

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

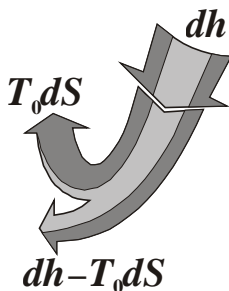
П.А. Трубаев

Б.М. Гришко

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 2

Технические приложения
термодинамики



Учебное пособие

Белгород
2009

УДК 536.7
ББК 31.31
Т 77

Беседин П. В., д-р техн. наук., проф., БГТУ им. В.Г. Шухова

Дедков А.П., ОАО «Белгородэнергоремонт»

Трубаев П.А.

Т 77 Техническая термодинамика. Часть 2. Технические приложения термодинамики: Учеб. пособие / П. А. Трубаев, Б. М. Гришко. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 122 с.

Рассмотрены основные термодинамические процессы, циклы, процессы сжатия и компрессорные машины, положения об эксергии, основы химической термодинамики.

Издание содержит примеры решения задач и контрольные задачи.

Ил. 61. Табл. 1. Библиогр.: 17 назв.

УДК 536.7
ББК 31.31

© П.А. Трубаев, Б.М. Гришко, 2009

© Белгородский государственный технологический университет (БГТУ) им. В.Г.Шухова, 2009

Предисловие

Во второй части учебного пособия рассмотрено применение методов термодинамики для анализа технических систем.

Технические приложения термодинамики (или техническая термодинамика) составляют важнейшую часть дисциплины «Теоретические основы теплотехники». Возникновение термодинамики было вызвано практическими нуждами теплотехники. С самого начала термодинамика была тесно связана с практикой и в настоящее время она стала научной базой современной энергетики и теплотехники.

Термодинамика устанавливает принципы наиболее эффективного преобразования энергии, позволяет анализировать способы получения полезной работы. Она является основой теории тепловых двигателей, тепловых машин и различных устройств, в которых используется теплота (осуществляется превращение внутренней энергии тел в теплоту и работу). Основными областями технического применения термодинамики являются процессы сжатия и расширения газов, циклы паросиловых установок, холодильных машин, теплонаносных установок и тепловых двигателей.

Важными разделами технической термодинамики являются эксергетический анализ, позволяющий определить полезную работу, которая может быть получена из системы, и химическая термодинамика, в которой основные законы термодинамики и общие методы исследования применяются для изучения химических процессов.

Каждая глава учебного пособия сопровождается контрольными вопросами, примерами решения задач и контрольными задачами. При подготовке учебного пособия использованы работы [1, 2].

1. МАШИНЫ ДЛЯ СЖАТИЯ ГАЗА

1.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ И ТИПЫ КОМПРЕССОРОВ

Компрессором называется машина для сжатия газа с обязательным охлаждением газа во время или после сжатия. Компрессоры характеризуются степенью повышения давления ϵ (степенью сжатия), равной отношению абсолютного давления газа после сжатия к давлению до сжатия:

$$\epsilon = \frac{p_2}{p_1} \quad (1.1)$$

Обычно для компрессоров степень сжатия $\epsilon > 1,15$. Объемная подача компрессора определяется при условиях всасывания, то есть на входе в компрессор (обычно это атмосферные условия).

Классификация по принципу действия и область применения компрессоров различных типов приведена на рис.1.1.



Рис. 1.1. Классификация по принципу действия и область применения компрессоров

В *динамических* компрессорах рабочие полости постоянно соединены с входом и выходом, а давление в среде повышается за счет механической энергии, подводимой к рабочему колесу. Их преимущество в возможности работы с большими расходами. Недостатки – невозможность создания больших давлений, зависимость создаваемого давления от характеристик сети расхода среды, возможность помпажа – скачкообразного изменения давления на выходе, которое может возникать при малом расходе и вызывает гидравлические удары.

В *центробежных* компрессорах лопасти закреплены на вращающемся диске (рабочем колесе), среда подается в центр рабочего колеса в направлении, параллельном его оси, и под действием центробежных сил выбрасывается в спиральный отводной канал между диском и корпусом, направление потока при этом изменяется на 90° . В осевых компрессорах лопасти закреплены на втулке под некоторым углом, среда в них не изменяет направления движения, которое проходит параллельно оси рабочего колеса. У осевых компрессоров немного более высокий расход и низкое создаваемое давление, чем у центробежных.

Действие *объемных* компрессоров основано на периодическом изменении объема рабочих полостей и их поочередном соединении с входом и выходом. Преимущество объемных машин заключается в создании высоких давлений, независимости создаваемого давления от расхода среды и характеристик сети, отсутствии автоколебаний (помпажа). Но все объемные машины характеризуются небольшими расходами среды и сложной конструкцией, наличием смазки и загрязнению ею сжатого газа.

В *поршневых компрессорах* объем меняется за счет движения поршня в рабочем цилиндре, впускной и выпускной клапаны открываются и закрываются автоматически под действием разности давлений внутри рабочего цилиндра и в всасывающей и нагнетательной линиях. Поршневые компрессоры являются самыми экономичными, так как их конструкция позволяет эффективно охлаждать газ при сжатии. Большим недостатком таких машин является: наличие клапанов (крайне ненадежных элементов конструкции); низкая производительность в из-за невысокой частоте хода поршня; пульсация давления на выходе; необходимость использования массивных фундаментов для гашения вибрации, возникающей при движении массивного поршня; больших габаритах и массе.

В *пластинчатых роторных* компрессорах во вращающемся массивном роторе в прорези вставлены пластины, которые, отжимаясь центробежными силами к корпусу, перемещают среду. Их преимущества – в высокой частоте вращения, малых размерах и весе, равномерной подаче

сжатого газа, отсутствии клапанов. Недостатки – сложность конструкции и ремонта; неэффективное внутреннее охлаждение, следствием чего являются высокие затраты энергии на сжатие и высокая температура воздуха на выходе.

В *винтовых* нагнетателях среда перемещается в межвитковом пространстве винта. В них отсутствуют клапаны, они высокооборотные, обладают малыми габаритами и массой. Но их работа сопровождается сильным шумом, они очень сложны в изготовлении и обслуживании, могут работать экономично только в одном режиме.

Мембранные компрессоры обычно применяются в химическом производстве для сжатия агрессивных газов или при очень малой подаче. Часто мембранными компрессорами оснащаются газозаборные системы в аппаратуре газового анализа промышленных печей.

Наиболее распространенными в промышленности являются поршневые и центробежные компрессоры. При необходимости создания высоких давлений (3...20 МПа) или при небольшом потреблении воздуха (менее 10 м³/с) используются поршневые компрессоры. Центробежные и осевые компрессоры используются при создании давлений до 1 МПа и потреблении воздуха свыше 10 м³/с. В последнее время все чаще применяются винтовые компрессоры, которые характеризуются создаваемыми большими давлениями и высоким КПД.

Обычно для привода компрессоров используют синхронные электродвигатели с частотой вращения: для центробежных компрессоров – 1500...3000 об/мин; для поршневых – 125...750 об/мин. Асинхронные двигатели используются для компрессоров малой производительности. Компрессоры большой мощности оснащаются приводами – турбинами.

1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СЖАТИЯ

Теория сжатия основана на уравнении состояния газа и первом законе термодинамики. Уравнение состояния имеет вид:

– для идеального газа (при давлении менее 10 МПа)

$$p = \rho RT \quad \text{или} \quad p\nu = RT; \quad (1.2)$$

– для реального газа (при давлении свыше 10 МПа)

$$p = z\rho RT, \quad (1.3)$$

где p – давление; ρ – плотность; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; ν – относительный объем газа ($\nu = 1/\rho$); z – коэффициент сжимаемости.

Газовая постоянная R выражается через изобарную c_p и изохорную c_v теплоемкости: $R = c_p - c_v$, или через молярную массу M и универсальную газовую постоянную: $R = 8,314/M$.

Энергетический баланс процесса сжатия описывается первым законом термодинамики, определяющим закон сохранения энергии при изменении состояния газа:

$$dQ = dU + dL = dU + p dv = dh - v dp, \quad (1.4)$$

где dQ – количество подведенного или отведенного тепла; dU – изменение внутренней энергии; dL – работа, совершаемая газом; dh – изменение энтальпии газа.

Пусть газ сжимается от давления p_1 (точка 1) до давления p_2 , а затем охлаждается при постоянном давлении p_2 до исходной температуры (точка 3). Рассмотрим наиболее характерные процессы сжатия – изотермический, адиабатный и политропный (рис. 1.2).

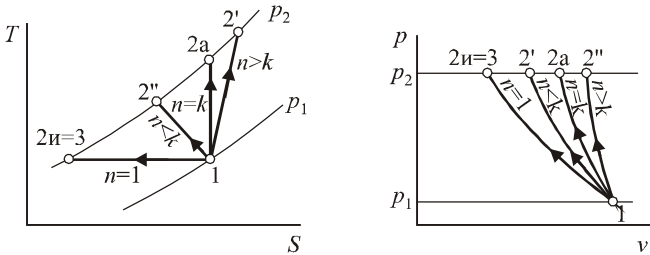


Рис. 1.2. Процессы сжатия в T, S и p, v - диаграммах:
 1-2 i – изотермическое сжатие; 1-2 a – адиабатное сжатие;
 1-2' и 1-2'' – политропное сжатие

Изотермическое сжатие

При отводе всего выделяющегося в процессе сжатия тепла температура газа не изменяется, то есть происходит изотермический процесс. Уравнение сжатия имеет вид

$$\frac{p}{\rho} = \text{const} \quad \text{или} \quad p v = \text{const}. \quad (1.5)$$

Изотерма в T, S -диаграмме изображается горизонтальной линией.

Адиабатное сжатие

Адиабатным называется процесс при отсутствии теплообмена с окружающей средой. Уравнение адиабатного сжатия имеет вид

$$\frac{p}{\rho^k} = \text{const} \quad \text{или} \quad p v^k = \text{const.} \quad (1.6)$$

Связь между давлением и температурой в процессе имеет вид

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad (1.7)$$

или

$$T_2 = T_1 \cdot \varepsilon^{\frac{k-1}{k}}. \quad (1.8)$$

В приведенных выражениях k – показатель адиабаты:

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (1.9)$$

Показатель адиабаты идеальных газов определяется числом степеней свободы молекулы f или числом атомов в молекуле a :

$$k = 1 + \frac{2}{f} = 1 + \frac{2}{a+2}. \quad (1.10)$$

Для идеальных одноатомных газов $k = 1,67$, двухатомных газов $k = 1,40$, трехатомных газов $k = 1,33$. Показатель адиабаты реальных газов следующий:

Азот N_2	1,41
Аргон Ar	1,667
Водород H_2	1,408
Водяной пар H_2O	1,33
Воздух	1,40
Гелий He	1,66
Кислород O_2	1,398
Метан CH_4	1,315
Оксид углерода CO	1,401
Углекислый газ CO_2	1,305

В T, S -диаграмме адиабатное сжатие изображается вертикальной линией.

Политропное сжатие

Реально процесс сжатия протекает по политропе (т. е. произвольно). Уравнение политропного сжатия имеет вид:

$$\frac{p}{r^n} = \text{const} \quad \text{или} \quad p v^n = \text{const.} \quad (1.11)$$

Давление и температуры в политропном процессе связаны отношением

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{n}{n-1}}, \quad (1.12)$$

или

$$T_2 = T_1 \cdot \epsilon^{\frac{n-1}{n}}. \quad (1.13)$$

Показатель политропы выражается через теплоемкость газа c и теплоемкость при постоянном давлении c_p и постоянном объеме c_v :

$$n = \frac{c - c_p}{c - c_v}. \quad (1.14)$$

Значение показателя политропы n при сжатии газа в компрессорах лежит в пределах 1...1,8. Различают процессы сжатия с интенсивным охлаждением ($n < k$), характерные для объемных компрессоров, и процессы без охлаждения ($n > k$), характерные для динамических машин. При $n < k$ линия политропы в T, S -диаграмме лежит слева от вертикальной линии адиабаты, при $n > k$ – справа от адиабаты. Адиабатный и изотермический процессы можно рассматривать как частные случаи политропного процесса соответственно при $n = k$ и $n = 1$.

Изменение теплоты газа в термодинамическом процессе определяется через площадь криволинейной трапеции в T, S -диаграмме, ограниченной сверху линией процесса:

$$dQ = TdS. \quad (1.15)$$

Теплота Q_c , отводимая от газа при сжатии (рис.1.3).

$$Q_c = \int_1^2 TdS, \quad (1.16)$$

а отводимая от газа при охлаждении Q_x

$$Q_x = \int_2^3 TdS. \quad (1.17)$$

1.3. РАБОТА СЖАТИЯ

Работа компрессора заключается в сжатии среды и ее удалении из рабочих полостей в нагнетательный газопровод. Поэтому затраты энер-

гии в нем оцениваются по располагаемой работе сжатия L_p , равной затратам на сжатие и перемещение (вытеснение) газа (рис. 1.4).

$$dL_p = V dp, \text{ Дж}, \quad (1.18)$$

или по удельной располагаемой работе l_p , отнесенной к 1 кг газа:

$$dl_p = v dp, \text{ Дж/кг}. \quad (1.19)$$

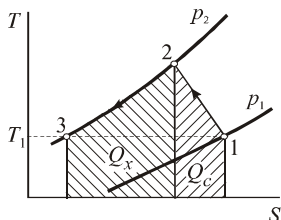


Рис. 1.3. Теплота, отводимая от газа

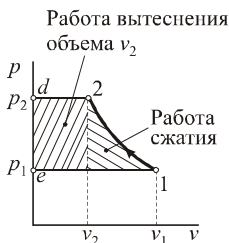


Рис. 1.4. Работа при сжатии газа

Располагаемая работа процесса сжатия l_p на p, v - диаграмме равна площади 1–2–d–e–1, ограничиваемой линией сжатия и изобарами p_1 и p_2 (рис.1.4), то есть

$$l_p = \int_1^2 v dp = p_2 v_2 - p_1 v_1 - \int_1^2 p dv. \quad (1.20)$$

Рассмотрим располагаемую работу сжатия для различных процессов.

Изотермический процесс

При изотермическом сжатии

$$pv = p_1 v_1 = p_2 v_2, \quad (1.21)$$

$$v = \frac{p_1 v_1}{p}. \quad (1.21)$$

Отсюда удельная располагаемая работа изотермического сжатия $l_{из}$

$$l_{из} = \int_1^2 p_1 v_1 \frac{dp}{p} = p_1 v_1 (\ln p_2 - \ln p_1) = p_1 v_1 \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1.22)$$

Используя уравнение идеального газа $p_1 V_1 = RT_1$ и степень сжатия $\epsilon = p_2/p_1$, имеем

$$l_{\text{из}} = RT_1 \ln \varepsilon. \quad (1.24)$$

Политропный процесс

Уравнение процесса имеет вид

$$p v^n = p_1 v_1^n. \quad (1.23)$$

Выделяя удельный объем, получаем

$$v = p_1^{1/n} v_1 p^{-1/n}. \quad (1.24)$$

Значит, удельная располагаемая работа политропного процесса $l_{\text{п}}$

$$\begin{aligned} l_{\text{п}} &= p_1^{1/n} v_1 \int_1^2 p^{-1/n} dp = p_1^{1/n} v_1 \left(\frac{p^{1-1/n}}{1-1/n} \Big|_1^2 \right) = \\ &= \frac{n}{n-1} p_1^{1/n} v_1 \left(p_2^{\frac{n-1}{n}} - p_1^{\frac{n-1}{n}} \right) = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right], \end{aligned}$$

или

$$l_{\text{п}} = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left(\varepsilon^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) = \frac{n}{n-1} RT_1 \left(\varepsilon^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right). \quad (1.25)$$

Из уравнения состояния идеального газа $p = \rho RT$ можно получить

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \times \frac{T_2}{T_1}, \text{ а используя уравнение политропы } \frac{p_1}{\rho_1^n} = \frac{p_2}{\rho_2^n} \text{ имеем}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}. \text{ Поэтому}$$

$$l_{\text{п}} = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left(\frac{T_2}{T_1} - 1 \right). \quad (1.26)$$

Подставив в последнее уравнение $p_1 v_1 = RT_1$ и $T_2 = T_1 \varepsilon^{\frac{n-1}{n}}$, получаем располагаемую работу политропного сжатия, выраженную через характеристики сжимаемого газа и его температуру до и после сжатия:

$$l_{\text{п}} = \frac{n}{n-1} R (T_2 - T_1). \quad (1.27)$$

Расчет величины располагаемой работы при различной степени сжатия приведен на рис. 1.5.

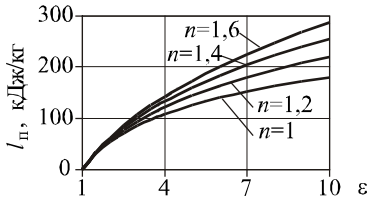


Рис.1.5. Располагаемая работа политропного сжатия воздуха ($n = 1$ соответствует изотермическому процессу, $n = 1,4$ – адиабатному)

Как видно из рис. 1.5 показатель n , определяемый интенсивностью охлаждения газа при сжатии, значительно влияет на работу сжатия. Для $\epsilon = 8$ работа сжатия в центробежном компрессоре при $n = 1,6$ в среднем на 20...30% выше, чем в поршневом компрессоре при $n = 1,2$.

1.4. КПД И МОЩНОСТЬ КОМПРЕССОРА

При сжатии газов изменяется их способность совершать работу. Полезная работа, передаваемая газу, переходит в работу сжатия и затем частично возвращается при расширении газа.

Для оценки эффективности внутренней работы компрессоров применяется отношение затрат энергии в действительном и эталонном процессах. Для сжатия с интенсивным охлаждением (обычно это бывает в объемных компрессорах), когда $n < k$, эталонным является изотермический процесс. Для таких процессов используется изотермический КПД:

$$\eta_{\text{из}} = \frac{l_{\text{из}}}{l_i}, \quad (1.28)$$

где $l_{\text{из}}$ – располагаемая работа изотермического процесса; l_i – сообщаемая газу энергия при условии отсутствия потерь в окружающую среду, т. е. располагаемая работа адиабатного процесса: $l_i = c_p(T_2 - T_1)$. Так как в объемных компрессорах кинетическая энергия у газа отсутствует, то

$$\eta_{\text{из}} = \frac{RT_1 \ln \epsilon}{c_p(T_2 - T_1)}. \quad (1.29)$$

Для компрессоров без охлаждения (обычно это динамические машины), где $n > k$, эталонным процессом может служить как изотермический, так и адиабатный. Адиабатный КПД имеет вид

$$\eta_{\text{ад}} = \frac{l_{\text{ад}}^*}{l_i}, \quad (1.30)$$

где $l_{\text{ад}}^*$ – располагаемая работа при адиабатном процессе, рассчитываемая с использованием температуры торможения T^* :

$$\eta_{\text{ад}} = \frac{\frac{k}{k-1} R T_1^* \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right)}{c_p (T_2^* - T_1^*)} = \frac{\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\left(\frac{T_2^*}{T_1^*} \right) - 1} \eta_{\text{пот}}, \quad (1.31)$$

где $\eta_{\text{пот}}$ – коэффициент, характеризующий потери тепла в окружающую среду. Он равен 0,97 для небольших центробежных компрессоров, 0,98 – для крупных центробежных компрессоров и 0,98 ... 0,99 – для осевых компрессоров.

Температура торможения *определяет* температуру газа при полном преобразовании кинетической энергии в тепловую:

$$T^* = \frac{h^*}{c_p} = T + \frac{v^2}{2c_p}. \quad (1.32)$$

Для оценки работы неохлаждаемых (динамических) компрессоров может использоваться политропный КПД $\eta_{\text{п}}$, рассчитываемый через располагаемую работу политропного сжатия и характеризующий внутренне потери энергии в компрессоре.

Также в компрессоре существуют механические потери (механический КПД $\eta_{\text{м}} \approx 0,93...0,98$). Мощность N , Вт, подводимая к компрессору, определяется следующим образом:

– через адиабатный или политропный КПД (для динамических компрессоров):

$$N = \frac{M l_{\text{ад}}}{\eta_{\text{ад}} \eta_{\text{м}}}; \quad N = \frac{M l_{\text{п}}}{\eta_{\text{п}} \eta_{\text{м}}} \quad (1.33)$$

– через изотермический КПД (для объемных и динамических компрессоров):

$$N = \frac{M l_{\text{из}}}{\eta_{\text{из}} \eta_{\text{м}}}, \quad (1.34)$$

где M – массовая подача компрессоров, кг/с.

1.5. ОХЛАЖДЕНИЕ ГАЗА В КОМПРЕССОРЕ

Если при сжатии газ охлаждается, то уменьшается работа сжатия, так как процесс приближается к изотермическому (см. рис. 1.5). Кроме того, охлаждение газа во время или после сжатия необходимо производить из-за высокой температуры газа, которая приводит к увеличению его объема, а значит, и к увеличению трения в компрессоре и газопроводе. В поршневых компрессорах температуру газа надо снижать еще и для предотвращения возгорания смазочного масла.

В компрессорах применяют способы охлаждения, представленные на рис. 1.6.

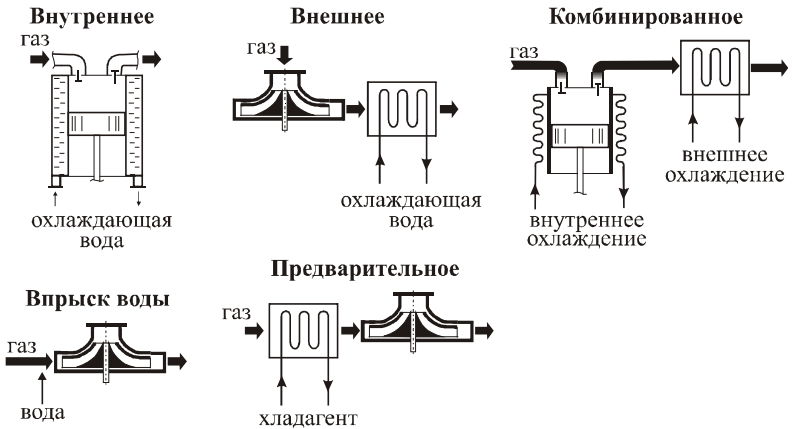


Рис. 1.6. Схемы охлаждения компрессоров

1. *Внутреннее охлаждение* – охлаждение водой или воздухом стенок компрессора. Конструктивно выполняется в виде охлаждающей рубашки на корпусе компрессора или в виде специальных полостей в корпусе.

При внутреннем охлаждении показатель политропы n становится ниже показателя адиабаты k . Обычно оно используется для объемных машин, в которых скорость газа невысокая и достаточно времени для передачи тепла. В динамических компрессорах внутреннее охлаждение не применяется из-за сложности конструкции при охлаждении вращающегося рабочего колеса, очень низкой эффективности при охлаждении корпуса, ухудшения аэродинамических характеристик компрессора вследствие конструктивных изменений, необходимых для интенсификации теплопередачи, а также из-за конденсации влаги из воздуха при его охлаждении.

2. *Внешнее охлаждение* – осуществляется в специальных холодильниках после компрессора или его ступени. При внешнем охлаждении температура газа снижается практически до первоначальной. Кроме того, конденсируемая влага может быть легко удалена из холодильника. Применяется для динамических компрессоров.

3. *Комбинированное охлаждение* – сочетает внешнее и внутреннее охлаждение, обычно используется для объемных компрессоров.

4. *Предварительное охлаждение* осуществляется в холодильниках, расположенных перед компрессором. Применяется при возможности

значительного снижения температуры газа. Иногда оно необходимо по эксплуатационным причинам, например при сжатии горячих газов или при сжатии природного газа для транспортировки в газопроводах, проложенных в районах вечной мерзлоты. Способ более сложен, чем внешнее охлаждение, так как требует наличия холодильной установки.

5. *Охлаждение путем впрыска жидкости* в сжимаемый газ перед компрессором, при испарении которой снижается температура газа. Введение воды в объеме 1% от массы сжимаемого воздуха снижает температуру газа на 25 °С. Однако, этот способ приводит к увлажнению газа, что является его главным недостатком. Также газ не может охладиться ниже температуры испарения жидкости.

По способу охлаждения компрессоры выполняются с водяным и воздушным охлаждением. Государственный стандарт требует изготовления компрессоров с водяным охлаждением, но маломощные и передвижные компрессоры изготавливаются и с воздушным охлаждением.

Применение охлаждения усложняет конструкцию компрессоров и требует дополнительных затрат на перекачку охлаждающей воды. Экономически целесообразно применять охлаждение при степени сжатия $\epsilon > 3$ для стационарных компрессоров и $\epsilon > 5$ для передвижных.

1.6. МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ СЖАТИЕ

Рассмотрим адиабатный процесс сжатия, протекающий в одноступенчатом компрессоре (рис.1.7, линия 1–2) и в двухступенчатом компрессоре с промежуточным охлаждением (линия 1–с–d–2').

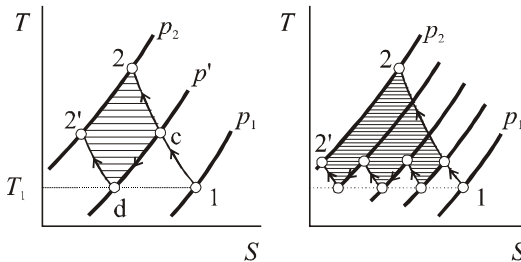


Рис. 1.7. Многоступенчатое сжатие

Очевидно, что во втором случае на сжатие затрачивается меньше энергии, экономия равна площади $c-d-2'-2$. Чем больше ступеней, тем линия процесса ближе к изотерме и тем меньше расход энергии на сжатие (рис. 1.7). Поэтому высокой эффективностью обладают многоступенчатые компрессоры с внешним охлаждением (рис.1.8).

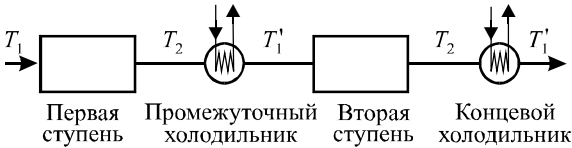


Рис. 1.8. Схема двухступенчатого компрессора

Количество ступеней сжатия m зависит от возможной степени сжатия в одной ступени ϵ_i . Для поршневых компрессоров $\epsilon_i \leq 7$, для центробежных – $\epsilon_i \approx 1,4$, для осевых – $\epsilon_i \approx 1,1 \dots 1,3$.

Так как во внешних холодильниках газ охлаждается практически до первоначальной температуры, то процессы во всех ступенях компрессора можно считать аналогичными. Поэтому степень повышения давления ϵ в компрессоре с m ступенями

$$\epsilon = \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \dots \epsilon_m \approx \epsilon_i^m. \quad (1.35)$$

Отсюда повышение давления в ступени:

$$\epsilon_i \approx \sqrt[m]{\epsilon}, \quad (1.36)$$

а количество ступеней m (при известных общей степени повышения давления ϵ и степени повышения в одной ступени ϵ_i) можно определить по уравнению:

$$m = \frac{\ln \epsilon}{\ln \epsilon_i}. \quad (1.37)$$

Недостатком многоступенчатых компрессоров является сложность конструкции и потери давления в коммуникациях.

На рис. 1.9 приводится сравнение работы сжатия при разном количестве ступеней сжатия



Рис. 1.9. Работа при многоступенчатом сжатии воздуха ($e = 9$):
1 – изотермическое сжатие; 2 – политропное сжатие при $n = 1,2$

Так, в поршневом компрессоре использование трех ступеней сжатия вместо одной позволяет экономить около 10% электроэнергии.

1.7. РАСЧЕТ РАСХОДА ВОДЫ НА ОХЛАЖДЕНИЕ

Расход воды на охлаждение графически рассчитывается по T, S -диаграмме. Рассмотрим процесс сжатия с охлаждением рабочих полостей и конечным холодильником, то есть внутренним и внешним охлаждением (рис. 1.10). В этом случае часть тепла q_c отводится от корпуса компрессора, часть тепла q_x – в холодильнике, а общее количество отводимой теплоты $q = q_x + q_c$.

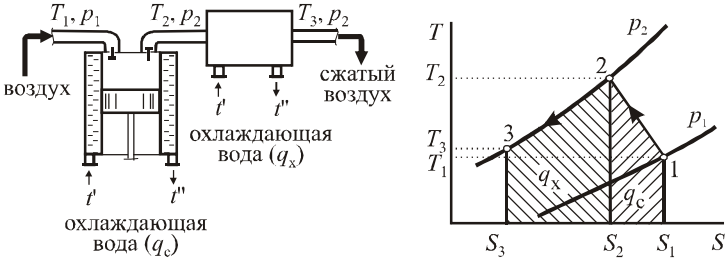


Рис. 1.10. Охлаждение газа в компрессоре

Количество отводимой теплоты должно соответствовать увеличению теплоты газа при сжатии. Поэтому в T, S -диаграмме оно равно площади криволинейной трапеции, ограничиваемой сверху линией процесса.

Процесс 1–2 (политропное сжатие в компрессоре до давления p_2)

$$q_c = \int_1^2 T dS \approx \frac{T_1 + T_2}{2} (S_2 - S_1). \quad (1.38)$$

Процесс 2–3 (изобарное охлаждение до температуры, принимаемой равной температуре газа перед сжатием T_1)

$$q_x = \int_2^3 T dS. \quad (1.39)$$

Графическое определение количества тепла не всегда удобно и обладает невысокой точностью.

Расчетным путем увеличение энтальпии Q определяется по изменению теплоемкости c :

$$q = \int c dT, \text{ Дж/кг}. \quad (1.40)$$

При условии $c = \text{const}$ получаем

$$q_c = - \int_1^2 c dT = c (T_2 - T_1) \quad (1.41)$$

или с учетом $n = (c - c_p) / (c - c_v)$ и $k = c_p / c_v$ получаем

$$q_c = \frac{k - n}{n - 1} c_v (T_2 - T_1) = \frac{1 - n/k}{n - 1} c_p (T_2 - T_1). \quad (1.42)$$

Так как линия 2–3 – изобара, то

$$q_x = - \int_2^3 c dT = c_p (T_2 - T_3). \quad (1.43)$$

Для адиабатического сжатия, характерного для осевых компрессоров, количество теплоты, которое нужно отобрать у газа, согласно первому закону термодинамики, равно располагаемой работе l_a .

Температура сжимаемого газа T_1 на входе в компрессор обычно равна температуре окружающей среды, на входе во вторую и последующую ступени – температуре газа T_3 после холодильника предыдущей ступени.

Температура газа после сжатия определяется по уравнению сжатия

$$T_2 = T_1 \epsilon^{\frac{n-1}{n}}. \quad (1.44)$$

Температура газа после холодильника в среднем на $5 \dots 10^\circ\text{C}$ выше температуры t'' теплоносителя после холодильника. Таким образом, при водяном охлаждении температура T_3 на 25°C выше температуры окружающего воздуха, так как температура воды после градирни или брызгательного бассейна, используемого для охлаждения оборотной воды, в среднем на 10°C выше температуры окружающей среды, а в холодильнике вода в среднем нагревается на 10°C .

