

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ КАК ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

А.Р. БАЗАЕВ

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН
Махачкала, Россия; 367030, пр. Шамиля, 39-а.*

Дан анализ результатов экспериментальных исследований по фазовым равновесиям и объемным свойствам бинарных смесей технически важных жидкостей (вода, углеводороды, алифатические спирты), выполненных в лаборатории теплофизики ИПГ. Обоснована возможность использования данных смесей в качестве эффективных теплоносителей (рабочих тел) в двухконтурных тепловых схемах энергоустановок в широком рабочем температурном интервале.

The analysis of the results of phase equilibrium and volumetric properties of technically important binary liquid mixtures (water, hydrocarbons, aliphatic alcohols) obtained in experimental researches is given. Measurements were made in thermo-physical laboratory of IPG. Also the possibility of use these mixtures as effective heat-carriers in two-contoured heat schemes of energy plant is explained in wide working and temperature region.

Перспективная стабильная энергетика неразрывно связана с внедрением в практику нетрадиционных возобновляемых источников энергии (НВИЭ): Солнца, парогидротермов, термальных вод и биомассы [1]. Преобразование тепловой энергии этих источников в электрическую требует создание специального тепломеханического оборудования (теплообменная аппаратура, турбогенераторы, насосные устройства и др.). Для конструирования оборудования и расчета режима работы тепловой схемы энергоустановки необходимы точные данные о свойствах веществ и материалов, в частности, теплофизических свойствах технически важных индивидуальных газов и жидкостей и их смесей в широком интервале параметров состояния. Установлено, что общая экономия от внедрения надежных данных по теплофизическим свойствам в несколько тысяч раз превышает затраты на их получение [2].

Традиционные энергопреобразователи работают на индивидуальных низкокипящих рабочих телах с ограниченным температурным интервалом (не более 283.15-298.15 К) эффективного применения каждого из них [3].

Повышение эффективности преобразования тепловой энергии возобновляемых источников в электрическую является актуальной задачей для развития экологически безопасной энергетике. Перспективным направлением является использование в закрытом термодинамическом цикле смесового рабочего тела [3,4]. Смесовое рабочее тело состоит, как правило, из низкокипящего и высококипящего компонентов. Варьируя состав смеси, ее можно использовать в качестве рабочего тела в ГеоТЭ, использующих термальные воды различной температуры. Авторами работы [3] исследована возможность применения водоаммиачной смеси как рабочего тела для создания унифицированного оборудования ГеоТЭ, позволяющего преобразовать энергию термальных вод с температурой 373.15-473.15 К, что в 4 раза превышает температурный интервал эффективного применения для энергоустановок на индивидуальных низкокипящих рабочих телах. Компанией "Калекс" (США) [5] разработана энергосистема с применением в рабочем цикле водоаммиачной смеси, состав которой изменяется в различных ее частях. Такой цикл обычно называется циклом Калины. В этой энерго-

системе состав водоаммиачной смеси также меняется в зависимости от температуры окружающей среды. Оптимальный режим работы энергосистемы с циклом Калины соответствует интервалу температур геотермального теплоносителя 393.15-453.15 К. Как утверждает сам автор, при любых граничных условиях в рамках рабочего интервала, КПД новой энергосистемы составляет от 20% до 40%, что выше КПД систем с органическим циклом Ренкина, который традиционно используется при применении геотермальных ресурсов.

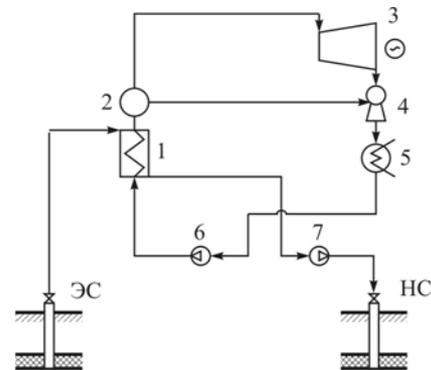


Рис.1. Тепловая схема энергоустановки: 1 – парогенератор; 2 – накопитель пара; 3– турбина; 4 – эжектор; 5 – конденсатор; 6,7 – насосы; ЭС- эксплуатационная скважина; НС- нагнетательная скважина.

На рис.1 приведена взятая из работы [3] простейшая тепловая схема энергоустановки со смесевым рабочим телом, которая демонстрирует процессы, происходящие в закрытом термодинамическом цикле.

