



Водяной пар

Изменение агрегатного состояния

Во многих теплотехнических устройствах в качестве рабочих тел используются различные жидкости и их пары: вода, аммиак, углекислота, ртуть и другие. Наибольшее распространение из-за невысокой стоимости и доступности получил водяной пар, являющийся рабочим телом в паровых турбинах, теплоносителем в теплообменных аппаратах и т.д. Далее рассматривается водяной пар, но все изложенное относится и к пару любой другой жидкости.

В зависимости от физических условий все вещества могут находиться в твердом, жидком или газообразном состояниях. Переход из одного состояния в другое называется *фазовым переходом* или *фазовым превращением*. Так, процесс превращения жидкости в пар называется *парообразованием*, причем пар может быть получен двумя способами – испарением или кипением. При *испарении* парообразование всегда происходит со свободной поверхности жидкости независимо от температуры. Это двусторонний процесс, при котором отдельные молекулы могут как покидать поверхность жидкости, так и возвращаться. С увеличением температуры интенсивность испарения возрастает.

Жидкость испаряется полностью, если процесс испарения происходит в неограниченном пространстве. Температура жидкости при этом уменьшается, так как жидкость теряет молекулы, обладающие наибольшей энергией, вследствие чего уменьшается средняя кинетическая энергия оставшихся молекул. При испарении жидкости в закрытом сосуде в некоторый момент может наступить динамическое равновесие, при котором число молекул, покидающих жидкость равно числу молекул, возвращающихся в жидкость. В этот момент пар над жидкостью имеет максимальную плотность и называется *насыщенным*.

При кипении жидкости парообразование происходит как на поверхности жидкости, так и в объеме с образованием пузырьков пара. Процесс кипения осуществляется при подводе теплоты, а начало парообразования происходит при вполне определенной температуре, зависящей от физических свойств жидкости и давления. Если кипение происходит при постоянном давлении, то температура жидкости тоже остается постоянной, то есть процесс одновременно является изобарным и изотермическим. При отводе теплоты от пара он снова будет превращаться в жидкость. Этот процесс называется *конденсацией*. Смесь пара и жидкости в процессах парообразования и конденсации называется *двухфазной системой*.



Фазовый переход твердого вещества непосредственно в пар называется *возгонкой* или *сублимацией*, а обратный процесс – *десублимацией*. Аналогичный переход из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а обратный переход – *затвердеванием*. В этих процессах, как и при парообразовании, выполняется однозначная связь между давлением и температурой фазового перехода. Эти зависимости устанавливаются опытным путем.

Фазовые переходы вещества из одного состояния в другое удобно рассматривать на фазовой $p - t$ – диаграмме. На рис. 1 показана такая диаграмма для состояний воды.