Показатель политропы n равен $1,2 \dots 1,25$ для поршневых и $1,5 \dots 1,62$ для центробежных компрессоров. Для воздуха изохорная c_v и изобарная c_p теплоемкости принимаются как среднее между их значениями в начальной и конечной точках.

Расход воды G_B определяется по уравнению

$$G_B = \frac{Q}{c_B \Delta t}, \quad (1.45)$$

где c_B – теплоемкость воды; $\Delta t = t'' - t'$ – разность температур воды до и после охлаждения. Обычно для всех компрессоров $\Delta t = 10 \dots 15^\circ\text{C}$.

Получаемая размерность расхода G_B – кг воды/кг воздуха, поэтому это значение обычно переводят в удельный расход $G_{уд}$, отнесенный к

1 м^3 получаемого воздуха и в секундный или часовой расход Q_n , необходимый для выбора насоса:

$$G_{\text{уд}} = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{в}}} G_{\text{в}}, \text{ м}^3/\text{м}^3; \quad Q_n = \frac{G_{\text{в}}}{\rho_{\text{в}}} M = G_{\text{уд}} Q, \text{ м}^3/\text{с}, \quad (1.46)$$

где ρ_1 – плотность газа на входе в компрессор; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды; M и Q – массовая и объемная подача компрессора.

Расход воды на охлаждение компрессора есть сумма расходов по всем охлаждающим контурам (охлаждающим рубашкам и холодильникам для поршневых компрессоров и холодильникам для динамических компрессоров). Он составляет $4,5 \dots 5 \text{ л/м}^3$ для компрессоров малой производительности и $3,5 \dots 4,5 \text{ л/м}^3$ – большой производительности.

1.8. ИНДИКАТОРНАЯ ДИАГРАММА ПОРШНЕВОГО КОМПРЕССОРА

Основными элементами поршневого компрессора являются рабочий цилиндр, поршень, всасывающий и нагнетательный клапаны. Главное отличие компрессоров от поршневых насосов – отсутствие клапанной коробки, так как наличие пространства, остающегося при крайнем положении поршня (называемого «мертвым пространством») снижает эффективность работы компрессора.

Индикаторной диаграммой называется изменение давления в рабочем цилиндре в зависимости от положения поршня. Она изображается в координатах p, V (давление, объем рабочего цилиндра). Теоретическая индикаторная диаграмма представлена на рис. (1.11). На диаграмме можно выделить следующие объемы:

$V_{\text{рц}}$ – объем рабочего цилиндра;

$V_{\text{р}}$ – рабочий объем, определяемый сечением рабочего цилиндра и ходом поршня X (расстоянием между его крайними положениями);

$V_{\text{м}}$ – мертвое пространство, остающееся в рабочем цилиндре при крайнем положении поршня, что необходимо для избежания удара поршня о крышку;

$V_{\text{вс}}, V_{\text{нагн}}$ – объемы всасываемого и нагнетаемого воздуха (их соотношение определяется давлениями и температурами всасывания и нагнетания).

При работе компрессора происходят следующие процессы (рис.1.11):

1–2 – сжатие газа от объема $V_{\text{рц}}$ до момента открытия нагнетательного клапана, которое происходит по политропе при $n \approx 1,35$;

2–3 – подача газа объемом $V_{\text{наг}}$ с давлением p_2 , процесс изобарный;

3–4 – расширение газа с объемом $V_{\text{м}}$ до момента открытия всасывающего клапана, происходит по политропе при $n \approx 1,2$;

4–1 – всасывание газа объемом $V_{\text{вс}}$ при постоянном давлении p_1 .

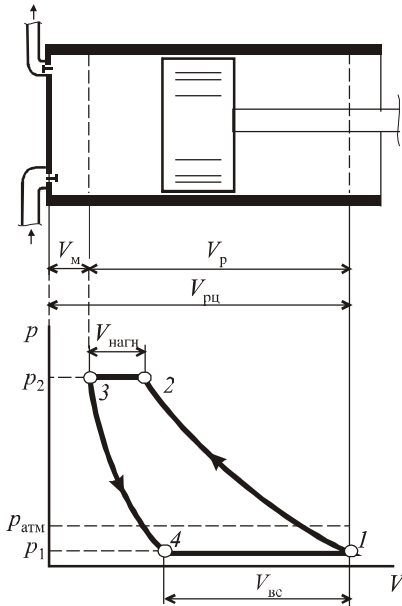


Рис.1.11. Схема и теоретическая индикаторная диаграмма поршневого компрессора

Действительная индикаторная диаграмма (рис.1.12) отличается от теоретической из-за инерции клапанов, изменения показателя политропы при сжатии и расширении, изменении давления и температуры газа при всасывании и нагнетании. Она снимается при работе компрессора индикатором мощности (рис. 1.13).

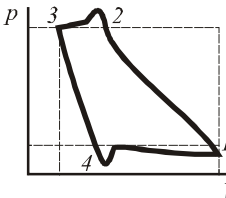


Рис. 1.12. Действительная индикаторная диаграмма поршневого компрессора

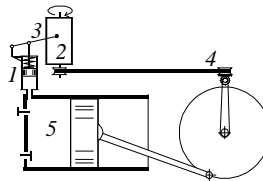


Рис.1.13. Индикатор мощности:
 1 – рабочий цилиндр, поршень и отжимающая пружина индикатора; 2 – вращающийся барабан самописца; 3 – пишущее устройство; 4 – ременная уменьшающая передача между барабаном самописца и приводом поршня; 5 – рабочий цилиндр насоса

В поршневых компрессорах при увеличении степени повышения давления ε показатель политропы сжатия растет, приближаясь к показателю адиабаты k (рис. 1.14).

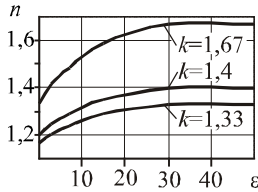


Рис.1.14. Показатель политропы сжатия n поршневого компрессора

В среднем для воздуха показатель политропы сжатия в поршневом цилиндре равен $1,2 \dots 1,25$.

1.9. ПОДАЧА И МОЩНОСТЬ ПОРШНЕВОГО КОМПРЕССОРА

Подача поршневого компрессора меньше объема рабочего цилиндра, так как часть хода поршня используется для сжатия газа до давления нагнетания или его расширения до давления всасывания. На подачу компрессора также влияют величина мертвого пространства и степень повышения давления.

Величина мертвого пространства характеризуется его относительным объемом a :

$$a = \frac{V_M}{V_p} \quad (1.50)$$

Относительный объем мертвого пространства находится в следующих пределах:

- для одноступенчатых компрессоров $a = 0,03 \dots 0,06$;
- для многоступенчатых компрессоров:
- ступени низкого давления $a = 0,06 \dots 0,12$;
- ступени высокого давления $a = 0,12 \dots 0,18$;
- при применении комбинированных клапанов . . $a = 0,05 \dots 0,08$.

Отношение объема всасывания $V_{вс}$ к рабочему объему V_p называется объемным коэффициентом λ_o :

$$\lambda_o = V_{вс} / V_p \quad (1.51)$$

Величины a и λ_o взаимосвязаны. Процесс расширения газа 3–4 (см. рис. 1.13) происходит по политропе до момента открытия всасывающе-

го клапана, поэтому между объемами воздуха V_3 в начале цикла нагнетания (точка 3) и объемом V_4 в момент открытия всасывающего клапана (точка 4) существует связь, выражаемая уравнением $p_2 V_3^n = p_1 V_4^n$. Объем воздуха V_3 равен объему мертвого пространства, и его можно определить через объем рабочего цилиндра V_p и величину мертвого пространства a . Таким образом,

$$V_4 = V_3 \varepsilon^{1/n} = a V_p \varepsilon^{1/n}. \quad (1.47)$$

Из рис. 1.11 видно, что $V_{\text{вс}} = V_m + V_p - V_4$, поэтому

$$\lambda_o = \frac{V_p + V_m + V_4}{V_p} = \frac{V_p + a V_p - a \varepsilon^{1/n} V_p}{V_p}, \quad \text{или} \quad (1.48)$$

$$I_o = 1 - a (\varepsilon^{1/n} - 1). \quad (1.49)$$

Таким образом объемный коэффициент λ_o уменьшается при увеличении относительного объема мертвого пространства и повышении степени сжатия ε .

Коэффициент λ_o определяет теоретический объем всасываемого воздуха $V_1 = \lambda_o V_p$, то есть подачу компрессора. Действительный всасываемый объем будет меньше из-за нагрева газа при всасывании от корпуса компрессора и утечек воздуха. Эти потери учитываются термическим коэффициентом λ_τ и коэффициентом герметичности λ_Γ . Реальный объем всасываемого воздуха определяется коэффициентом подачи λ :

$$\lambda = \lambda_o \lambda_\tau \lambda_\Gamma. \quad (1.50)$$

Обычно $\lambda_o = 0,7 \dots 0,9$; $\lambda_\tau = 0,9 \dots 0,95$; $\lambda_\Gamma = 0,95 \dots 0,98$. Температурный коэффициент может быть определен по выражению $\lambda_\tau = 1,01 - 0,022\varepsilon_i$, где ε_i – степень повышения давления в одной ступени.

Подача поршневого компрессора Q имеет вид

$$Q = \lambda V_p n_{\text{пр}} = \lambda \frac{\pi D^2}{4} X n_{\text{пр}}, \quad (1.51)$$

где X – ход поршня; D – диаметр поршня; $n_{\text{пр}}$ – частота насоса (количество циклов всасывания и нагнетания в единицу времени).

Индикаторную (внутреннюю) работу L_i можно определить из индикаторной диаграммы (рис.1.15.) по площади 1–2–3–4:

$$L_i = S_{1234}, \text{ Дж}, \quad (1.52)$$

а удельную индикаторную работу можно определить с учетом массы сжимаемого газа, равной $m = M/n_{\text{пр}}$ или $m = V/v$:

$$l_i = \frac{L_i}{M} n_{\text{пр}} = L_i \frac{v}{V}, \text{ Дж/кг}. \quad (1.53)$$

Индикаторная (внутренняя) мощность N_i , передаваемая газу в компрессоре, имеет вид

$$N_i = M \cdot l_i, \text{ Вт}. \quad (1.54)$$

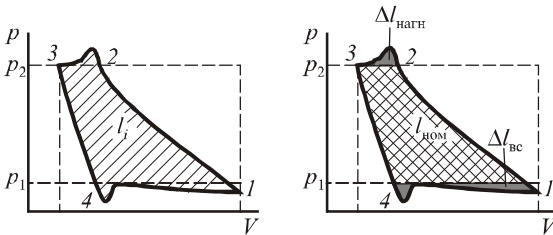


Рис.1.115. Определение работы по индикаторной диаграмме

При приближенных расчетах влиянием мертвого объема (линия 3–4) можно пренебречь и считать затрачиваемую работу равной располагаемой работе L_{1-2} процесса 1–2:

$$L_i \approx L_{1-2} = p_1 V_1 \left(\varepsilon^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) \quad (1.55)$$

где, согласно рис.1.11, $V_1 = V_{\text{рц}} = V_{\text{р}} + V_{\text{м}} = (1 + a)V_{\text{р}}$.

В действительности часть работы l_{3-4} возвращается при расширении газа ($l_{3-4} < 0$), энергия также тратится на преодоление сопротивлений при всасывании $\Delta L_{\text{вс}}$ и нагнетании $\Delta L_{\text{нагн}}$:

$$L_i = L_{1-2} + L_{3-4} + \Delta L_{\text{вс}} + \Delta L_{\text{нагн}}. \quad (1.56)$$

Работа, затрачиваемая на сжатие и расширение газа, называется номинальной индикаторной работой:

$$L_{\text{НОМ}} = L_{1-2} + L_{3-4} = \int_1^2 V dp + \int_3^4 V dp. \quad (3.57)$$

Так как $L_{3-4} = -L_{4-3}$, то $L_{\text{ном}} = L_{1-2} - L_{4-3}$.

Согласно уравнению политропы,

$$L_{1-2} = p_1 V_1 \frac{n}{n-1} \left(\varepsilon^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right); \quad L_{4-3} = p_1 V_4 \frac{n'}{n'-1} \left(\varepsilon^{\frac{n'-1}{n'}} - 1 \right) \quad (1.58)$$

где n и n' – показатели политропы процессов сжатия и расширения.

При сжатии газ нагревается, а при расширении охлаждается. Температуру стенок компрессора можно принять постоянной и равной средней температуре газа. Таким образом, в начале процесса сжатия (точка 1) и в конце процесса расширения (точка 4), температура газа ниже температуры стенок цилиндра, поэтому, тепло отдается от стенок газу, и показатель политропы меньше показателя адиабаты ($n < k$). В конце сжатия (точка 2) и в начале расширения (точка 3) температура газа выше температуры стенок, и показатель политропы больше показателя адиабаты ($n > k$). В среднем можно принять, что $n \approx n' \approx k$, и тогда

$$L_{\text{ном}} = (V_1 - V_4) p_1 \frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \quad (1.59)$$

Так как согласно рис. 1.11

$$V_1 - V_4 = V_{\text{вс}}, \quad (1.60)$$

то

$$L_{\text{ном}} = \frac{k}{k-1} V_{\text{вс}} p_1 \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \quad (1.65)$$

или с учетом выражения (1.53)

$$l_{\text{ном}} = \frac{k}{k-1} RT_1 \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) \quad (1.65)$$

при этом для адиабатного процесса

$$\lambda_o = 1 - a (\varepsilon^{1/k} - 1). \quad (1.61)$$

Погрешность определения $L_{\text{ном}}$ ($l_{\text{ном}}$) при этом вызвана тем, что давление в начале всасывания и нагнетания отличается от p_1 и p_2 . Но отклонение не будет превышать 3 ... 4%.

Потери энергии при всасывании и нагнетании определяются объемом газа V и сопротивлением тракта Δp , которое можно выразить в виде доли δ от давления газа:

$$\Delta L_{\text{вс}} = \Delta p_{\text{вс}} V_{\text{вс}} = \delta_{\text{вс}} p_1 V_{\text{вс}}; \quad (1.62)$$

$$\Delta L_{\text{нагн}} = \Delta p_{\text{нагн}} V_{\text{нагн}} = \delta_{\text{нагн}} p_2 V_{\text{нагн}}. \quad (1.63)$$

В работах А. К. Михайлова приводятся формулы для расчета коэффициентов δ :

$$\delta_{\text{вс}} = 0,108 \frac{\rho_0 v_{\text{п}}^2}{p_1^{0,3}}; \quad \delta_{\text{нагн}} = 0,0457 \frac{r_0 v_{\text{п}}^2}{p_2^{0,3}}, \quad (1.64)$$

или для новых компрессоров повышенной экономичности

$$\delta_{\text{вс}} = 0,021 \frac{\rho_0 v_{\text{п}}^2}{p_1^{0,25}}; \quad \delta_{\text{нагн}} = 0,009 \frac{\rho_0 v_{\text{п}}^2}{p_2^{0,25}}, \quad (1.65)$$

где $v_{\text{п}}$ – средняя скорость поршня, м/с; ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях; p_1 и p_2 – давление в рабочем цилиндре при всасывании и нагнетании, Па. В качестве давлений p_1 и p_2 могут быть приняты давления на входе в ступень компрессора и на выходе из нее. Обычно $\delta_{\text{вс}} \leq 0,05$, $\delta_{\text{нагн}} \leq 0,1$.

Давление p_2 и объем $V_{\text{нагн}}$ нагнетаемого воздуха можно определить по уравнению адиабаты, в результате получаем

$$\Delta L_{\text{вс}} + \Delta L_{\text{нагн}} = V_{\text{вс}} p_1 \left(\delta_{\text{вс}} + \delta_{\text{нагн}} \varepsilon^{\frac{k-1}{k}} \right); \quad (1.66)$$

$$\Delta l_{\text{вс}} + \Delta l_{\text{нагн}} = RT_1 \left(\delta_{\text{вс}} + \delta_{\text{нагн}} \varepsilon^{\frac{k-1}{k}} \right). \quad (1.67)$$

С учетом всех составляющих удельную внутреннюю работу l_i и мощность N_i компрессора можно определить следующим образом:

$$l_i = RT_1 \left[\frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) + \delta_{\text{вс}} + \delta_{\text{нагн}} \varepsilon^{\frac{k-1}{k}} \right], \quad N_i = l_i M, \quad (1.68)$$

где M – массовая подача.

Мощность на валу компрессора N учитывает механические потери:

$$N = \frac{N_i}{\eta_{\text{м}}}, \quad (1.69)$$

где $\eta_{\text{м}}$ – механический КПД. Для оппозитных компрессоров он равен 0,92...0,96; для вертикальных – 0,90...0,95; для малых компрессоров и

при большой степени сжатия – 0,80...0,85; для паровых прямодействующих компрессоров – 0,85 ... 0,95.

Мощность также может быть определена по изотермической располагаемой работе сжатия $l_{из}$ и изотермическому КПД $\eta_{из}$:

$$N = \frac{M l_{из}}{\eta_{из} \eta_M} \quad (1.70)$$

Отсюда эталонная работа в компрессоре

$$l_{из} = \eta_{из} l_i \quad (1.71)$$

Для поршневых компрессоров изотермический КПД $\eta_{из} = 0,75...0,85$.

1.10. МНОГУСТУПЕНЧАТЫЕ ПОРШНЕВЫЕ КОМПРЕССОРЫ И ДОПУСТИМАЯ СТЕПЕНЬ СЖАТИЯ

Схема двухступенчатого поршневого компрессора со сжатием в отдельных цилиндрах приведена на рис.1.16. Сравнение работы сжатия при разном числе ступеней показано на рис. 1.17.

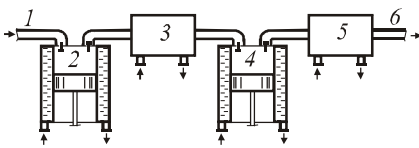


Рис.1.16. Двухступенчатый поршневой компрессор:

1 – всасывающий трубопровод; 2 – рабочий цилиндр первой ступени; 3 – промежуточный холодильник; 4 – рабочий цилиндр второй ступени; 5 – конечный холодильник; 6 – нагнетательный трубопровод

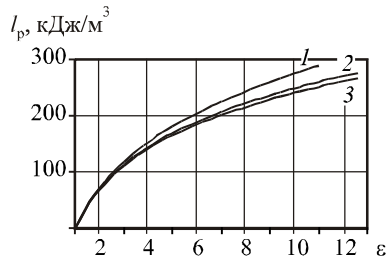


Рис.1.17. Располагаемая работа сжатия в поршневых компрессорах: 1 – одноступенчатом; 2 – двухступенчатом; 3 – трехступенчатом

К достоинствам многоступенчатых компрессоров можно отнести: 1) получение высоких давлений; 2) меньший расход энергии на сжатие; 3) низкие температуры сжатого воздуха.

У многоступенчатых компрессоров есть и недостатки: 1) высокая металлоемкость и конструктивная сложность; 2) потери давления в коммуникациях.

Допустимая степень повышения давления в одной ступени зависит от двух факторов.

1. Теоретическая максимально возможная степень сжатия достигается при перекрытом нагнетательном трубопроводе (то есть когда газ не удаляется из рабочего цилиндра, а периодически сжимается и расширяется). Очевидно, что тогда $V_{вс} = 0$ и $\lambda_0 = 0$. Если $\lambda_0 = 1 - a$ ($\epsilon^{1/n} - 1$), то при $\lambda_0 = 0$ имеем

$$\epsilon_{\max} = \left(\frac{a+1}{a} \right)^n. \quad (1.72)$$

В многоступенчатых компрессорах относительный объем мертвого пространства $a \approx 0,2$. Поэтому в изотермическом процессе

$$\epsilon_{\max} = \frac{0,20 + 1}{0,20} = 6; \quad (1.73)$$

в адиабатном процессе

$$\epsilon_{\max} = \left(\frac{0,20 + 1}{0,20} \right)^{1,4} = 12. \quad (1.74)$$

Максимальная степень повышения давления ϵ_{\max} для процессов с различным показателем политропы n и относительным объемом мертвого пространства a представлена на рис. 1.18.

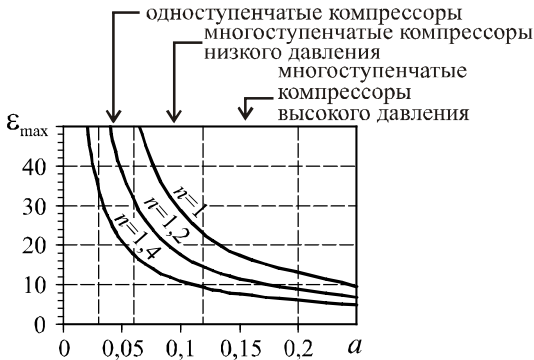


Рис.1.18. Максимальная степень повышения давления в компрессоре в зависимости от объема мертвого пространства

2. Степень сжатия также ограничивается температурой вспышки смазочного масла. В цилиндрах компрессоров применяется смазка, температура вспышки которой $220 - 260^\circ\text{C}$. При начальной температуре воздуха 0°C эти температуры получаются при степени сжатия $\epsilon = 8$. Поэтому степень повышения давления в одной ступени $\epsilon_i \leq 7$ (рис. 1.19).

Так как работа изотермического сжатия не зависит от числа ступеней (см. рис. 1.9), мощность многоступенчатого компрессора может быть определена по выражению (1.34) с использованием в выражении (1.24) общей степени сжатия в компрессоре ϵ .

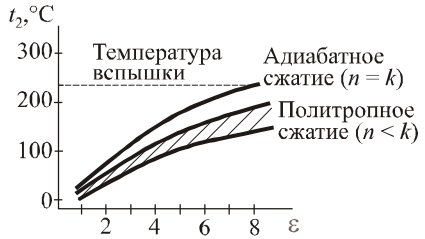


Рис.1.19. Температура газа после сжатия

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать удельную располагаемую работу при сжатии воздуха от нормальных условий (0°C ; $101,3 \text{ кПа}$) до избыточного давления $3,1 \text{ кгс/см}^2$ в различных процессах.

Решение

Свойства воздуха: $R = 287 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$; $k = 1,4$.

Начальная температура $T_1 = 273 \text{ K}$.

Степень повышения давления $\epsilon = (3,1 \cdot 98100 + 101300) / 101300 = 4$;

Изотермический процесс

$$l_{\text{из}} = RT_1 \ln \epsilon = 287 \cdot 273 \cdot \ln 4 = 108\,600 \text{ Дж/кг} = 108,6 \text{ кДж/кг.}$$

Адиабатный процесс

$$l_{\text{а}} = \frac{k}{k-1} RT_1 \left(e^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) = \frac{1,4}{1,4-1} \cdot 287 \cdot 273 \cdot \left(4^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right) = 133,3 \text{ кДж/кг.}$$

Политропный процесс при $n = 1,2$ (поршневой компрессор):

$$l_{\text{п}} = \frac{n}{n-1} RT_1 \left(e^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) = \frac{1,2}{1,2-1} \cdot 287 \cdot 273 \cdot \left(4^{\frac{1,2-1}{1,2}} - 1 \right) = 122,2 \text{ кДж/кг.}$$

Политропный процесс при $n = 1,6$:

$$l_{\text{п}} = \frac{n}{n-1} RT_1 \left(e^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right) = \frac{1,6}{1,6-1} \cdot 287 \cdot 273 \cdot \left(4^{\frac{1,6-1}{1,6}} - 1 \right) = 142,5 \text{ кДж/кг.}$$

2. Рассчитать располагаемую работу сжатия одного килограмма воздуха от нормальных условий (760 мм рт. ст. , 0°C) до абсолютного давления 8 кгс/см^2 при: а) изотермическом сжатии; б) адиабатическом сжатии; в) политропном сжатии при $n = 1,2$; г) политропном сжатии при $n =$

1,6. На примере адиабатного процесса построить графические зависимости работы сжатия от температуры воздуха на входе.

3. Сравнить мощность поршневого, центробежного и осевого компрессоров одинаковой производительности ($M = 1$ кг/с) при сжатии воздуха до 4 кгс/см² ($\epsilon = 4$).

Решение

$$\text{Мощность поршневого компрессора } N = \frac{M l_{\text{из}}}{\eta_{\text{из}} \eta_{\text{м}}}.$$

Располагаемая работа изотермического сжатия, не зависящая от числа ступеней,

$$l_{\text{из}} = R T_1 \ln \epsilon = 287,1 \cdot 273 \cdot \ln 4 = 108,7 \text{ кДж/кг.}$$

Примем для поршневых компрессоров $\eta_{\text{из}} = 0,8$; $\eta_{\text{м}} = 0,95$.

$$\text{Получаем } N = \frac{108,7}{0,8 \cdot 0,95} = 143 \text{ кВт (кВт/кг).}$$

$$\text{Мощность лопастного компрессора } N = \frac{M l_{\text{ад}}}{\eta_{\text{ад}} \eta_{\text{м}}}.$$

В центробежном компрессоре степень сжатия в одной ступени $\epsilon_i = 1,4$. Необходимое число ступеней для сжатия воздуха в четыре раза $m = \ln \epsilon / \ln \epsilon_i = \ln 4 / \ln 1,4 = 4,1 \approx 4$. Но так как охлаждение осуществляется обычно после двух ступеней, число циклов «сжатие-охлаждение» будет $m' = m/2 = 2$.

Степень сжатия в одном цикле $\epsilon_i' = \sqrt[m']{\epsilon} = \sqrt[2]{4} = 2$. Адиабатная работа сжатия в двух циклах при условии охлаждения газа после каждого из них:

$$l_{\text{ад}} = m' \frac{k}{k-1} R T_1 \left((\epsilon_i')^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) = 2 \frac{1,4}{1,4-1} 287,1 \cdot 273 \left(2^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right) = 120,2 \text{ кДж/кг.}$$

Примем для центробежных компрессоров $\eta_{\text{ад}} = 0,85$; $\eta_{\text{м}} = 0,97$.

$$\text{Получаем } N = \frac{113,2}{0,85 \cdot 0,97} = 146 \text{ кВт (кВт/кг).}$$

В осевом компрессоре в среднем $\epsilon_i = 1,2$.

Отсюда $m = \ln 4 / \ln 1,2 = 7,6 \approx 8$; $m' = 4$. Степень сжатия в одной ступени $\epsilon_i = \sqrt[4]{4} = 1,41$. Адиабатная работа сжатия

$$l_{\text{ад}} = 4 \frac{1,4}{1,4-1} 287,1 \cdot 273 \left(1,41^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right) = 113,2 \text{ кДж/кг.}$$

Примем для центробежных компрессоров $\eta_{\text{ад}} = 0,9$; $\eta_{\text{м}} = 0,98$.

Получаем $N = 113,2 / (0,9 \times 0,98) = 128$ кВт (кВт/кг).

Реально мощность центробежного и осевого компрессоров будет выше из-за гидравлического сопротивления проточной части компрессора и холодильников и из-за неидеального охлаждения.

4. Определить потребляемую одноступенчатым центробежным компрессором мощность и температуру воздуха после компрессора при сжатии воздуха от давления 736 мм рт. ст. и температуры 20°C до абсолютного давления 4, 6 и 8 кгс/см². Подача компрессора 50 м³/мин, адиабатный КПД компрессора 80%, механический КПД – 0,98, показатель политропы сжатия 1,6.

Построить графическую зависимость температуры воздуха на выходе от температуры воздуха на входе и степени повышения давления.

5. Рассчитать работу сжатия воздуха от атмосферного давления и температуры 0°C (273 К) до 9 кгс/см² для поршневого компрессора при одной, двух и трех ступенях сжатия.

Решение

Первоначально для сравнения рассчитаем работу в изотермическом процессе (которая не зависит от количества ступеней):

$$l_{из} = RT_1 \ln \varepsilon = 287 \times 273 \times \ln 9 = 172 \text{ кДж/кг.}$$

Располагаемая работа политропного сжатия: $l_p = \frac{n}{n-1} RT_1 \left(e^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right)$.

Работа сжатия в поршневом компрессоре при показателе политропы $n = 1,2$:
Одна ступень, $\varepsilon = 9$:

$$l_p = \frac{1,2}{1,2-1} 287 \cdot 273 \left(9^{\frac{1,2-1}{1,2}} - 1 \right) = 470 \cdot 100 \cdot (9^{0,167} - 1) = 208 \text{ кДж/кг.}$$

Две ступени, $\varepsilon_1 = \sqrt{e} = \sqrt{9} = 3$, $l_p = 2 \cdot 470 \cdot 100 (3^{0,167} - 1) = 189 \text{ кДж/кг.}$

Три ступени, $\varepsilon_1 = \sqrt[3]{e} = \sqrt[3]{9} = 2,08$, $l_p = 3 \cdot 470 \cdot 100 (2,08^{0,167} - 1) = 183 \text{ кДж/кг.}$

Таким образом, в поршневом компрессоре использование трех ступеней сжатия вместо одной позволяет экономить около 10% электроэнергии.

6. Рассчитать расход воды на охлаждение в двухступенчатом поршневом воздушном компрессоре (рис. 1.20). Температура окружающего воздуха $t_0 = 20^\circ\text{C}$, степень сжатия в компрессоре $\varepsilon = 8$, в одной ступени $\varepsilon_1 = \sqrt{8} = 2,83$. Показатель политропы сжатия $n = 1,2$.

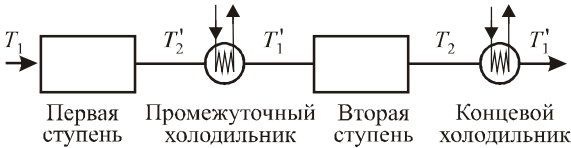


Рис. 1.20. Температура воздуха в двухступенчатом компрессоре

Решение

Температуры воздуха:

– на входе в компрессор $T_1 = t_0 + 273 = 293 \text{ К}$;

– после первой ступени $T_2' = T_1 \epsilon^{\frac{n-1}{n}} = 293 \epsilon^{\frac{1,2-1}{1,2}} = 348 \text{ К (75}^\circ\text{C)}$;

– после промежуточного и конечного холодильников (на входе во вторую ступень) $T_1' = T_1 + 15 = 308 \text{ К (35}^\circ\text{C)}$;

– после второй ступени $T_2 = T_1' \epsilon^{\frac{n-1}{n}} = 308 \epsilon^{\frac{1,2-1}{1,2}} = 366 \text{ К (93}^\circ\text{C)}$.

