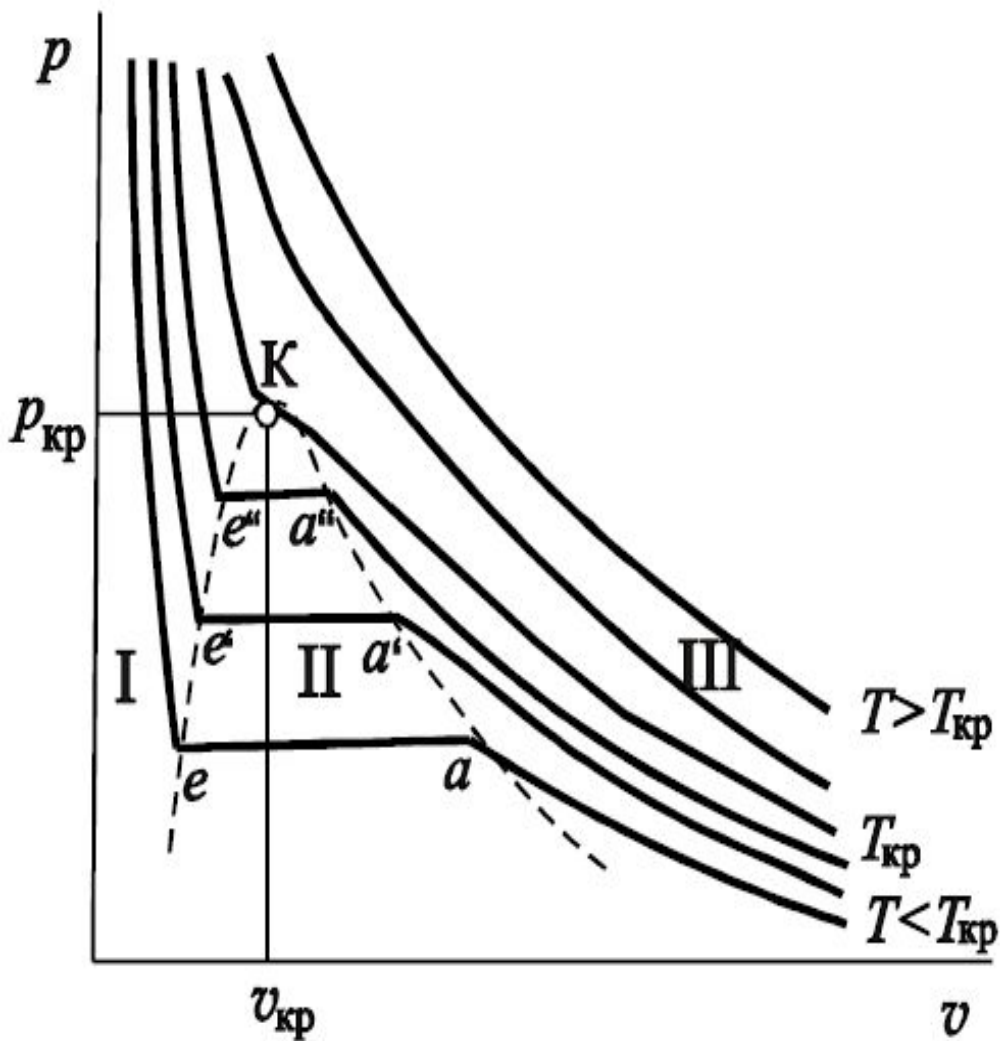
С повышением температуры длина горизонтального участка изотерм, на котором жидкость и газ при данной температуре находятся в равновесии, уменьшается, и при  $T = T_{кр}$  точки  $a$  и  $e$  сливаются в одну точку  $K$ . В точке  $K$  изотерма имеет перегиб и горизонтальную касательную.

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



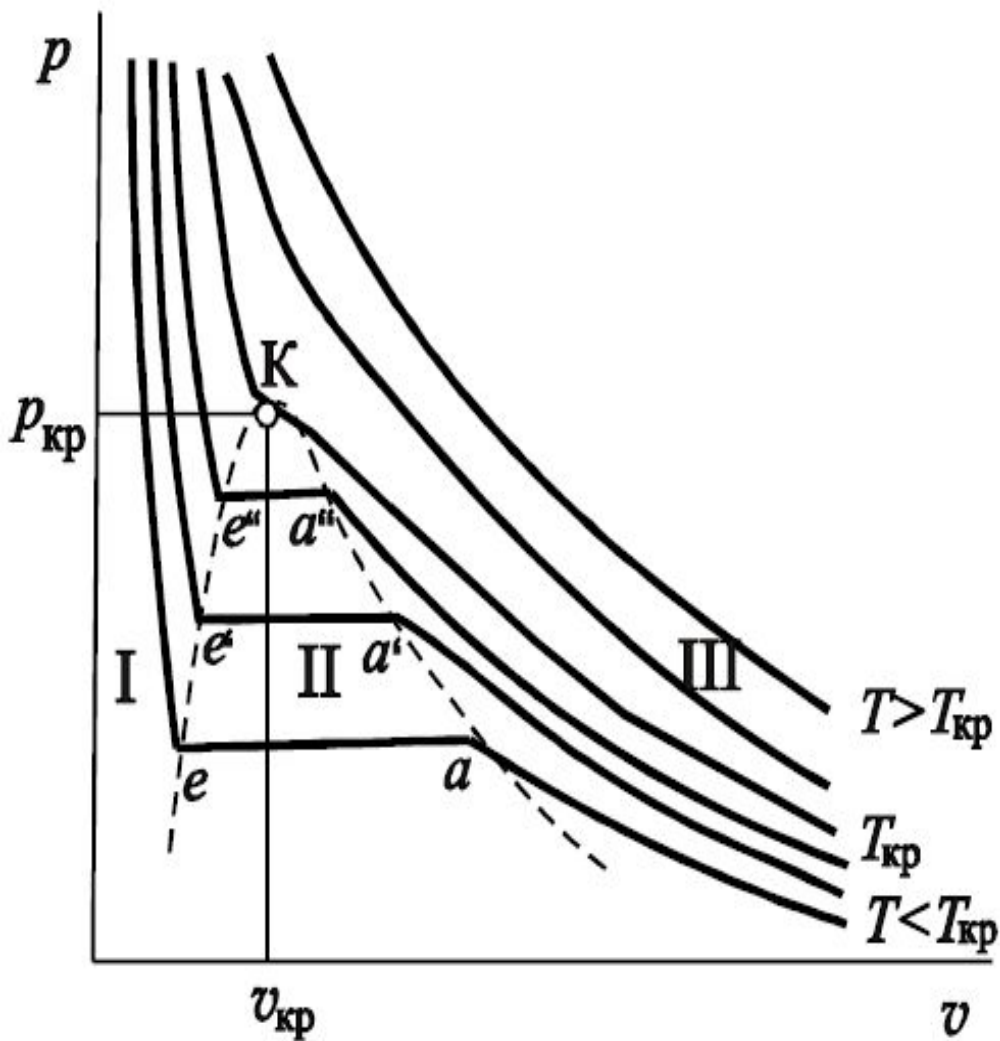
При более высоких температурах ( $T > T_{кр}$ ) изотермы реального газа приближаются к изотермам идеального газа, а участок изотермы с двухфазным состоянием отсутствует.

