



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. В. Алтунин, В. Ф. Бондаренко, Д. О. Кузнецов, Экспериментальное исследование энтальпии бинарных газовых смесей, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 3, 533–538

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.153.44

6 ноября 2024 г., 08:48:20



УДК 536.722

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИИ  
БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В. В. Алтунин, В. Ф. Бондаренко, Д. О. Кузнецов

Описываются методика и экспериментальная установка для калориметрического определения избыточной энтальпии бинарных газовых смесей при повышенных давлениях. Отличительными особенностями установки являются компактный калориметр и малые расходы исследуемых веществ. Приведены результаты измерений для системы  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  при  $T = 313^\circ \text{K}$  и  $P = 12-90 \text{ бар}$ .

Существующие расчетно-теоретические методы определения термодинамических свойств смесей при повышенных давлениях не обладают достаточной точностью даже в том случае, когда свойства индивидуальных компонентов смеси хорошо изучены. Особое значение поэтому имеет непосредственное экспериментальное исследование так называемых избыточных свойств, например, тепловых эффектов смешения  $\Delta H$ , величина которых по мере приближения к гетерофазной области становится соизмеримой с величиной соответствующих интегральных (полных) свойств смеси.

К моменту постановки данной работы непосредственные измерения тепловых эффектов смешения (избыточной энтальпии  $\Delta H$ ) сжатых газовых смесей были выполнены только в Лейденской лаборатории [1]. Недавно опубликованы экспериментальные результаты канадских и американских исследователей [2-4].

Ниже приводится описание отечественной экспериментальной установки для исследования избыточной энтальпии  $\Delta H$  газовых смесей при давлениях до 200 бар и температурах 250-400° K, а также данные первой серии опытов для бинарной газовой смеси  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ .

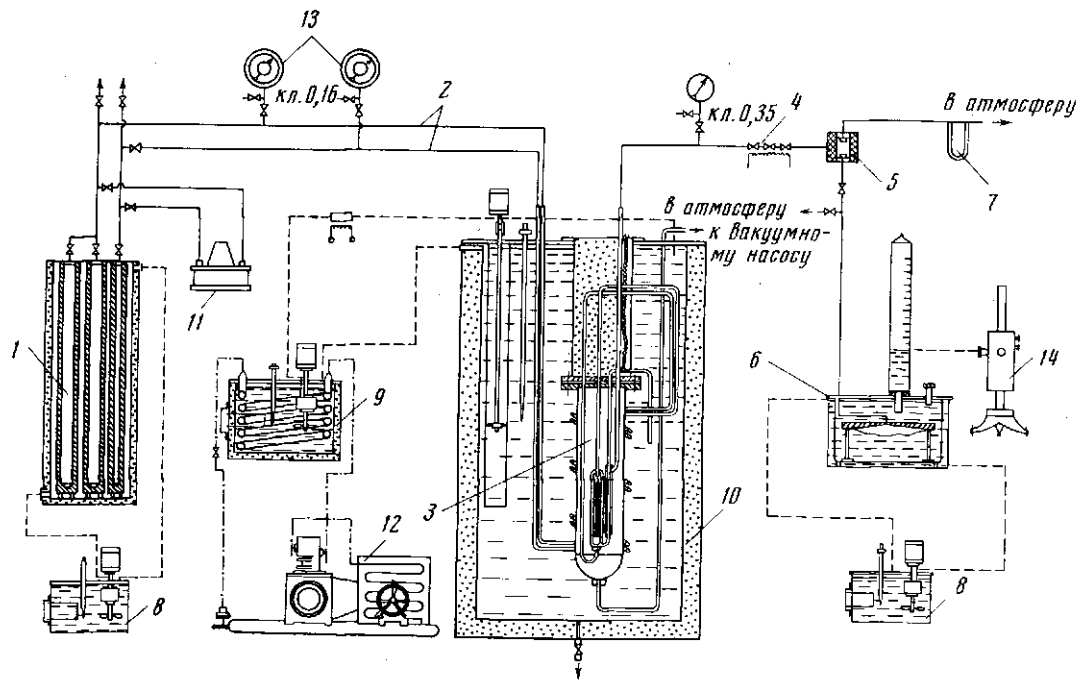
**Экспериментальная методика и описание установки.** Для экспериментального исследования избыточной энтальпии сжатых газовых смесей реализован нестационарный вариант метода проточного калориметра смешения [5-7].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Компоненты исследуемой газовой смеси из группы термостабиризованных питающих емкостей 1 при постоянной температуре  $T_1$  и одинаковом, медленно убывающем давлении  $p(\tau)$ , поступают по отдельным линиям в адиабатный калориметр 3, где оба потока газов смешиваются. Для большинства известных газовых смесей результатом такого смешения является понижение температуры смеси на величину  $\Delta T_1 = f(P, T, x)$ , названную нами температурным эффектом адиабатного смешения. После калориметра давление газовой смеси понижается до атмосферного дроссельным вентилем 4, задающим одновременно и расход исследуемой смеси.