Количество теплоты, отбираемое в охладительных рубашках (на 1 кг воздуха):

– в первой ступени

$$Q_{c1} \approx \frac{1-n/k}{n-1} c_p (T_2' - T_1) = \frac{1-1,2/1,4}{1,4-1} 1,009 (348 - 293) = 19,8 \text{ кДж/кг};$$

– во второй ступени

$$Q_{c2} \approx \frac{1-n/k}{n-1} c_p (T_2 - T_1') = \frac{1-1,2/1,4}{1,4-1} 1,009 (366 - 308) = 20,9 \text{ кДж/кг}.$$

Теплота, отбираемая в холодильниках:

– промежуточном

$$Q_{x1} \approx c_p (T_2' - T_1') = 1,009 (348 - 308) = 40,4 \text{ кДж/кг};$$

– конечном

$$Q_{x2} \approx c_p (T_2 - T_1') = 1,009 (366 - 308) = 58,5 \text{ кДж/кг}.$$

Общее количество теплоты

$$Q = Q_{c1} + Q_{c2} + Q_{x1} + Q_{x2} = 140 \text{ кДж/кг}.$$

Расход воды на охлаждение

$$G = \frac{Q}{c_w \Delta t} = \frac{140\,000}{4,19 \times 10} = 0,00334 \frac{\text{кг}}{\text{кг}} \approx 4 \frac{\text{л}}{\text{м}^3}.$$

7. Центробежный компрессор должен развивать избыточное давление 4 кгс/см^2 . В компрессор подается воздух из окружающей среды (740 мм рт. ст. , 15°C). Определить количество ступеней компрессора и расход воды на охлаждение (на 1 кг воздуха). Охлаждение осуществляется после каждой из двух ступеней компрессора.

8. Определить максимально возможное избыточное давление воздуха (в кгс/см²), которое может создавать одноступенчатый поршневой компрессор: а) определяемое наличием мертвого пространства; б) определяемое условием невоспламенения смазки. Воздух, поступающий для сжатия, взят при условиях окружающей среды (760 мм рт. ст. и 25 °С), относительный объем мертвого пространства компрессора 3%, температура воспламенения смазки 280°С, показатель политропы сжатия 1,35.

9. Сравнить работу сжатия 1 м³ воздуха от нормальных условий (760 мм рт. ст. и 0 °С) до избыточного давления 0,7 МПа в: а) одноступенчатом поршневом компрессоре; б) двухступенчатом поршневом компрессоре с промежуточным охлаждением; в) трехступенчатом поршневом компрессоре с промежуточным охлаждением. Показатель политропы сжатия 1,2.

10. Определить изотермический КПД ступени поршневого компрессора, сжимающей воздух, имеющий температуру на входе в компрессор $T_1 = 293 \text{ К}$ (20°С). Ход поршня $X = 0,22 \text{ м}$, частота компрессора $n_{\text{пр}} = 600 \text{ мин}^{-1}$ (10 с⁻¹). По индикаторной диаграмме давление в рабочем цилиндре при всасывании $p_1 = 92 \text{ кПа}$, при нагнетании $p_2 = 300 \text{ кПа}$. Показатель политропы сжатия $n = 1,25$.

Решение

Изотермический КПД определим по выражению: $\eta_{\text{из}} = \frac{l_{\text{из}}}{l_i}$.

Степень сжатия: $\varepsilon = p_2/p_1 = 300/92 = 3,26$.

Скорость поршня: $u_n = 0,5 X n_{\text{пр}} = 0,5 \cdot 0,22 \cdot 10 = 1,1 \text{ м/с}$.

Коэффициенты потерь давления:

$$\delta_{\text{вс}} = 0,108 \frac{\rho_0 u_n^2}{p_1^{0,3}} = 0,108 \frac{1,293 \cdot 1,1^2}{92 \cdot 1000^{0,3}} = 0,0055;$$

$$\delta_{\text{наг}} = 0,0457 \frac{\rho_0 u_n^2}{p_2^{0,3}} = 0,0457 \frac{1,293 \cdot 1,1^2}{300 \cdot 1000^{0,3}} = 0,0016.$$

Внутренняя работа

$$l_i = RT_1 \left[\frac{k}{k-1} \left(\varepsilon^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right) + \delta_{\text{вс}} + \delta_{\text{наг}} \varepsilon^{\frac{k-1}{k}} \right] = 287 \cdot 293 \times \\ \times \left[\frac{1,4}{1,4-1} \left(3,26^{\frac{1,4-1}{1,4}} - 1 \right) + 0,0055 + 0,0016 \cdot 3,26^{\frac{1,4-1}{1,4}} \right] = 118 \, 860 \text{ Дж.}$$

Работа изотермического сжатия

$$l_{\text{из}} = RT_1 \ln \varepsilon = 287 \cdot 293 \cdot \ln 3,26 = 99370 \text{ Дж/кг.}$$

Изотермический КПД: $\eta_{\text{из}} = 99370/118860 = 0,84$.

11. Одноступенчатый поршневой компрессор имеет поршень диаметром 400 мм, длина хода поршня 350 мм, частота движения поршня 300 об/мин. Относительный объем мертвого пространства компрессора 5%. Компрессор сжимает воздух от условий окружающей среды (740 мм рт. ст., 20°C) до избыточного давления 0,6 МПа (табл. 15.1). Определить подачу (в м³/мин при условиях всасывания) и потребляемую компрессором мощность.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое компрессор и степень повышения давления в нем.
2. Отличия объемных компрессоров от динамических.
3. Принцип действия, достоинства и недостатки центробежных и осевых компрессоров.
4. Принцип действия, достоинства и недостатки поршневых компрессоров.
5. Принцип действия, достоинства и недостатки роторных и винтовых компрессоров.
6. Изображение процессов сжатия в T, S и p, v - диаграммах. Уравнения изотермического, адиабатного и политропного сжатия.
7. Температура газа после сжатия.
8. Удельная располагаемая работа сжатия в различных процессах.
9. Влияние показателя политропы на работу сжатия.
10. Определение КПД компрессоров.
11. Расчет мощности компрессоров.
12. Чем вызвана необходимость охлаждения газа в компрессорах. Схемы охлаждения.
13. Чем вызвана необходимость многоступенчатого сжатия. Определения числа ступеней компрессора.
14. Вид индикаторной диаграммы поршневого компрессора. Какие объемы на ней выделяются.
15. Отличия действительной индикаторной диаграммы от теоретической.
16. Как мертвое пространство поршневого компрессора влияет на его подачу.
17. Что такое объемный коэффициент и коэффициент подачи поршневого компрессора. Связь объемного коэффициента с величиной мертвого пространства.
18. Что учитывает расчет мощности, потребляемой реальным компрессором.
19. Чем ограничивается допустимая степень повышения давления в одной ступени поршневого компрессора.

2. ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК

2.1. ЦИКЛ КАРНО

Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Карно, представлена на рис. 2.1.

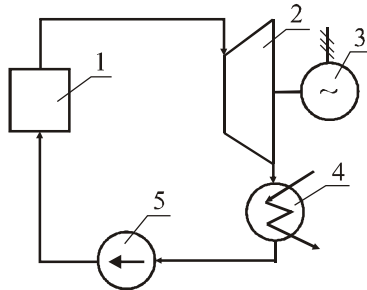


Рис.2.1. Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Карно: 1 – паровой котел; 2 – паровая турбина; 3 – электрогенератор; 4 – конденсатор (холодильник); 5 – компрессор

Подвод теплоты в котле паросиловой установки происходит при $p_1 = \text{const}$ и $T_1 = \text{const}$. Из парового котла сухой насыщенный пар поступает в паровую турбину, где, расширяясь от давления p_1 до p_2 , совершает работу. Из турбины пар поступает в конденсатор (холодильник), где частично конденсируется, отдавая часть теплоты охлаждающей воде, которая проходит по трубкам конденсатора. Отвод теплоты от пара в конденсаторе происходит при постоянном давлении p_2 и постоянной температуре T_2 . Из конденсатора влажный пар поступает в компрессор, в котором адиабатно сжимается до давления p_1 , равного давлению в паровом котле. Затем конденсат подается в паровой котел и цикл завершается.

Цикл Карно насыщенного пара (рис. 2.2) состоит из следующих процессов:

4–1 – изобарно-изотермический подвод теплоты q_1 к пару в котле;

1–2 – процесс адиабатного расширения пара до давления p_2 в турбине;

2–3 – изобарно-изотермический отвод теплоты q_2 в конденсаторе;

3–4 – адиабатное сжатие конденсата в компрессоре. Отвод теплоты в конденсаторе происходит до тех пор, пока влажный пар не достигнет такого состояния, в результате которого при сжатии по адиабате смесь воды и пара из состояния (точка 3) переводится полностью в воду (точка 4).

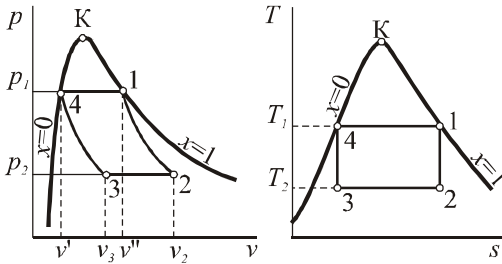


Рис. 2.2. Теоретический цикл Карно для насыщенного водяного пара

Термический КПД обратимого цикла Карно определяется по формулам (6.1) и (6.7):

$$\eta_t = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

В паросиловых установках цикл Карно не применяется, так как конденсация пара в изотермическом процессе 2-3 осуществляется неполностью, поэтому в адиабатном процессе 3-4 сжимается не вода, а влажный пар, который имеет относительно большой объем. Компрессор для сжатия влажного пара с малыми давлениями и большими удельными объемами является громоздким, а на сжатие влажного пара затрачивается относительно большая работа.

2.2. ЦИКЛ РЕНКИНА

Шотландский инженер и физик У. Ренкин предложил цикл паросиловой установки, в котором отвод тепла от влажного пара в конденсаторе осуществляется до тех пор, пока весь пар полностью не сконденсируется.

В этом случае сжатие от давления p_2 до давления p_1 подлежит не влажный пар малой плотности, а вода, для перемещения которой из конденсатора в котел, с одновременным повышением ее давления, применяется не компрессор, а насос. Поэтому схема теплосилового устройства с циклом Ренкина аналогична схеме установки, изображенной на рис.2.1, с той лишь разницей, что в случае цикла Ренкина на этой схеме вместо компрессора влажного пара (поз. 5) находится водяной насос.

Цикл Ренкина в T, s – диаграмме изображен на рис.2.3.

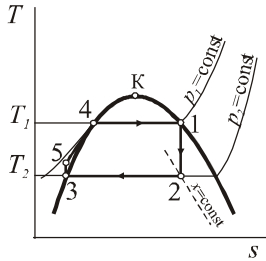


Рис.2.3. Цикл Ренкина

Влажный пар со степенью сухости x в конденсаторе полностью конденсируется по изобаре $p_2 = \text{const}$ (точка 3 на рис 11.3). Затем вода сжимается насосом от давления p_2 до давления p_1 . Этот адиабатный процесс изображен в T, s - диаграмме вертикальным отрезком 3–5. В области жидкости в T, s - диаграмме изобары проходят очень близко друг от друга, поэтому длина отрезка 3–5 весьма мала, благодаря этому температура воды в результате адиабатного сжатия возрастает менее чем на 1°C . Малая величина отрезка адиабаты 3-5 свидетельствует о малой работе, затрачиваемой насосом на сжатие воды.

Из насоса вода под давлением p_1 поступает в котел, где к ней в изобарном процессе при $p_1 = \text{const}$ подводится теплота. Вначале вода нагревается до кипения (участок 5–4 на изобаре $p_1 = \text{const}$), а затем, по достижении температуры кипения, происходит процесс парообразования (участок 4–1 на изобаре $p_1 = \text{const}$). Сухой насыщенный пар, полученный в котле, поступает в турбину, процесс расширения в турбине изображается адиабатой 1–2. Отработанный влажный пар поступает в конденсатор, и цикл замыкается.

С точки зрения термического КПД цикл Ренкина представляется менее выгодным, чем обратимый цикл Карно, изображенный на рис. 2.2, поскольку степень заполнения цикла (также и средняя температура подвода теплоты) для цикла Ренкина оказывается меньше, чем в цикле Карно. Но замена громоздкого компрессора, предназначенного для сжатия влажного пара, компактным водяным насосом позволяет существенно снизить затраты на сооружение теплосиловой установки и упростить ее эксплуатацию.

2.3. ЦИКЛ РЕНКИНА С ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

Для того чтобы увеличить термический КПД цикла Ренкина применяют так называемый перегрев пара в специальном элементе парового котла – пароперегревателе (поз. 2 на рис. 2.4), где пар нагревается до

температуры, превышающей температуру насыщения при данном давлении p_1 . Далее по паропроводу подается в турбину, отработавший в турбине пар конденсируется в конденсаторе, образовавшийся конденсат насосом подается в котел. Цикл Ренкина с перегретым паром в T, s – диаграмме показан на рис. 2.5. В этом случае по сравнению с циклом без перегрева средняя температура подвода теплоты увеличивается и, следовательно, термический КПД цикла Ренкина возрастает.

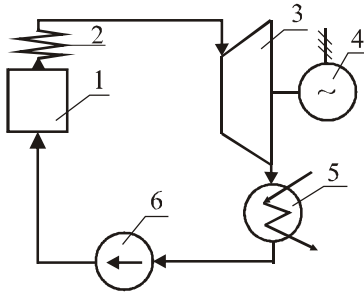


Рис.2.4. Принципиальная схема паросиловой установки, работающей по циклу Ренкина с перегревом пара: 1 – паровой котел; 2 – пароперегреватель; 3 – турбина; 4 – электрогенератор; 5 – конденсатор (холодильник); 6 – насос

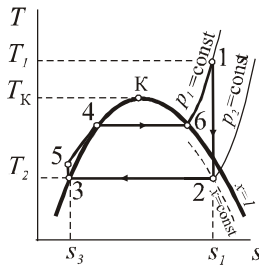


Рис. 2.5. Цикла Ренкина с перегревом пара

В цикле с перегревом процесс расширения пара в турбине 1–2 до давления p_2 заканчивается внутри двухфазной области в районе более высоких степеней сухости, чем для цикла без перегрева, изображенного на рис. 2.3. Поэтому условия работы проточной части турбины оказываются более легкими и, следовательно, повышаются внутренний относительный КПД турбины и внутренний КПД цикла.

Поскольку процессы подвода и отвода тепла в цикле Ренкина осуществляются по изобарам, а в изобарном процессе количество подведен-

ной (отведенной) теплоты равно разности энтальпий рабочего тела в начале и конце процесса, то можно написать:

$$q_1 = i_1 - i_5, \quad (2.1)$$

$$q_2 = i_2 - i_3, \quad (2.2)$$

где q_1 – количество теплоты, подведенной к рабочему телу в котле; q_2 – количество теплоты, отобранной от рабочего тела в конденсаторе.

С учетом соотношений (2.1) и (2.2) из общего уравнения для термического КПД цикла

$$\eta_t = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \quad (2.3)$$

применительно к обратимому циклу Ренкина получаем:

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_5) - (i_2 - i_3)}{i_1 - i_5}. \quad (2.4)$$

Это уравнение может быть записано в следующем виде:

$$\eta_t = \frac{(i_1 - i_2) - (i_5 - i_3)}{i_1 - i_5}. \quad (2.5)$$

Разность $i_1 - i_2$ представляет собой располагаемый перепад энтальпий, превращаемый в кинетическую энергию потока, а затем в работу в турбине. Разность $i_5 - i_3$ – это техническая работа насоса. Уравнение (2.4) позволяет с помощью i, s -диаграммы или таблиц термодинамических свойств воды и водяного пара определить величину термического КПД обратимого цикла Ренкина по известным значениям начальных параметров пара p_1, T_1 .

Если пренебречь величиной работы насоса $i_5 - i_3$ вследствие ее малой величиной по сравнению с располагаемым перепадом энтальпий $i_1 - i_2$, срабатываемым в турбине, то уравнение (2.4) можно записать в следующем виде:

$$\eta_t = \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_3}. \quad (2.5)$$

Это соотношение вполне приемлемо для упрощенных расчетов циклов паросиловых установок низкого давления. Для установок высокого давления величиной работы насоса пренебрегать нельзя.

2.4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО КПД ЦИКЛА РЕНКИНА ОТ ПАРАМЕТРОВ ПАРА

Термический КПД цикла Ренкина зависит от начальных параметров пара p_1 , T_1 . С ростом температуры перегрева пара T_1 при одном и том же давлении термический КПД цикла увеличивается, так как возрастает средняя температура подвода теплоты в цикле (рис.2.6).

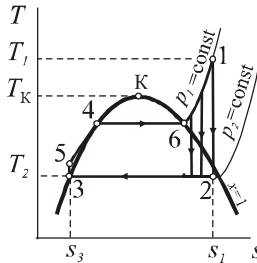


Рис. 2.6. Изменение средней температуры подвода теплоты в цикле

В качестве примера на рис. 2.7 приведен график зависимости термического КПД цикла Ренкина от начальной температуры $T_1 = 550^\circ\text{C}$ и давления пара $p_1 = 16,67 \text{ МПа}$ (170 кгс/см^2) до давления пара в конденсаторе $p_2 = 4 \text{ кПа}$ ($0,04 \text{ кгс/см}^2$).

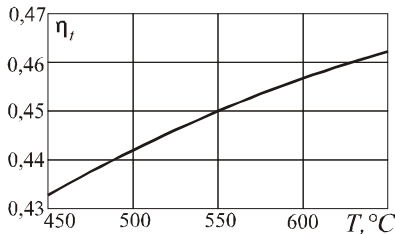


Рис. 2.7. График зависимости термического КПД цикла Ренкина от начальной температуры

Если начальная температура пара в цикле T_1 постоянна, то повышение давления пара p_1 также приводит к росту термического КПД цикла – чем выше p_1 , тем больше степень заполнения цикла и выше средняя температура подвода тепла (рис 2.8).

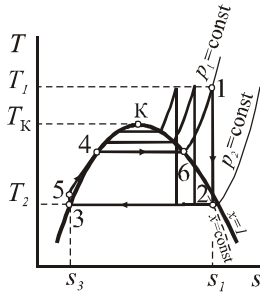


Рис. 2.8. Циклы Ренкина при разном начальном давлении пара и $T_1 = \text{const}$

Однако по мере роста p_1 и постоянной температуре перегрева влажность пара на выходе из турбины возрастает, что влечет за собой уменьшение внутреннего относительного КПД турбины. Поэтому при увеличении начального давления желательно также увеличить температуру пара перед турбиной.

При одном и том же значении начальных параметров пара p_1 , T_1 снижение давления в конденсаторе p_2 будет приводить к росту термического КПД цикла, поскольку в двухфазной области давление однозначно связано с температурой. Уменьшение p_2 означает уменьшение температуры отвода теплоты в цикле T_2 , таким образом температурный интервал цикла расширяется и термический КПД цикла растёт.

Характер зависимости термический КПД цикла от p_2 иллюстрируется зависимостью, представленной на рис 2.9. Она построена для уже рассмотренного выше цикла с начальными параметрами пара $T_1 = 550^\circ\text{C}$ $p_1 = 16,67 \text{ МПа}$ (170 кгс/см^2).

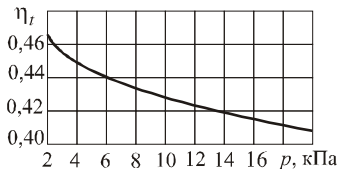


Рис.2.9. Зависимость термического КПД цикла Ренкина от давления пара в конденсаторе

Обычно в современных теплосиловых установках давление в конденсаторе p_2 определяется температурой охлаждающей воды и равно $3,5 \dots 4 \text{ кПа}$; давлению 4 кПа соответствует температура насыщения $T_2 = 28,6^\circ\text{C}$. Дальнейшее снижение давления в конденсаторе нецелесообразно, так как при более глубоком разрежении возрастает удельный объем пара, поступающего из турбины в конденсатор, вследствие чего

размеры конденсатора и последних ступеней турбины увеличиваются. Так же при более глубоком разрежении температура влажного пара в конденсаторе получается более низкой и разность температур конденсирующегося пара и поступающей в конденсатор охлаждающей воды становится слишком малой, что приводит к увеличению размеров конденсатора.

Таким образом, для увеличения термического КПД цикла Ренкина следует стремиться к повышению начальных параметров пара.

2.5. ЦИКЛ РЕНКИНА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПЕРЕГРЕВОМ ПАРА

Одним из способов, позволяющих снизить влажность пара на выходе из турбины, является перегрев пара, применение которого приводит к увеличению термического КПД цикла Ренкина.

В предыдущих подразделах показано, что при одной и той же температуре перегрева пара применение более высокого давления увеличивает коэффициент заполнения цикла и, следовательно, термический КПД цикла. Но одновременно уменьшается степень сухости пара на выходе из турбины и внутренний относительный КПД турбины.

Одним из путей снижения конечной влажности пара является применение так называемого промежуточного перегрева пара. После того как поток пара, совершающего работу в турбине, расширился до некоторого давления, он выводится из турбины и направляется в дополнительный пароперегреватель. В пароперегревателе температура пара поднимается до T_8 , после чего он вновь поступает в турбину, где расширяется до температуры T_2 .

Схема установки с промежуточным перегревом пара представлена на рис.2.10 (дополнительный пароперегреватель обозначен как ДПП).

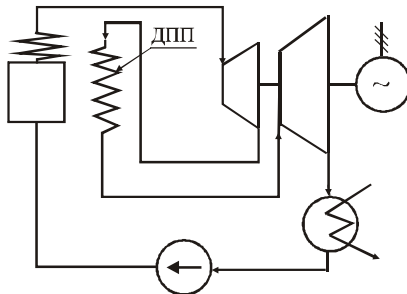


Рис.2.10. Схема установки с промежуточным перегревом пара

На рис. 2.11 представлена T, s - диаграмма внутренне обратимого цикла паросиловой установки с промежуточным перегревом пара. Этот цикл можно представить из двух отдельных циклов – обычного цикла Ренкина 1–2–3–5–4–6–1 и дополнительного цикла – 2–7–8–9–2, в котором процесс 7–8 является изобарным.

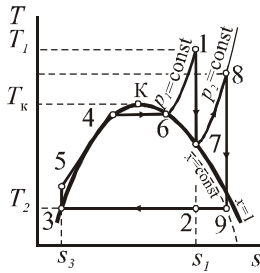


Рис. 2.11. T, s - диаграмма обратимого цикла паросиловой установки с промежуточным перегревом пара

Выражение для термического КПД цикла с промежуточным перегревом пара можно представить в следующем виде:

$$\eta_t^{\text{пр}} = \frac{(i_1 - i_7) + (i_8 - i_9) - (i_5 - i_3)}{(i_1 - i_5) + (i_8 - i_7)}. \quad (2.6)$$

Если термический КПД дополнительного цикла

$$\eta_t^{\text{доп}} = \frac{(i_8 - i_9) - (i_7 - i_2)}{i_8 - i_7} \quad (2.7)$$

будет больше, чем термический КПД основного цикла

$$\eta_t^{\text{осн}} = \frac{(i_1 - i_2) - (i_5 - i_3)}{i_1 - i_5}, \quad (2.8)$$

то термический КПД цикла с промежуточным перегревом пара будет больше термического КПД цикла Ренкина без перегрева (то есть основного цикла).

Промежуточный перегрев пара, который вошел в энергетику как средство борьбы с высокой влажностью пара в последних ступенях турбины, является средством повышения термического КПД цикла. Из T, s - диаграммы следует, что если промежуточный перегрев пара осуществляется от не слишком низкой температуры до температуры, близ-

кой к T_1 , то термический КПД дополнительного цикла будет заведомо выше термического КПД основного цикла. В этом случае степень заполнения у дополнительного цикла значительно выше, чем у основного цикла.

В современных паросиловых установках применяется не только однократный, но и двукратный промежуточный перегрев пара.

2.6. ТЕПЛОФИКАЦИОННЫЕ ЦИКЛЫ

В процессе выработки электроэнергии на теплоэлектростанциях большое количество тепла передается холодному источнику – воде, подаваемой в конденсатор, и это тепло бесполезно теряется. Количество тепла, отдаваемого холодному источнику, можно уменьшить за счет увеличения термического КПД цикла, однако полностью устранить нельзя, так как в соответствии со вторым законом термодинамики передача определенного количества тепла холодному источнику является неизбежной.

В обычных конденсаторных паротурбинных теплосиловых установках давление в конденсаторе поддерживается равным примерно 4 кПа, то есть конденсация пара происходит при температуре около 28...29°C. Теплота, отдаваемая охлаждающей воде в конденсаторе, в этом случае имеет низкий температурный потенциал и не может быть использована для производственных или бытовых нужд (но эта теплота может быть утилизирована в теплонасосных установках, рассматриваемых в главе 5).

Для использования теплоты, отдаваемой конденсирующимся паром, нужно увеличить давление в конденсаторе, то есть увеличить температуру, при которой конденсируется пар. Повышение нижней температуры цикла приведет к некоторому уменьшению величины термического КПД цикла и, следовательно, к уменьшению выработки электроэнергии при одинаковых затратах топлива. Но возможность получения теплоносителей для отопления за счет некоторого сокращения выработки электроэнергии оказывается весьма выгодной. Это избавляет от необходимости сооружать специальные отопительные котельные, имеющие сравнительно невысокий КПД.

Комбинированная выработка на электростанциях электроэнергии и теплоты называется **теплофикацией**, а турбины, применяемые на таких электростанциях – **теплофикационными**.

Тепловые электростанции, осуществляющие комбинированную выработку электроэнергии и тепла, называются теплоэлектроцентралями

(ТЭЦ) в отличие от чисто конденсационных электростанций (КЭС), производящих только электроэнергию.

На рис. 2.12 изображена схема ТЭЦ, в которой применены так называемые турбины с противодавлением. В установках этого типа конденсатор отсутствует, а отработавший пар из турбины направляется по трубопроводу на производство, где он отдает тепло и конденсируется, а конденсат с производства возвращается для питания котлов. Давление пара на выходе из турбины определяется потребностями производства.

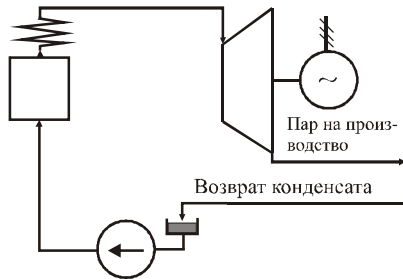


Рис. 2.12. Схема ТЭЦ с турбинами с противодавлением

Для характеристики экономичности работы ТЭЦ применяется так называемый коэффициент использования тепла K , определяемый как отношение полезной работы l_3 , произведенной в цикле, и тепла отданного внешнему потребителю q_2 , к количеству тепла, выделившегося при сгорании топлива q_1 :

$$K = \frac{l_3 + q_2}{q_1} \quad (2.9)$$

или, что тоже самое,

$$K = \frac{N + Q}{BQ_n^p}, \quad (2.10)$$

где N – электрическая мощность установки; B – часовой расход топлива; Q_n^p – теплота сгорания топлива; Q – количество тепла, отданного внешнему потребителю.

Величина K тем ближе к единице, чем совершеннее установка, то есть чем меньше потери тепла в котлоагрегате и паропроводе, механические потери в турбине, механические и электрические потери в электрогенераторе.

ЗАДАЧИ

1. Определить термический КПД цикла Ренкина, если давление пара $p_1 = 1,5$ МПа, температура $t_1 = 300^\circ\text{C}$ и $p_2 = 0,005$ МПа. Определить конечную сухость пара.

2. Сравнить термический КПД идеальных циклов, работающих при одинаковых начальных и конечных давлениях пара $p_1 = 5$ МПа и $p_2 = 0,005$ МПа, если в первом случае степень сухости пара $x = 0,95$, во втором пар сухой насыщенный и в третьем случае перегретый с температурой $t_1 = 400^\circ\text{C}$?

3. Определить термический КПД цикла Ренкина, если давление пара перед турбиной $p_1 = 7$ МПа и температура $t_1 = 400^\circ\text{C}$; давление пара в конденсаторе $p_2 = 0,0045$ МПа. Как изменится термический КПД цикла, если давление пара в конденсаторе понизится до $p_2 = 0,003$ МПа?

4. Определить работу 1 кг пара в цикле Ренкина, если давление пара $p_1 = 2,5$ МПа, температура $t_1 = 300^\circ\text{C}$, давление пара за турбиной $p_2 = 0,0035$ МПа. Изобразить данный цикл в T, s – диаграмме.

5. Паровая турбина мощностью 50 МВт работает при начальных параметрах пара $p_1 = 4$ МПа и температура $t_1 = 350^\circ\text{C}$. Конечное давление пара $p_2 = 0,004$ МПа. Температура питательной воды $t_{п.в} = 90^\circ\text{C}$. Определить часовой расход топлива при полной нагрузке паровой турбины, если КПД котельной установки $\eta_{к.у} = 0,87$. Теплота сгорания топлива $Q = 35000$ кДж/м³. Считать, что турбина работает по циклу Ренкина.

6. Определить термический КПД цикла Ренкина для следующих параметров:

а) $p_1 = 1,5$ МПа; $t_1 = 200^\circ\text{C}$; $p_2 = 0,0035$ МПа;

б) $p_1 = 15$ МПа; $t_1 = 450^\circ\text{C}$; $p_2 = 0,0035$ МПа;

в) $p_1 = 10$ МПа; $t_1 = 400^\circ\text{C}$; $p_2 = 0,0035$ МПа;

г) $p_1 = 10$ МПа; $t_1 = 500^\circ\text{C}$; $p_2 = 0,0045$ МПа;

д) $p_1 = 20$ МПа; $t_1 = 550^\circ\text{C}$; $p_2 = 0,0040$ МПа.

7. Параметры пара перед паровой турбиной: $p_1 = 10$ МПа, $t_1 = 500^\circ\text{C}$. Давление в конденсаторе $p_2 = 0,004$ МПа. Определить состояние пара после расширения в турбине, если ее относительный внутренний КПД $\eta_{oi} = 0,85$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. До какого состояния влажного пара производят отбор теплоты в конденсаторе в паросиловой установке, работающей по циклу Карно?

2. Почему в паросиловых установках не применяется цикл Карно?
3. Термический КПД теплосилового цикла Ренкина может превышать термический КПД цикла Карно при равных значениях параметров пара?
4. С какой целью используется перегрев пара в цикле Ренкина?
5. Как влияет увеличение давления пара на термический КПД если начальная температура пара в цикле постоянная?
6. Для чего увеличивают температуру пара перед турбиной в цикле Ренкина?
7. Как зависит термический КПД паросилового цикла Ренкина от давления пара в конденсаторе?
8. Для чего осуществляют промежуточный перегрев пара в цикле Ренкина ?
9. Что называется теплофикацией?
10. Какие тепловые электростанции называются теплоэлектроцентралями?
11. Какой показатель используется для характеристики экономичности работы ТЭЦ?

3. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН И ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

3.1. ЦИКЛ ВОЗДУШНОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ МАШИНЫ

На рис. 3.1 приведена принципиальная схема воздушной холодильной установки. Воздух из холодильной камеры поступает в компрессор. После сжатия до давления p_2 он с температурой T_2 поступает в теплообменник, в котором охлаждается до температуры окружающей среды. Затем воздух поступает в детандер 4, где расширяется от давления p_2 до p_1 . Воздух, охлажденный в результате процесса адиабатного расширения в детандере, поступает в холодильную камеру, из которой он отбирает теплоту.