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  $\psi$  – 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  $T$ ).

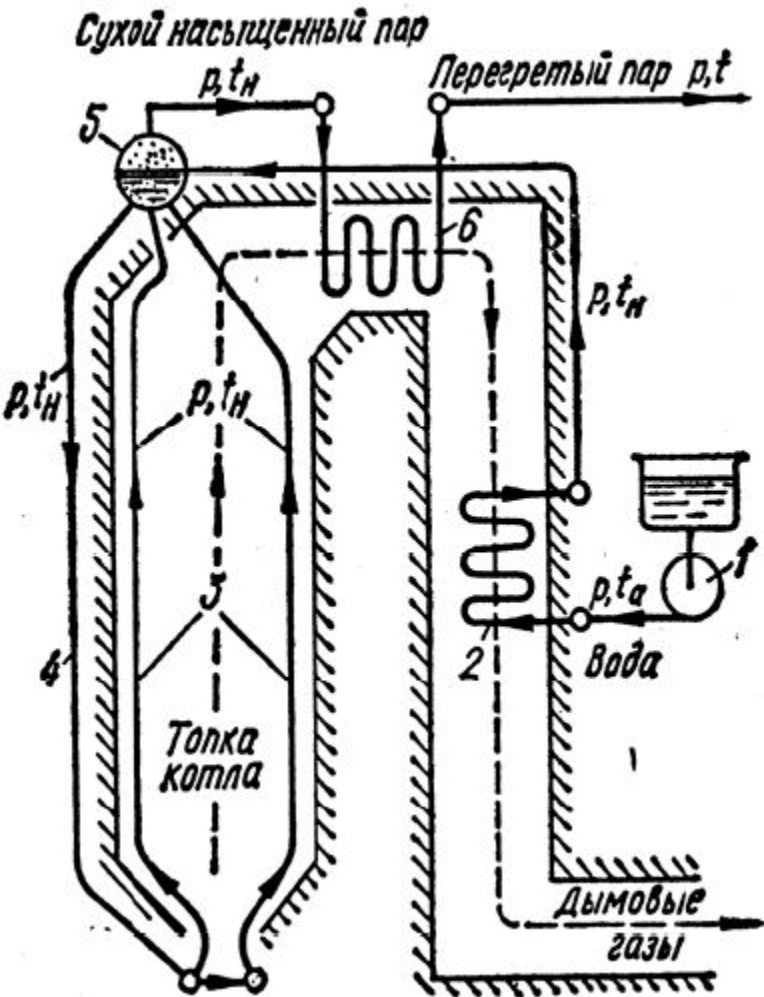
Водяной пар получают в водяных котлах (парогенераторах), где специально поддерживается постоянное давление.

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 трубках 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  $t$ .