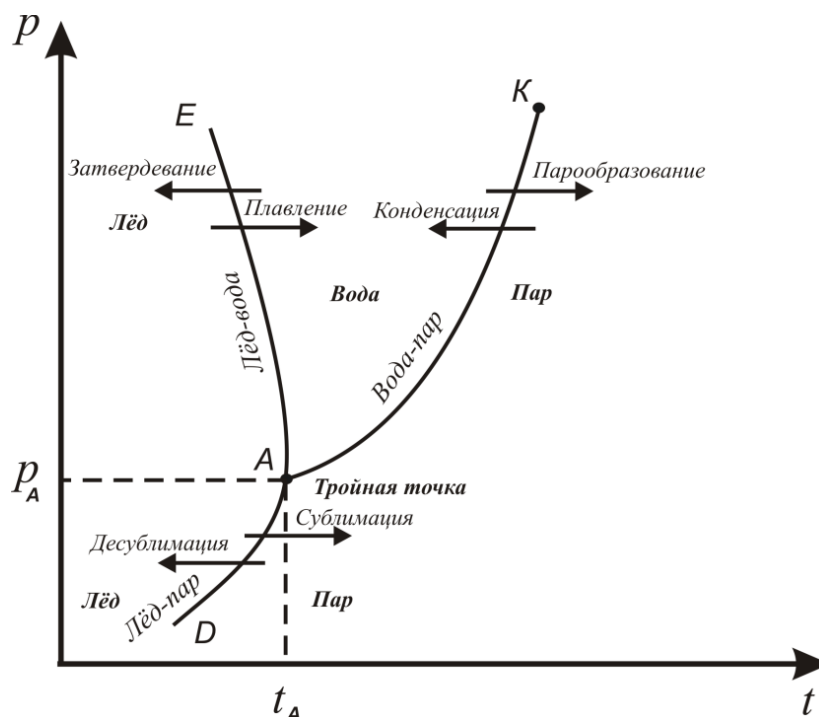


Рис. 1. Диаграмма фазовых переходов

Кривые на диаграмме разграничивают различные однофазные состояния (лед, вода, пар). Поскольку фазовые переходы представляют собой изобарно-изотермические процессы, координаты точек на этих кривых – кривых равновесия фаз – соответствуют различным состояниям устойчивого термодинамического равновесия двух фаз. Так кривая $A - K$ представляет собой зависимость $p = f(t_n)$ между давлением пара и температурой кипения. Линия $A - K$ заканчивается в критической точке K . Критическая точка является конечной точкой фазового перехода «жидкость – пар». При температуре выше критической никаким давлением невозможно перевести пар в жидкое состояние. В сверхкритическом состоянии рабочее тело однородно и между паром и жидкостью нет различия по свойствам.

При отводе теплоты от жидкости она переходит в твердое состояние. Параметрам p и $t_{пл}$ этого фазового перехода соответствуют точки на линии A



– E , представляющей собой зависимость $p = f(t_{\text{пл}})$. Температура $t_{\text{пл}}$ в этих процессах остается постоянной и называется *температурой плавления (затвердевания)*. Количество теплоты, подведенной при плавлении (или отведенной при затвердевании), называется *скрытой теплотой плавления (затвердевания)*.

Линия $A - D$ – кривая сублимации – представляет собой зависимость $p = f(t_c)$ при фазовом переходе твердого тела в газообразное. Температура t_c называется *температурой сублимации*, а количество теплоты, подведенной к телу в этом процессе, называется *скрытой теплотой сублимации*. Сублимация предполагает фазовый переход твердого вещества непосредственно в газообразное состояние, минуя жидкую фазу (например, образование водяного пара над поверхностью льда, запах твердых тел и т.д.).

Согласно правилу фаз (Д. Гиббс, 1876 г.) число k степеней свободы (число независимых термодинамических параметров, определяющих состояние рабочего тела) равно:

$$k = n + 2 - m, \quad (1)$$

где n – число компонентов (химически различных веществ), m – число фаз.

Для однокомпонентного вещества (например, вода в любом агрегатном состоянии) число $n = 1$. В этом случае $k = 3 - m$. Для однофазной системы при $m = 1$ (например, отдельно пар или вода) $k = 2$, то есть любое состояние рабочего тела определяется двумя независимыми переменными – обычно давлением p и температурой t . Для двухфазной системы $m = 2$ и $k = 1$. В этом случае состояние системы определяется только одним параметром p или t , которые между собой однозначно связаны, то есть каждому давлению соответствует одна вполне определенная температура. При наличии одновременно трех существующих в равновесии фаз $m = 3$ число $k = 0$, то есть возможно только одно состояние (точка A на фазовой диаграмме) с параметрами p_A и t_A . В этой точке, характерной для каждого вещества, пересекаются кривые парообразования, плавления и сублимации. Эта точка называется *тройной точкой*, а соответствующее ей состояние вещества – *фундаментальным*. В тройной точке все три фазы вещества – твердая, жидкая и газообразная – находятся в состоянии термодинамического равновесия.

Тройной точке воды соответствуют параметры: давление $p_A = 611$ Па; $t_A = 0^\circ\text{C}$ ($T_A = 273,16$ К).

Парообразование при постоянном давлении

Рассмотрим процесс подвода теплоты при постоянном нормальном атмосферном давлении к 1 кг льда, температура которого 0°C . На рис. 2 начальное состояние льда соответствует точке a . Процесс плавления льда с подводом теплоты изображен на рисунке отрезком прямой ($a - 0$).



Количество подведенной теплоты h представляет собой скрытую теплоту плавления. В процессе плавления вещество находится в двухфазном состоянии – жидкая и твердая фазы.