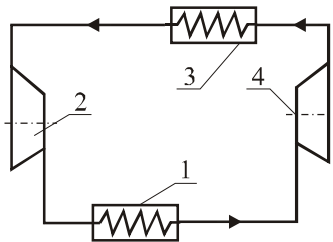


Рис. 3.1. Принципиальная схема воздушной холодильной установки: 1 – теплообменник; 2 – компрессор; 3 – холодильная камера; 4 – детандер;

Цикл воздушной холодильной установки представлен в p, v - и T, s -диаграммах на рис.3.2. Этот цикл состоит из следующих процессов:

- 1–2 – сжатие воздуха в компрессоре;
- 2–3 – отвод теплоты от воздуха в теплообменнике при постоянном давлении;
- 3–4 – расширение воздуха в детандере;
- 4–1 – процесс подвода теплоты при постоянном давлении к воздуху в холодильной камере.

Процессы сжатия 1–2 и расширения 3–4 считаются адиабатными. Следовательно, идеальный цикл холодильной машины состоит из двух изобар 2–3 и 4–1 и двух адиабат 1–2 и 3–4.

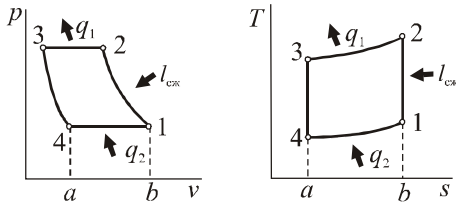


Рис. 3.2. Цикл воздушной холодильной установки в p, v - и T, s - диаграммах

Эффективность циклов холодильных машин характеризуется холодильным коэффициентом (6.20):

$$\varepsilon = \frac{q_2}{l_{\text{сж}}} = \frac{q_2}{q_1 - q_2}. \quad (3.1)$$

Количество теплоты, отбираемой воздухом от охлаждаемого объема в изобарном процессе 4-1,

$$q_2 = i_1 - i_4. \quad (3.2)$$

Теплота, отдаваемая воздухом в окружающую среду в изобарном процессе 2-3

$$q_1 = i_2 - i_3. \quad (3.3)$$

Если считать воздух идеальным газом с постоянной теплоемкостью, то уравнения (3.2) и (3.3) можно записать в виде

$$q_2 = c_p (T_1 - T_4), \quad (3.4)$$

$$q_1 = c_p (T_2 - T_3). \quad (3.5)$$

Работа, затрачиваемая в цикле,

$$l_{\text{сж}} = q_1 - q_2 = c_p [(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4)]. \quad (3.6)$$

Подставляя (3.4) – (3.6) в выражение (3.1), находим

$$\varepsilon = \frac{T_1 - T_4}{(T_2 - T_3) - (T_1 - T_4)} = \frac{1}{\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} - 1}. \quad (3.7)$$

Для адиабатных процессов 1-2 и 3-4

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_3}{p_4} \right)^{\frac{k-1}{k}}.$$

Поскольку $p_2 = p_3$ и $p_4 = p_1$, то

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}, \text{ или } \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}.$$

Отсюда

$$\frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{T_1 - T_4}{T_1},$$

или

$$\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.8)$$

С учетом выражения (3.8) выражение (3.7) можно переписать в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}, \quad (3.9)$$

или

$$\varepsilon = \frac{1}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}, \quad (3.10)$$

то есть холодильный коэффициент зависит от отношения давлений p_2/p_1 .

Хладопроизводительность газовой холодильной установки примерно в шесть раз ниже хладопроизводительности установки, работающей по обратному циклу Карно. Ввиду низкой экономичности в настоящее время для получения холода воздушно-холодильные машины практически не применяются. Широкое распространение в промышленности нашли воздушные холодильные машины с турбокомпрессорами. Для повышения экономичности в них используется цикл с регенерацией.

3.2. ЦИКЛ ПАРОКОМПРЕССИОННОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

В парокомпрессионных холодильных установках (рис. 3.3) осуществляются те же процессы, что и в воздушных холодильных машинах. Рабочим телом таких установок являются легкокипящие жидкости: аммиак; углекислота; сернистый ангидрит; фторхлорпроизводные простейших предельных углеводородов (фреоны). Наибольшее применение в парокомпрессионных циклах имеют фреоны.

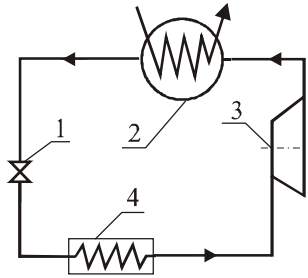


Рис. 3.3. Принципиальная схема парокompрессионной холодильной машины: 1 – дроссельный вентиль; 2 – конденсатор; 3 – компрессор; 4 – испаритель

В парокompрессионных холодильных установках, в отличие от газовых, вместо детандера применяется дроссельный вентиль, при помощи которого путем изменения степени открытия регулируется температура в охлаждаемом объеме.

Установка работает следующим образом. Сжатый в компрессоре пар поступает в конденсатор, где за счет отдачи теплоты охлаждающей среде происходит полная конденсация пара. Жидкость из конденсатора проходит через дроссельный вентиль, где она расширяется. После дроссельного вентиля смесь жидкости и пара направляется в испаритель, где за счет теплоты, отбираемой от охлаждаемых тел, жидкость переходит в пар. Из компрессора пар направляется в конденсатор, и цикл замыкается.

Парокompрессионные холодильные установки применяются для получения и поддержания в охлаждаемом объеме (испарителе) температур от 0 до -120°C , а иногда и ниже.

К хладагентам для парокompрессионных холодильных установок предъявляются следующие основные требования:

- хладагент должен иметь возможно большую теплоту парообразования;
- давление насыщенных паров хладагента при низшей температуре его должно быть выше атмосферного, так как в этом случае легко устранить утечку хладагента, чем подсос воздуха при вакууме;
- хладагенты должны быть нетоксичными, химически стойкими и не взаимодействовать с конструкционными материалами.

Парокompрессионные холодильные установки имеют преимущества перед воздушными холодильными машинами. У них более высокий холодильный коэффициент и выше хладопроизводительность. Кроме того, они компактнее и более дешевые.

3.3. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ТЕПЛООВОГО НАСОСА

Тепловой насос – это установка для переноса теплоты от более холодного теплоносителя к более горячему за счет подвода внешней энергии или дополнительной теплоты. Тепловые насосы используются для выработки теплоты в системах централизованного и индивидуального отопления и горячего водоснабжения. Они более экономичны и безопасны, чем котлы на газовом или твердом топливе и поэтому являются хорошей альтернативой для систем индивидуального теплоснабжения жилых домов и коттеджей.

Принцип действия и конструкция теплового насоса идентичны холодильной машине и установке для кондиционирования воздуха (кондиционеру), в этих устройствах различно лишь направление передачи теплоты: холодильники и кондиционеры используются для охлаждения, а тепловые насосы – для нагрева. Из-за одинаковой конструкции бытовые кондиционеры часто могут выполнять и функции теплового насоса в так называемом режиме обогрева.

Первая схема теплового насоса, названная «умножителем тепла», предложена лордом Кельвиным в 1852 г. Принцип действия теплового насоса основан на выделении и поглощении теплоты при периодическом переходе рабочего агента из одного состояния в другое.

Тепловые насосы по виду рабочего агента разделяются на три типа: парокompрессионные, абсорбционные и термоэлектрические.

В парокompрессионных тепловых насосах, являющихся самыми распространенными, (рис. 3.4) используется теплота испарения и конденсации хладагента (чаще всего фреонов или аммиака).

При более высоком давлении температура конденсации (кипения) повышается, поэтому хладагент конденсируется при более высокой температуре, чем испаряется. Поэтому тепловой насос позволяет передавать теплоту от холодного теплоносителя к горячему. При этом он потребляет энергию $l_{сж}$, необходимую для сжатия хладагента, но эта энергия меньше, чем количество теплоты $q_{н}$, получаемое горячим теплоносителем. Эффективность теплового насоса тем выше, чем сильнее величина $q_{н}$ превышает работу $l_{сж}$.

Отношение теплоты, переданной горячему теплоносителю, к работе, затрачиваемой на сжатие, называется коэффициентом преобразования теплоты μ :

$$\mu = \frac{q_{н}}{l_{сж}} \quad (3.11)$$

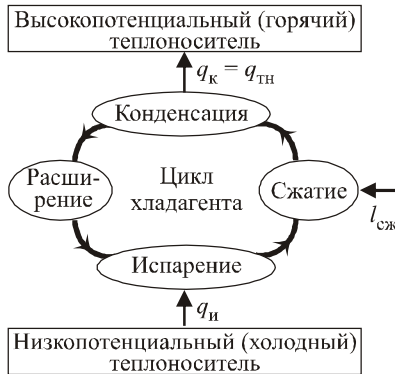


Рис.3.4. Цикл парокомпрессионного теплового насоса:

$q_{и}$ – теплота, отдаваемая низкопотенциальным теплоносителем и получаемая хладагентом при его испарении (аналогична теплоте $q_{и}$ холодильного цикла); $q_{к}$ – теплота, отдаваемая хладагентом при его конденсации и получаемая высокопотенциальным теплоносителем (аналогична теплоте q_{1} холодильного цикла); $l_{сж}$ – работа, необходимая для сжатия хладагента; $q_{тн}$ – тепловая нагрузка теплового насоса

Значение μ должно быть больше 1, чем оно выше, тем работа теплового насоса эффективней. При $\mu = 1$ работа теплового насоса теряет смысл, так как электроэнергию, затрачиваемую на сжатие, можно использовать для получения теплоты с помощью намного более дешевых, чем тепловые насосы, электронагревателей. При $\mu < 1$ в тепловом насосе энергии тратится больше, чем производится теплоты.

Связь коэффициента преобразования теплоты μ с холодильным коэффициентом ε (3.1) следующая:

$$\mu = \varepsilon + 1.$$

Абсорбцией называется поглощение вещества всем объемом другого тела, называемого абсорбентом. В *абсорбционном тепловом насосе* в качестве рабочего тела используется смесь хладагента с его раствором в жидкости, имеющей более высокую температуру кипения. В отличие от чистых веществ растворы обладают способностью абсорбировать пар раствора одного состава жидким раствором другого состава даже в том случае, когда температура жидкости выше температуры пара. Схема абсорбционной установки (рис. 3.5) аналогична схеме идеальной парокомпрессионной установке (рис. 3.3), только компрессор заменен абсорбционным узлом.

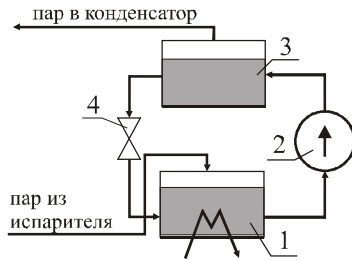


Рис.3.5. Абсорбционный узел холодильной установки:

1 – абсорбер; 2 – насос; 3 – генератор пара; 4 – редукционный вентиль

Абсорбционный узел (рис.3.5) абсорбционной установки состоит из абсорбера, генератора пара, насоса и редукционного вентиля. Он служит для сжатия хладагента от давления на выходе из испарителя теплонасосной установки p_2 до давления на входе в конденсатор теплонасосной установки p_1 . В абсорбер поступает сухой насыщенный пар хладагента, куда подается также раствор хладагента, имеющий температуру T_1 . Этот раствор абсорбирует хладагент, а выделяющаяся теплота абсорбции отводится холодным теплоносителем. Концентрация хладагента в растворе в процессе абсорбции увеличивается, и следовательно, из абсорбера выходит обогащенный раствор. С помощью насоса, повышающего давление обогащенного раствора от p_2 до p_1 , раствор подается в генератор аммиачного пара, где за счет теплоты, подводимой к раствору от внешнего источника, происходит испарение раствора. Выделяющийся при этом пар практически состоит из хладагента, так как парциальное давление растворителя в газовой фазе при этих температурах ничтожно мало. Обогащенный хладагентом раствор, выходящий из генератора пара, дросселируется в редукционном вентиле от давления p_1 до давления p_2 и затем поступает в абсорбер, где он обогащается хладагентом.

Преимущество этого способа сжатия хладагента заключается в том, что для повышения давления используется насос, а не компрессор. Затрата работы на привод насоса пренебрежимо мала по сравнению с затратой работы в компрессоре. Выигрыш в работе, затрачиваемой на привод компрессора, компенсируется затратой теплоты в генераторе пара. Эта теплота отводится затем холодным теплоносителем в абсорбере.

К недостаткам абсорбционных насосов можно отнести наличие двух теплообменников (абсорбера и генератора), к которым соответственно необходимо подводить холодный и горячий теплоноситель. Абсорбционные холодильные установки целесообразно применять в том случае,

когда может быть использован отработавший пар или другие теплоносители низкого температурного потенциала.

С развитием компрессоростроения абсорбционные холодильные установки были вытеснены пароконденсационными установками.

Термоэлектрические тепловые насосы используют эффект возникновения электрического тока при нагреве спаев разнородных металлов и обратный эффект охлаждения спаев при пропускании через них электрического тока.

Тепловые насосы могут использоваться для следующих целей.

1. Индивидуально-бытовое теплоснабжение жилых и общественных зданий. При этом холодным теплоисточником является теплота окружающей среды (в основном водных источников, земли и, очень редко, воздуха) и теплота геотермальных источников. При использовании теплового насоса экономится электроэнергия или топливо, которых потребляется меньше, чем при использовании электронагревателей или водогрейных котлов.

2. Применение в системах вентиляции для нагрева свежего холодного воздуха за счет теплоты теплого воздуха, удаляемого из помещения.

3. Получение горячей воды для технического водоснабжения промышленных предприятий за счет низкопотенциальных тепловых отходов, например, оборотной системы охлаждения компрессоров, систем кондиционирования и охлаждения оборудования, замена градирен и других охлаждающих устройств на оборотных системах водоснабжения предприятий.

4. Подогрев оборотной воды тепловых сетей.

5. Использование для выработки теплоты в системах централизованного теплоснабжения с пиковым догревом подаваемой воды в обычных котельных.

Применение тепловых насосов выгодно:

- при незначительном повышении температурного потенциала;
- при постоянных тепловой нагрузке и температурах теплоносителей;
- при низкой стоимости электрической энергии по сравнению с топливом.

Основным недостатком тепловых насосов является их высокая стоимость.

3.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ ПАРОКОМПРЕССИОННОЙ ХОЛОДИЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для анализа работы теплового насоса используются T , S - и p , i -диаграммы рис. 3.6.

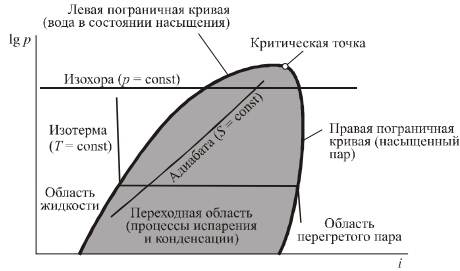
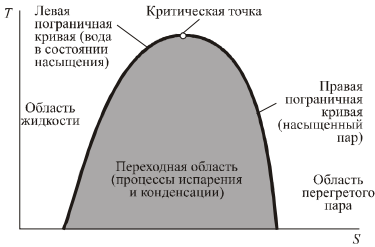


Рис.3.6. Общий вид T, S - и p, i - диаграмм

Тепловой насос представляет обращенную тепловую машину. В тепловой машине за счет передачи теплоты производится работа, в тепловом насосе наоборот, работа затрачивается на передачу теплоты. Схема идеального теплонасосного цикла представлена на рис. 3.7.

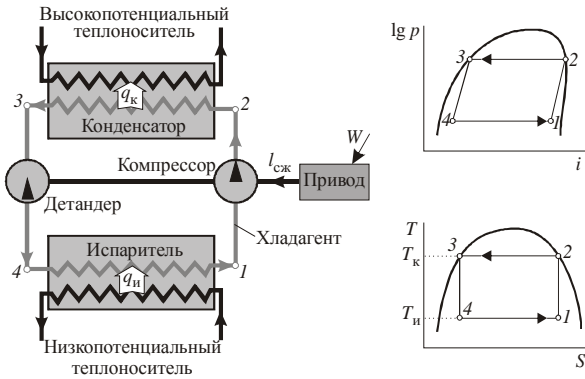


Рис. 3.7. Идеальный теплонасосный цикл Карно:

q_n – теплота, отдаваемая низкопотенциальным теплоносителем и получаемая хладагентом при его испарении; q_k – теплота, отдаваемая высокопотенциальным теплоносителем; l_{cnc} – работа, необходимая для сжатия хладагента; W – электроэнергия, подведенная к электродвигателю; T_n и T_k – температуры испарения и конденсации

В идеальном теплонасосном цикле Карно осуществляются следующие процессы:

Процесс 1–2 – обратимый процесс сжатия хладагента в компрессоре при постоянной энтропии.

Процесс 2–3 – изотермическая конденсация хладагента в конденсаторе и отдача теплоты высокопотенциальному теплоносителю.

Процесс 3–4 – обратимый процесс расширения хладагента в детандере (устройстве для расширения, обратном компрессору) при постоянной энтропии.

Процесс 4–1 – изотермическое испарение хладагента в испарителе за счет теплоты, отобранной у холодного теплоносителя.

В парокомпрессионном тепловом насосе (рис.3.8) в отличие от теплонасоного цикла Карно следующие отличия.

1. Вместо детандера, из-за его высокой стоимости, используется дроссельный вентиль, процесс расширения в котором можно рассматривать как необратимый адиабатический. Дроссельный вентиль представляет собой клапан в виде регулируемого сопла или отверстия, либо нерегулируемую капиллярную трубку. Использование дросселя вместо детандера увеличивает потери, так как процесс идет не по адиабате, а по линии постоянной энтальпии. Потери будут больше, чем выше разность температур испарения и конденсации.

2. Сжимать технически возможно только газ, потому в компрессоре должен поступать пар примеси жидкости. Сжатие сопровождается потерями энергии и происходит не адиабатически, а политропно.

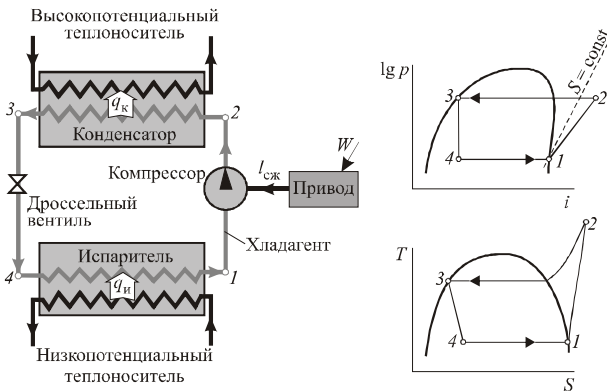


Рис. 3.8. Схема и цикл идеального парокомпрессионного теплового насоса

В идеальном парокомпрессионном тепловом насосе осуществляются следующие процессы:

Процесс 1-2 – необратимый политропный процесс сжатия паров хладагента в компрессоре.

Процесс 2-3 – изотермическая конденсация хладагента в конденсаторе и отдача теплоты высокопотенциальному теплоносителю.

Процесс 3-4 – необратимый адиабатический процесс расширения хладагента в дроссельном вентиле.

Процесс 4-1 – изотермическое испарение хладагента в испарителе за счет теплоты, отобранной у холодного теплоносителя.

Потери энергии в идеальном парокомпрессионном тепловом насосе вследствие необратимости процессов представлены на рис. 3.9.

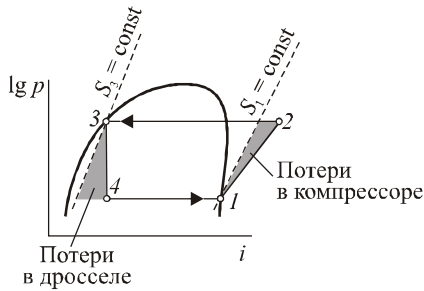


Рис.3.9. Потери энергии в идеальном парокомпрессионном тепловом насосе

В схемам тепловых насосов (рис. 3.10, 3.11) по сравнению с идеальной схемой могут иметься два отличия. На вход в компрессор должен подаваться пар без примеси жидкости. Поэтому пар перед компрессором должен быть несколько перегретым и точка 1 должна находиться не на линии насыщения, а правее ее (см. рис.3.10). Также потери давления из-за трения в соединительных трубопроводах между конденсатором и дросселем вызывают частичное испарение фреона. Но если на вход дросселя поступает парожидкостная смесь, эффективность его работы снижается. Поэтому жидкость после конденсатора необходимо дополнительно переохлаждать так, чтобы точка 3 находилась не на линии насыщения, а левее ее. Это также улучшает работу теплового насоса, так как снижает долю пара, поступающего в испаритель.

Переохлаждение жидкости в конденсаторе невозможно, так как это требует более высокого температурного напора между фреоном и горячим теплоносителем а, значит, снижения температуры горячего теплоносителя, что невозможно по требованиям к получаемому теплоносителю. Переохлаждение также может быть достигнуто при повышении давления и температуры конденсации фреона, но это значительно увеличивает стоимость основного компонента теплового насоса – компрессора. Перегрев пара в испарителе также невозможен, так как температуру холодного теплоносителя изменить нельзя, поэтому для перегрева необходимо понижать температуру испарения, а, значит, увеличивать степень повышения давления в компрессоре.

Переохлаждение жидкости и перегрев пара совмещают в дополнительном промежуточном теплообменнике, где горячий фреон после

конденсатора нагревает холодный фреон, выходящий из испарителя (см. рис.3.10). Если горячий теплоноситель вырабатывается для водоснабжения, то есть поступает на вход намного холоднее, чем выходит из теплового насоса, переохладение жидкости возможно в дополнительном теплообменнике – переохладителе, который устанавливается после конденсатора (см. рис.3.11.).

Переохладение жидкого хладагента увеличивает теплоту конденсации q_k , то есть приводит к повышению коэффициента преобразования теплоты μ теплового насоса.

3.5. ПОКАЗАТЕЛИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

Удельная тепловая нагрузка теплового насоса $q_{тн}$ – это теплота, переданная горячему теплоносителю:

– для схем без переохладителя

$$q_{тн} = q_k; \quad (3.12)$$

– для схемы с переохладителем

$$q_{тн} = q_k + q_{по}, \quad (3.13)$$

где q_k , $q_{по}$ – удельная тепловая нагрузка в конденсаторе и в переохладителе, кДж/кг или ккал/кг фреона.

Для оценки эффективности теплового насоса используются коэффициенты преобразования теплоты μ и электроэнергии μ_e , удельные затраты электроэнергии \mathcal{E} и первичной энергии ПЭ на единицу полученной теплоты

Коэффициент преобразования теплоты μ – это отношение теплоты, переданной горячему теплоносителю к работе, затраченной на сжатие:

$$\mu = \frac{q_{тн}}{l_{сж}}. \quad (3.14)$$

Коэффициент преобразования теплоты идеального парокompрессионного цикла Карно $\mu_{ид}$ является величиной, обратной термическому КПД цикла Карно:

$$\mu_{ид} = \frac{1}{1 - \frac{T_n}{T_k}} = \frac{T_k}{T_k - T_n}. \quad (3.15)$$

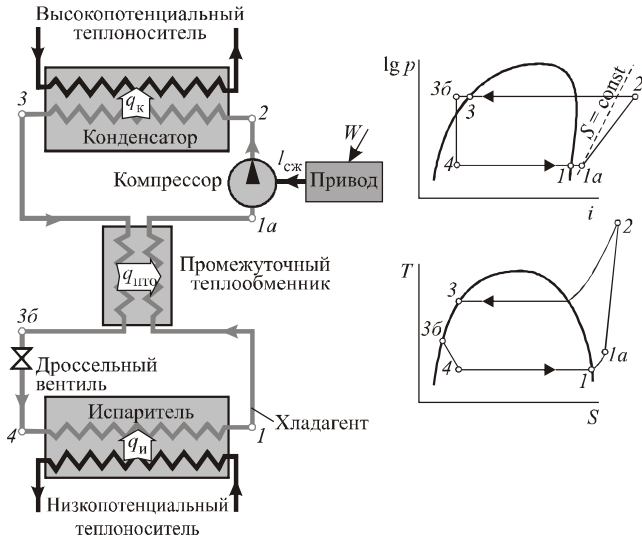


Рис.3.10 Схема и цикл теплового насоса с промежуточным теплообменником

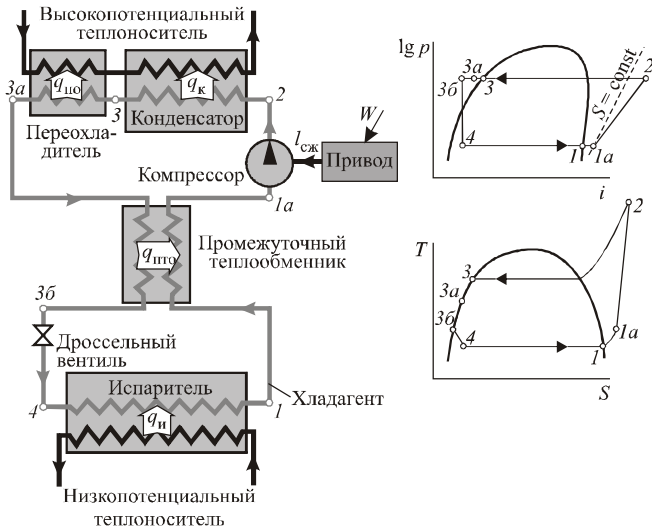


Рис. 3.11. Схема и цикл теплового насоса с промежуточным теплообменником и переохладителем

Значение коэффициента преобразования $\mu_{ид}$ при разных температурах испарения и конденсации представлено на рис.3.12. Значение $\mu_{ид}$ наиболее высоко при минимальной разнице между температурами испарения и конденсации, то есть между температурами горячего и холодного теплоносителей.

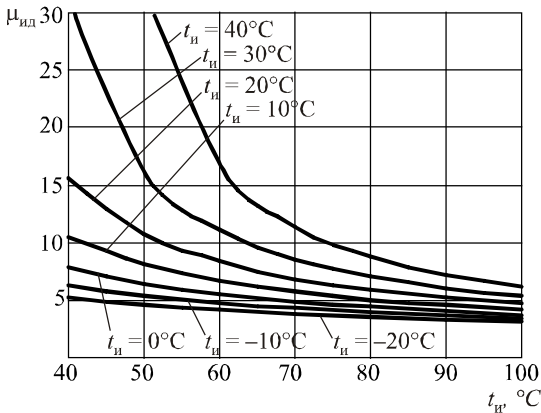


Рис.3.12. Коэффициент преобразования теплоты идеального пароконденсационного цикла Карно $\mu_{ид}$ при разной температуре испарения $t_{и}$ и конденсации $t_{к}$

Так как пароконденсационный цикл Карно является обратимым, коэффициент $\mu_{ид}$ определяет максимально возможный коэффициент преобразования теплоты при заданных температурах испарения и конденсации. Коэффициенты μ реальных тепловых насосов всегда меньше значения $\mu_{ид}$. Отношение реального и идеального коэффициентов преобразования теплоты называют КПД теплового насоса $\eta_{т.н}$:

$$\eta_{т.н} = \frac{\mu}{\mu_{ид}} \quad (3.16)$$

Энергетическую эффективность теплового насоса удобно оценивать с помощью p, i -диаграммы. На этой диаграмме значения $q_{и}$, $q_{к}$, $q_{по}$, $l_{сж}$ соответствуют размеру проекций соответствующих процессов на ось абсцисс (рис.3.13). Поэтому коэффициент преобразования теплоты будет равен отношению разностей энтальпий $i_2 - i_3$ и $i_2 - i_1$.

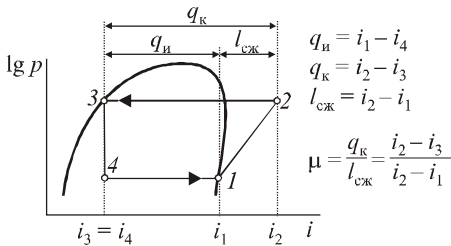


Рис.3.13. Энергетические потоки в идеальном парокompрессионном тепловом насосе

Рассмотрим два случая с одинаковой температурой испарения, но разной температурой конденсации (рис.3.14). При уменьшении температуры конденсации (смещении вниз линии 2–3) величина $l_{\text{сж}}$ будет уменьшаться быстрее, чем величина $q_{\text{к}}$. Поэтому коэффициент преобразования энергии μ будет возрастать. Можно сделать вывод, что работа теплового насоса тем эффективнее, чем меньше разность температур испарения и конденсации и чем дальше цикл удаляется от критической точки.

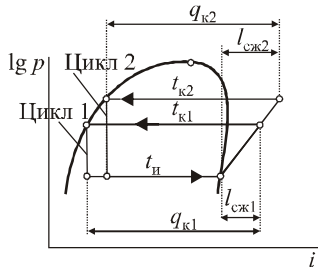


Рис.3.14. Цикл работы теплового насоса в при одинаковой температуре испарения $t_{\text{н}}$ и различных температурах конденсации $t_{\text{к1}}$ и $t_{\text{к2}}$

Рассмотрим показатели эффективности тепловых насосов с учетом потерь энергии в приводах компрессоров.

В качестве привода тепловых насосов в большинстве случаев используются электродвигатели. Эффективность такого насоса оценивается по соотношению потребленной электроэнергии и полученной теплоты. Коэффициент преобразования электроэнергии $\mu_{\text{э}}$ (в иностранной литературе называемый Coefficient of Performance или COP) – это отношение теплоты, переданной горячему теплоносителю к электроэнергии, подведенной к приводу-электродвигателю, по отношению к коэффици-

енту μ он дополнительно включает механические потери энергии в компрессоре и потери энергии в электродвигателе:

$$\mu_3 = \frac{q_{\text{тн}}}{W} = \eta_{\text{э.м}} \eta_3 \mu, \quad (3.17)$$

где $\eta_{\text{э.м}}$ – электромеханический КПД компрессора, обычно равен 0,9...0,95; η_3 – КПД электродвигателя, обычно равен 0,95.

Удельные затраты электроэнергии на единицу переданной теплоты являются величиной, обратной μ_3 :

$$\Theta = \frac{W}{q_{\text{тн}}} = \frac{1}{\mu_3}. \quad (3.18)$$

Для эффективной работы насоса с электроприводом должно выполняться условия $\mu_3 > 1$ или $\Theta < 1$. Если эти величины равны 1, то теплота, вырабатываемая тепловым насосом, становится равным теплоте, полученной при прямом использовании электроэнергии на обогрев, и применение теплового насоса теряет смысл.

Вместо электродвигателя в качестве привода компрессора могут использоваться паровые и газовые турбины, двигатели внутреннего сгорания и другие машины. Для оценки различных схем теплоснабжения применяется *удельные затраты первичной энергии на производство теплоты* ПЭ:

$$\text{ПЭ} = \frac{Q_{\text{топл}}}{q_{\text{теп}}}, \quad (3.19)$$

где $Q_{\text{топл}}$ – энергия топлива, использованного для выработки теплоты; $q_{\text{теп}}$ – количество полученной теплоты, для теплового насоса эта величина равна $q_{\text{тн}}$.