Рис. 2 поясняет методику проведения опыта. После достижения установившегося режима смешения, о чём свидетельствует монотонное изменение температуры смеси  $T_2$  на выходе из калориметра (участок 1-2), температурный эффект  $\Delta T_1$  частично компенсируется включением калори-

Рис. 1. Схема экспериментальной установки МЭИ для исследования избыточной энтальпии бинарных газовых смесей:

1 — питающие емкости;  
 2 — линии подвода компонентов;  
 3 — адиабатный калориметр;  
 4 — дроссельные вентили;  
 5 — электромагнитный клапан;  
 6 — объемный расходомер;  
 7 — реометр;  
 8 — ультрагермостат;  
 9 — термостат;  
 10 — термостат калориметра;  
 11 — дифманометр;  
 12 — холодильный агрегат ФАК-0,7;  
 13 — образцовый манометр;  
 14 — катетометр



метрического нагревателя (участок 2-3). Если мощность нагревателя  $W$  постоянна, то полная компенсация температурного эффекта (участок 3-4) происходит в дальнейшем только за счет медленного падения давления и несколько изменяющейся концентрации смеси, так как  $(\Delta T_i)_{T_1} = f(p, x)$ .

При достаточно малых скоростях течения газа через калориметр для момента полной компенсации  $\Delta T_i$  (точки  $K_1$  и  $K_2$  на рис. 2) справедливо следующее соотношение:

$$H_{A,1}x_A + H_{B,1}x_B + (W \pm q)/G = H_{A+B,2}, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  — индексы компонентов смеси; 1 и 2 — индексы, обозначающие состояние компонентов и смеси на входе и выходе из калориметра;  $q$  — поправка на внешний теплообмен и собственную теплоемкость калориметра;  $G$  — расход газовой смеси.

Так как измерение мощности нагревателя производится в режиме, близком к изотермическому, влияние побочного теплообмена практически исключается. Поправка на собственную теплоемкость калориметра в нашем случае вошла в расчетный способ и не превышала величины 0,2–0,5% от измеряемого эффекта.

По определению избыточная энтальпия смеси равна

$$\Delta H_{A+B,2} = H_{A+B,2} - (H_{A,2}x_A + H_{B,2}x_B). \quad (2)$$

Тогда

$$\Delta H_{A+B,2} = (W \pm q)/G + x_A(H_{A,1} - H_{A,2}) + x_B(H_{B,1} - H_{B,2}). \quad (3)$$

Так как в момент полной компенса-

ции  $T_1 = T_2$ , то избыточная энтальпия может быть вычислена по формуле

$$\Delta H(p, T, x) = \frac{W \pm q}{G} + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4)$$

Интеграл в правой части уравнения (4) — поправка на изотермический эффект дросселирования смеси. Величина этой поправки в нашем случае пренебрежимо мала из-за практически нулевого гидравлического сопротивления калориметра.

Опыт проводился по изотерме, а окончание одного измерительного режима (выключение калориметрического нагревателя) являлось началом следующего (кривая 4-1). Таким образом, за время падения давления в питающих емкостях от максимального до минимального определялся ряд значений  $\Delta H$ .

Давление в опыте измерялось непрерывно образцовым пружинным манометром класса 0,16, температура отнесения — образцовым платиновым термометром сопротивления и потенциометром Р-308 класса 0,002.