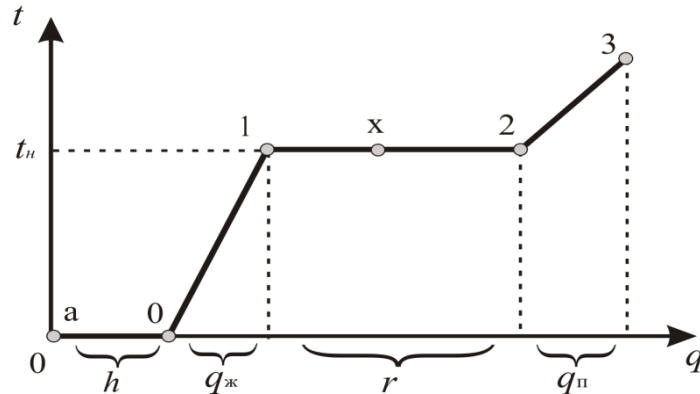


Рис. 2. Процесс фазового перехода льда

В точке 0 процесс плавления заканчивается и остается только жидкая фаза – вода. С учетом незначительной сжимаемости воды удельный объем при температуре 0°C и любом давлении можно принимать равным $0,001 \text{ м}^3/\text{кг}$, а параметры в точке 0 считать соответствующими параметрам тройной точки $p_0 = p_A$, $t_0 = t_A$. При данных параметрах в термодинамике принято значения удельных энтальпии и энтропии воды считать равными нулю. Тогда для точки 0: $i_0 = 0$; $s_0 = 0$. Удельная внутренняя энергия согласно уравнению $u_0 = i_0 - p_0 v_0 = -611 \cdot 0,001 = -0,611 \text{ Дж/кг}$ – величина очень небольшая, поэтому при 0°C ее также считают равной нулю $u_0 = 0$.

При дальнейшем подводе теплоты в процессе 0 – 1 ($q_{жс}$ – *теплота жидкости*) температура воды растет и при температуре t_n начнется превращение воды в пар – процесс *кипения* или *парообразования*. При этой температуре жидкость называется *кипящей* или *насыщенной*. Количество теплоты жидкости в изобарном процессе нагрева определяют по формуле:

$$q_{жс} = c_{p_{жс}} (t_n - t_0), \quad (2)$$

где $c_{p_{жс}}$ – средняя теплоемкость воды в интервале температур $[t_0, t_n]$. Ее можно считать равной $c_{p_{жс}} = 4,187 \text{ кДж/(кг К)}$.

Температура кипения однозначно определяется давлением и с его увеличением она растет. Связь между этими двумя параметрами приводится в таблицах насыщенного водяного пара. В этих таблицах параметры жидкости, соответствующие началу кипения (точка 1 на рис. 2), обозначаются с одним штрихом: v' , u' , i' , s' .

Удельная внутренняя энергия кипящей жидкости u' определяется из общей формулы для удельной энтальпии:



$$u' = i' - p v'. \quad (3)$$

В процессе нагрева воды 0 – 1 ее энтропия увеличивается. Изменение удельной энтропии в интервале от 0°С до температуры кипения T_n можно рассчитать по формуле:

$$\Delta s = s' - s_0 = s' = \int_{273}^{T_n} \frac{dq_{жс}}{T} = c_{p_{жс}} \int_{273}^{T_n} \frac{dT}{T} = c_{p_{жс}} \ln \frac{T_n}{273}. \quad (4)$$

Значение s' в зависимости от давления (или температуры) можно также найти в таблицах насыщенного водяного пара.

При дальнейшем подводе теплоты к воде (1 – 2) происходит процесс парообразования. Температура в этом процессе остается постоянной до полного превращения жидкости в пар. Требуемое для этого количество теплоты r называется *скрытой удельной теплотой парообразования*. Ее величина определяется по таблицам водяного пара в зависимости от давления или температуры. Обратный процесс (2 – 1) называется *конденсацией*. Между точками 1 и 2 одновременно существуют жидкая и газообразная фазы, а двухфазная система «жидкость – пар» называется *влажным насыщенным паром*. В точке 2 парообразование заканчивается, жидкая фаза отсутствует, а пар становится *сухим насыщенным*. Для такого пара в таблицах насыщенного водяного пара параметры обозначаются двумя штрихами: v'', u'', i'', s'' .