Чем больше величина ПЭ, тем система теплоснабжения менее эффективна. Для водогрейных котлов ПЭ равняется величине, обратной их КПД. КПД водогрейных котлов составляет не более 0,85, значит величина ПЭ – не менее 1,2.

Для тепловых насосов с приводом-электродвигателем электроэнергия вырабатывается при сжигании топлива на электростанциях, поэтому для них

$$\text{ПЭ} = \frac{Q_{\text{топл}}}{q_{\text{тн}}} = \frac{W}{\eta_{\text{э.с}} \eta_{\text{пер}}} \frac{1}{q_{\text{тн}}} = \frac{l_{\text{сж}}}{\eta_{\text{э.м}} \eta_3} \frac{1}{\eta_{\text{э.с}} \eta_{\text{пер}}} \frac{1}{q_{\text{тн}}}, \quad (3.20)$$

или

$$\text{ПЭ} = \frac{1}{\eta_{\text{э.с}} \eta_{\text{пер}}} \frac{1}{\mu_3} = \frac{1}{\eta_{\text{э.м}} \eta_3 \eta_{\text{э.с}} \eta_{\text{пер}} \mu}. \quad (3.21)$$

где $\eta_{\text{э.с}}$ – КПД электростанции ($\approx 0,4$); $\eta_{\text{пер}}$ – КПД систем энергоснабжения ($\approx 0,95$).

Приняв средние значения КПД, получаем

$$\text{ПЭ} \approx \frac{2,6}{\mu_3} \approx \frac{3}{\mu} \quad (3.22)$$

Поэтому тепловой насос будет экономичней самого эффективного водогрейного котла, имеющего КПД 0,85, при $\mu > 3$.

Если в качестве привода теплового насоса используется дизель, КПД которого $\eta_d = 0,4$, то ПЭ в этом случае

$$\text{ПЭ} = \frac{l_{\text{сж}}}{\eta_{\text{э.м}} \eta_d} \frac{1}{q_{\text{тн}}} = \frac{1}{\eta_{\text{э.м}} \eta_d} \frac{1}{\mu} \approx \frac{2,6}{\mu} \quad (3.23)$$

то есть применение дизеля выгодней, чем электродвигателя (при сбалансированных ценах на топливо и электроэнергию).

Применение тепловых насосов выгодно, если коэффициент ПЭ для них ниже, чем у альтернативных источников теплоснабжения. На рис. 3.15. представлено соотношение значений μ и $\eta_{\text{э.с}}$, при которых работа теплового насоса с тепловой точки зрения будет выгодней, чем высокоэффективной котельной с $\eta_{\text{кот}} = 0,85$.

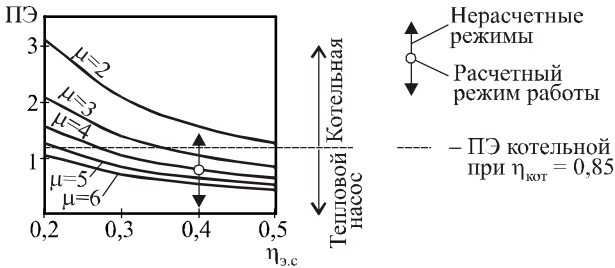


Рис.3.15. Экономичность работы теплового насоса по сравнению с котельной
($h_{\text{пер}} = 0,95$; $h_{\text{э.м}} = 0,9$; $h_3 = 0,9$)

Наличие промежуточного теплообменника (см. рис.3.10) на показатели энергетической эффективности не влияет, так как теплота передается регенеративно внутри цикла и за пределы теплового насоса не выходит. Но в расчете необходимо учитывать, что процесс сжатия в компрессоре начинается с точки $1a$, а не 1 . Таким образом для схемы с промежуточным теплообменником

$$l_{\text{сж}} = i_2 - i_{1a}; \quad W = \frac{i_2 - i_{1a}}{\eta_{\text{э.м}} \eta_d} \quad (3.24)$$

$$\mu = \frac{q_k}{l_{сж}} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_{1a}} \quad (5.25)$$

При наличии переохладителя (рис.3.11) фреон отдает теплоту горячему теплоносителю в конденсаторе и переохладителе, таким образом

$$l_{сж} = i_2 - i_{1a}; \quad W = \frac{i_2 - i_{1a}}{\eta_{э.м}\eta_3};$$

$$\mu = \frac{q_k + q_{по}}{l_{сж}} = \frac{i_2 - i_{3a}}{i_2 - i_{1a}}; \quad \mu_3 = \frac{q_k + q_{по}}{W}; \quad \Theta = \frac{W}{q_k + q_{по}}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Изобразите принципиальную схему и циклы в p, v - и T, s - диаграммах воздушной холодильной установки.

2. Что такое холодильный коэффициент. Как он выражается через температуры и давления холодного и горячего источников.

3. Отличия парокompрессионной холодильной установки от воздушной.

4. Что такое тепловые насосы. Область их использования.

5. Коэффициент преобразования теплоты теплового насоса.

6. Принцип действия парокompрессионного теплового насоса.

7. Принцип действия абсорбционного теплового насоса.

8. Принципиальная схема и цикл в p, v - и T, s - диаграммах идеального парокompрессионного теплового насоса.

9. Принципиальная схема и цикл в p, v - и T, s - диаграммах теплового насоса с промежуточным теплообменником. Чем вызвана необходимость использования промежуточного теплообменника.

10. Принципиальная схема и цикл в p, v - и T, s - диаграммах теплового насоса с промежуточным теплообменником и переохладителем. Чем вызвана необходимость использования промежуточного переохладителя.

11. Чем вызваны потери энергии в идеальном парокompрессионном тепловом насосе.

12. Коэффициент преобразования теплоты идеального парокompрессионного цикла Карно и КПД теплового насоса.

13. Влияние теплоты испарения и конденсации на коэффициент преобразования теплоты.

14. Как определяются удельные затраты первичной энергии на производство теплоты.

4. ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

4.1. ЦИКЛЫ ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Двигатели внутреннего сгорания обладают двумя существенными преимуществами по сравнению с другими типами тепловых двигателей. Первое преимущество – их компактность благодаря тому, что горячий источник находится внутри самого двигателя и отпадает необходимость в больших теплообменных поверхностях, через которые подводится теплота к горячему источнику. Второе преимущество заключается в том, что рабочее тело получает тепло не через стенки двигателя, а за счет тепловыделения в объеме самого рабочего тела. Тепловыделение проходит периодически и температурой рабочего тела постоянно меняется. Это позволяет существенно повысить верхний предел температуры рабочего тела в цикле, который ограничивается характеристиками конструкционных материалов.

Различают три основных вида циклов поршневых двигателей внутреннего сгорания:

- цикл Отто (изохорное сгорание при $v = \text{const}$);
- цикл Дизеля (изобарное сгорание при $p = \text{const}$);
- цикл Тринклера (смешанное сгорание, вначале изохорное при $v = \text{const}$, затем изобарное при $p = \text{const}$).

Цикл Отто

Поршень в цилиндре двигателя, работающего по циклу Отто, в течение одного цикла совершает четыре хода (такта) – всасывание, сжатие, расширение после сгорания смеси, выталкивание продуктов сгорания в атмосферу. Термодинамический анализ цикла Отто удобно проводить, рассматривая идеализированный цикл, который представлен в p, v - и T, s - диаграммах (рис.4.1) для единицы массы рабочего тела.

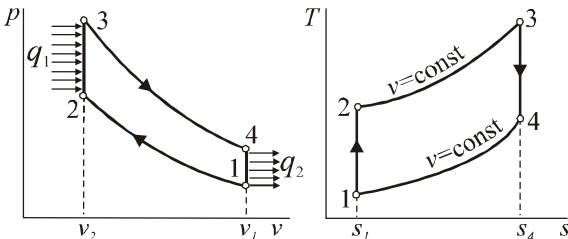


Рис. 4.1. Цикл двигателя внутреннего сгорания – цикл Отто

Реальный цикл двигателя внутреннего сгорания – это разомкнутый цикл, в котором рабочее тело засасывается извне и по окончании цикла выбрасывается в атмосферу. В каждом цикле участвует новая порция рабочего тела.

Поскольку процессы сжатия 1–2 и расширения 3–4 в этом цикле происходят за весьма короткие промежутки времени, в течение которых не успевает произойти заметного теплообмена с окружающей средой, то эти процессы можно считать адиабатными.

Определим величину термического КПД цикла Отто.

Количество теплоты q_1 , подводимой к рабочему телу в изохорном процессе 2–3, определяется уравнением (5.3):

$$q_1 = c_v(T_3 - T_2). \quad (4.1)$$

Количество тепла, отводимого от рабочего тела в изохорном процессе 4–1 составляет

$$q_2 = c_v(T_4 - T_1). \quad (4.2)$$

В соответствии с общим определением (4.1), термический КПД цикла Отто может быть выражен уравнением

$$\eta_t = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)}. \quad (4.3)$$

При условии $c_v = \text{const}$ это выражение может быть приведено к следующему виду:

$$\eta_t = 1 - \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} \frac{T_1}{T_2}. \quad (4.4)$$

Для идеального газа в адиабатном процессе:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{k-1} \quad (4.5)$$

Обозначим через ε *степень сжатия* – отношение удельных объемов рабочего тела до и после сжатия:

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2}. \quad (4.6)$$

С учетом выражения (4.6) уравнение (4.5) может быть записано:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{\epsilon^{k-1}}. \quad (4.7)$$

Для адиабат 1–2 и 3–4 можно написать уравнения Пуассона:

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k \quad (4.8)$$

$$p_4 v_4^k = p_3 v_3^k. \quad (4.9)$$

Деля уравнение (4.9) на (4.8) и учитывая, что $v_2 = v_3$ и $v_4 = v_1$, получаем:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} \quad (4.10)$$

или

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2}. \quad (4.11)$$

С учетом (4.11) и (4.7) уравнение (4.4) для термического КПД цикла Отто принимает вид:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\epsilon^{k-1}} = 1 - \epsilon^{1-k}. \quad (4.12)$$

По уравнению (4.12) термический КПД цикла Отто зависит только от степени сжатия рабочего тела в адиабатном процессе 1–2, причем чем больше степень сжатия, тем выше термический КПД цикла. Этот вывод справедлив для любых двигателей внутреннего сгорания.

На практике осуществить сжатие до слишком высоких значений ϵ не удастся по той причине, что по достижении определенного значения ϵ происходит самовоспламенение горючей смеси. Как правило, этот процесс носит детонационный характер и разрушает элементы двигателя.

Цикл Дизеля

Степень сжатия ϵ в цикле может быть повышена, если сжимать не горючую смесь, а чистый воздух, а затем после окончания процесса сжатия вводить в цилиндр горючее. Именно на этом принципе основан цикл Дизеля. На рис. 4·2 представлены p, v - и T, s - диаграммы цикла Дизеля.

Идеальный цикл Дизеля состоит из двух адиабат – адиабаты сжатия 1–2 и адиабаты расширения 3–4; изобары 2–3, по которой происходит подвод теплоты q_1 от горячего источника (продуктов сгорания); изохоры 4–1, по которой происходит отвод теплоты q_2 к холодному источнику (окружающей среде).

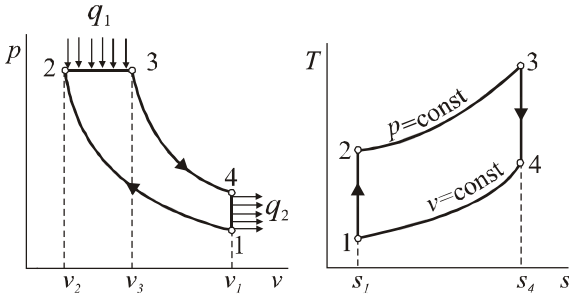


Рис. 4.2. Термодинамический цикл двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении – цикл Дизеля

Параметрами, характеризующими цикл Дизеля, являются: $\epsilon = v_1/v_2$ – степень адиабатного сжатия; $\rho = v_3/v_2$ – степень предварительного расширения; $\delta = v_4/v_3$ – степень адиабатного расширения.

Термический КПД цикла Дизеля:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{k} \frac{\rho^k - 1}{\epsilon^{k-1}(\rho - 1)}. \quad (4.13)$$

Из выражения (4.13) видно, что термический КПД цикла с подводом теплоты при постоянном давлении зависит от трех параметров: степени сжатия, степени предварительного расширения и показателя адиабаты рабочего тела, совершающего цикл.

При выборе верхнего предела степени сжатия необходимо учитывать, что при увеличении степени сжатия одновременно с возрастанием термического КПД цикла η_t происходит уменьшение механического КПД η_m . Оптимальной является степень сжатия, при которой общий КПД, равный произведению коэффициентов $\eta = \eta_t \eta_m$, принимает максимальное значение. Нижний предел степени сжатия определяется температурой самовоспламенения. Величина степени сжатия в двигателе с подводом теплоты при постоянном давлении должна обеспечить само-

воспламенение топлива и создать температурные условия для быстрого протекания процесса сгорания.

Недостатками двигателя Дизеля по сравнению с двигателем Отто являются:

- наличие компрессора для распыления жидкого топлива, на работу которого расходуется от 6-10% общей мощности двигателя;
- сложные устройства насоса и форсунки;
- относительная тихоходность, обусловленная медленным сгоранием топлива.

Цикл Тринклера

В 1904 г. русский инженер Г. В. Тринклер построил двигатель высокого давления, работающий по циклу со смешанным подводом теплоты, вначале при $v = \text{const}$, затем при $p = \text{const}$.

Двигатель со смешанным подводом теплоты в отличие от двигателя с подводом теплоты при $p = \text{const}$ не нуждается в компрессоре высокого давления для распыления жидкого топлива. Распыление топлива производится с помощью механических форсунок, к которым топливо подается насосом.

Термодинамический цикл со смешанным подводом теплоты (рис. 4.3) состоит из следующих процессов:

- 1–2 – адиабатное сжатие воздуха;
- 2–3 – изохорный подвод теплоты;
- 3–4 – изобарный подвод теплоты;
- 4–5 – адиабатное расширение продуктов сгорания;
- 5–1 – изохорный отвод теплоты.

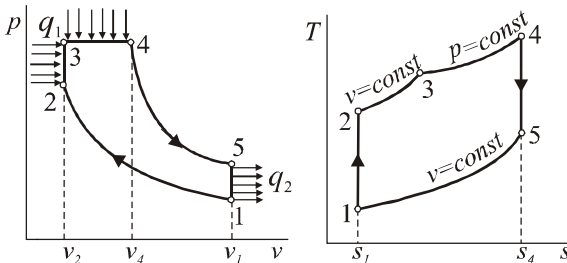


Рис. 4.3. Термодинамический цикл двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты

Параметрами, характеризующими цикл со смешанным подводом теплоты, являются: $\varepsilon = v_1/v_2$ – степень адиабатного сжатия; $\lambda = p_3/p_2$ – степень повышения давления $\rho = v_4/v_3 = v_4/v_2$ – степень предварительного (изобарного) расширения.

Термический КПД цикла со смешанным подводом теплоты:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}} \frac{\lambda \rho^k - 1}{\lambda - 1 + k\lambda(\rho - 1)}. \quad (4.14)$$

Из выражения (4.14) следует, что термический КПД смешанного цикла, как и термический КПД циклов с изохорным и изобарным подводом теплоты, возрастает с увеличением значений величин ε , λ , k . С увеличением значения величины ρ термический КПД уменьшается. При $\lambda = 1$ смешанный цикл обращается в цикл с изобарным подводом теплоты при $p = \text{const}$, а при $\rho = 1$ – в цикл с изохорным подводом теплоты при $v = \text{const}$.

4.2 ЦИКЛЫ ГАЗОТУРБИННЫХ УСТАНОВОК (ГТУ)

Одним из недостатков поршневых двигателей внутреннего сгорания является то, что в них нет полного адиабатного расширения продуктов сгорания до атмосферного давления, вследствие чего наблюдается потеря работы. Полное расширение продуктов сгорания возможно в газовых турбинах, циклы которых отличаются от циклов поршневых двигателей внутреннего сгорания процессом отдачи теплоты холодильнику. В газовых турбинах процесс отдачи теплоты холодному источнику теплоты (окружающей среде) совершается при $p = \text{const}$, то есть ведется более глубокое адиабатное расширение продуктов сгорания, чем в циклах поршневых двигателей.

Турбины по роду применяемого в них рабочего тела разделяются на паровые и газовые. Газовые турбины, как и двигатели внутреннего сгорания, разделяются на турбины с горением топлива (подводом теплоты) при постоянном давлении или постоянном объеме. Но в отличие от двигателей внутреннего сгорания, процесс в турбинах не периодический, а непрерывный.

Газотурбинные установки благодаря своей простоте, отсутствию движущихся частей, возможности получения больших мощностей и применению более дешевого топлива получили широкое применение в

авиации, в судовых установках, на железнодорожном транспорте и в энергетике.

Газотурбинные установки могут работать как по открытой, так и по закрытой схеме. При работе с открытой схемой в установку поступает атмосферный воздух и топливо, а отработанные выбрасываются в атмосферу. При работе по закрытой схеме рабочее тело циркулирует в замкнутом цикле, нагреваясь в подогревателе за счет внешней теплоты.

Циклы газотурбинной установки с подводом теплоты при постоянном давлении

Термодинамический цикл газотурбинной установки, представленный на p, v - и T, s - диаграммах (рис. 4.4), состоит из процессов:

1–2 – адиабатное сжатие воздуха в компрессоре;

2–3 – подвод теплоты к рабочему телу при $p = \text{const}$;

3–4 – адиабатное расширение рабочего тела в турбине до давления окружающей среды;

4–1 – изобарный процесс отдачи рабочим телом теплоты в окружающую среду.

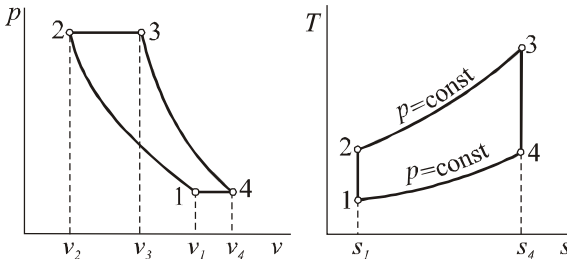


Рис. 4.4. Термодинамический цикл ГТУ с подводом теплоты при постоянном давлении

Параметрами цикла являются $\beta = p_2/p_1$ – степень повышения давления при адиабатном сжатии; $\rho = v_3/v_2$ – степень предварительного расширения.

Термический КПД цикла определяется по уравнению (4.1). Величина термического КПД цикла будет различной в зависимости от процесса сжатия воздуха в компрессоре, который может быть адиабатным, изотермическим или политропным.

Для случая адиабатного сжатия воздуха в компрессоре, количество теплоты, отводимое в изобарном процессе 4–1

$$q_2 = c_p (T_4 - T_1). \quad (4.15)$$

Количество теплоты, подводимое к рабочему телу в изобарном процессе 2–3

$$q_1 = c_p(T_3 - T_2). \quad (4.16)$$

Подставляя уравнения (4.15) и (4.16) в уравнение (4.1) получаем

$$\eta_t = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (4.17)$$

Выразим температуры T_2 , T_3 , и T_4 через начальную температуру T_1 и параметры цикла β , ρ .

Для адиабаты 1-2:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \beta^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{и} \quad T_2 = T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}}. \quad (4.18)$$

Для изобары 2-3:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{v_3}{v_2} = \rho; \quad T_3 = T_2 \rho \quad \text{и} \quad T_3 = T_1 \rho \beta^{\frac{k-1}{k}}. \quad (4.19)$$

Для адиабаты 3-4:

$$T_4 = T_3 / \beta^{\frac{k-1}{k}} = T_1 \rho \beta^{\frac{k-1}{k}} \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} = T_1 \rho. \quad (4.20)$$

Подставляя выражения (4.18) – (4.20) в выражение (4.17), находим

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{k-1}}, \quad (4.21)$$

где $\varepsilon = v_1 / v_2$ – степень адиабатного сжатия в компрессоре. Из выражения (4.21) видно, что термический КПД газотурбинной установки с подводом теплоты при $p = \text{const}$ и адиабатном сжатии воздуха в компрессоре определяется степенью повышения давления при адиабатном сжатии и показателем адиабаты продуктов сгорания, то есть он зависит от работы компрессора. Чем выше показатель адиабаты и чем больше значение степени повышения давления, тем выше термический КПД. Однако с ростом степени повышения давления увеличивается температура газов перед лопатками турбины. Поэтому в современных газотурбинных установках величина степени повышения давления выбирается таким об-

разом, чтобы максимально допустимая температура газов перед лопатками турбины не превышала 800-1000°C.

Работа рассматриваемого цикла может быть рассчитана по формуле

$$l_{ц} = \eta_t q_1 = c_p T_1 \beta^{\frac{k-1}{k}} (\rho - 1) \eta_t. \quad (4.22)$$

В цикле газотурбинных установок имеет место более полное расширение газов, чем в цикле поршневого двигателя со сгоранием при $p = \text{const}$. В газотурбинной установке от газа в окружающую среду отводится меньшее количество теплоты и термический КПД цикла газотурбинной установки выше термического КПД цикла двигателя внутреннего сгорания.

Продукты сгорания, выбрасываемые в окружающую среду, имеют более высокую температуру, чем сжатый воздух, поступающий в камеру сгорания после компрессора, поэтому теплоту уходящих газов можно использовать для предварительного подогрева воздуха перед подачей в камеру сгорания. Такой процесс называется **регенерацией**. За счет применения регенерации теплоты термический КПД газотурбинной установки может быть существенно увеличен.

Циклы газотурбинной установки с подводом теплоты при постоянном объеме

Термодинамический цикл газотурбинной установки, представленный на p, v - и T, s - диаграммах (рис. 4.5), состоит из процессов:

- 1–2 – адиабатное сжатие воздуха в компрессоре;
- 2–3 – подвод теплоты к рабочему телу при $v = \text{const}$;
- 3–4 – адиабатное расширение рабочего тела в турбине до давления окружающей среды;
- 4–1 – изобарной отдачи рабочим телом теплоты окружающей среде.

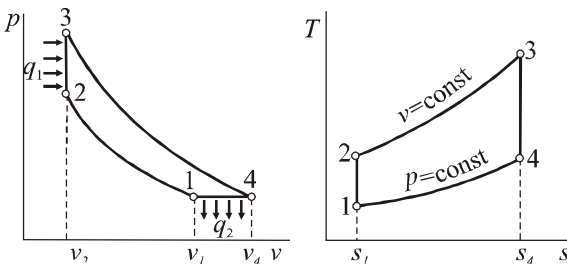


Рис. 4.5. Термодинамический цикл ГТУ
с подводом теплоты при постоянном объеме

Основными параметрами цикла являются: $\lambda = p_3/p_2$ – степень изохорного повышения давления; $\beta = p_2/p_1$ – степень повышения давления в компрессоре.

Термический КПД определяется по формуле

$$\eta_t = 1 - k \frac{\lambda^{\frac{1}{k}} - 1}{(\lambda - 1)\beta^{\frac{k-1}{k}}} \quad (4.23)$$

Термический КПД цикла газотурбинной установки со сгоранием при постоянном объеме зависит от степени повышения давления в компрессоре, показателя адиабаты рабочего тела и степени повышения давления при сгорании.

Цикл с подводом теплоты при постоянном объеме не получил широкого распространения из-за сложности конструкции камеры сгорания и ухудшения условий работы турбины при пульсации потока продуктов сгорания.

ЗАДАЧИ

1. Определить параметры характерных для цикла точек (цикл поршневого двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном объеме), количество подведенной и отведенной теплоты, термический КПД цикла и его полезную работу, если известно: рабочее тело воздух; давление $p_1 = 0,1$ МПа; температура $t_1 = 27^\circ\text{C}$; $\varepsilon = 3,5$; $\lambda = 3$; $k = 1,4$. Теплоемкость воздуха принять постоянной. Сравнить термический КПД цикла с термическим КПД цикла Карно, совершающимся при тех же предельных температурах.

2. Температура воспламенения топлива, подаваемого в цилиндр двигателя с изобарным подводом теплоты, равна 700°C . Определить минимально необходимое значение степени сжатия ε , если начальная температура воздуха $t_1 = 67^\circ\text{C}$. Сжатие считать адиабатным при $k = 1,4$.

3. Определить параметры характерных для цикла точек (цикл поршневого двигателя внутреннего сгорания с подводом теплоты при постоянном давлении), количество подведенной и отведенной теплоты, термический КПД цикла и его полезную работу. Известно: рабочее тело воздух; $p_1 = 0,1$ МПа; $t_1 = 67^\circ\text{C}$; степень сжатия $\varepsilon = 10,5$; $k = 1,4$, степень предварительного расширения $\rho = 1,6$. Теплоемкость воздуха принять постоянной. Сравнить термический КПД цикла с термическим КПД цикла Карно, совершающимся при тех же предельных температурах.

4. Рабочее тело поршневого двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты обладает свойствами воздуха. Известны начальные параметры: давление $p_1 = 0,1$ МПа, температура $t_1 = 27^\circ\text{C}$, и следующие характеристики цикла: степень сжатия $\epsilon = 7$, степень предварительного расширения $\rho = 1,2$, степень повышения давления $\lambda = 2$. Определить параметры в характерных для цикла точках, количество подведенной теплоты, полезную работу и термический КПД цикла. Теплоемкость рабочего тела принять постоянной.

5. Газовая турбина работает по циклу с подводом теплоты при постоянном давлении. Начальные параметры $p_1 = 0,1$ МПа и температура $t_1 = 27^\circ\text{C}$; температура $t_4 = 400^\circ\text{C}$; степень повышения давления $\lambda = 2$. Определить параметры в характерных для цикла точках, количество подведенной теплоты, полезную работу и термический КПД цикла. Теплоемкость рабочего тела принять постоянной.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие преимущества имеют двигатели внутреннего сгорания по сравнению с другими типами тепловых двигателей?

2. Что такое степень сжатия и как эта величина влияет на значение термического КПД цикла Отто?

3. Почему в цикле Дизеля возможно осуществить более высокую степень сжатия, чем в цикле Отто?

4. Как определяется оптимальная величина степени сжатия в цикле Дизеля?

5. Каковы недостатки двигателя Дизеля по сравнению с двигателем Отто?

6. В чем состоит преимущество двигателя внутреннего сгорания со смешанным подводом теплоты?

7. В чем состоит преимущество газотурбинной установки по сравнению с поршневыми двигателями внутреннего сгорания?

8. Как подбирается величина степени повышения давления в современных газотурбинных установках?

9. Для чего применяется регенерация теплоты в газотурбинных установках?

10. Почему цикл газотурбинной установки с подводом теплоты при постоянном объеме не получил широкого распространения?

11. Как влияет величина показателя адиабаты рабочего тела на КПД циклов тепловых двигателей?

5. ВВЕДЕНИЕ В ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

5.1. ПОНЯТИЕ ОБ ЭКСЕРГИИ

Различные виды энергии не одинаковы с практической точки зрения, так как возможность использования энергии зависит от ее характеристик и параметров окружающей среды.

Например, ценность теплового потока определяется его температурой. Пусть для отопления комнаты с температурой 20°C подается одинаковое количество теплоты, но в первом случае температура вода 80°C , а во втором ее расход в два раза больше, но температура 40°C . Количество передаваемого тепла определяется уравнением теплообмена $q = k\Delta t$. В первом случае температурный напор $\Delta t = 80 - 20 = 60^{\circ}\text{C}$, во втором – $\Delta t = 40 - 20 = 20^{\circ}\text{C}$. Коэффициент теплопередачи при таком изменении температуры и расхода воды останется почти постоянным. Значит в первом случае в комнату будет передано тепла в три раза больше, чем во втором. Если температура в комнате будет 0°C , то температурный напор составит соответственно 80°C и 40°C и тепла во втором случае будет передано уже в два раза меньше. Таким образом, низкотемпературный поток способен отдать тепла намного меньше, чем высокотемпературный, даже если у них обоих одинаковая энтальпия.

В соответствии с возможностью использования энергию можно разделить на два вида.

1. Упорядоченная или организованная энергия, которая может быть полностью преобразована в другой вид энергии. Обычно к этому виду относится механическая и электрическая энергия.

2. Неупорядоченная энергия, которая не может быть полностью превращена в другой вид, а возможность её превращения определяется как её характеристиками, так и параметрами окружающей среды.

С позиций закона сохранения энергии (первого закона термодинамики) упорядоченная и неупорядоченная энергия равноценны. Но с точки зрения второго закона термодинамики при любом необратимом процессе происходит снижение качества энергии и возрастает энтропия системы.

Так как механическая работа всегда может быть полностью преобразована в другой вид энергии, то есть является упорядоченной, то качество энергии характеризуется ее способностью совершать работу. Для неупорядоченной энергии максимально возможная работа может быть получена при переходе системы в состояние равновесия с окружающей

средой. Эта работа называется эксергией. В состоянии равновесия с окружающей средой система работу совершать не может и её энергетическая ценность и эксергия равны нулю.

Эксергия – это работа, которая может быть совершена системой в результате её обратимого (то есть при отсутствии потерь) перехода в состояние равновесия с окружающей средой. Обозначается эксергия символом e , она имеет такую же размерность, как и работа – Дж, а эксергетические потоки имеют размерность Вт.

Эксергия характеризует упорядоченную или безэнтропийную часть энергии. Например, если системе сообщается теплота (процесс 1–2), то всё тепло, сообщенное системе, представляет площадь криволинейной трапеции, ограниченной сверху линией 1–2. Эксергия – часть этой площади, ограниченной линией изотермы абсолютной температуры окружающей среды $T_0 = \text{const}$ (рис. 5.1).

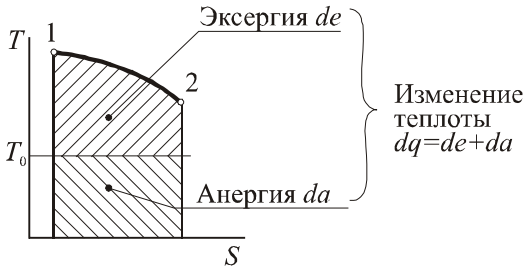


Рис.5.1. Эксергия и анергия

Таким образом, изменение эксергии имеет вид

$$de = dq - T_0 dS \quad (5.1)$$

С понятием эксергия связано понятие анергия. *Анергия* - это часть энергии, которая не может быть превращена в работу. Таким образом, общая энергия тела есть сумма эксергии и анергии (рис. 5.1):

$$\text{Энергия} = \text{Эксергия} + \text{Анергия}$$

Анергии, в соответствии со вторым законом термодинамики, в природе бесконечно много, а количество эксергии конечно.

Эксергия позволяет оценивать энергию различного вида путем представления ее в едином виде – полезной (упорядоченной, безэнтропийной) энергии.

Значение эксергии зависит от параметров окружающей среды.

Окружающая среда – это система, параметры которой постоянны и не зависят от рассматриваемой системы. Окружающая среда характеризуется температурой, давлением и составом. Эксергия окружающей среды равна нулю. Системы, параметры которой равны параметрам окружающей среды так же имеют нулевую эксергию. Таким образом эксергией характеризуются только системы, параметры которой отличаются от параметров окружающей среды.