Из эксплуатационной скважины ЭС геотермальная вода с температурой T_1 поступает в парогенератор 1, передает свою тепловую энергию рабочему телу и с помощью насоса 7 подается в нагнетательную скважину НС, охладившись до температуры T_2 . В парогенераторе сначала кипит низкокипящий компонент смесового рабочего тела, потом, по мере повышения температуры до T_3 , и высококипящий, т.е. происходит фазовый переход 1 рода жидкость-пар. Образовавшаяся паровая смесь из накопи-

теля 2 под давлением P_v подается на турбину 3, которая совершает механическую работу за счет внутренней энергии пара. Отработанный пар под давлением $P_{вых} < P_v$ поступает через эжектор 4 в конденсатор 5. В конденсаторе пар переходит в жидкость (фазовый переход 1 рода пар-жидкость). При неполном вскипании рабочей смеси в парогенераторе оставшаяся жидкая фаза (раствор) из накопителя пара поступает через эжектор также в конденсатор. После смешения и конденсации раствор насосом 6 вновь подается в парогенератор.

Таким образом, характерной особенностью двухкомпонентных рабочих тел является изменение температуры в процессах испарения (в парогенераторе) и конденсации (в конденсаторе) при постоянном давлении, и изменение состава его в различных частях энергосистемы. Такая особенность смесового рабочего тела позволяет использовать его в закрытом термодинамическом цикле универсального энерго модуля для различных источников тепла с температурой от 373.15 до 573.15 К и выше. Для этого наряду с тепловыми схемами и параметрами основных элементов тепломеханического оборудования необходимо подобрать оптимальный состав смесового рабочего тела, обеспечивающий наибольшую выработку электроэнергии для любой температуры источника в указанном интервале.

Целью данной работы является исследование термодинамических свойств бинарных смесей технически важных и экологически безопасных жидкостей (вода, углеводороды, алифатические спирты) как эффективных теплоносителей в бинарных циклах в широком интервале температур.

Расчет термодинамических свойств смесей предполагает наличие данных по фазовому равновесию жидкости и пара и p, ρ, T -измерений во всем диапазоне концентраций и в различных агрегатных состояниях, включая и критическое состояние.

На рис.2 приведена конструкция пьезометра постоянного объема – основного узла экспериментальной установки для прецизионных исследований фазовых равновесий и p, ρ, T, x – свойств смесей, разработанная автором данной работы.

Отличительной особенностью данной установки является отсутствие так называемого «балластного» объема пьезометра, благодаря чему исследуемое вещество имеет заданную температуру опыта и гомогенность, что повышает достоверность получаемых экспериментальных данных о плотности смесей, особенно в околокритической и сверхкритической областях. В таблице 1 приведены основные характеристики установки. Подробное описание экспериментальной установки и методики p, ρ, T, x -измерений даны в [6,7].

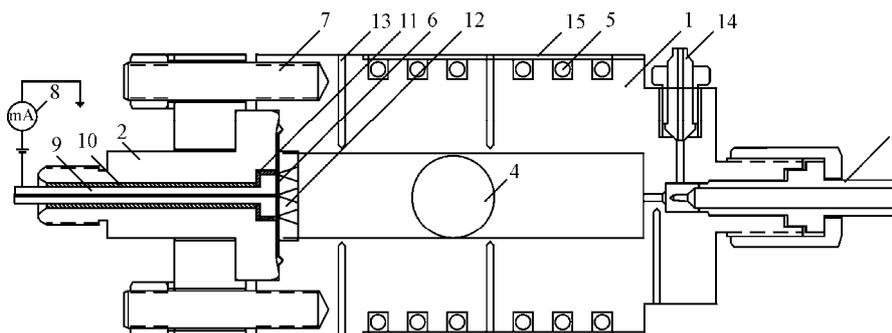


Рис.2. Пьезометр постоянного объема: 1–корпус пьезометра; 2–корпус дифференциального мембранного разделителя; 3–запорный вентиль; 4–шарик; 5–электронагреватель; 6–мембрана; 7–болт; 8–микроамперметр; 9–токоввод-контакт; 10–керамическая трубка; 11–слюда; 12–диск с отверстиями; 13–отверстие (карман) для термопара; 14–ниппель; 15–кожух.

Данные о погрешности измеряемых и определяемых параметров

Таблица 1.