Концентрация исследуемой смеси при условии  $P_A = P_B$  определяется отношением объемов питающих емкостей с учетом различной сжимаемости чистых компонентов

$$x_1/x_2 = V_1/V_{II}(\partial\rho_1/\partial P)_T/(\partial\rho_2/\partial P)_T \quad (5)$$

Различные комбинации включения шести имеющихся емкостей позволяют получить набор концентраций смеси относительно любого из компонентов в диапазоне  $x_i = 0,15-0,9$ . Отношение объемов питающих емкостей опре-

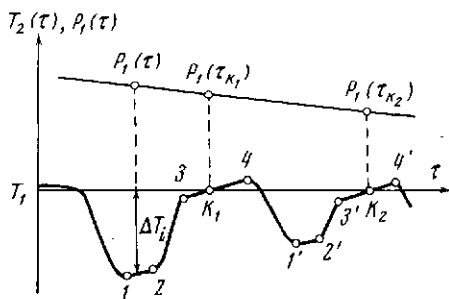


Рис. 2. Диаграмма проведения опыта

делено методом последовательных расширений по гелию с погрешностью не более 0,1%. Необходимые для расчета концентрации значения производных  $(\partial\rho/\partial P)_T$  вычислены по данным [8, 9].

На рис. 3 показан проточный адиабатный калориметр МЭИ. Смещение газовых компонентов происходит в узком цилиндрическом зазоре камеры 1, образованном коаксиальными кварцевыми цилиндрами 2 и 3.

Далее газовая смесь омывает калориметрический нагреватель 4 и по внешнему цилиндрическому зазору поступает в измерительную гильзу 5, где расположены выходные спай термпары. Такая конструкция позволяет локализовать зону пониженных температур и уменьшить теплопритоки по газопроводящим капиллярам 1 в режиме неполной компенсации (кривые 3, 4 на

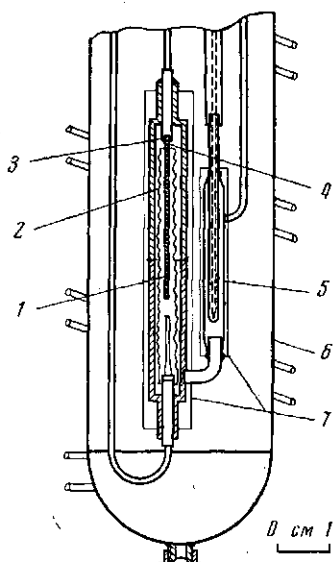


Рис. 3

Рис. 3. Адиабатный калориметр МЭИ:

1 — камера смешения; 2, 3 — кварцевые цилиндры; 4 — калориметрический нагреватель; 5 — выходная измерительная гильза; 6 — вакуумная камера; 7 — радиационные экраны

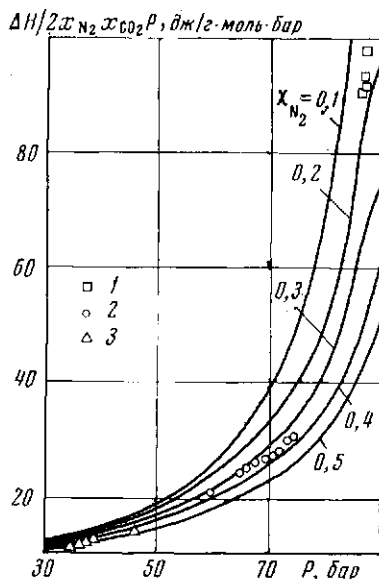


Рис. 4

Рис. 4. Сравнение данных МЭИ по избыточной энтальпии газовой смеси  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  со слажешими опытными данными [2] на изотерме  $T = 313^\circ \text{K}$ :

1 —  $x_{\text{N}_2} = 0,15$ ; 2 — 0,3; 3 — 0,4

рис. 2). Входные спай термпары выведены в медном капилляре непосредственно в жидкостную ванну термостата. Калориметрический нагреватель 4 сопротивлением около 50 ом выполнен из манганиповой проволоки и расположен непосредственно в потоке газа.

В вакуумной камере 6 калориметра поддерживается разрежение порядка  $2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Для снижения теплообмена излучением все элементы калориметра защищены многослойными экранами из фольги 7. Калориметр погружен в жидкостный термостат, температура в котором поддерживается с точностью 0,005–0,01°С фототермическим регулятором. Вес калориметра без вакуумной камеры около 20 г.

Принципиальная особенность данной установки — малый расход исследуемых веществ (50–200 г/ч по сравнению с 2–20 кг/ч в [1–4]), что очень существенно при исследовании дорогих, редких или токсичных газов. Понятно, что в этом случае абсолютная точность измерения расхода смеси

должна быть весьма высокой. Для этой цели нами сконструирован компактный объемный расходомер, позволяющий производить непрерывное измерение расхода исследуемой газовой смеси с погрешностью не более 0,2–0,3% [10].