Эксергетический баланс

Материальный и тепловой баланс составляются исходя из законов сохранения материи и энергии. Под потерями в этих балансах подразумевается переход вещества из системы в окружающую среду. При необратимых процессах происходит ухудшение качеств энергии и необратимые потери эксергии. Поэтому закон сохранения для эксергии неприменим.

Эксергетический баланс имеет вид

$$\Sigma e_{\text{вх}} = \Sigma e_{\text{вых}} + \Sigma \Delta e, \quad (5.2)$$

где $\Sigma e_{\text{вх}}$, $\Sigma e_{\text{вых}}$ – сумма эксергий входных и выходных потоков; $\Sigma \Delta e$ – безвозвратные потери эксергии.

Баланс эксергии можно изобразить с помощью диаграммы Грассмана (рис. 5.2).

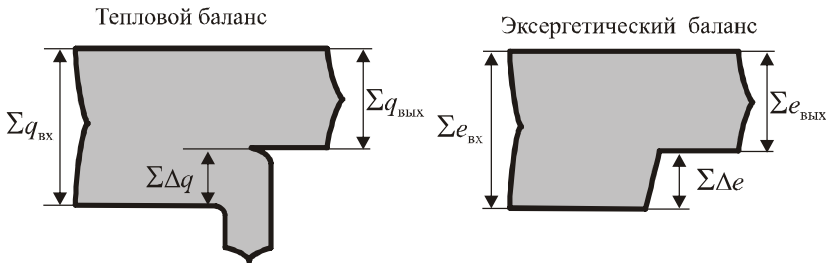


Рис.5.2. Диаграммы Сенки для теплоты и Грассмана для эксергии:
 Δq – потери энергии; Δe – потери эксергии

Эксергетический КПД η_e представляет отношение эксергии, выходящей из системы к эксергии, полученной системой

$$\eta_e = \frac{\Sigma e_{\text{вых}}}{\Sigma e_{\text{вх}}} = 1 - \frac{\Sigma \Delta e}{\Sigma e_{\text{вх}}}. \quad (5.3)$$

Для обратимых процессов потери эксергии $\Sigma \Delta e = 0$ и эксергетический КПД $\eta_e = 1$, для необратимых $\Sigma \Delta e > 0$ и $\eta_e < 1$. Таким образом потери эксергии характеризуют необратимость происходящих в системе процессов.

Потери эксергии разделяются на два вида:

- внешние, связанные с материальными и тепловыми потерями в окружающую среду;
- внутренние, связанные с необратимостью происходящих в системе процессов, они могут быть определены по формуле Гюи-Стодолы:

$$\Sigma \Delta e = T_0 \Sigma \Delta S, \quad (5.4)$$

где T_0 – температура окружающей среды, К; ΔS – изменение энтропии веществ в процессе.

5.2. ВИДЫ ЭКСЕРГИИ

Эксергию, как и энергию, можно разделить на два основных вида.

1. Эксергия для энергии и веществ, не характеризуемой энтропией (то есть для упорядоченной или организованной энергии). В этом случае вся энергия, заключённая в рассматриваемой форме, может быть использована, и эксергия равна энергии. К этому виду относится:

- а) эксергия механической работы;
- б) эксергия электрической энергии.

2. Эксергия веществ и потоков энергии, характеризуемых энтропией (то есть для неупорядоченной энергии, при преобразовании которой происходит изменение энтропии). Эта эксергия всегда меньше энергии вещества, и для ее расчета существуют специальные методики. К этой категории относятся:

а) *термомеханическая* (или термомодеформационная) эксергия вещества, обусловленная различием температуры и давления вещества и среды. Она состоит из термомеханической эксергии вещества в *замкнутом объеме* и в *потоке*. Эксергия вещества в замкнутом объеме рассматривается для закрытых систем, отдельных от окружающей среды неподвижной, но способной проводить тепло оболочкой. Обычно эти технологические установки периодического действия. Термомеханическая эксергия вещества в потоке рассматривается для установок непрерывного действия.

б) *химическая* (или нулевая) эксергия, связанная с разностью составов вещества или системы и окружающей среды. Химическая эксергия делится на *реакционную*, связанную с химическими соединениями, входящими в вещество, и *концентрационную*, связанную с наличием смеси нескольких веществ или с разной концентрацией соединений в системе и в окружающей среде.

в) *эксергия потоков энергии*, не связанных с веществом, делится на эксергию *теплового потока* и эксергию *излучения*. К этим видам эксергии относится теплота, передаваемая теплопроводностью, конвекцией и излучением, но не теплота технологических материалов, газов и жидкостей (их эксергия характеризуется термомеханической составляющей).

Классификацию различного вида эксергии можно представить в виде схемы (рис. 5.3).



Рис.5.3. Классификация эксергии

Обычно для замкнутых систем (установок периодического действия) учитывается термомеханическая эксергия вещества в замкнутом объеме. Для потоков вещества, входящих или выходящих из установки, может быть учтена, при наличии разности параметра потоков и окружающей среды, термомеханическая эксергия вещества в потоке и химическая эксергия. Эксергия потоков энергии учитывается для потерь тепла, происходящих через стенки печи и потерь тепла излучением через неплотности и отверстия в установке. Далее все виды эксергии рассмотрены подробно.

5.3. ЭКСЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЁМЕ

Эксергия вещества в замкнутом объеме рассматривается для случая отделения системы от окружающей среды неподвижной замкнутой оболочкой, которая препятствует массообмену, но позволяет осуществлять теплообмен. Поэтому при расчете эксергии вещества в замкнутом объеме в качестве параметров окружающей среды необходимо знать только её температуру и давление, а состав роли не играет. Таким образом вещество в замкнутом объеме характеризуется только термомеханической эксергией.

Значение термомеханической эксергии вещества в замкнутом объеме всегда больше или равна нулю и не может принимать отрицательное значение, так как при любых давлениях и температурах система всегда может совершить работу (сжатия или расширения).

Эксергия в рассматриваемом случае равна максимальной работе, которое вещество с параметрами p, v, T, u, i, S может совершить при переходе в равновесие с окружающей средой, параметры которой $p_0, v_0, T_0, u_0, i_0, S_0$ (где p – давление; v – удельный объем, величина, обратная плотности, T – температура; u – внутренняя энергия; i – энтальпия; S – энтропия).

Согласно первому закону термодинамики подводимое к системе тепло dq тратится на изменение внутренней энергии du и совершение механической работы dl , таким образом

$$du = dq - dl. \quad (5.5)$$

Изменение теплоты в обратимом процессе осуществляется при температуре T_0 :

$$dq = T_0 dS. \quad (5.6)$$

Эксергия (полезная работа) de_v равна совершаемой работе dl за вычетом работы, затрачиваемой на преодоление давления окружающей среды:

$$de_v = dl - p_0 dv. \quad (5.7)$$

С учетом (5.5) и (5.6) получаем:

$$de_v = T_0 dS - du - p_0 dv. \quad (5.8)$$

Проинтегрировав выражение (5.8) относительно процесса перехода в состояние равновесия с окружающей средой. получаем

$$e_v = T_0 \int_S^{S_0} dS - \int_u^{u_0} du - p_0 \int_v^{v_0} dv = T_0(S_0 - S) - (u_0 - u) - p_0(v_0 - v). \quad (5.9)$$

Окончательно формула для расчета термомеханической эксергии вещества в замкнутом объеме имеет вид

$$e_v = (u - u_0) - T_0(S - S_0) + p_0(v - v_0). \quad (5.10)$$

Так как параметры окружающей среды постоянны, выражение (5.10) представляют в следующем виде:

$$e_v = u - T_0 + p_0v + C, \quad (5.11)$$

где C – эксергетическая функция, постоянная для заданной окружающей среды

$$C = T_0S_0 - u_0 - p_0v_0 = \text{const.} \quad (5.12)$$

Изменение термомеханической эксергии Δe_v вещества в замкнутом объеме при переходе из одного состояния в другое также определяется по выражению (5.8), но не включает эксергетическую функцию C и определяется через разность свойств веществ в начальный (точка 1) и конечный (точка 2) моменты:

$$\begin{aligned} \Delta e_v = e_{v1} - e_{v2} &= (u_2 - u_1) - T_0(S_2 - S_1) + p_0(v_2 - v_1) = \\ &= \Delta u - T_0\Delta S + p_0\Delta v. \end{aligned} \quad (5.13)$$

5.4. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА В ПОТОКЕ

Термомеханическая эксергия вещества в потоке e отличается от эксергии вещества в замкнутом объеме e_v на величину работы, связанной с перемещением потока l

$$l = pv - p_0v = v(p - p_0), \quad (5.14)$$

где p_0v – работа на преодоление сопротивления среды.

Таким образом,

$$\begin{aligned} e &= e_v + v(p - p_0) = (u - u_0) - T_0(S - S_0) + p_0(v - v_0) + pv - p_0v = \\ &= (u - u_0) + (pv - p_0v_0) - T_0(S - S_0). \end{aligned}$$

Так как $U + pv = i$, то

$$e = (i - i_0) - T_0(S - S_0), \quad (5.15)$$

или

$$e = i - T_0S + C, \text{ где } C = T_0S_0 - i_0.$$

Для изобарных процессов термомеханическая эксергия вещества в потоке и замкнутом объёме равны. Но термомеханическая эксергия вещества в потоке, в отличие от e_v , может быть и отрицательной. Знак показывает направление переноса энергии – эксергия больше нуля, если тепло передается от потока в окружающую среду и меньше нуля, если от окружающей среды к потоку (рис. 5.5).

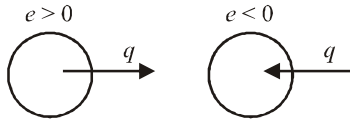


Рис.5.5. Характеристика термомеханической эксергии вещества в потоке

Для идеального газа выражение (5.15) можно записать в следующем виде:

$$e = c_p(T - T_0) - T_0 \left[c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \frac{p}{p_0} \right], \quad (5.16)$$

где c_p – изобарная теплоемкость; R – газовая постоянная. Размерность c_p и R одинаковая. Поэтому, если используется молярная теплоемкость c_p с размерностью Дж/моль·К, в качестве R используют универсальную газовую постоянную 8,314 Дж/моль·К. Если c_p – массовая теплоемкость (Дж/кг·К), то в качестве R применяют газовую постоянную $R = 8,314/M$, где M – молярная масса газа, кг/моль.

Изменение эксергии при переходе из одного состояния в другое эксергетическую функцию C не включает и определяется разностью свойств веществ в начальный (точка 1) и конечный (точка 2) моменты:

$$\Delta e = e_2 - e_1 = i_2 - i_1 - T_0(S_2 - S_1). \quad (5.17)$$

5.5. ЭКСЕРГИЯ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Эксергия теплового потока e_q равна максимальной работе, которую можно получить в обратимом цикле Карно между источником тепла с температурой T и приёмником тепла с температурой T_0 :

$$e_q = q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5.18)$$

где q – тепловой поток.

Величину термического КПД цикла Карно называют эксергетической температурой:

$$\tau_e = 1 - \frac{T_0}{T}. \quad (5.19)$$

Таким образом

$$e_q = q \tau_e. \quad (5.20)$$

На рис. 5.7 приведено сравнение величины теплового потока и его эксергии, а на рис. 5.6 – эксергетическая температура (в обоих случаях $T_0 = 273\text{K}$). Как видно из графиков, эксергетическая температура равна нулю при температуре окружающей среды и стремится к единице при повышении температуры. Таким образом чем выше температура теплового потока, тем большая часть теплоты в нем является полезной, то есть тем выше доля эксергии в нем.

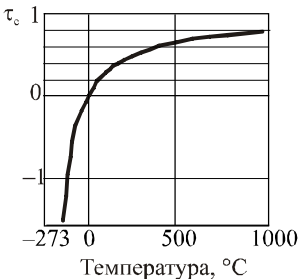


Рис.5.6. Эксергетическая температура

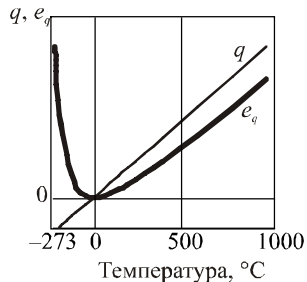


Рис. 5.7. Сравнение теплового потока и его эксергии

Если температура источника меняется от T_1 до T_2 то изменение эксергии теплового потока будет иметь вид

$$de_q = dq \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) = dq - T_0 \frac{dq}{T} = dq - T_0 dS, \quad (5.21)$$

или

$$e_q = \int_{T_1}^{T_2} de_q = \int_{T_1}^{T_2} dq - T_0 \int_{T_1}^{T_2} dS = q - T_0 \Delta S$$

Термомеханическая эксергия вещества имеет связь с величиной эксергии теплового потока, который переносится этим веществом. Рассмотрим изменение термомеханической эксергии:

$$\Delta e = \Delta i - T_0 \Delta S \quad (5.22)$$

Разделив уравнение (5.22) на Δi , получаем:

$$\frac{\Delta e}{\Delta i} = 1 - T_0 \frac{\Delta S}{\Delta i}.$$

Так как в изобарном процессе подведенное тепло равно изменению энтальпии системы, то есть $\Delta i = q$, то можно записать

$$\frac{\Delta e}{\Delta q} = 1 - T_0 \frac{\Delta S}{\Delta q} = 1 - \frac{T_0}{T} = \tau_e,$$

или

$$\Delta e = q \tau_e = e_q. \quad (5.23)$$

Таким образом, при изобарном процессе изменение термомеханической эксергии равно эксергии теплового потока, подведенного к веществу или отведенного от него. Это даёт альтернативный способ расчета эксергии теплового потока, когда процесс передачи тепла сложен и для прямого расчета e_q нет достаточных данных или он характеризуется большими погрешностями. Например, такой способ может применяться для расчета эксергии теплового потока потерь тепла через стенки печи, который состоит из нескольких потоков, включающих тепловые потоки излучением, конвекцией и теплопроводностью между материалом, газами и стенкой печи, теплопроводности в многослойной стенке, теплоотдачу конвекцией и излучением от наружной стенки печи.

5.6. ЭКСЕРГИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Эксергия излучения e_ε определяется из выражения:

$$de_\varepsilon = dq_{\text{изл}} - T_0 dS,$$

или для серого тела

$$e_\varepsilon = \varepsilon \sigma \frac{3T^4 + T_0^4 - 4T_0T^3}{3}, \quad (5.24)$$

где ε – степень черноты источника излучения; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/К⁴ – постоянная Стефана-Больцмана.

На рис. 5.8 приведено сравнение излучения серого тела и эксергии этого излучения.

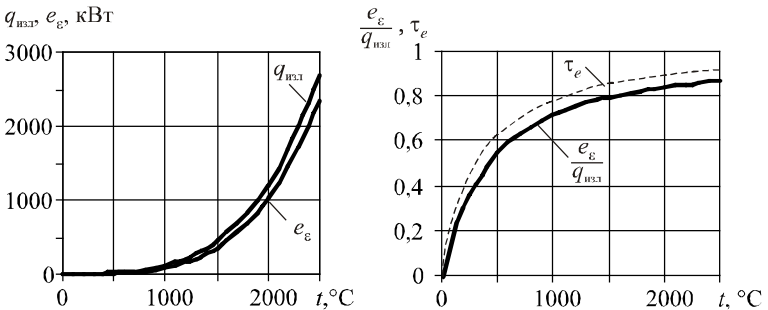


Рис. 5.8. Излучение серого тела $q_{\text{изл}}$ и эксергия этого излучения e_ε ($\varepsilon=0,8$)

Видно, что как и для теплового потока, при повышении температуры различие между энергией и эксергией уменьшается. Соотношение между эксергией и энергией излучения несколько меньше, чем эксергетическая температура тела.

5.7. ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСЕРГИЯ

Химическая эксергия равна работе, совершаемой системой при ее обратимом переходе в состояние равновесия с окружающей средой, то есть в устойчивое состояние, при котором отсутствуют химические реакции между веществами и они бесконечное время могут находиться без химических и фазовых изменений. Реакционную составляющую химической эксергии необходимо учитывать, если в системе идут химиче-

ские реакции, а концентрационную – если происходит смешение веществ или разделение смесей смесей.

Для расчета химической эксергии необходимо выбрать вещества отсчета, находящиеся в равновесии с окружающей средой, то есть не изменяющиеся, например не разлагающиеся и не окисляющиеся, в течение долгого промежутка времени. Обычно веществами отсчета являются высшие оксиды, карбонаты, силикаты, то есть вещества, наиболее распространенные в природе. От выбора веществ отсчета зависит и полученные значения химической эксергии.

Химическую эксергию Я. Шаргут предложил рассчитывать по следующей методике, отнесенной к одному килограмму вещества.

1. Исходное вещество из состояния равновесия с окружающей средой проводят в термодинамические нормальные условия, то есть те, при которых приводятся термодинамические данные (25°C и $101,3$ кПа). Изменение эксергии для этого процесса

$$\Delta e_1 = e_n - e_0 = i_n - i_0 - T_0(S_n - S_0), \quad (5.25)$$

где e_n , i_n , S_n – эксергия, энтальпия и энтропия вещества при нормальных условиях; T_0 – температура окружающей среды; e_0 , i_0 , S_0 – эксергия, энтальпия и энтропия вещества при давлении и температуре окружающей среды.

2. Определяют эксергию преобразования исходного вещества в принятые вещества отсчета (или эксергию девальвации вещества)

$$\Delta e_2 = e_{\text{исх.в-ва}} - e_{\text{в-ва отсчёта}} = i_n - T_0 S_n$$

3. Вычисляют эксергию процесса перевода веществ, в ходящих в реакцию девальвации к расчетным условиям.

$$e_3 = \sum \eta'' \Delta H'' - \sum \eta' \Delta H' - T_0 (\sum \eta'' \Delta S'' - \sum \eta' \Delta S') = \Delta Z_0$$

где $\Delta H''$, $\Delta S''$ – энтальпии и энтропии веществ; $\Delta H'$, $\Delta S'$ – энтальпии и энтропии исходных веществ реакции девальвации; η'' , η' – стехиометрические коэффициенты веществ реакции. ΔZ_0 – изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса).

Для упрощения расчета реакционной эксергии предложено использование следующего выражения

$$e_f = e_1 + e_2 + e_3.$$

В указанной формуле легко выделить эксергию элементов, из которых состоят вещества.

В результате получается упрощенная методика расчета реакционной составляющей эксергии вещества. Если формула веществ $A_aB_bC_c$, где А, В, С – элементы; a, b, c – стехиометрические коэффициенты, то

$$e_r = \Delta Z_{298} + a e_a + b e_b + c e_c, \quad (5.26)$$

где e_a, e_b, e_c – эксергия элементов; ΔG_{298} – энергия Гиббса (изобарно-изометрический потенциал).

В табл. 5.1 представлена химическая эксергия химических элементов, а в приложении 1 – энергия Гиббса химических соединений.

Концентрационная составляющая химической эксергии определяется работой, необходимой для получения вещества в чистом виде.

$$e_k = \Delta H_0 + T_0(S_0 - S) = T_0(S_0 - S) = RT_0 \ln p_0/p \quad (5.26)$$

где R – универсальная газовая постоянная, p_0 – нормальное давление, p – парциальное давление газа.

Для растворов концентрационная составляющая компонента:

$$e_k = RT_0 \ln \frac{1}{x} = -RT_0 \ln x \quad (5.26)$$

где x – молярная доля составляющей.

Для всей смеси веществ концентрационная составляющая имеет вид:

$$\Sigma e_k = -RT_0 \Sigma x_i \ln x_i = -RT_0 \Sigma x_i \ln p_i/p_0 \quad (5.26)$$

Концентрационная составляющая учитывается, если в рассматриваемом процессе меняется состав смеси. В процессах теплообмена без химических и фазовых превращений эту составляющую можно не учитывать.

5.8. ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИКЛОВ

Как отмечалось ранее эксергия теплового потока является работой, получаемой в цикле Карно, если приемник теплоты – окружающая среда. Определение эффективности тепловых циклов на основе эксергии, а не работы, позволяет сравнивать установки, работающие в разных условиях окружающей среды. Если принять, что наиболее эффективная работа тепловой машины будет, когда температура теплоприемника равна температуре окружающей среды (то есть отводится вся имеющиеся эксергия), то эксергетический КПД η_e цикла Карно будет иметь вид:

Таблица 5.1

Эксергия элементов

Группы	VIII								
	Химический элемент → Молярная масса, г/моль → Эксергия, кДж/моль → Вещество отчета →								
I	H 1,00797 117,697 (H ₂ O)								He 4,0026 30,146 (He)
II	Li 6,939 186,740 (LiCl) Be 9,0122 594,680 (BeO·Al ₂ O ₃)	B 10,811 610,716 (H ₃ BO ₃)	C 12,01115 410,828 (CO ₂)	N 14,00667 0,335 (N ₂)	O 15,9994 1,968 (O ₂)	F 18,9984 308,247 (Ca ₁₀ P ₂ O ₂₄ F ₂)			Ne 20,183 27,090 (Ne)
III	Na 22,9898 328,345 (Na ₂ SO ₄) Mg 24,312 618,671 (CaCO ₃ ·MgCO ₃)	Al 26,9815 788,789 (Al ₂ O ₃)	Si 28,086 853,352 (SiO ₂)	P 30,9738 866,583 (Ca ₃ (PO ₄) ₂)	S 32,064 603,221 (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	Cl 35,453 56,106 (NaCl)			Ar 39,948 11,682 (Ar)
IV	K 39,102 352,504 (KCl) Cu 63,546 101,618 (CuCO ₃)	Ca 40,08 712,879 (CaCO ₃)	Ti 47,90 886,220 (TiO ₂)	V 50,942 705,384 (V ₂ O ₅)	Cr 51,996 520,863 (Cr ₂ O ₃)	Mn 54,938 461,575 (MnO ₂)	Fe 55,847 368,414 (Fe ₂ O ₃)	Co 58,9332 222,960 (Co ₂ O ₃)	Ni 58,71 214,500 (NiO)
V	Rb 85,47 325,160 (RbCl) Sr 87,62 721,718 (SrCO ₃)	Zn 65,37 315,155 (ZnCO ₃)	Ge 72,59 493,480 (GeO ₂)	As 74,9216 381,561 (As ₂ O ₃)	Se 78,96 167,438 (SeO ₂)	Br 79,904 26,964 (KBr)			Kr 83,80 34,279 (Kr)
	Ag 107,868 86,503 (AgCl) Cd 112,40 254,025 (CdCO ₃)	Y 88,905 933,115 (Y(OH) ₃)	Zr 91,22 1019,367 (ZrO ₂)	Nb 92,908 878,726 (Nb ₂ O ₅)	Mo 95,94 672,181 (MoO ₃)	Tc [99] —	Ru 101,07 0 (Ru)	Rh 102,905 0 (Rh)	Pd 106,4 0 (Pd)
VI	Cs 132,905 345,680 (CsCl) Ba 137,34 722,969 (BaCO ₃)	La 138,81 983,610 (LaCl ₃ ·7H ₂ O)	Hf 178,49 667,457 (HfCl ₄)	Ta 180,948 951,370 (Ta ₂ O ₅)	W 183,85 818,810 (CaWO ₄)	Re 186,2 392,615 (ReO ₂)	Os 190,2 297,361 (OsO ₃)	Ir 192,2 184,647 (IrO ₂)	Pt 195,09 0 (Pt)
	Au 196,967 0 (Au)	Tl 204,37 315,658 (Tl ₂ O ₃)	Pb 207,19 210,062 (PbCO ₃)	Bi 206,980 245,568 (Bi ₂ O ₃)	Po [210] —	At 210 —			Rn [222] —

$$\eta_e = \frac{\eta_t}{\tau_e} = \frac{\frac{T_2 - T_1}{T_2}}{\frac{T_2 - T_{o,c}}{T_{o,c}}}, \quad (5.27)$$

где T_2 – температура теплоисточника; T_1 – температура теплоприемника; $T_{o,c}$ – температура окружающей среды.

Для обратного холодильного цикла эксергетический КПД имеет вид

$$\eta_e = \varepsilon \tau_e = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \frac{T_2 - T_{o,c}}{T_{o,c}}, \quad (5.28)$$

Как видно из выражений (5.27), (5.28) если в цикле Карно $T_2 = T_{o,c}$, а в обратном холодильном цикле $T_1 = T_{o,c}$, то $\eta_e = 1$.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать эксергию воздуха в замкнутом объёме при температурах -50 , 0 , 500 и 1000°C . Параметры окружающей среды $p_0 = 101,396$ кПа, $T_0 = 0^\circ\text{C}$ (273К).

Решение

По таблице термодинамических данных воздуха находим свойства при заданных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$S, \text{кДж/кг}\cdot\text{K}$	$u, \text{кДж/кг}$	$v = 1/\rho, \text{м}^3/\text{кг}$	$i, \text{кДж/кг}$
-50	223	6,4054	159,07	0,63	223,11
0	273	6,6080	194,84	0,77	273,23
500	773	7,6805	570,54	2,19	792,43
1000	1273	8,2487	998,58	3,61	1363,97

Эксергетическая функция

$$C = 273 \cdot 6,6080 - 194,84 + 101,396 \cdot 0,77 = 1531 \text{ кДж/кг.}$$

Эксергия воздуха в замкнутом объёме

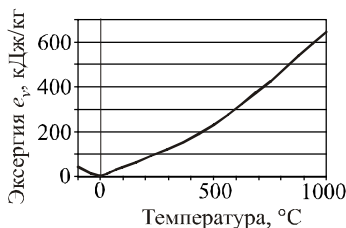
$$e_v(-50^\circ\text{C}) = 159,07 - 273 \cdot 6,4054 + 101,396 \cdot 0,63 + 1531 = 5,2 \text{ кДж/кг;}$$

$$e_v(0^\circ\text{C}) = 0;$$

$$e_v(500^\circ\text{C}) = 570,54 - 273 \cdot 7,6805 + 101,396 \cdot 2,19 = 226,5 \text{ кДж/кг;}$$

$$e_v(1000^\circ\text{C}) = 998,58 - 273 \cdot 8,2487 + 101,396 \cdot 3,61 = 643,1 \text{ кДж/кг.}$$

Изменение эксергии представлено на рис. Как видно из графика, e_v всегда больше 0.



2. Рассчитать удельные потери эксергии и эксергетический КПД при дросселировании насыщенного водяного пара от давления $p_1 = 1$ МПа до давления $p_2 = 300$ кПа.

Решение

Параметры насыщенного водяного пара:

а) при давлении $p_1 = 1$ МПа (по таблицам термодинамических свойств воды и водяного пара в состоянии насыщения)

$$i_1 = 2777,0 \text{ кДж/кг}; s_1 = 6,585 \text{ кДж/(кг·К)};$$

б) при давлении 300 кПа

$$i_2 = i_1 = 2777,0 \text{ кДж/кг}; s_2 = 7,110 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

в) при параметрах окружающей среды $p_0 = 100$ кПа, $t_0 = 20^\circ\text{C}$ (по таблицам термодинамических свойств воды и перегретого водяного пара):

$$i_0 = 84,0 \text{ кДж/кг}, s_0 = 0,296 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Удельные эксергии потока пара до и после дросселирования определяем как термомеханическую эксергию вещества в потоке:

$$e_1 = (2777,0 - 84,0) - (273 + 20) \cdot (6,585 - 0,296) = 850,3 \text{ кДж/кг}$$

$$e_2 = (2777,0 - 84,0) - (273 + 20) \cdot (7,110 - 0,296) = 696,5 \text{ кДж/кг}.$$

Потери эксергии при дросселировании

$$\Delta e = 850,3 - 696,5 = 153,8 \text{ кДж/кг}.$$

Эксергетический КПД процесса

$$\eta_e = 696,5 / 850,3 = 0,82 \text{ (82\%)}.$$

3. Сравнить эксергию 1 МДж теплоты, передаваемой от теплоносителя с температурой 60°C , 80°C , 100°C в помещение с температурой 20°C . Определить эксергетический КПД процесса теплопередачи.

4. Рассчитать химическую эксергию MgCO_3 .

Решение

По прил. 1 для MgCO_3 находим $-\Delta Z_{298}^0 = 1028,87$ кДж/моль. По табл. 5.1. находим эксергию элементов $e_{\text{Mg}} = 618,671$; $e_{\text{C}} = 410,828$; $e_{\text{O}} = 1,968$ кДж/моль. Химическая эксергия MgCO_3

$$e_r = -1028,87 + 618,671 + 410,828 + 3 \cdot 1,968 = 32,597 \text{ кДж/моль.}$$

5. Рассчитать химическую эксергию азота, содержащегося в природном воздухе, при $T_0 = 298\text{K}$.

Решение

Так как азот обычно является веществом отсчета, реакционная составляющая эксергии равна нулю. Концентрационная составляющая определяется содержанием азота в воздухе, которое равно 79%. Таким образом

$$e_k = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{1}{0,79} = 584 \text{ Дж/моль.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем отличия упорядоченной и неупорядоченной энергии.
2. Что такое эксергия и аннергия.
3. Что такое окружающая среда, как она влияет на величину эксергии.
4. Классификация эксергии.
5. Расчет термомеханической эксергии веществ в замкнутом объеме.
6. Расчет термомеханической эксергии веществ в потоке.
7. Расчет эксергии теплового потока и излучения.
8. Расчет химической эксергии.

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

6.1. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

В химической термодинамике основные законы термодинамики и общие методы исследования применяются для изучения химических процессов. При этом может быть установлен энергетический баланс химической реакции, направление ее возможного развития, скорость реакции и т. п. На основании первого закона термодинамики могут быть составлены тепловые балансы химических реакций и определены их тепловые эффекты.

Количество теплоты, которое подводится к рабочему телу, идет на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил. Это положение первого закона технической термодинамики записывается в виде равенства

$$dQ = dU + dL. \quad (6.1)$$

Ранее при рассмотрении первого закона термодинамики считалось, что при превращении теплоты в работу Q рабочее вещество не претерпевало химических превращений. Для того, чтобы применить уравнение первого закона к химическим процессам, следует учесть, что протекание химических реакций связано с изменением состояния атомов и электронов в молекулах реагирующих веществ. При этом происходит изменение внутренней энергии, которое может проявиться в виде теплоты или работы. Уменьшение внутренней энергии в результате реакции будет соответствовать определенному количеству выделившейся теплоты и совершенной системой работы.

При использовании первого закона термодинамики применительно к химическим процессам следует учесть, что:

а) в отличие от технической термодинамики все уравнения, как правило, записываются не для 1 кг, а для 1 моль (кмоль) вещества;

б) в величину работы входит не только работа расширения или сжатия газа, но и работа в результате действия электрических, световых и других сил, которые могут проявляться в ходе химической реакции. Работа в химической термодинамике обозначается буквой A .