Параметры	Область измерений	Относительная погрешность, %
Температура (T), К: - измеряемая - термостатирования	423.15–673.15	0.002
	423.15–673.15	0.003
Давление (p), МПа	0.1–6.0	0.020
	6.0–50	0.050
Масса (m), г	1–25	0.003
Объем пьезометра при p и T опыта, см ³	32.38–32.80	0.060
Плотность (ρ), кг/м ³	40–600	0.150
Состав, масс.доля	0–1	0.001

Были измерены бинарные смеси вода-углеводород (метан, н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан), вода-алифатические спирты (метанол, этанол, пропанол-1) и н-алкан–спирт в двухфазной, однофазной (жидкой, газовой), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния для различных значений состава. Результаты исследований опубликованы в России и за рубежом, в частности, таблицы экспериментальных p, ρ, T, x -данных приведены в [7-9].

На рис.3 приведена фазовая диаграмма в p, T - плоскости системы вода–н-гептан. При нормальных температуре и давлении вода и углеводород практически не растворимы друг в друге, т.е. при смешении они расслаиваются. При постоянном объеме сосуда (пьезометра) и относительно невысокой температуре опыта система вода–н-гептан находится в трехфазном состоянии (ж-ж-г): водная фаза, в которой растворился н-гептан; над ней располагается углеводородная фаза, в которой растворилась вода; газовая фаза, состоящая из паров воды и н-

гептана. Область трехфазного равновесия на диаграмме обозначена цифрой 3. При повышении температуры до значения, соответствующей точке ВКТ(верхняя критическая точка) углеводородная фаза переходит в газовую, а сама система вода–н-гептан переходит в двухфазную, состоящую из жидкой фазы (водного раствора н-гептана) и газовой (смесь паров воды и н-гептана). Для различных количеств воды и н-гептана, соответствующих различным значениям состава фаз, трехфазная область будет переходить в двухфазную в точках кривой 4.

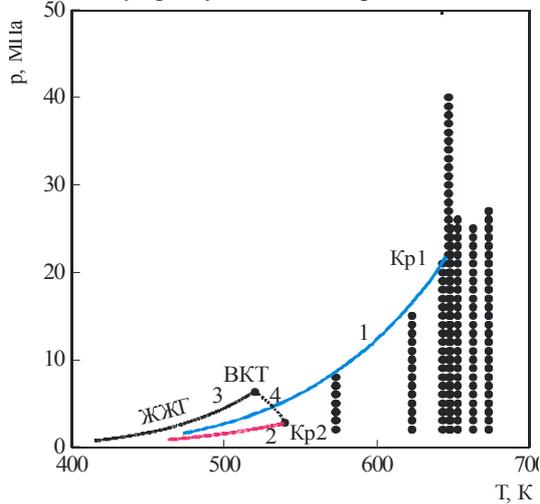


Рис.3. Фазовая диаграмма системы вода–н-гептан в p,T-плоскости: Кр1- критическая точка воды; Кр2- критическая точка н-гептана; 1 - давление насыщенных паров чистой воды; 2- давление насыщенных паров чистого н-гептана; 3 - фазовое равновесие Ж-Ж-Г; ВКТ- верхняя конечная критическая точка; 4 - ветвь критической кривой Ж-Г; ●●●● - область p,ρ,T,x-измерений системы вода–н-гептан.

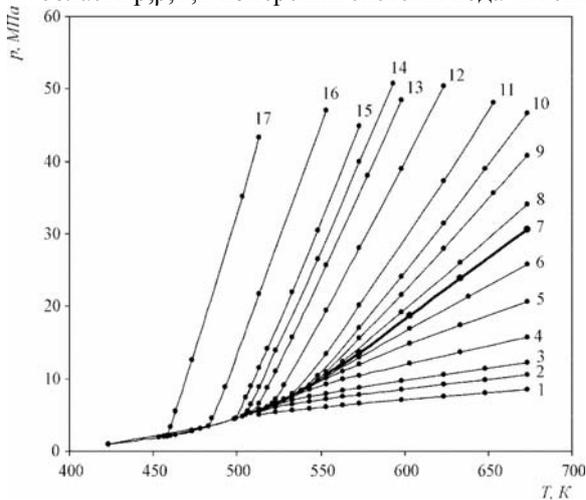


Рис.4. Фазовая диаграмма смеси вода-этанол состава 0.5 мол.доли в p,T-плоскости для значений плотности в кг/м³: 1 - ρ = 55.91, 2 - 69.20, 3 - 84.34, 4 - 117.37, 5 - 171.26, 6 - 234.62, 7 - 293.47, 8 - 327.37, 9 - 385.33, 10 - 421.15, 11 - 463.71, 12 - 521.89, 13 - 556.34, 14 - 570.48, 15 - 583.15, 16 - 617.51, 17 - 663.77.