Так как давление в газовой камере расходомера близко к атмосферному, то мольный объем смеси может быть рассчитан с удовлетворительной точностью по данным для чистых компонентов [8, 9]:

$$\mu v_{см}(P, T, x) = \sum_{n=1}^2 x_n \mu v_{ок}(P, T). \quad (6)$$

Процедура единичного измерения расхода, включая время, необходимое для установления термического равновесия и подготовки к следующему измерению, занимает пять-шесть минут.

Значения расхода  $G_{тк}$  и давления  $p_{тк}$ , относящиеся к моменту полной компенсации, находятся графической обработкой зависимости  $G = f(\tau)$  и  $p = f(\tau)$  (рис. 2).

**Результаты измерений.** Результаты первой серии измерений избыточной энтальпии бинарной газовой смеси  $\text{CO}_2\text{—N}_2$  на изотерме  $40^\circ\text{C}$  приведены в таблице. Предварительный анализ показывает, что погрешность опытных

*Изотерма  $T = 313^\circ\text{K}$*

$P$ , бар	$x_{\text{N}_2}$	$\Delta H$ , Дж/моль	$P$ , бар	$x_{\text{N}_2}$	$\Delta H$ , Дж/моль
12,98	0,474	58,5	68,17	0,316	759,3
22,33	0,454	99,6	70,03	0,308	745,4
34,91	0,422	182,6	71,60	0,301	793,2
36,24	0,418	194,8	72,48	0,297	814,4
37,63	0,414	209,3	74,05	0,290	913,5
38,47	0,409	231,5	75,33	0,285	941,9
46,50	0,388	310,1	87,88	0,155	2010
60,39	0,344	534,7	88,16	0,153	2064
65,60	0,325	678,2	88,31	0,152	2033
66,68	0,321	711,6	89,00	0,147	2046

значений избыточной энтальпии при давлениях  $p > 60$  бар может достигать 3%, так как колебания температуры питающих емкостей превышали расчетную величину.

Сравнение полученных значений  $\Delta H$ , приведенных к мольным концентрациям азота, со сглаженными опытными данными [2] показывает, что последние систематически выше на 4–5% (рис. 4). Однако непосредственное сравнение нескольких опытных точек, полностью совпадающих по параметрам отнесения  $P$ ,  $T$ ,  $x_{\text{N}_2}$  с приведенными в [2], обнаружило согласование их в пределах  $\sim 1\%$ . Последнее свидетельствует о значительном разбросе данных [2]. Опубликованные в [3] четыре экспериментальных значения  $\Delta H$  согласуются с данными [2] и результатами наших измерений в пределах суммарной экспериментальной погрешности ( $\sim 5\text{--}7\%$ ).

Таким образом, выполненные измерения избыточной энтальпии сжатых газовых смесей подтверждают оценку ожидаемых погрешностей. Ясно также, что при указанной температуре раствор  $\text{CO}_2\text{—N}_2$  является существенно нерегулярным и поэтому представляет интерес исследовать эту систему в широком интервале температур и давлений.

Московский энергетический институт

Поступила в редакцию  
5 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. Van Eijnsbergen, J. J. M. Beenakker. *Physica*, **39**, 499, 1968.
2. J. J. Lee, A. E. Mather. *J. Chem. Thermod.*, **2**, 881, 1970.
3. A. V. Hejmadi, D. L. Katz, J. E. Powers. *J. Chem. Thermod.*, **3**, 483, 1971.
4. R. R. Klein, C. O. Bennett, B. F. Dodge. *AIChE J.*, **17**, 958, 1971.
5. J. J. M. Beenakker, J. M. J. Coremans. *Progr. Intern. Res. Thermod. and Transp. Prop.*, II Symp. Thermophys. Prop., 1962, p. 3.
6. J. J. M. Beenakker, B. Van Eijnsbergen, M. Knoester, K. W. Taconis, P. Zandbergen. *Advanc. Thermophys. Prop. at Extreme Temper. and Press.*, III Symp. Thermophys. Prop., 1965, p. 114.
7. M. Knoester, K. W. Taconis, J. J. M. Beenakker. *Physica*, **33**, 389, 1967.
8. М. П. Вукалович, В. В. Алтуни. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.
9. А. А. Вассерман, Я. Э. Казавчинский, В. А. Рабинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. «Наука», 1966.
10. Д. О. Кузнецов, В. Ф. Бондаренко. *Тр. МЭИ. Теоретические основы теплотехники*, вып. 111, МЭИ, 1972.