При принятых замечаниях уравнение *первого закона термодинамики, применительно к химическим реакциям*, имеет вид

$$\Delta U = Q + A, \quad (6.2)$$

где ΔU — убыль внутренней энергии системы; Q — теплота реакции; A — работа реакции (она имеет противоположный знак с работой расширения уравнения первого закона технической термодинамики).

Таким образом, выделение теплоты в реакции и совершение работы осуществляется за счет изменения внутренней энергии системы.

Работа реакции складывается из работы расширения или сжатия L , отнесенной к 1 моль вещества, и работ электрических, магнитных, световых и других сил, обозначенных через A_x . Следовательно, работа реакции равна

$$A = L + A_x. \quad (6.3)$$

Так как

$$L = \int_1^2 p dV, \text{ то} \quad (6.4)$$

$$A = \int_1^2 p dV + A_x. \quad (6.5)$$

Изменение внутренней энергии может распределяться между теплотой и работой различно и возможны крайние случаи, когда:

а) максимум внутренней энергии превращается в работу

$$\Delta U = Q_{\min} + A_{\max} \quad (6.6)$$

где A_{\max} — максимальная работа реакции; при этом в реакции выделяется минимум теплоты, не превращенной в работу;

б) в реакциях, кроме работы расширения и сжатия, другой работы не производится $A_{\min} = L$; в этом случае имеем наибольшее количество теплоты и минимум работы

$$\Delta U = Q_{\max} + A_{\min}. \quad (6.7)$$

В первом случае реакция протекает в условиях полной обратимости, а во втором она необратима.

6.2. ТЕПЛОТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением теплот химических реакций, называется *термохимией*. В общем случае уравнения химических реакций записывают в виде

$$\sum X_1 + Q = \sum X_2, \quad (6.8)$$

где $\sum X_1$ — исходные вещества; $\sum X_2$ — продукты реакции; Q — изменение энтальпии в ходе реакции (теплота химической реакции).

Если величина $Q < 0$, то есть реакция идет с выделением теплоты, она называется *экзотермической*. Если величина $Q > 0$, то есть реакция идет с поглощением теплоты, она называется *эндотермической*.

Необходимо пояснить, что в расчетах могут использоваться две различные системы отсчета тепловых эффектов: термохимическая и термодинамическая. В термохимической системе принята обратная система обозначений: знак теплового эффекта $Q_{т.х}$ экзотермической реакции считается положительным, а знак теплового эффекта эндотермической реакции – отрицательным. Таким образом $Q = -Q_{т.х}$. В дальнейшем в разделе используется только термодинамическая система.

В химических процессах изменение состояния системы может характеризоваться не двумя, как в технической термодинамике, а тремя или более параметрами (например, давление, удельный объем, концентрация). Так как химические реакции рассматриваются идущими при постоянной температуре, то реакция, идущая при постоянном объеме, называется *изохорно-изотермической* ($v, T = \text{const}$), а реакция, идущая при постоянном давлении, называется *изобарно-изотермической* ($p, T = \text{const}$).

Для реакций между твердыми и жидкими телами или для газовых реакций, идущих в постоянном объеме, $dv = 0$,

$$L = A = \int_{v_1}^{v_2} pdv = 0, \quad (6.9)$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (6.10)$$

где Q_v – теплота изохорно-изотермической реакции, соответствующая изменению внутренней энергии.

Для химической реакции при постоянном давлении, $dp = 0$,

$$A = L = \int_{v_1}^{v_2} pdv = p(v_2 - v_1), \quad (6.11)$$

$$Q_p = \Delta U + p(v_2 - v_1), \quad (6.12)$$

где Q_p – теплота реакции при постоянном давлении.

Теплота химической реакции при $p = \text{const}$ и отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения или сжатия, называется *тепловым эффектом реакции*.

Тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - p(v_2 - v_1) = U_2 - U_1 + pv_2 - pv_1 = \\ &= (U_2 + p_1v_2) - (U_1 + p_1v_1) = I_2 - I_1 = \Delta I, \end{aligned} \quad (6.13)$$

где $I_1 = U_1 + p_1V_1$ и $I_2 = U_2 + p_2V_2$ – начальная и конечная энтальпии.

Связь между теплотой реакции при постоянном давлении и постоянном объеме зависит от температуры, при которой идет реакция, и от изменения в ней числа молей газообразных реагентов. Как правило, если число молей Δn после реакции увеличивается, то система совершает работу расширения и $Q_v > Q_p$. Если $\Delta n < 0$, то $Q_v < Q_p$. Если число молей в реакции остается постоянным $\Delta n = 0$, то $Q_v = Q_p$.

При составлении термохимических уравнений важно знать, в каком состоянии находятся реагирующие вещества, так как величина теплоты реакции зависит от их агрегатного состояния. Обычно в термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, фигурируют теплоты реакций при постоянном давлении, и $Q = \Delta I$.

Стандартные тепловые эффекты реакций представляют собой изменение энтальпии системы в результате химической реакции, причем исходные вещества и продукты реакции должны находиться в стандартных условиях.

При вычислении величины изменения энтальпии не имеет значения, какое состояние берется за начало отсчета. В термодинамике принято за стандартное состояние $T = 298\text{K}$ (25°C) и $p = 101,3$ кПа. Теплота образования вещества из химических элементов, определенная при стандартных условиях, называется *стандартной теплотой образования* и обозначается ΔI_{298}^0 . Например, для углекислого газа стандартная теплота образования из элементов определится по уравнению



Стандартная теплота образования ряда веществ приведена в прил. 1. Для химических элементов величина ΔI_{298}^0 равна 0.

Большинство соединений образуется из элементов с выделением теплоты и соответственно для них величина ΔI_{298}^0 отрицательна. Лишь для немногих соединений, реакции образования которых из элементов эндотермические, величина ΔI_{298}^0 положительна (например для C_2H_2 , C_2H_4 , NO , NO_2 , N_2O_5).

При теплотехнических расчетах используется теплота сгорания веществ и топлива. *Стандартная теплота сгорания* представляет собой изменение энтальпии при реакции данного вещества с элементарным кислородом, причем исходные вещества и продукты реакций должны быть взяты при стандартных условиях. *Теплотой сгорания (теплотворностью) топлива* Q_T называют количество теплоты, выделенное при полном сгорании 1 кг или 1 м^3 топлива. Таким образом

$$Q_T = -Q = I_1 - I_2 \quad (6.15)$$

Теплота сгорания определяется опытным путем в калориметрической бомбе при постоянном объеме (Q_v) или в калориметре при постоянном давлении (Q_p). Величины Q_v и Q_p различаются на величину работы расширения

$$Q_v = Q_p + p(v_2 - v_1). \quad (6.16)$$

Разница между ними не превышает 0,5—1,5%, поэтому принимают

$$Q_v \approx Q_p = Q \quad (6.17).$$

Различают *низшую теплоту сгорания* топлива Q_H (международное обозначение Q_i), которая определяется при условии, что в продуктах сгорания влага находится в виде водяных паров, и *высшую теплоту сгорания* Q_B (международное обозначение Q_s), определяемую при условии нахождения влаги в продуктах сгорания в жидком виде. Разница между этими теплотами сгорания равна теплоте испарения воды, содержащейся в продуктах горения, при стандартных условиях.

6.3. ЗАКОН ГЕССА

Следствием первого закона термодинамики является закон Гесса (или закон постоянства тепловых сумм), который устанавливает, что теплота реакции не зависит от ее пути и количества промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями реагирующих веществ.

Действительно, при $v, T = \text{const}$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (6.18)$$

то есть тепловой эффект реакции является функцией состояния системы и не зависит от пути перехода системы из первого состояния во второе.

Если же реакция происходит при $p, T = \text{const}$, то

$$Q_p = I_2 - I_1 = \Delta I, \quad (6.19)$$

и тепловой эффект также не зависит от пути.

Из закона Гесса следуют несколько важных практических выводов.

1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено.

2. Тепловые эффекты прямой и обратной реакции равны, но противоположны по знаку.

3. Если из двух одинаковых систем образуются разные конечные продукты, то тепловой эффект превращения одного конечного продукта в другой равен разности между тепловыми эффектами образования систем.

Таким образом закон Гесса позволяет вычислить теплоты реакций, которые непосредственно не могут быть измерены. В таких случаях

составляют термохимические уравнения, решая которые определяют теплоту искомой реакции.

Например, реакция сгорания твердого углерода до CO невозможна, так как всегда образуется некоторое количество CO₂. Но рассчитать тепловой эффект этой реакции можно, зная тепловые эффекты реакций сгорания углерода до CO₂ и окисления CO до CO₂, кДж/моль:

$$C^{(r)} + O_2^{(r)} - 393\,700 = CO^{(r)},$$

$$CO^{(r)} + 1/2O_2^{(r)} - 283\,300 = CO_2^{(r)}.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$C^{(r)} + 1/2O_2^{(r)} - 110\,400 = CO^{(r)}.$$

В приведенных уравнения индекс (r) обозначает газообразное состояние соединения.

Также закон Гесса позволяет определять тепловой эффект реакций по значениям стандартной энтальпии образования химических соединений из элементов $\Delta_f^0_{298}$ исходных веществ и продуктов реакций (рис 6.1).

Заменяя рассматриваемую реакцию, обозначенную на рис. 6.1 как *a*, на реакцию *b*₁ разложения исходных веществ до элементов и реакцию *b*₂ образования из этих элементов продуктов реакции, с учетом выражения (6.19) можно определить тепловой эффект реакции *a* как сумму тепловых эффектов реакций *b*₁ и *b*₂ или разности стандартной энтальпии образования химических соединений из элементов конечной и исходной систем.

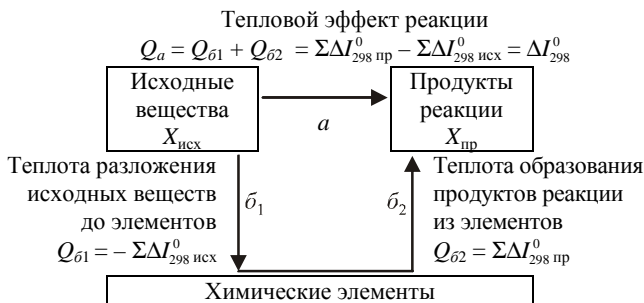


Рис. 6.1. Расчет теплового эффекта химической реакции

Таким образом для определения теплового эффекта реакции при нормальных условиях необходимо из суммы энтальпии образований исходных веществ вычесть сумму энтальпий образований продуктов реакций.

6.4. ЗАКОН КИРХГОФА

Тепловой эффект реакций не постоянен, а меняется в зависимости от температуры. Характер температурной зависимости теплоты реакции определяется уравнением Кирхгофа, которое получается из первого закона термодинамики. Для этого продифференцируем по температуре выражения (6.18), (6.19), определяемые первым законом термодинамики.

Для реакции V , $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{v2} - C_{v1} = \Delta C_v, \quad (6.20)$$

где c_{v1} и c_{v2} — суммарные изохорные молярные теплоемкости исходных и полученных веществ.

При изобарно-изотермических процессах (p , $T = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial I_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial I_1}{\partial T}\right)_p = C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p, \quad (6.21)$$

где C_{p1} и C_{p2} — суммарные молярные теплоемкости при постоянном давлении исходных и полученных веществ.

В общем виде можно записать

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_2 - C_1 = \Delta C. \quad (6.22)$$

Отношение $\frac{\partial Q}{\partial T}$ называется температурным коэффициентом теплового эффекта реакции, а уравнение (6.22) является математическим выражением закона Кирхгофа, по которому температурный коэффициент теплового эффекта реакций равен разности теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ.

В интегральной форме уравнение закона Кирхгофа имеет вид

$$Q_2 - Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C \, dT. \quad (6.23)$$

Таким образом в общем виде выражение для определения теплового эффекта реакции при температуре T

$$Q_T = Q_0 + \int_{T_0}^T \Delta C dT, \quad (6.24)$$

где Q_0 – тепловой эффект реакции при температуре T_0 .

В справочниках по химической термодинамике уравнения молярной теплоемкости обычно приводят в виде

$$c_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (6.25)$$

где a, b, c' – коэффициенты, T – абсолютная температура, К.

Пусть стехиометрическое уравнение химической реакции имеет вид

$$\sum n_i X_i = \sum n_j X_j, \quad (6.26)$$

где n_i, n_j – стехиометрические коэффициенты (количество молей) исходных веществ и продуктов реакций.

Разность теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакций в этом случае будет следующей:

$$\Delta C = (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i) + (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i)T + (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i)T^{-2}, \quad (6.27)$$

где a_i, b_i, c'_i и a_j, b_j, c'_j – коэффициенты уравнений теплоемкостей (6.27) для исходных веществ и продуктов реакции.

Подставив полученное выражение (6.27) для ΔC в уравнение (6.24) и проинтегрировав, получаем

$$\begin{aligned} Q_T = Q_0 &+ (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i) (T - T_0) + \\ &+ (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i) \left(\frac{T^2 - T_0^2}{2} \right) - \\ &- (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \end{aligned} \quad (6.28)$$

Для упрощения обозначим

$$\Delta a = (\sum n_j a_j - \sum n_i a_i);$$

$$\Delta b = (\sum n_j b_j - \sum n_i b_i);$$

$$\Delta c' = (\sum n_j c'_j - \sum n_i c'_i),$$

и выражение (6.28) примет вид

$$Q_T = Q_0 + \Delta a(T - T_0) + \Delta b(T^2 - T_0^2)/2 - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6.29)$$

Справочные данные по химической термодинамике обычно содержат энтальпию образования ΔI_{298}^0 и тепловые эффекты реакций Q_{298}^0 при 25°C . В этом случае выражение (6.29) имеет вид:

$$Q_T = K_Q + \Delta aT + 0,5\Delta bT^2 - \Delta c\frac{1}{T}, \quad (6.30)$$

где постоянная $K_Q = Q_{298}^0 - 298\Delta a - 44402\Delta b + 0,0033557\Delta c'$.

Тепловой эффект реакции Q_{298}^0 может быть определен через энтальпии образования исходных веществ ΔI_{298i}^0 и продуктов реакции ΔI_{298j}^0 по выражению

$$Q_{298}^0 = \sum n_j \Delta I_{298j}^0 - \sum n_i \Delta I_{298i}^0. \quad (6.31)$$

Таким образом, используя термодинамические данные (энтальпию образования соединений из элементов ΔI_{298}^0 и коэффициенты для теплоемкости a, b, c' , приведенные в прил. 1), по выражениям (6.30), (6.31) можно рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре.

Аналогично выражениям (6.29) и (6.30) могут быть получены уравнения Киргхофа с использованием других уравнений теплоемкости, отличных от (6.25), например когда зависимость теплоемкости от температуры имеет вид полинома второй степени $c_p = a + bT + cT^2$.

6.5. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Второй закон термодинамики позволяет определять возможность протекания химических процессов. Для изолированной адиабатической системы он имеет вид

$$ds \geq 0. \quad (6.32)$$

Согласно второму закону термодинамики при протекании обратимых процессов энтропия системы остается постоянной, необратимых – возрастает. При протекании в системе неравновесных необратимых процессов изолированная система всегда стремится перейти в состояние равновесия, поэтому можно заключить, что в состоянии равновесия система характеризуется максимальной энтропией. Поэтому энтропия позволяет находить направление протекания химических процессов и условия их равновесия.

Термодинамические потенциалы

На практике вместо энтропии используют специальные величины, которые характеризуют необратимость процессов и равновесие системы – изохорно-изотермический потенциал F (свободная энергия или энергия Гельмгольца) и изобарно-изотермический потенциал Z (энергия Гиббса).

Уравнение, обобщающее первый и второй закон термодинамики, имеет вид:

$$Tds \geq du + pdv . \quad (6.33)$$

Преобразуем это уравнение, перенеся du в левую часть, и добавив слева и справа выражение $-sdT$:

$$du - Tds - sdT \leq pdv - sdT . \quad (6.34)$$

Так как $Tds - sdT = d(Ts)$, то $du - Tds - sdT = du - d(Ts) = d(u - Ts)$, и выражение (6.34) преобразуется к виду

$$d(u - Ts) \leq -pdv - sdT . \quad (6.35)$$

Так как в изохорно-изотермических процессах объем и температура постоянны, то можно записать

$$d(u - Ts) \leq 0 \text{ или } dF \leq 0 \text{ (при } T, v = \text{const).} \quad (6.36)$$

В этом выражении величина F представляет функцию состояния – изохорно-изотермический потенциал (свободную энергию или энергию Гельмгольца)

$$dF = du - Tds = -pdv - sdT . \quad (6.37)$$

В изолированных системах при постоянной температуре и объеме самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала F , а минимальное значение величины F будет в состоянии равновесия.

Если добавить к левой и правой части уравнения (6.34) выражение $d(pv) = vdp + pdv$, получаем

$$d(u - Ts + pv) \leq vdp - sdT . \quad (6.38)$$

Так как в изобарно-изотермических процессах давление и температура постоянны, то можно записать

$$d(u - Ts + pv) \leq 0 \text{ или } dZ \leq 0 \text{ (при } p, v = \text{const)} \quad (6.39)$$

В этом выражении левая часть представляет функцию состояния – изобарно-изотермический потенциал (свободную энтальпию или энергию Гиббса)

$$dZ = dF + pdv = du - Tds + pdv = vdp - sdT. \quad (6.40)$$

С учетом $I = U + pv$ можно также записать уравнение Гиббса-Геймгольца

$$Z = I - Ts. \quad (6.41)$$

В изолированных системах при постоянном давлении и объеме самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала Z , а минимальное значение величины Z будет в состоянии равновесия.

Функции F и Z являются характеристическими, так как их частные производные позволяют определять термодинамические свойства системы.

Зависимость энергии Гиббса от температуры

В практических расчетах в большей степени используется энергия Гиббса, так как многие химические реакции происходят при постоянном давлении. В справочниках приводится энергия Гиббса для реакций образования химических соединений из элементов при нормальных условиях ΔZ_{298}^0 (см. прил. 1), с использованием которой может быть рассчитана энергия Гиббса любой химической реакции ΔZ_{298}^0 как разность величин получаемых продуктов ΔZ_{298i}^0 и исходных веществ ΔZ_{298i}^0 .

Изменение энергии Гиббса ΔZ_T химической реакции при температуре T и нормальном давлении может быть определено из уравнения (6.38)

$$\Delta Z_T^0 = \Delta I_T^0 - T\Delta s_T^0. \quad (6.42)$$

Изменение энтальпии химической реакции ΔI_T^0 может быть определено из уравнения Кирхгофа

$$\Delta I_T^0 = \Delta I_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (6.43)$$

Изменение энтропии химической реакции Δs_T^0 может быть получено интегрированием уравнения $ds = dQ/T$:

$$\Delta s_T^0 = \Delta s_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (6.44)$$

Таким образом

$$\Delta Z_T^0 = \Delta I_{298}^0 - T\Delta s_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (6.45)$$

Если принять теплоемкости как константы, то уравнение (6.45) примет вид

$$\Delta Z_T^0 = \Delta I_{298}^0 - T\Delta s_{298}^0 + \Delta c(T - 298) - T\Delta c \ln \frac{T}{298}. \quad (6.46)$$

Если уравнение теплоемкости имеет вид

$$c_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (6.47)$$

то после интегрирования получаем

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 = \Delta I_{298}^0 - T\Delta s_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + 0,5\Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \\ - T \left(\Delta a (\ln T - \ln 298) + \Delta b(T - 298) - 0,5\Delta c \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (6.48)$$

При $T = 298\text{K}$ значение $\Delta Z_T^0(298)$, полученное при расчете по выражению (6.48), должно совпадать с разницей значений стандартной энергией Гиббса при нормальных условиях ΔZ_{298}^0 . Но в ряде случаев из-за несогласованности справочных термодинамических данных этого не происходит. Для устранения этой погрешности может быть рассчитана поправка

$$\delta Z = \Delta Z_{298}^0 - \Delta Z_T^0(298), \quad (6.49)$$

которая затем должна прибавляться к рассчитанным значениям ΔZ_T^0 .

Химическое сродство

Одна из важнейших задач термодинамики – вычисление изменения величин F и Z для предсказания направления протекания химических реакций. Способность веществ взаимодействовать друг с другом с образованием новых продуктов называется химическим сродством. Голландский химик Я. Вант-Гофф предложил в качестве количественной

характеристики химического средства использовать максимальную работу A_{\max} .

Для обратимых изохорно-изотермических процессов максимальная работа, которая может быть получена в химической реакции, равна

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (6.50)$$

а для обратимых изобарно-изотермических процессов, она равна

$$A_{\max} = Z_1 - Z_2 = -\Delta Z, \quad (6.51)$$

где 1 и 2 – начальное и конечное состояния системы.

В необратимых процессах получаемая работа будет меньше, чем A_{\max} .

При $A_{\max} = 0$ система находится в состоянии равновесия.

Если $A_{\max} > 0$ (ΔF или ΔZ отрицательны), то химическая реакция $1 \rightarrow 2$ возможна, то есть система может изменяться из точки 1 в точку 2 в направлении уменьшения F или Z .

Если $A_{\max} < 0$ (ΔF или ΔZ положительны), то химическая реакция $1 \rightarrow 2$ невозможна, а процесс может происходить только из точки 2 в точку 1, то есть в обратном направлении.

Численное значение A_{\max} характеризует величину константы равновесия реакции (соотношение концентраций или парциальных давлений исходных веществ и продуктов реакции при достижении равновесного состояния). Необходимо отметить, что приведенные зависимости верны только в условиях постоянной температуры и давления (для энергии Гиббса) или объема (для энергии Гельмгольца).

6.6. ПОНЯТИЕ О ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Классическая термодинамика (или термодинамика равновесных процессов) изучает обратимые процессы и равновесные состояния, к которым система приходит в условии постоянства параметров (отсутствии или постоянства внешних воздействий). Реальные процессы часто отличаются от этих идеализированных условий. Например, в промышленных аппаратах температура и состав материалов непрерывно изменяется, к материалам постоянно подводится или отводится теплота. Поэтому система не успевает прийти в состояние равновесия и применение методов классической термодинамики в этом случае позволяет определять только возможное направление протекания процессов, но не их количественные характеристики.

Для изучения неравновесных необратимых процессов используются методы неравновесной термодинамики, в которых параметры состояния имеют вид функций, зависящих от координат и времени. То есть главное отличие равновесной и неравновесной термодинамики в том, что параметры внутри системы принимаются не постоянными, а изменяющимися в пространстве и времени. Аналогией в математическом моделировании являются модели со сосредоточенными параметрами (равновесная термодинамика) и распределенными параметрами (неравновесная термодинамика).

Система в неравновесной термодинамике представляется в виде совокупности элементарных объёмов. Состояние каждого элементарного объёма характеризуется температурой, давлением и другими параметрами, используемыми в термодинамике равновесных процессов, но зависящими от координат и времени. Для каждого элементарного объёма составляется уравнение баланса на основе законов сохранения массы, импульса и энергии, уравнение балансов энтропии и уравнений рассматриваемых процессов. Для каждого объёма определяется увеличение энтропии, которое и считается движущей силой необратимых процессов.

Таким образом неравновесная термодинамика на основании общих термодинамических, физических и химических законов позволяет описывать динамические (изменяющиеся во времени) системы, в которых происходит преобразование энергии.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитать высшую и низшую теплоту сгорания метана при нормальных условиях. Результаты отнести к 1 кг и 1 м³ метана.

Решение

Химическая реакция горения метана $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$.
Энтальпия образования химических соединений из элементов (прил. 1):

CH_4	- 74,8636 кДж/моль
O_2	0
CO_2	- 393,777 кДж/моль
H_2O (ж)	- 286,021 кДж/моль
H_2O (п)	- 241,992 кДж/моль

Низшая теплота сгорания метана при нормальных условиях (когда в продуктах сгорания водяной пар) – это теплота химической реакции горения метана, взятая с противоположным знаком

$$Q_n = -Q_{298}^0 = -74,8636 - (-393,777 - 2 \cdot 241,992) = 802,8974 \text{ кДж/моль.}$$

Молекулярная масса и молярный объем метана:

$$\mu = 16,043 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}; \quad V_\mu = 22,37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль.}$$

Низшая теплота сгорания, отнесенная к кг и м³ метана:

$$Q_n = \frac{802,8974}{16,043 \cdot 10^{-3}} = 50\,050 \text{ кДж/кг};$$

$$Q_n = \frac{802,8974}{22,37 \cdot 10^{-3}} = 35\,890 \text{ кДж/м}^3.$$

Высшая теплота сгорания метана при нормальных условиях (когда в продуктах сгорания вода в жидком виде):

$$Q_v = -74,8636 - (-393,777 - 2 \cdot 286,021) = 890,9554 \text{ кДж/моль.}$$

Высшая теплота сгорания, отнесенная к кг и м³ метана:

$$Q_v = \frac{890,9554}{16,043 \cdot 10^{-3}} = 55\,540 \text{ кДж/кг}; \quad Q_v = \frac{890,9554}{22,37 \cdot 10^{-3}} = 39\,830 \text{ кДж/м}^3.$$

2. Определить теплоту испарения 1 кг воды r при 0, 25 и 100°C (при нормальном давлении).

Решение

Химическая реакция испарения воды $\text{H}_2\text{O(ж)} = \text{H}_2\text{O(п)} + Q$

Термодинамические свойства H_2O (прил. 1):

Состояние	ΔI_{298}^0 Дж/моль	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT + c'/T^2$ (Дж/моль)		
		a	b	c'
Жидкость	- 286 021	52,96	$47,65 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^5$
Пар	- 241 992	30,565	$10,3 \cdot 10^{-3}$	-

При нормальных условиях (25°C) теплота испарения согласно (6.31)

$$Q_{298}^0 = -241\,992 - (-286\,021) = 44\,029 \text{ Дж/моль.}$$

Для расчета теплоты испарения при температуре T используем уравнение (6.30)

$$\Delta a = 30,565 - 52,96 = -22,395;$$

$$\Delta b = 10,3 \cdot 10^{-3} - 47,65 \cdot 10^{-3} = -37,35 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -7,24 \cdot 10^5.$$

Постоянная

$$K_Q = 44\,029 - 298(-22,395) - 44402(-37,35 \cdot 10^{-3}) + 0,0033557(-7,24 \cdot 10^5) = 49\,932.$$

Теплота испарения при температуре T имеет вид

$$Q_T = 49\,932 - 22,395T - 0,5 \cdot 37,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,24 \cdot 10^5 \frac{1}{T}$$

Подставляя вместо T значения 273К (0°C) и 373К (100°C), получаем

$$Q_{273} = 45\,078 \text{ Дж/моль}; \quad Q_{373} = 40\,921 \text{ Дж/моль}.$$

Переводим размерность теплоты в кДж/кг:

$$r(0^\circ\text{C}) = Q_{273} = \frac{45,078}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,502 \text{ кДж/кг}.$$

$$r(25^\circ\text{C}) = Q_{298} = \frac{44,029}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,444 \text{ кДж/кг}.$$

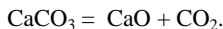
$$r(100^\circ\text{C}) = Q_{373} = \frac{40,921}{18,0153 \cdot 10^{-3}} = 2\,271 \text{ кДж/кг}.$$

Сравнивая результаты с данными прил. 1, видим, что отличие, вызванное округлением коэффициентов уравнения теплоемкости, составляет не более 0,2%.

3. Определить тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция и температуру начала реакции.

Решение

Уравнение химической реакции диссоциации карбоната кальция



Свойства химических соединений, участвующих в реакции (прил. 1):

Соединение	M, г/моль	ΔI_{298}^0 , кДж/моль	ΔZ_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , кДж/(моль·К)	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	100,089	-1207,74	-1129,57	92,9514	104,59	21,94	-25,959
CaO	56,0794	-635,545	-604,184	39,7765	48,862	4,522	-6,5317
CO ₂	44,01	-393,777	-394,644	213,82	44,17	9,04	-8,54

Определяем уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры

$$Q_{298}^0 = -635,545 - 393,777 - (-1207,74) = 178,418 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta a = 48,862 + 44,17 - 104,59 = -11,558;$$

$$\Delta b = (4,552 + 9,04 - 21,94) \cdot 10^{-3} = -8,348 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = (-6,5317 - 8,54 + 25,959) \cdot 10^5 = 10,8873 \cdot 10^5;$$

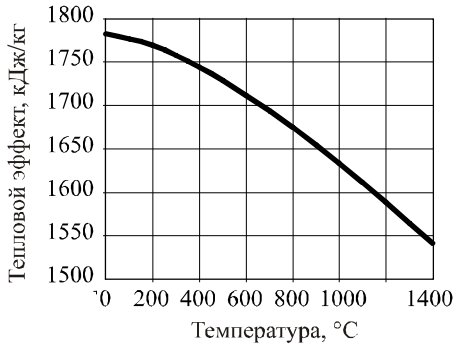
$$K_Q = 178\,418 - 298(-11,558) - 44402(-8,348 \cdot 10^{-3}) + 0,0033557 \cdot 10,8873 \cdot 10^5 = 185\,886;$$

$$Q_T = 178\,418 - 11,558T - 8,348 \cdot 10^{-3}T^2 - 10,8873 \cdot 10^5/T, \text{ Дж/моль}$$

По уравнению для Q_T определяем тепловой эффект химической реакции разложения CaCO_3 при температуре от 0°C (273К) до 1400°C (1773К):

$t, ^\circ\text{C}$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400
$T, ^\circ\text{C}$	273	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$Q_T, \text{кДж/моль}$	178,4	177,2	174,6	171,4	167,7	163,6	159,1	154,2
$Q_T, \text{кДж/кг}$	1783	1770	1744	1712	1675	1634	1589	1541

Полученная зависимость представлена на рис.:



Для изобарно-изотермических условий химические реакции возможны, если изменение энергии Гиббса реакции $\Delta Z < 0$. Определим, при какой температуре $\Delta Z = 0$.

Первоначально воспользуемся уравнением (6.46), в котором теплоемкости приняты за константы. Известно, что реакция декарбонизации CaCO_3 начинается при температуре около 900°C (1173К). Рассчитаем изменение теплоемкости реакции при этой температуре:

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'/T^2 =$$

$$-11,558 - 8,348 \cdot 10^{-3} \cdot 1173 + 10,8873 \cdot 10^5 / 1173^2 = -20,559 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Дополнительно к коэффициентам, найденным выше, определяем:

$$\Delta T_{298}^0 = Q_{298}^0 = 178,418 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = 39,7765 + 213,82 - 92,9514 = 160,6451 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -604,184 - 394,644 + 1129,57 = 130,742 \text{ Дж/моль}.$$

Уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры

$$\Delta Z_T^0 = 178\,418 - 160,6451T - 20,559(T - 298) + 20,559 T \ln \frac{T}{298}$$

Уравнение $\Delta Z_T^0 = 0$ решим методом деления пополам. Первоначально возьмем отрезок температуры [1000...1400К], внутри которого и должно находиться решение. Определим ΔZ_T^0 на границах и в середине отрезка:

$$\Delta Z_T^0(1000) = 28\,225; \quad \Delta Z_T^0(1200) = 1\,460; \quad \Delta Z_T^0(1400) = -24\,618;$$

Решение находится на поддиапазоне, на границах которого разные знаки ΔZ_T^0 , то есть на отрезке [1200...1400]. Разбиваем его пополам, определяем значение ΔZ_T^0 в середине отрезка и находим новый поддиапазон:

$$\Delta Z_T^0(1300) = -11\,658 \rightarrow [1200...1300];$$

$$\Delta Z_T^0(1250) = -5\,120 \rightarrow [1200...1250];$$

$$\Delta Z_T^0(1225) = -1\,835 \rightarrow [1200...1225];$$

$$\Delta Z_T^0(1212) = -123 \rightarrow [1200...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1206) = 668 \rightarrow [1206...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1209) = 140 \rightarrow [1210...1212];$$

$$\Delta Z_T^0(1211) = 8,6 \approx 0.$$

Таким образом реакция начнется при температуре 1211К (938°C).