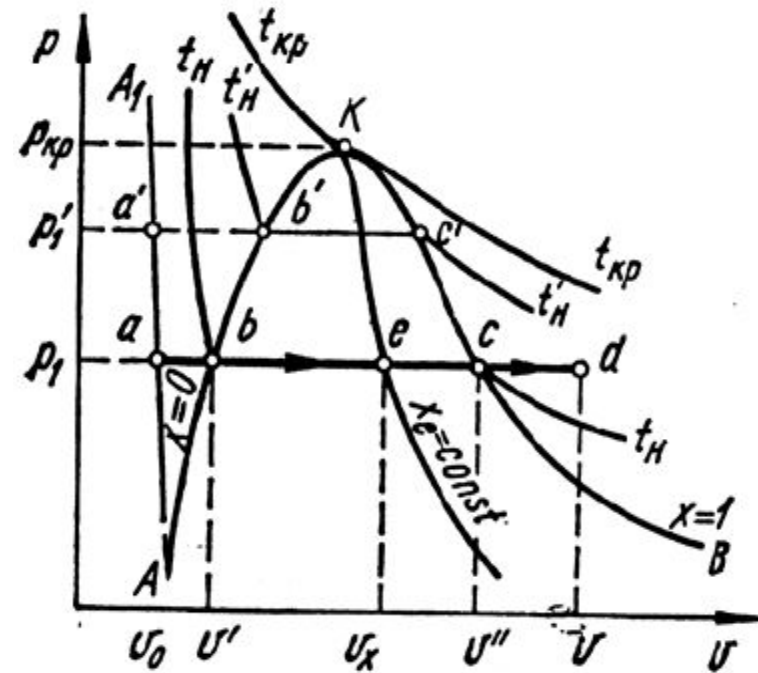
Парогенератор

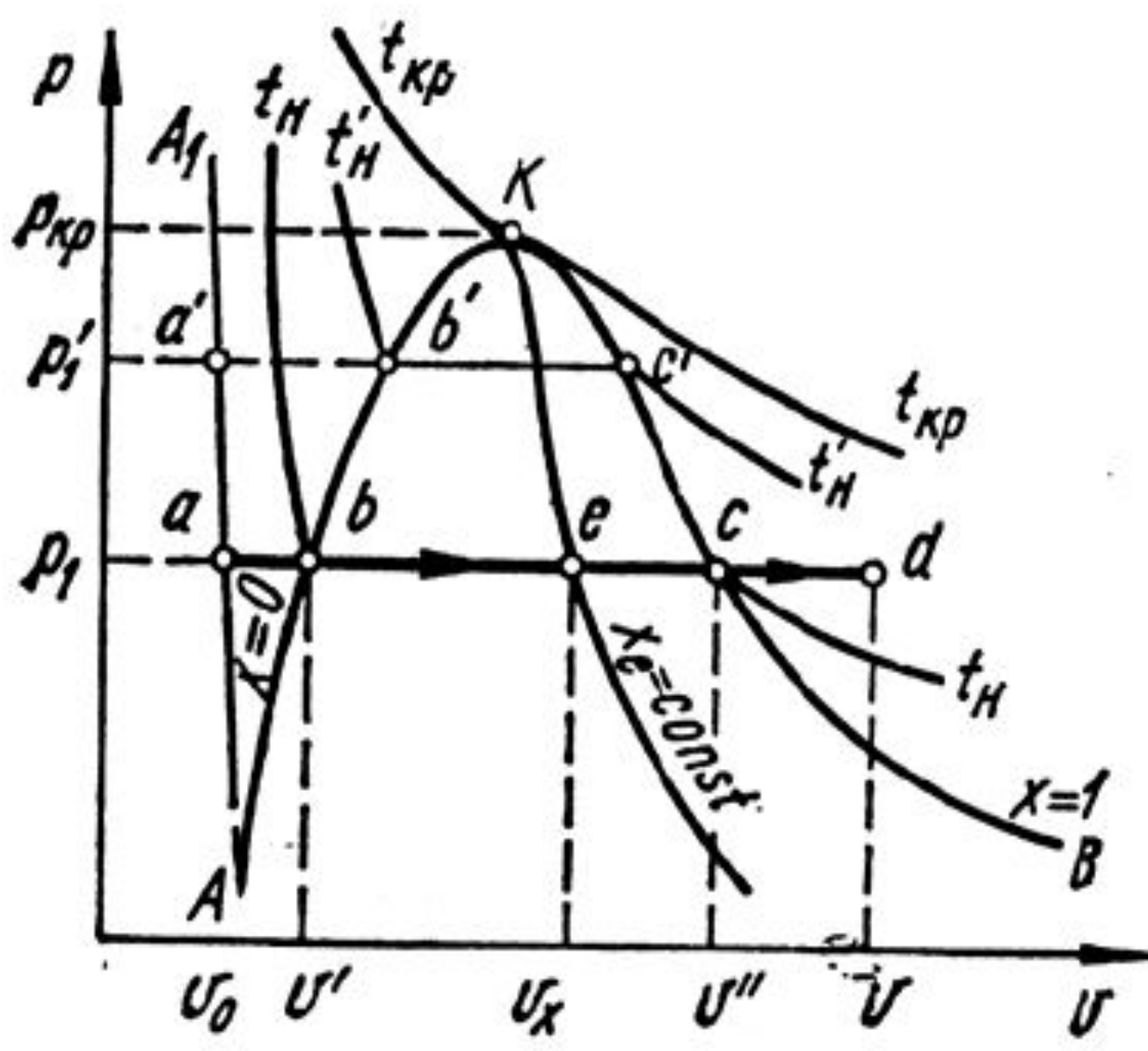
Процесс получения перегретого пара состоит из трех стадий:

- 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  $a - d$ .



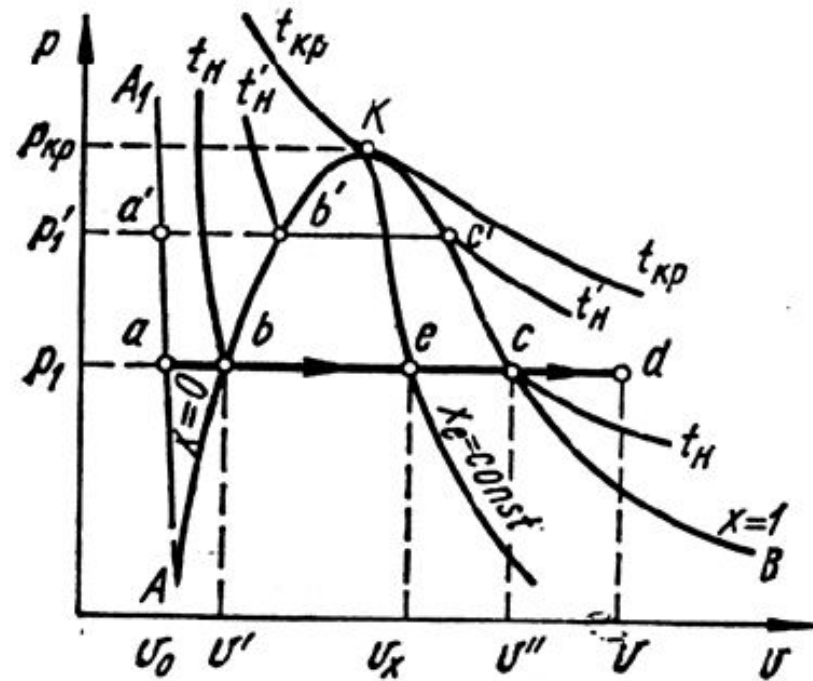


# Процесс подогрева воды до температуры кипения

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

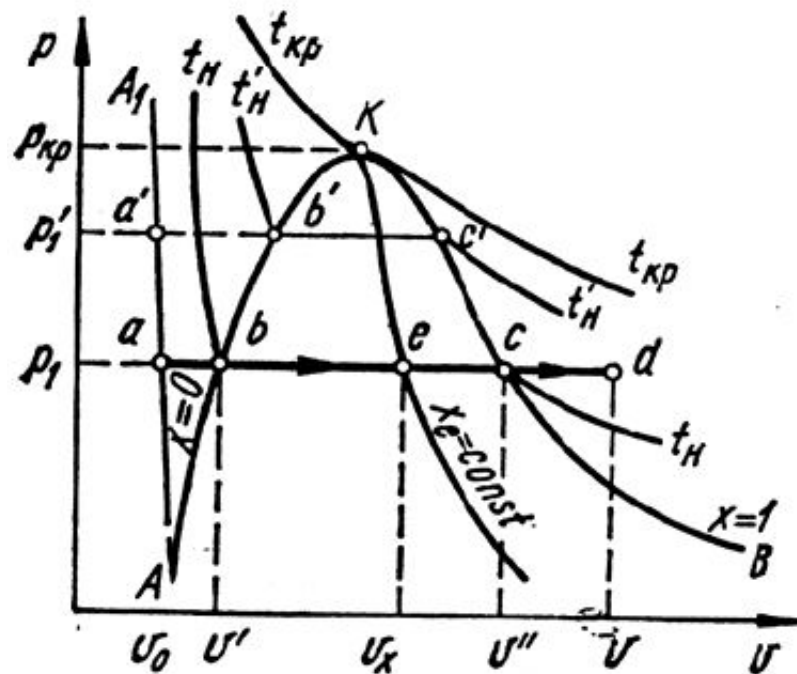
На линии  $aa'$  точки  $a$  соответствуют состояниям холодной жидкости, имеющей температуру  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  при разных давлениях.