Вертикальными линиями (рис.3) изображены однофазная газовая и сверхкритическая области параметров состояния системы вода–н-гептан, которые исследованы автором данной работы.

Существуют области параметров состояния смесей водяного пара с метаном, где значение фактора сжимаемости $Z = PV/RT \approx 1$. Из этого следует, что смесь реальных газов может находиться в состоянии, подобном идеальное газу (рис.5), но это не означает, что при $Z = 1$ отсутствует межмолекулярное взаимодействие.

Существует узкая область давлений (≈ 15 МПа), где фактор сжимаемости смеси водяного пара с парами углеводородов практически не зависит от состава и равен ≈ 0.73 (рис.6).

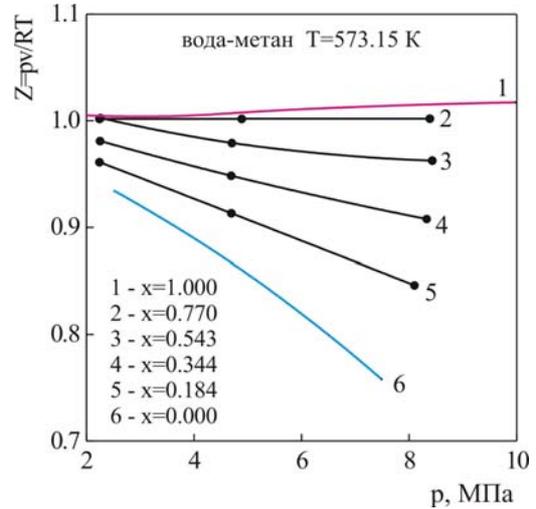


Рис.5. Зависимость фактора сжимаемости Z смеси вода-метан от давления для различных значений состава при температуре 573.15 К.

Эти особенности термодинамического поведения данного класса смесей необходимо учитывать в технологических и аппаратурных расчетах, а также при построении теории растворов.

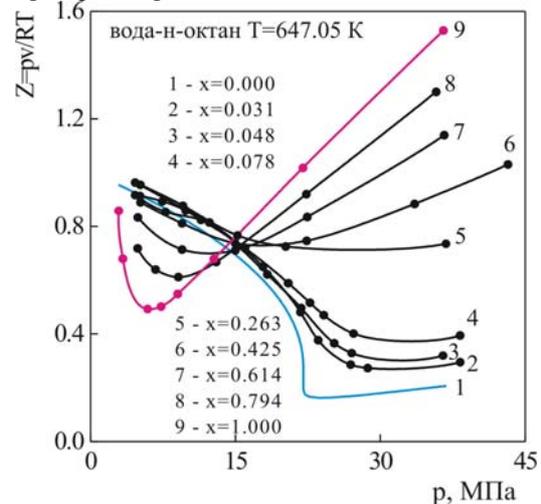


Рис.6. Зависимость фактора сжимаемости Z смеси вода-н-октан от давления для различных значений состава при температуре 647.05 К.

Смеси воды с алифатическими спиртами исследованы в широком температурном интервале, включающем однофазную (газовую и жидкую), двухфазную, окологригическую и сверхкритическую области для различных значений состава. На рис.4 приведена p,T-диаграмма для системы вода-этанол состава 0.5 мол.доли. В отличие от

фазовой диаграммы системы вода-углеводород, фазовая диаграмма смеси вода-этанол аналогична фазовой диаграмме индивидуального вещества (воды или этанола). Это объясняется тем, что близкие по своим свойствам полярные компоненты вода и этанол, образуют так называемый идеальный раствор, т.е. они взаимосмешиваются в любых пропорциях.

При нормальных условиях алифатические спирты (метанол, этанол, 1-пропанол) образуют с n-алканами (н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан) также идеальные растворы. Экспериментально установлено, что термодинамическое поведение смесей алифатических спиртов с этими n-алканами аналогично термодинамическому поведению водных растворов данных спиртов. Характерной особенностью для смесей вода-алифатический спирт и n-алкан-алифатический спирт является подобие их термодинамического поведения с термодинамическим поведением индивидуальных компонентов (вода, спирт, n-алкан).