Теперь определим точку равенства нулю энергии Гиббса с учетом зависимости теплоемкости от температуры, используя уравнение (6.48).

Уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 = & 178\,418 - 160,6451T - 11,558(T - 298) - 0,5 \cdot 8,348 \cdot 10^{-3}(T^2 - 298^2) - \\ & - 10,8873 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left(-11,558(\ln T - \ln 298) - 8,348 \cdot 10^{-3}(T - 298) - \right. \\ & \left. - 0,5 \cdot 10,8873 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right), \end{aligned}$$

или после упрощений

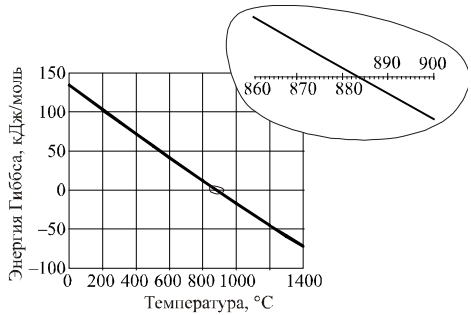
$$\Delta Z_T^0 = 185\,886 - 246,67T + 4,174 \cdot 10^{-3}T^2 - 544\,365 / T + 11,558T \ln(T).$$

При 298К $\Delta Z_T^0(298) = 130\,546$ Дж/моль, что практически совпадает со значением ΔZ_{298}^0 . Поэтому поправкой δZ пренебрегаем.

Рассчитаем величину ΔZ_T^0 при температуре от 0 до 1400°C:

T, K	273	473	673	873	1073	1273	1473	1673
$t, ^\circ C$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\Delta Z_T^0, \text{кДж/моль}$	134,56	102,67	71,61	41,43	12,05	-16,6	-44,57	-71,91

Путем графических построений определяем, что $\Delta Z = 0$ при температуре 884°C . Эту температуру можно считать началом точки реакции декарбонизации.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие задачи решают химическая термодинамика и термохимия?
2. Какие особенности у первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям?
3. Какой знак имеет теплоты, выделившаяся и поглощенная в ходе химической реакции? Как химические реакции разделяются по направлению потоков теплоты в них?
4. Как в химических реакциях изменение внутренней энергии распределяется между теплотой и работой?
5. Запишите уравнение первого закона термодинамики для изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов.
6. Что такое тепловой эффект и стандартный тепловой эффект реакции.
7. Что такое стандартная теплота образования химических соединений.
8. Что такое стандартная теплота сгорания вещества, высшая и низшая теплота сгорания топлива.
9. Как формулируется закон Гесса и для решения каких задач он применяется.
10. Как определить стандартный тепловой эффект реакции по стандартной теплоте образования химических соединений.
11. Как формулируется закон Киргхофа и для решения каких задач он применяется.
12. Что такое изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы и для решения каких задач они применяются.
13. Что такое химическое сродство и как определить возможность протекания химической реакции.
14. В чем отличие термодинамики равновесных процессов от неравновесной термодинамики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. **Беляев, Н. М.** Термодинамика: Учебн. пособ. для студ. техн. вузов / Н. М. Беляев. – Киев: «Выща школа», 1987. – 344 с.
2. **Кириллин, В. А.** Техническая термодинамика: Учебник для вузов / В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. – 4-е изд., перераб. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 416 с.
3. **Рабинович, О. М.** Сборник задач по технической термодинамике. – М.: Машиностроение, 1973. – 344 с.
4. Сборник задач по технической термодинамике: Учеб. пособ. / Т. Н. Андрианова, Б. В. Дзампов, В.Н. Зубарев и др. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МЭИ, 2000. – 356 с.

Дополнительная литература

5. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Под. ред. В. А. Клименко и В. М. Зорина. – 3-е изд., перераб. и дополн. – М.: Изд-во МЭИ, 2001. – 564 с. (серия «Теплоэнергетика и теплотехника», кн. 2).
6. Тепловые и атомные электростанции: Справочник / Под. ред. В. А. Клименко и В. М. Зорина. – 3-е изд., перераб. и дополн. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 648 с. (серия «Теплоэнергетика и теплотехника», кн. 3).
7. **Вукалович, М. П.** Термодинамика: Учебн. пособ. для вузов / М. П. Вукалович, И. И. Новиков. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.
8. **Новиков, И. И.** Термодинамика: Учеб. пособ. для студ. энергомашиностроительных и теплотехнических спец. вузов. – М.: Машиностроение, 1984. – 592 с.
9. **Мазур, Л. С.** Техническая термодинамика и теплотехника: Учебник. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2003. – 352 с.
10. **Кудинов, В.А.** Техническая термодинамика. Учеб. пособ. для вузов / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001 – 261 с.
11. **Болгарский, А. В.** Термодинамика и теплопередача: Учебн. для вузов. / А. В. Болгарский, Г. А. Мухачев, В. К. Щукин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1975. – 495 с.
12. **Рей, Д.** Тепловые насосы: Пер. с англ. / Д. Рей, Д. Макмайкл. – М.: Энергоиздат, 1982. – 224 с.
13. **Бродянский, В. М.** Эксергетический метод термодинамического анализа. – М.: Энергия, 1973. – 296 с.
14. **Шаргут, Я.** Эксергия: Пер. с польского / Я. Шаргут, Р. Петела. – МС.: Энергия, 1968. – 280 с.
15. **Сажин Б. С.** Эксергетический метод в химической технологии / Б. С. Сажин, А. П. Булеков. – М.: Химия, 1992. – 208 с.
16. **Жуховицкий, Д. Л.** Сборник задач по технической термодинамике: Уч. пособ. / Д. Л. Жуховицкий. – 2-е изд. – Ульяновск: УлГТУ, 2004. – 98 с.
17. **Киреев, В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – 2-е изд, испр. и доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Стандартная энтальпия образования, энергия Гиббса, энтропия и уравнения теплоемкости для некоторых соединений

Соединение	M, г/моль	$-\Delta_f^0$	$-\Delta_f^0$	S_{298}^0	Коэффициенты уравнения		
		$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$c_p = a + bT + c'/T^2$, Дж/моль	a	$b \cdot 10^3$
Al ₂ O ₃	101,961	1676,89	1583,4	50,9558	114,85	12,812	-35,464
Al ₂ O ₃ -γ	101,961	1638,37	1542,49	—	68,541	46,476	—
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	119,977	1972,08	1821,35	96,9291	108,78	49,407	3,3496
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	156,007	2569,56	2290,29	140,306	61,256	419,54	—
AlF ₃	83,9767	1505,23	1426,09	66,4896	87,634	12,561	—
Al(NO ₃) ₂	201,972	1155,61	820,652	117,655	—	—	—
Al(OH) ₃	78,0036	1273,69	1138,45	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (AS, андалузит)	162,046	2594,1	2446,49	93,28	172,58	26,13	-51,16
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (AS, кианит)	162,046	2596,2	2445,76	83,82	171,87	29,22	-52,17
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (AS, силлиманит)	162,046	2590,8	2444	96,17	164,54	33,67	-46,14
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (AS ₂)	222,131	3316,94	3103,03	—	229,66	36,846	-14,571
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (A ₃ S ₂)	426,053	6831,59	6447,9	254,57	485,27	46,894	-154,92
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (AS ₂ H ₂ , каолинит)	258,161	4120,01	3799,28	203,07	240,63	147,8	-32,91
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (AS ₂ H ₂ , галлуазит)	258,161	4101,17	3780,44	203,488	—	—	—
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O (AS ₂ H ₂ , дикцит)	258,161	4117,91	3795,93	197,208	—	—	—
As ₂ O ₃	197,841	666,57	588,692	116,775	35,045	203,49	—
As ₂ O ₅	229,84	925,536	782,969	105,512	—	—	—
As ₄ O ₆	395,683	1335,65	1179,31	233,635	70,09	406,98	—
Au	196,967	—	—	47,4387	23,698	5,1919	—
B ₂ O ₃	69,6202	1273,69	1194,55	54,0123	57,069	73,063	-16,162
B ₂ O ₃ (стекло)	69,6202	1255,43	1183,25	78,7156	9,5464	176,27	—
BaCl ₂	208,246	860,68	811,441	125,61	71,179	13,985	—
BaCl ₂ (жидкость)	208,246	873,911	803,583	121,423	—	—	—
BaO	153,339	558,546	528,818	70,3416	53,342	4,3545	-8,307
BaCO ₃	197,349	1219,67	1139,7	112,212	86,964	48,988	-11,975
BaSO ₄	233,402	1466,29	1353,99	132,309	125,15	5,7362	—
Ba(OH) ₂	171,355	947,099	857,079	—	—	—	—
Ba(OH) ₂ (жидкость)	171,355	998,934	875,92	8,374	—	—	—

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵
BaO·SiO ₂	213,424	1629,5	1545,34	112,212	102,58	24,703	–
2BaO·SiO ₂	366,764	2298,79	2184,9	182,134	144,45	33,496	–
2BaO·3SiO ₂	486,933	4197,34	3974,59	266,293	211,57	38,437	–0,7034
3BaO·SiO ₂	520,103	2968,08	2824,47	252,895	186,15	45,638	–
BeO	25,0116	599,16	570,06	14,2358	35,38	16,748	–14,445
BeO·SiO ₂	85,0964	1540,73	1453,94	54,0123	11,724	8,709	–45,848
2BeO·SiO ₂	110,108	2160,28	2044,93	64,4798	103,13	15,283	–58,827
CH ₄	16,043	74,8636	50,8553	186,447	34,2	37	–10
C ₂ H ₆	30,070	84,7868	33,0061	229,657	63,4	59	–27
C ₃ H ₈	44,097	103,921	23,4891	270,103	97	78	–45
C ₄ H ₁₀	58,124	126,23	17,17	310,33	129	98	–57
C ₅ H ₁₂	72,151	146,545	8,374	349,196	161	118,5	–70
C ₂ H ₂	26,038	–226,182	–208,626	200,976	50,788	16,078	–
C ₂ H ₄	28,054	–52,505	–68,3905	219,441	54,8	40	–22
CO	28,011	110,599	137,235	197,676	28,43	4,1	–0,46
CO ₂	44,01	393,777	394,644	213,82	44,17	9,04	–8,54
CaO	56,0794	635,545	604,184	39,7765	48,862	4,522	–6,5317
Ca(OH) ₂	74,0947	986,918	899,242	83,4469	79,846	45,22	–
CaCO ₃	100,089	1207,74	1129,57	92,9514	104,59	21,94	–25,959
CaCO ₃ (арагонит)	100,089	1207,93	1128,55	88,8	84,28	42,87	–13,98
CaCO ₃ ·MgCO ₃	184,411	2327,97	2154,21	0	156,3	80,516	–21,605
CaF ₂	78,0768	1215,49	1162,73	64,731	59,874	30,481	–1,9679
CaF ₂ (жидкость)	78,0768	1202,09	1106,79	74,5286	–	–	–
Ca(NO ₃) ₂	164,09	937,888	700,762	193,439	122,97	154,08	–17,292
Ca(NO ₃) ₂ (жидкость)	164,09	956,771	–	–	–	–	–
CaSO ₃	120,142	–	–	101,325	–	–	–
CaSO ₄	136,142	1433,71	1321,25	106,768	70,258	98,813	–
CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,172	2022,57	1797,02	194,109	91,444	318,21	–
CaO·Al ₂ O ₃ (CA)	158,041	2328,73	2209,48	114,305	150,77	41,786	–33,329
CaO·2Al ₂ O ₃ (CA ₂)	260,002	3995,65	3786,3	177,948	276,72	22,945	–74,529
3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	270,199	3590,14	3413,87	205,582	260,77	19,176	–50,286
12CaO·7Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇)	1386,68	19428,3	18464,7	1045,49	1264,3	274,25	–231,54
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	485,971	5083,86	4789,93	326,586	374,69	72,854	–

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵
6CaO·2Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ (C ₆ A ₂ F)	700,091	7992,4	–	–	–	–	–
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (CAS ₂)	278,21	4239,13	3859,7	202,651	269,73	57,362	-70,718
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (CAS ₂ , анортит)	278,21	4204,8	3976,6	191,8	–	–	–
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (CAS ₂ , стекло)	278,21	4171,09	3956,72	236,984	–	–	–
CaO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ (CAS ₆)	518,549	7984,61	–	–	–	–	–
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (C ₂ AS)	274,205	3989,79	3787,56	198,464	266,88	33,496	-63,307
3CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (C ₃ AS)	390,369	5559,08	–	–	–	–	–
CaO·B ₂ O ₃	125,7	2023,58	1916,39	105,094	129,88	40,865	-33,789
CaO·2B ₂ O ₃	195,32	3344,58	3150,3	134,821	214,96	80,223	-71,849
2CaO·B ₂ O ₃	181,779	2728,25	2590,08	145,289	183,18	48,15	-44,759
2CaO·3B ₂ O ₃	321,019	5359,36	–	–	–	–	–
CaO·Fe ₂ O ₃	215,772	1521,85	1413,74	145,289	165,05	20,056	-15,324
2CaO·Fe ₂ O ₃	271,851	2125,74	1986,31	188,834	248,04	48,904	–
CaO·MgO·2SiO ₂ (CMS ₂ , диопсид)	216,56	3208,46	3034,19	143,195	221,37	32,826	-65,903
CaO·MgO·2SiO ₂ (CMS ₂ , монтичилит)	216,56	2264,79	–	–	144,62	38,562	-28,513
2CaO·MgO·2SiO ₂ (C ₂ MS ₂ , аккерманит)	272,64	3880,05	3682,47	–	–	–	–
3CaO·MgO·2SiO ₂ (C ₃ MS ₂ , мервинит)	328,719	4569,44	253,314	–	–	–	–
CaO·SiO ₂ (CS, β-воласт)	116,164	1636,91	1551,49	82,0652	111,54	15,073	-27,299
CaO·SiO ₂ (CS, α-воласт)	116,164	1631,88	1548,14	87,5083	108,23	16,497	-23,657
CaO·SiO ₂ (CS, псевдоволластонит)	116,164	1629,5	1545,8	87,42	108,23	16,5	-23,65
2CaO·SiO ₂ -β (C ₂ S-β)	172,244	2310,14	2194,78	127,704	151,78	36,971	-30,314
2CaO·SiO ₂ -γ (C ₂ S-γ)	172,244	2314,24	2198,97	120,586	113,76	82,065	–
3CaO·SiO ₂ (C ₃ S)	228,323	2932,7	2786,32	168,736	208,72	36,092	-42,498
3CaO·2SiO ₂ (C ₃ S ₂)	288,408	3930,42	3729,78	211,025	267,97	37,892	-69,504
CdO	128,399	258,338	228,61	54,8497	40,949	8,4577	–
CdCO ₃	172,409	751,148	669,92	92,5327	–	–	–
CdS	144,464	157,012	153,286	71,179	54,012	3,7683	–
CdSO ₄	208,462	933,952	823,374	39,3997	–	–	–
CdO·SiO ₂	188,484	1189,95	1106,21	97,5571	–	–	–
Cl ₂	70,906	–	–	225,776	37,055	0,6699	-2,8472

Соединение	M	$-\Delta M_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵
Cr ₂ O ₃	151,99	1129,23	1047,59	81,2278	119,46	9,2114	-15,659
Cs ₂ O	281,809	317,793	–	–	–	–	–
Cs ₂ CO ₃	325,819	1119,6	1033,02	188,834	132,64	37,306	-32,533
Cs ₂ O·SiO ₂	341,894	1530,93	1439,07	184,228	113,8	74,696	-12,226
Cs ₂ O·SiO ₂ (жидкость)	341,894	–	–	–	194,7	–	–
Cs ₂ O·2SiO ₂	401,979	2456,51	2310,39	226,098	185,48	65,527	-25,038
Cs ₂ O·2SiO ₂ (жидкость)	401,979	–	–	–	276,34	–	–
Cs ₂ O·4SiO ₂	522,149	4315,96	4001,31	309,838	262,27	121,63	-22,652
Cs ₂ O·4SiO ₂ (жидкость)	522,149	–	–	–	389,39	–	–
CuO	79,5454	162,121	129,462	42,6655	48,276	7,8716	-7,3691
Cu ₂ O	143,091	173,3	150,648	92,9933	58,953	24,62	-3,1821
CuSO ₄	159,608	771,455	662,258	109,281	107,61	18,004	-9,0021
CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,684	2280,99	1881,22	300,627	281,37	0	0
FeO	71,8464	265	244,463	60,79	51,83	6,78	-1,59
Fe ₂ O ₃ (гематит)	159,692	821,95	740,136	90,0205	98,353	77,878	-14,864
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	231,539	1121,7	1014,93	146,545	167,15	78,967	-4,2289
FeCl ₃	162,206	405,302	336,635	130,593	–	–	–
FeCl ₃ (жидкость)	162,206	535,517	–	–	–	–	–
FeCO ₃	115,856	745,286	674,358	92,9514	48,695	112,21	–
Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	333,863	3016,65	2511,99	409,489	–	–	–
FeO·Al ₂ O ₃	173,808	342,078	303,264	118,032	79,302	8,709	-4,8988
FeO·SiO ₂	131,931	1197,02	1119,27	92,9095	108,36	21,437	-17,711
2FeO·SiO ₂	203,778	1485,67	1384,85	145,289	152,87	39,19	-28,053
GeO	88,589	212,2809	237,403	50,244	–	–	–
GeO ₂	104,589	551,4279	497,416	55,310	–	–	–
H ₂	36,0307	–	–	130,615	27,299	3,2659	0,5024
H ₂ O (пар)	18,0153	241,992	228,769	188,859	30,565	10,3	–
H ₂ O (жидкость)	18,0153	286,021	237,404	70	52,96	47,65	7,24
H ₂ S	82,0781	20,935	33,8352	205,833	32,7	12,394	-1,926
K ₂ O	94,2034	363,414	322,325	94,203	72,22	41,9	–
K ₂ CO ₃	138,213	1146,94	1061,4	149,476	80,349	109,11	–
K ₂ SO ₄	174,266	1434,72	1317,31	175,687	120,46	99,651	-17,837
KCl	74,555	436,85	409,05	82,61	41,41	21,77	3,22

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵
KMnO ₄	158,038	829,487	729,668	171,667	117,65	–	–
KNO ₃	101,107	493,061	393,411	133,188	60,921	118,91	–
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,192	2068,75	1889,05	291,415	153,5	229,45	–
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	556,673	7809,59	7483,84	427,911	–	–	–
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	556,673	7828,85	7406,8	522,538	–	–	–
K ₂ O·23CaO·12SiO ₂	2105,05	27190,8	–	–	–	–	–
Li ₂ O	29,8774	597,904	561,895	38,1017	60,879	25,457	–35,087
Li ₂ CO ₃	73,8874	1216,49	1133,25	90,4392	106,35	75,785	–66,573
Li ₂ SO ₄	109,94	1435,43	1320,58	114,305	205,16	3,8939	–56,943
Li ₂ O·SiO ₂	89,9622	1632,93	1543,75	83,74	118,91	28,89	–20,516
Li ₂ O·2SiO ₂	150,047	2522,67	2379,89	125,61	185,07	43,545	–27,215
2Li ₂ O·SiO ₂	119,84	2313,32	2188,96	125,61	151,57	55,268	–2,0935
2Li ₂ O·SiO ₂ (стекло)	119,84	3320,29	3122,66	188,415	196,79	30,146	–1,2561
MgO	40,3114	602,1	569,82	26,96	42,62	7,28	–6,2
MgCO ₃	84,3214	1112,43	1028,87	65,9	77,96	57,78	–17,42
MgSO ₄	120,374	1279,13	1174,45	91,6953	109,62	35,841	–21,27
MgO·Al ₂ O ₃ (MA)	142,273	2314,9	2190,1	80,68	154,07	26,79	–40,95
MgO·Fe ₂ O ₃ (MF)	200,004	1465,03	1351,98	118,492	–	–	–
MgO·SiO ₂ (MS)	100,396	1550,04	1463,12	67,78	102,79	20,24	–26,08
2MgO·SiO ₂ (M ₂ S)	140,708	2178,24	2058,83	95,1705	149,94	27,383	–35,673
MnO	70,9374	385,204	363,432	60,2928	46,518	8,1228	–3,6846
MnO ₂	86,9368	520,025	465,176	53,1749	69,504	10,216	–16,246
Mn ₂ O ₃	157,874	960,498	890,575	110,537	103,54	35,087	–13,524
N ₂	28,0134	–	–	191,635	28,597	3,7683	–0,5024
NO ₂	46,0055	–33,496	–51,5838	240,334	42,959	8,5415	–6,7411
N ₂ O ₅	108,01	–11,7236	–115,687	355,895	95,045	–	–
Na ₃ AlF ₆	209,941	3307,73	3142,93	238,659	192,39	123,35	–11,64
Na ₂ O	61,979	416,188	377,374	75,3241	65,736	22,61	–
NaCl	58,4428	411,297	384,304	72,4351	45,973	16,329	–
Na ₂ CO ₃	105,989	1131,75	1048,42	136,077	60,628	163,38	–
NaNO ₃	84,9947	467,018	366,153	116,608	26,546	223,25	–
Na ₂ SO ₄	142,041	1385,48	1267,74	149,602	58,367	231,96	–
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,195	4327,18	3646,58	588,274	587,85	–	–
Na ₂ SiF ₆	188,056	2834,6	2555,74	214,793	–	–	–

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	344,195	5200,25	–	–	–	–	–
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	404,279	6039,33	–	–	–	–	–
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	524,449	7905,06	–	–	–	–	–
Na ₂ O·SiO ₂	122,064	1557,82	1470,73	49,8253	130,38	40,195	–27,09
2Na ₂ O·SiO ₂	184,043	2123,86	1993,22	113,886	162,71	74,277	0
Na ₂ O·2SiO ₂	182,149	2475,98	2342	195,952	185,82	70,593	–44,675
Na ₂ O·3SiO ₂	242,233	3390	3207,45	164,968	202,02	112,88	–20,851
Na ₂ O·8CaO·3Al ₂ O ₃	816,498	10791,5	–	–	–	–	–
Na ₂ O·2CaO·3SiO ₂	354,392	4887,07	4621,61	278,017	351,16	58,953	–68,29
Na ₂ O·3CaO·6SiO ₂	590,726	8292,44	7844,05	476,816	318,92	383,03	–64,731
2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂	360,292	4766,44	4492,65	309,838	370,38	67,997	–63,014
NiO	74,7094	239,915	211,737	38,018	–20,893	157,35	16,287
Ni(OH) ₂	92,7247	543,891	458,686	79,9717	–	–	–
NiCO ₃	118,719	695,042	618,378	86,2522	86,252	–	–
NiSO ₄	154,772	874,12	755,963	103,921	126,03	41,535	–
O ₂	31,9988	–	–	205,184	29,979	4,187	–1,6748
PbO (красный)	223,189	219,399	189,462	65,3172	44,382	16,748	–
PbO (желтый)	223,189	218,017	188,624	67,4107	37,892	26,797	–
Pb ₃ O ₄	685,568	735,237	618,001	211,444	184,77	32,449	–46,601
PbCO ₃	267,199	700,485	626,794	131,053	51,877	119,75	–
PbO·SiO ₂	283,274	1151,3	1067,31	109,699	126,87	5,4431	–37,683
PbO·SiO ₂ (стекло)	283,274	1143,22	1060,57	114,138	166,64	22,61	–53,594
2PbO·SiO ₂	506,464	1370,78	1259,87	186,74	178,78	10,049	–50,244
2PbO·SiO ₂ (стекло)	506,464	1355,71	1247,01	194,277	229,45	22,61	–82,903
4PbO·SiO ₂	952,842	1806,36	1636,78	324,911	284,72	19,26	–62,805
4PbO·SiO ₂ (стекло)	952,842	1784,21	1618,48	338,017	341,03	15,073	–98,813
Sb ₂ O ₅	323,497	1008,23	865,369	125,191	117,7	–	–
Sb ₂ S ₃	339,692	157,85	156,175	181,716	101,33	55,268	–
SiO ₂	60,0848	911,7	857,3	41,9	67,9	14,06	–22,5
SiO ₂ (квистобалит)	60,0848	902,885	–	–	60,293	8,5415	–
SiO ₂ (тридимит)	60,0848	906	852,215	43,5	62,7	8	–16,7
SiO ₂ (стекло)	60,0848	902,215	849,249	46,8944	56,022	15,408	–14,445
SnO	134,689	285,972	257,082	56,5245	39,358	15,157	–
Sn(SO ₄) ₂	310,813	1647,17	1452,05	155,338	–	–	–

Соединение	M	$-\Delta I_{298}^0$	$-\Delta Z_{298}^0$	S_{298}^0	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
SO ₂	64,0628	297,11	300,585	248,708	43,461	10,635	-5,9455
SO ₃	80,0622	396,11	371,41	256,86	57,36	26,88	-13,06
SrO	103,619	590,786	581,156	54,431	51,668	4,6894	-7,5617
SrCO ₃	147,629	1219,25	1138,45	97,1384	89,686	35,841	-14,219
TiO ₂	79,8988	944,168	888,816	50,244	75,24	1,1724	-18,213
Ti ₂ O ₃	143,798	1519,46	1432,92	78,7156	152,83	0,4187	-51,081
ZnO	81,3694	348,526	308,547	43,6704	49,03	5,1081	-9,1277
ZnCO ₃	125,379	813,367	732,097	82,4839	38,939	138,17	-
ZnSO ₄	161,432	983,526	875,083	119,748	71,472	87,09	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Термодинамические свойства фреона-12

$t, ^\circ\text{C}$	$r,$ кДж/кг	$i',$ кДж/кг	$i'',$ кДж/кг	$s',$ кДж/кг	$s'',$ кДж/кг	$c_p',$ кДж/(кг·К)	$c_p'',$ кДж/(кг·К)
-70	181,8	380,0	561,9	3,7234	4,6200	0,860	0,500
-60	177,9	388,7	566,6	3,7650	4,6011	0,872	0,516
-50	174,0	397,5	571,4	3,8052	4,5857	0,883	0,533
-40	169,9	406,3	576,2	3,8441	4,5733	0,893	0,550
-30	165,6	415,3	581,0	3,8817	4,5632	0,903	0,569
-20	161,2	424,4	585,7	3,9182	4,5551	0,913	0,588
-10	156,6	433,6	590,3	3,9537	4,5487	0,924	0,609
0	151,8	443,0	594,8	3,9883	4,5435	0,936	0,631
10	146,7	452,4	599,1	4,0220	4,5393	0,950	0,656
20	141,2	462,0	603,2	4,0549	4,5359	0,966	0,684
30	135,3	471,8	607,2	4,0873	4,5330	0,986	0,716
40	129,0	481,8	610,8	4,1192	4,5303	1,011	0,754
50	122,0	492,1	614,1	4,1507	4,5276	1,042	0,801
60	114,2	502,6	616,8	4,1871	4,5245	1,085	0,862
70	105,5	513,6	619,1	4,2137	4,5206	1,148	0,949
80	95,2	525,2	620,4	4,2459	4,5151	1,247	1,089
90	82,7	537,6	620,3	4,2795	4,5068	1,435	1,365
100	65,6	552,0	617,6	4,3168	4,4923	1,935	2,229
110	31,3	573,4	604,7	4,3712	4,4529	-	7,769

Оглавление

Предисловие	3
1. МАШИНЫ ДЛЯ СЖАТИЯ ГАЗА	4
1.1. Характеристики и типы компрессоров.....	4
1.2. Термодинамические процессы сжатия.....	6
1.3. Работа сжатия	9
1.4. КПД и мощность компрессора.....	12
1.5. Охлаждение газа в компрессоре	13
1.5. Многоступенчатое сжатие.....	15
1.7. Расчет расхода воды на охлаждение	17
1.8. Индикаторная диаграмма поршневого компрессора	19
1.9. Подача и мощность поршневого компрессора	21
1.10. Многоступенчатые поршневые компрессоры и допустимая степень сжатия	26
Задачи	28
Контрольные вопросы	33
2. ЦИКЛЫ ПАРОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК	34
2.1. Цикл Карно	34
2.2. Цикл Ренкина.....	35
2.3. Цикл Ренкина с перегревом пара	36
2.4. Зависимость термического КПД цикла Ренкина от параметров пара	39
2.5. Цикл Ренкина с промежуточным перегревом пара.....	41
2.6. Теплофикационные циклы	43
Задачи	45
Контрольные вопросы	45
3. ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН И ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ.....	47
3.1. Цикл воздушной холодильной машины.....	47
3.2. Цикл парокомпрессионной холодильной установки	49
3.3. Принцип действия теплового насоса.....	51
3.4. Термодинамические основы работы парокомпрессионной холодильной установки	54
3.5. Показатели энергетической эффективности тепловых насосов.....	58
Контрольные вопросы	64

4. ЦИКЛЫ ТЕПЛОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	65
4.1. Циклы поршневых двигателей внутреннего сгорания	65
4.2 Циклы газотурбинных установок (ГТУ)	70
Задачи	74
Контрольные вопросы	75
5. ВВЕДЕНИЕ В ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	76
5.1. Понятие об эксергии	76
5.2. Виды эксергии	79
5.3. Эксергия вещества в замкнутом объёме	81
5.4. Термомеханическая эксергия вещества в потоке	82
5.5. Эксергия теплового потока	84
5.6. Эксергия излучения	86
5.7. Химическая эксергия	86
5.8. Эксергетический анализ циклов	88
Задачи	90
Контрольные вопросы	92
6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	93
6.1. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам	93
6.2. Теплота химических реакций	94
6.3. Закон Гесса	97
6.4. Закон Кирхгофа	99
6.5. Применение второго закона термодинамики к химическим процессам	101
6.6. Понятие о термодинамике неравновесных процессов	105
Задачи	106
Контрольные вопросы	111
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	112
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Стандартная энтальпия образования, энергия Гиббса, энтропия и уравнения теплоемкости для некоторых соединений	113
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Термодинамические свойства фреона-12	119

Учебное издание

ТРУБАЕВ Павел Алексеевич

ГРИШКО Борис Михайлович

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Часть 2

Технические приложения термодинамика

Учебное пособие

Подписано в печать

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 7,1.

Уч.-изд.л. 7,6

Тираж 80 экз.

Заказ

Цена р. к.

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова.

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.