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  $s_0 = 0$ .

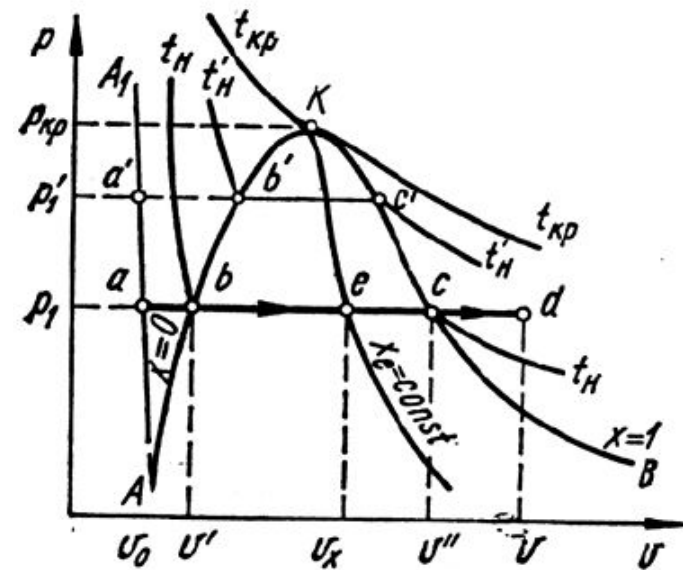
Конечное состояние воды в стадии подогрева (точка  $b$ ) определяется достижением при заданном давлении  $p$  температуры насыщения  $t_H$ , величина которой зависит от давления.



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**:

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

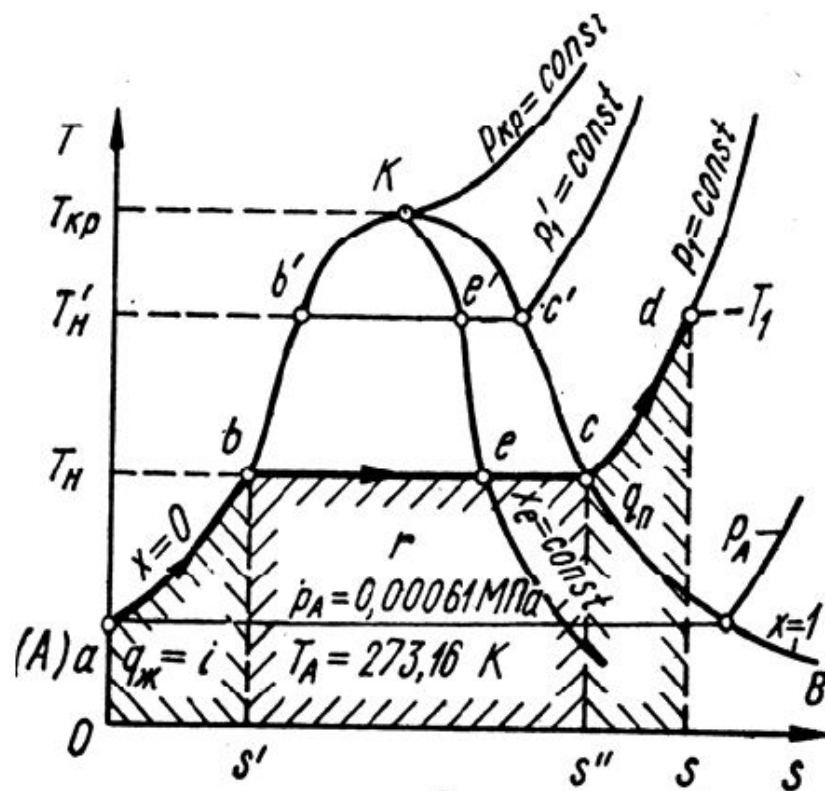


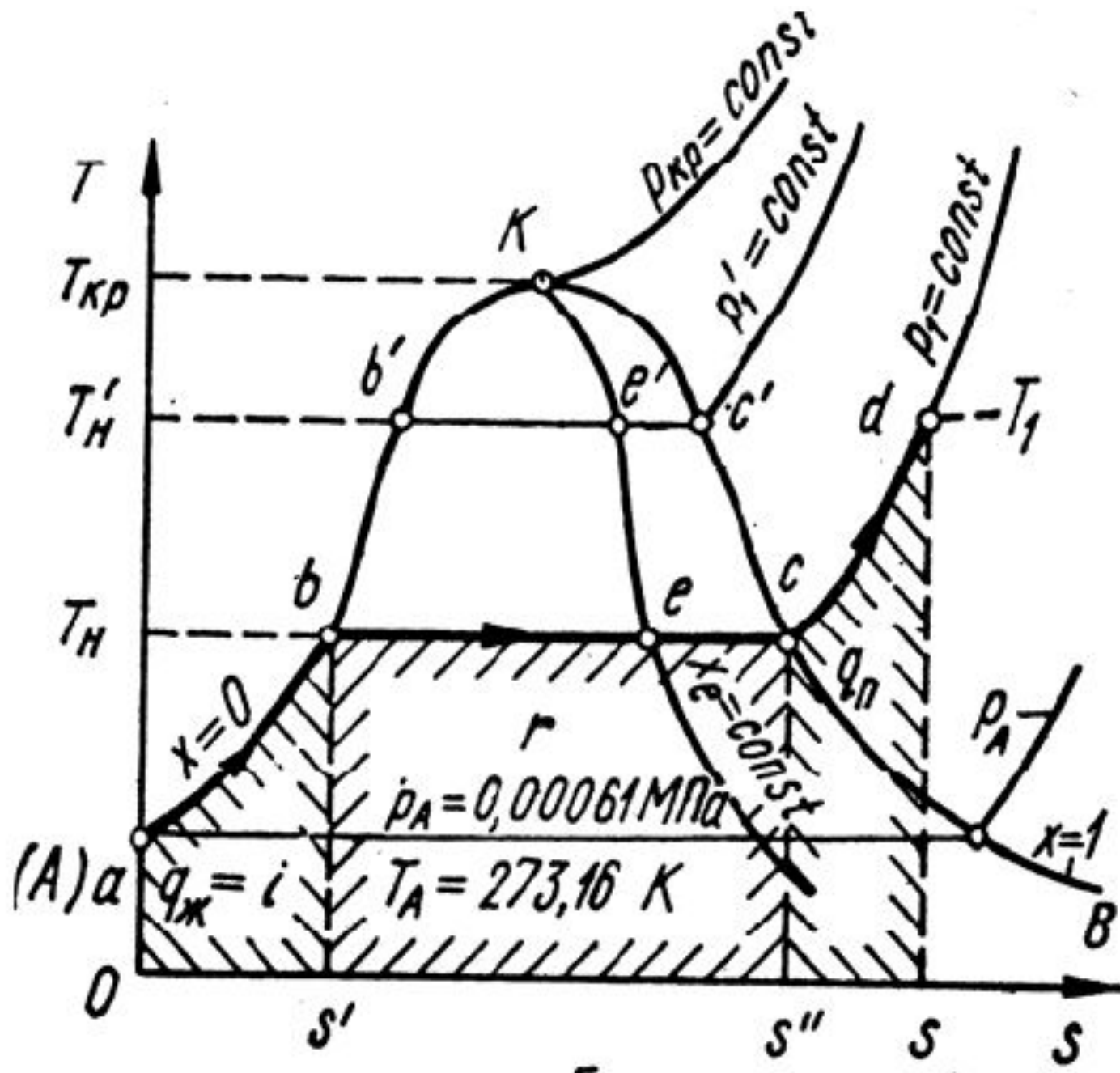


На  $T - s$  - диаграмме изобарный процесс подогрева воды изображается логарифмической кривой  $a - b$ . Поскольку энтропия воды при  $0^\circ\text{C}$  принимается условно равной нулю, точка  $a$  будет располагаться на оси ординат на  $273^\circ\text{C}$  выше абсолютного нуля.

### Процесс парообразования.

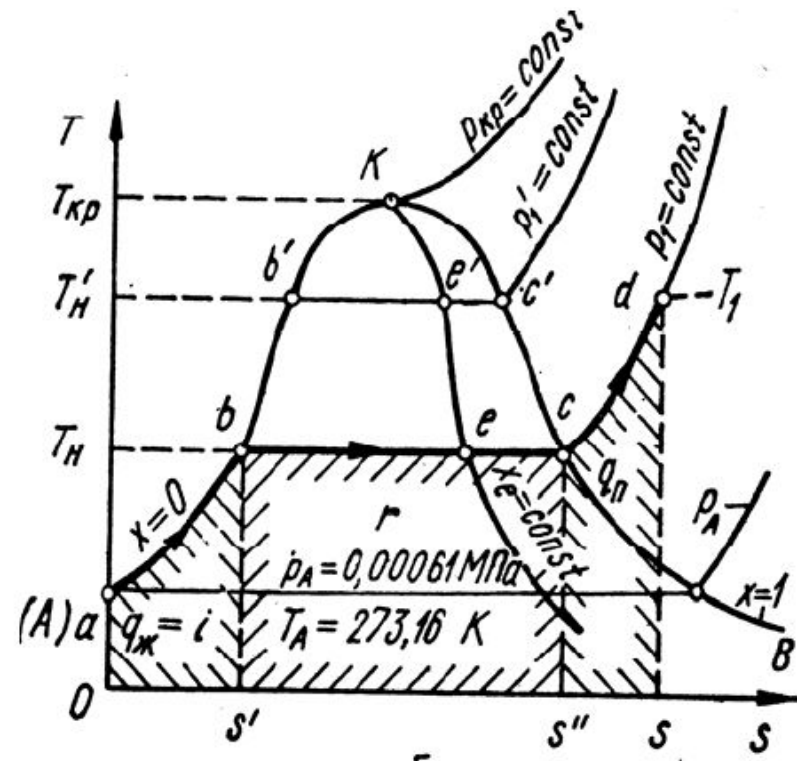
Подвод теплоты к кипящей жидкости сопровождается парообразованием.





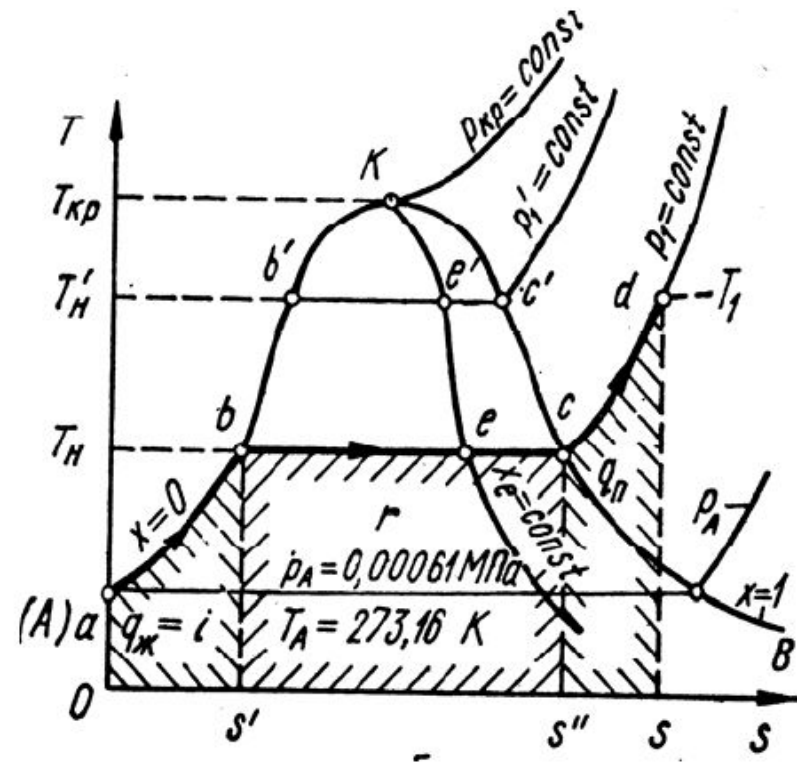
Участку  $b - c$  будет соответствовать равновесному состоянию смеси жидкости и пара, характеризуемое в каждой точке процесса массовой долей  $x$  содержащегося в ней сухого насыщенного пара (степенью сухости).

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).