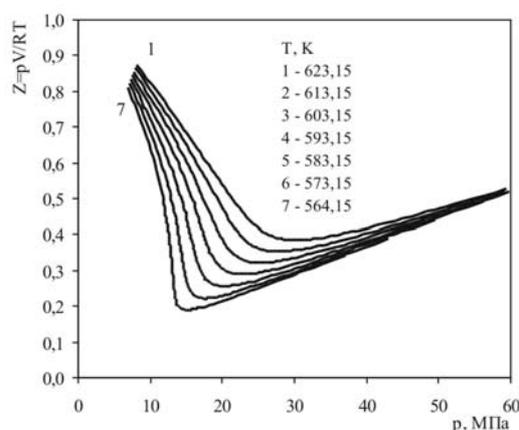


Рис.7. Зависимость фактора сжимаемости смеси вода-метанол состава 0.5 мол.доли от давления для различных значений температуры.

Критическое состояние данного класса смесей, как у индивидуальных веществ, определяется критической

точкой с параметрами, зависящими от их состава. Это обстоятельство значительно облегчает разработку уравнения состояния для этих смесей в критической области.

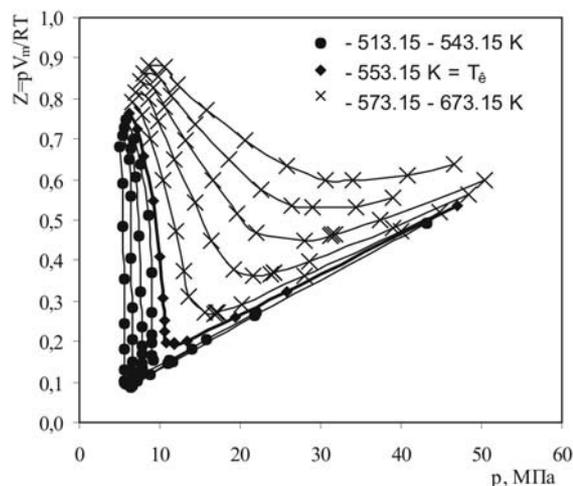


Рис.8. Зависимость фактора сжимаемости смеси вода-этанол состава 0.5 мол.доли от давления для различных значений температуры.

Анализ результатов исследования термодинамических свойств данного класса смесей в широком интервале параметров состояния и значений состава позволяет заключить, что смеси вода-углеводород могут быть использованы в качестве эффективных теплоносителей в энергоустановках, преобразующих тепловую энергию парогидротермов и энергию Солнца. Смесей вода-алифатический спирт и n-алканы-алифатический спирт могут служить теплоносителями в бинарных циклах энергоустановок для преобразования энергии возобновляемых источников в электрическую с температурой 423.15 – 523.15К.

[1]. Доброхотов В.Ц., Штильрайн Э.Э. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии // Журн. Теплоэнергетика. 1996. №5. С.2-8.

[2]. Сычев В.В. Итоги комплексного исследования теплофизических свойств рабочих тел и энергоносителей // Журн. Теплоэнергетика. 1998. № 9. С.10-13.

[3]. Васильев В.А., Крайнов А.В., Геворков И.Г. Расчет параметров унифицированной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Журн. Теплоэнергетика. 1996. №5. С.27-32.

[4]. Цветков О.Б., Лантев Ю.А. Теплофизические аспекты экологических проблем современной холодильной техники. // Журн.Химия и компьютерное моделирование. 2002. №10. С.54-57.

[5]. Калина А.И. Новая бинарная энергосистема с бинарным циклом. // Калекс, LLC., 2630 Карлмонт Драйв, Бельмонт, Калифорния, 94002 США.

[6]. Базаев А.Р. P,v,T,x-измерения и термодинамические свойства водных растворов углеводородов в сверх-

критических условиях. Дис.докт.тех.наук. Махачкала: Институт проблем геотермии, 1997. 264 с.

[7]. Базаев А.Р., Базаев Э.А. Соотношения p, ρ, T, x для газовых смесей вода-углеводород в широкой области параметров состояния. // Журн. Теплофизика высоких температур. 2004. №1. С.48-57.

[8]. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А. Термические свойства системы вода-метанол состава 0.5 массовых долей при температурах 373.15–673.15 К и давлениях до 60 МПа. // Журн. Теплофизика высоких температур. 2004. №6. С.885-889.

[9]. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А., Рабаданов Г.А. Определение критических параметров смесей вода-этанол по данным p, ρ, T, x-измерений. // Материалы Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала, 2005. Т.2. С. 109-114.