По первому началу термодинамики удельная теплота парообразования равна:

$$r = u'' - u' + l'', \quad (5)$$

где l'' – удельная работа расширения в процессе парообразования при постоянном давлении.

Часть удельного количества теплоты r , равную разности удельных внутренних энергий, называют *внутренней теплотой* парообразования (энергия на разрыв межмолекулярных связей) и обозначают буквой ρ :

$$\rho = u'' - u', \quad (6)$$

а удельное количество теплоты, затрачиваемое на работу расширения l'' против сил внешнего давления, называют *внешней теплотой* парообразования и обозначают буквой ψ :

$$\psi = l'' = p(v'' - v'). \quad (7)$$

Таким образом,

$$r = \rho + \psi. \quad (8)$$

Поскольку процесс парообразования идет при постоянном давлении, то скрытая теплота парообразования равна:



$$r = i'' - i'. \quad (9)$$

С увеличением давления удельное количество теплоты r уменьшается и становится равным нулю в критической точке.

Изменение удельной энтропии в процессе парообразования (1 – 2) при подводе теплоты r равно:

$$s'' - s' = \frac{r}{T_n}, \quad (10)$$

откуда

$$s'' = c_{p_{ж}} \ln \frac{T_n}{273} + \frac{r}{T_n}. \quad (11)$$

Для влажного пара вводится еще один параметр состояния – *степень сухости* пара x . Она представляет собой массовую долю сухого насыщенного пара во влажном:

$$x = \frac{m_{сух.п}}{m_{вл.п}}. \quad (12)$$

В точке 1 степень сухости $x = 0$, а в точке 2 $x = 1$. Удельный объем влажного пара в точке X на рис. 2 определяется как объем смеси сухого пара и воды:

$$v_x = v''x + (1 - x)v'. \quad (13)$$

Удельная энтальпия влажного пара i_x определяется по формуле:

$$i_x = i' + rx. \quad (14)$$

Удельная внутренняя энергия

$$u_x = i_x - pv_x. \quad (15)$$

Удельная энтропия влажного пара в точке X на рис. 2 будет равна:

$$s_x = s' + \frac{rx}{T_n}. \quad (16)$$

При дальнейшем подводе теплоты q_{II} к сухому насыщенному пару его температура растет (2 – 3). Такой пар называется *перегретым*, а количество теплоты q_{II} – *удельной теплотой перегрева* и определяется по формуле:

$$q_{II} = \int_{t_n}^{t_3} c_p(t) dt = c_{p_{ср}} (t_3 - t_n), \quad (17)$$

где $c_p(t)$ – истинная удельная теплоемкость перегретого пара; $c_{p_{ср}}$ – средняя удельная теплоемкость пара в интервале температур $[t_n, t_3]$.



Удельная энтальпия перегретого пара

$$i_3 = i'' + q_{II} = i' + r + c_{p_{cp}} (t_3 - t_n). \quad (18)$$

Изменение удельной энтропии в изобарном процессе перегрева будет равно:

$$s_3 - s'' = \int_{T_n}^{T_3} c_p(t) \frac{dT}{T} = c_{p_{cp}} \ln \frac{T_3}{T_n}, \quad (19)$$

откуда

$$s_3 = s'' + c_{p_{cp}} \ln \frac{T_3}{T_n} = c_{p_{жс}} \ln \frac{T_n}{273} + \frac{r}{T_n} + c_{p_{cp}} \ln \frac{T_3}{T_n}. \quad (20)$$

Чем больше температура перегрева пара, тем ближе его свойства к свойствам идеальных газов. На практике параметры перегретого пара берут из таблиц или определяют по диаграммам состояния.

Диаграммы водяного пара

Для графического изображения процессов, происходящих в паре, используются термодинамические $p - v$, $T - s$ и $i - s$ диаграммы.

Рабочая $p - v$ диаграмма системы, состоящей из жидкости и пара, приведена на рис. 3. Она представляет собой график зависимости удельных объемов воды и пара от давления.

Процесс парообразования при постоянном давлении изображен на диаграмме линией 0 – 1 – 2 – 3 в соответствии с обозначениями на рис. 2. Точка A соответствует состоянию кипящей (насыщенной) жидкости в тройной точке. Кривая $A - E$ отражает зависимость удельного объема воды от давления при температуре 0°C . Вода практически несжимаема, поэтому эта кривая почти параллельна оси ординат. Область между линией $A - E$ и осью ординат представляет собой область равновесного существования жидкой и твердой фаз.