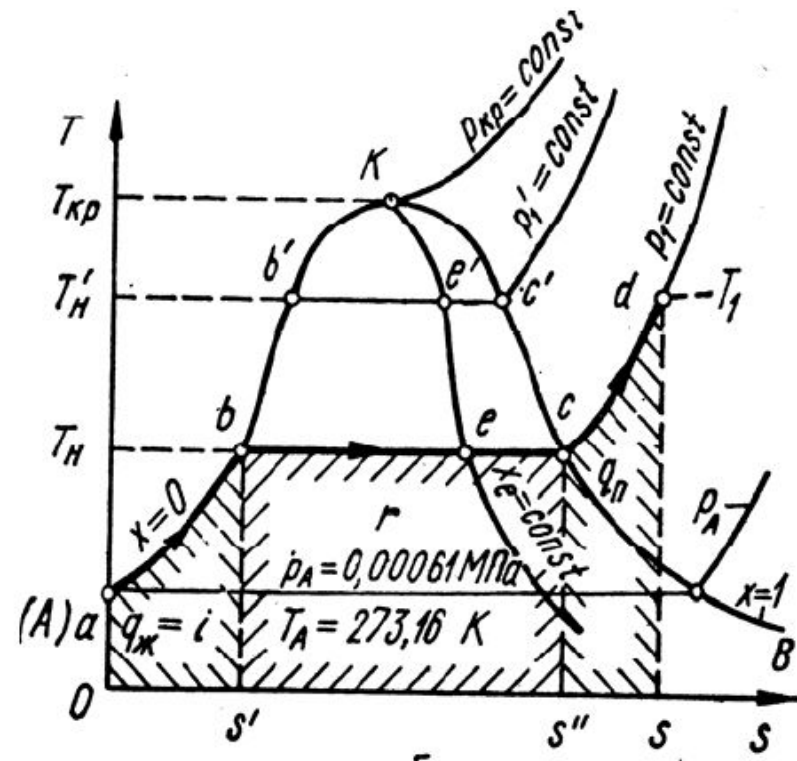
Состояние сухого насыщенного пара при разных давлениях будут соответствовать линии  $ВК$ , которая называется **верхней пограничной кривой**. На верхней пограничной кривой в каждой точке степень сухости  $x = 1$ .



**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.

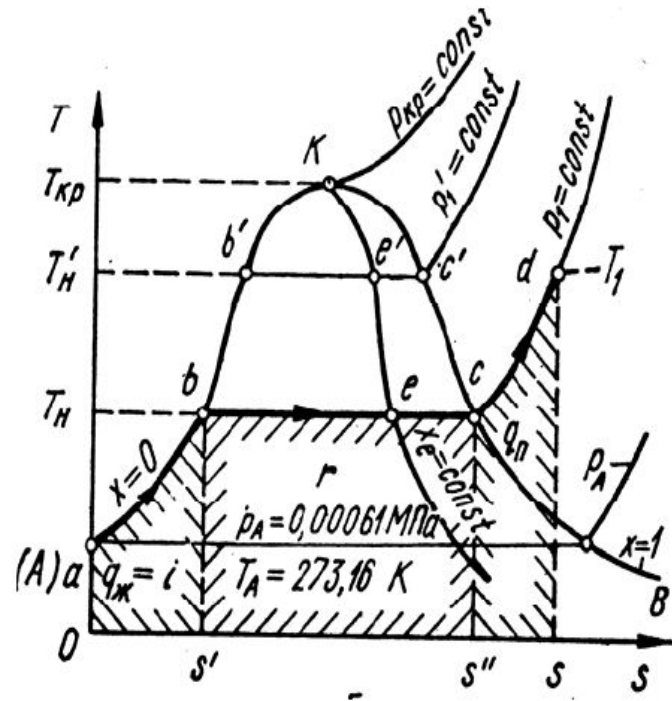
Количество теплоты, затрачиваемое на парообразование в процессе  $b - c$ , называется **теплотой парообразования** или **теплотой фазового превращения,  $r$** :

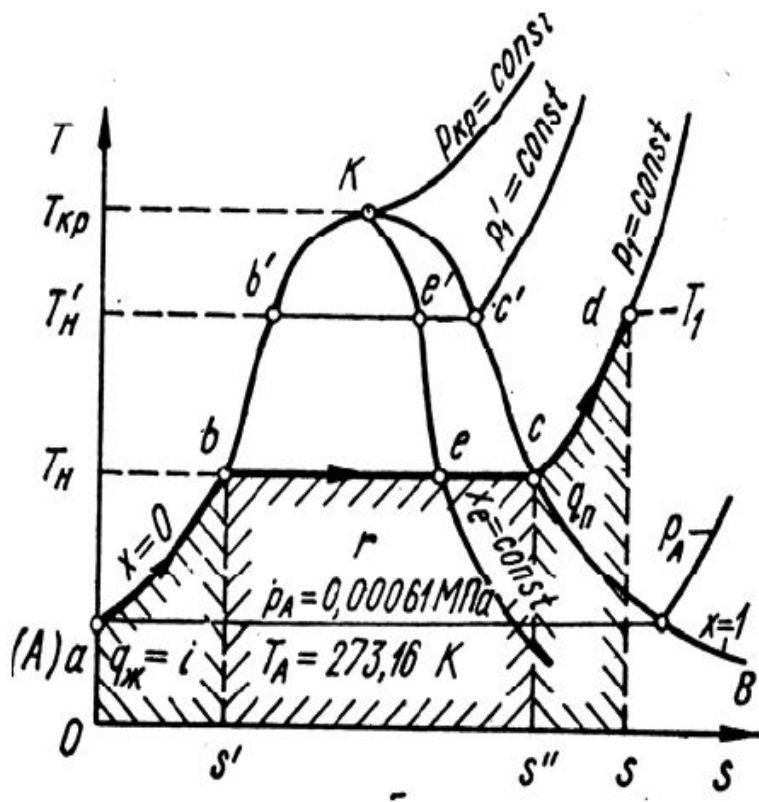
$$q_{bc} = h'' - h' = r.$$



**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.**





Состояние перегретого пара в отличие от насыщенного определяется не одним, а двумя независимыми параметрами — обычно давлением  $p$  и температурой  $t$ . Количество теплоты, необходимой для перегрева 1 кг сухого пара до требуемой температуры при постоянном давлении, называется теплотой перегрева  $q_{\text{пер}}$ :

$$q_{\text{пер}} = h - h''$$

# 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:

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

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

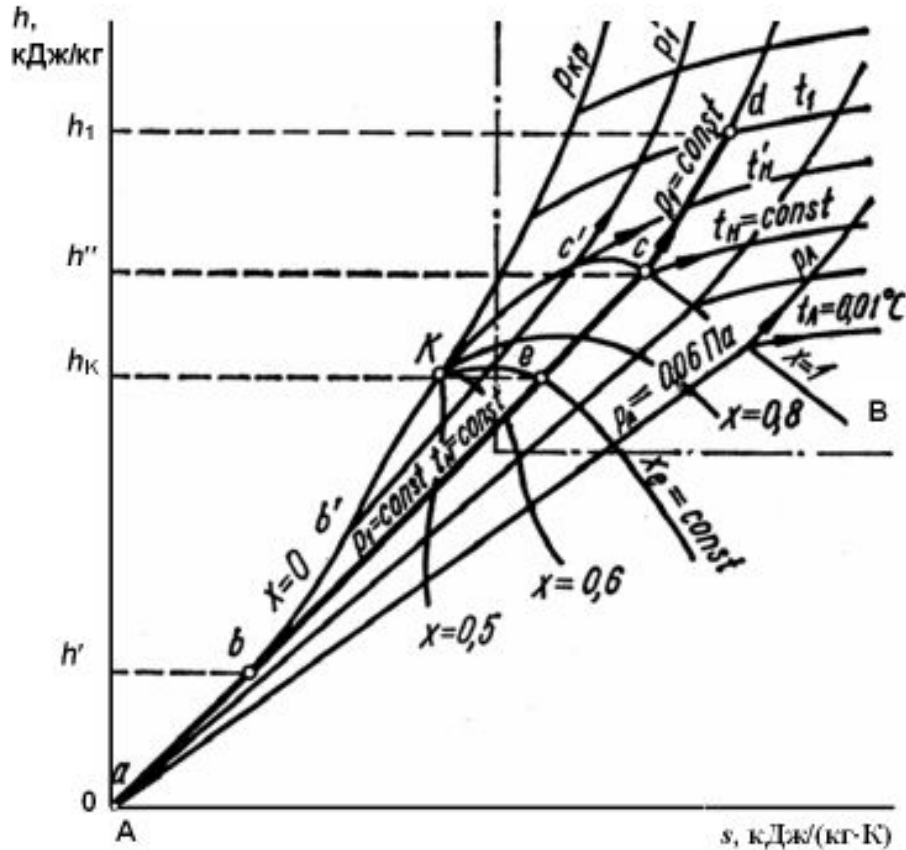
$$s_x = s''x + (1-x) s'$$

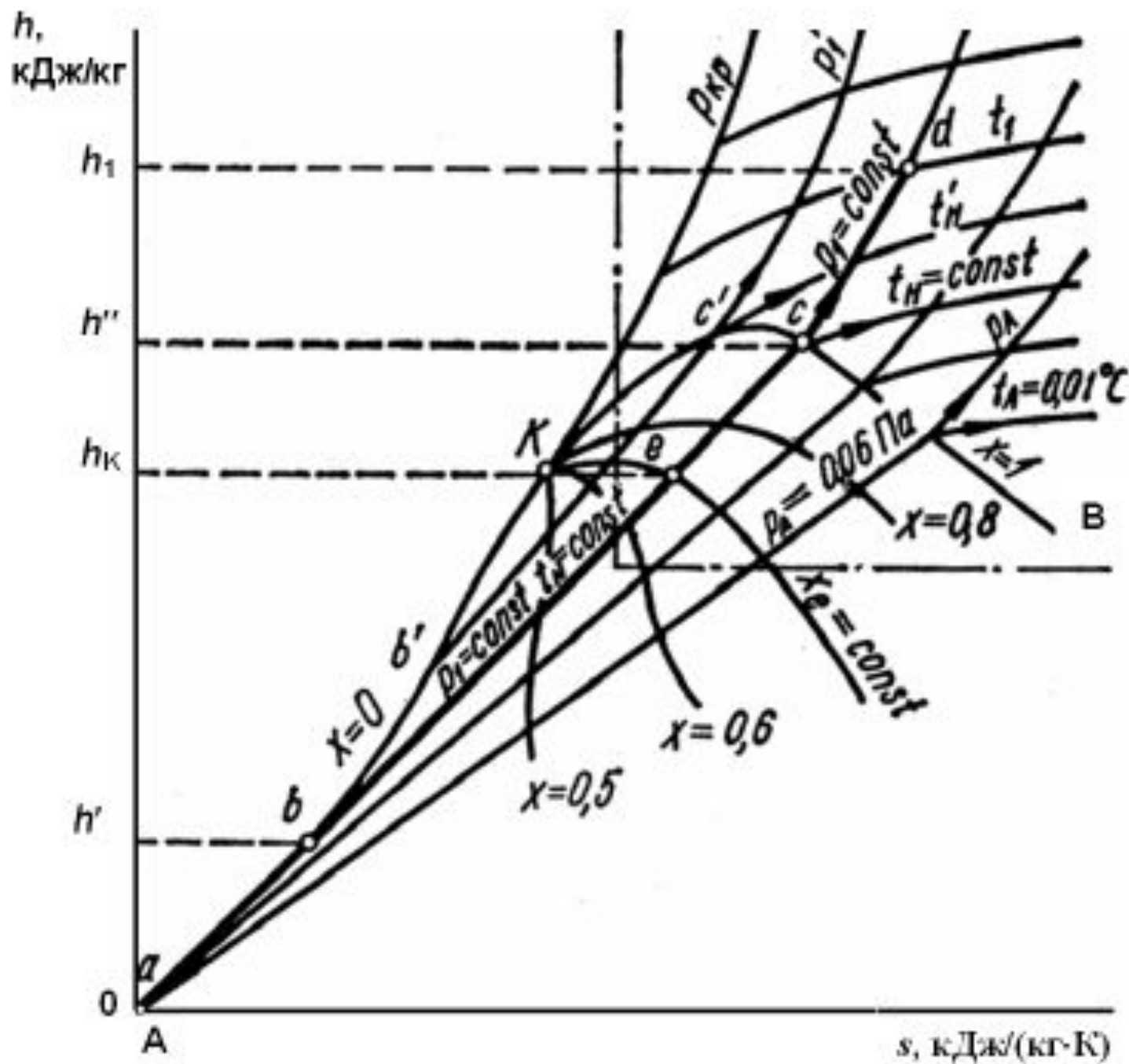
2. Использование фазовых диаграмм.



# 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:

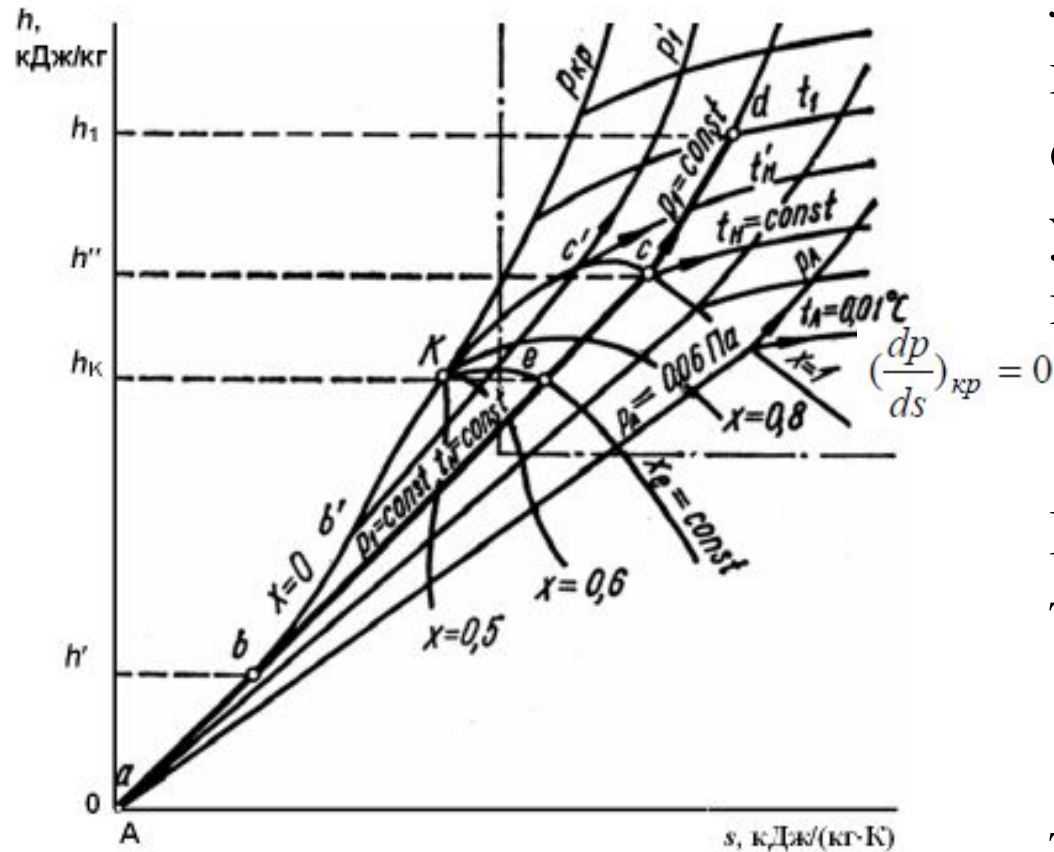
$$\frac{dh}{ds} = T + v \frac{dp}{ds}$$

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

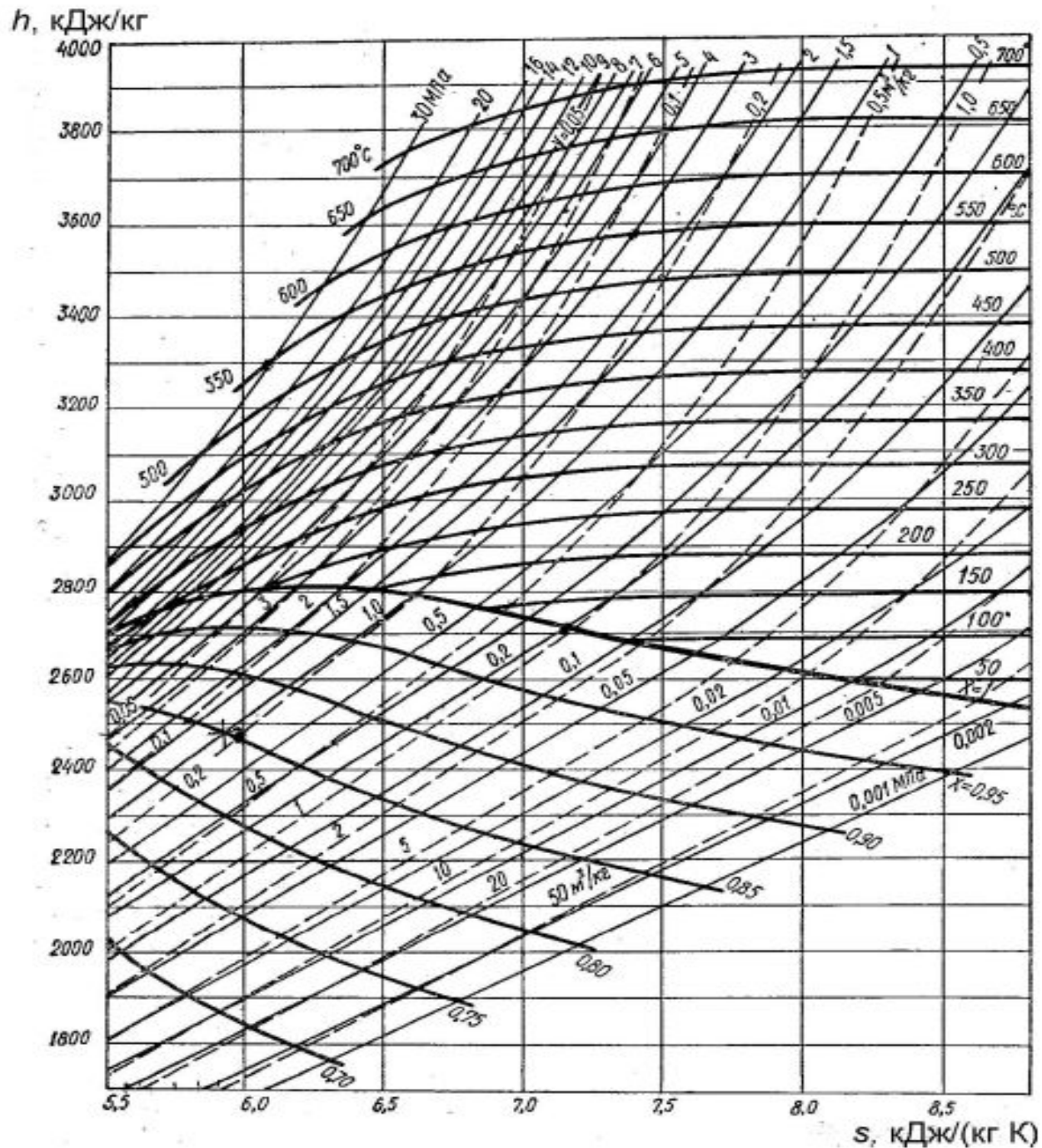
изобары в  $h-s$  - диаграмме всегда имеют положительный наклон, т.е. с ростом энтропии на изобаре энтальпия всегда возрастает.

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