Кривая $A - K$ называется *пограничной кривой жидкости* или *нижней пограничной кривой*. Она показывает зависимость удельного объема v' насыщенной жидкости от давления. На этой линии степень сухости $x = 0$.

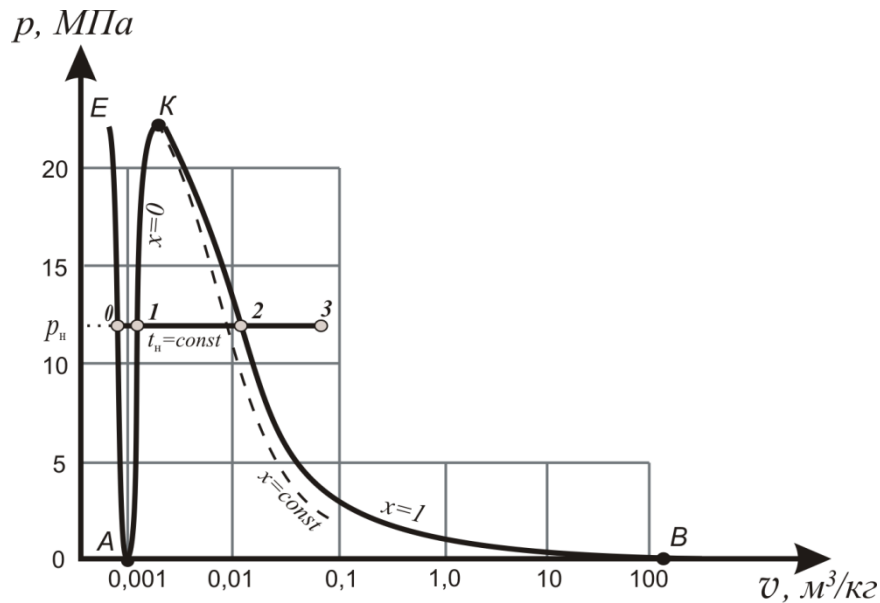


Рис. 3. Рабочая диаграмма двухфазной системы

График зависимости удельного объема v'' сухого насыщенного пара от давления представлен кривой $K - B$. Она называется *пограничной кривой пара* или *верхней пограничной кривой*. На линии $K - B$ степень сухости $x = 1$.

Кривые $A - K$ и $K - B$ делят диаграмму на три части: между линиями $A - K$ и $A - E$ располагается область жидкости; между линиями $A - K$ и $K - B$ – двухфазная зона, состоящая из смеси воды и сухого пара; вправо от линии $K - B$ и выше точки K располагается область перегретого пара (газообразное состояние).

Точка K называется *критической точкой*. Параметры критической точки для воды: $t_k = 374,12 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_k = 22,115 \text{ МПа}$; $v_k = 0,003147 \text{ м}^3/\text{кг}$. Критическая точка является конечной точкой двухфазной зоны.

В области влажного пара на диаграмме нанесены также линии постоянной степени сухости $x = \text{const}$.

Тепловая диаграмма $T - s$ водяного пара показана на рис. 4. Рассмотренный ранее процесс парообразования при постоянном давлении (рис. 2) изображен на диаграмме линией $0 - 1 - 2 - 3$. При вычислении удельной энтропии водяного пара ее условно принимают равной нулю в тройной точке воды ($T_A = 273,16 \text{ К}$), поэтому в системе координат $T - s$ эта точка (точка A) находится на оси температур и является началом пограничной кривой жидкости. Для воды характерна инверсия плотности вблизи температуры 4°C (максимальная плотность), поэтому изобары около точки A отличаются от изобар нормальной жидкости. Однако, в практических расчетах это не учитывают.

На диаграмме нанесена изобара $A - B$, соответствующая давлению в тройной точке.



Изобара нагрева жидкости 0 – 1 по характеру изменения параметров очень близка к нижней пограничной кривой. Графически отклонение кривых незначительно и при небольших давлениях кривые практически сливаются. Удельное количество теплоты $q_{ж}$ на $T - s$ диаграмме изображается в виде площади под кривой 0 – 1. Изменение энтропии воды в этом процессе равно s' .

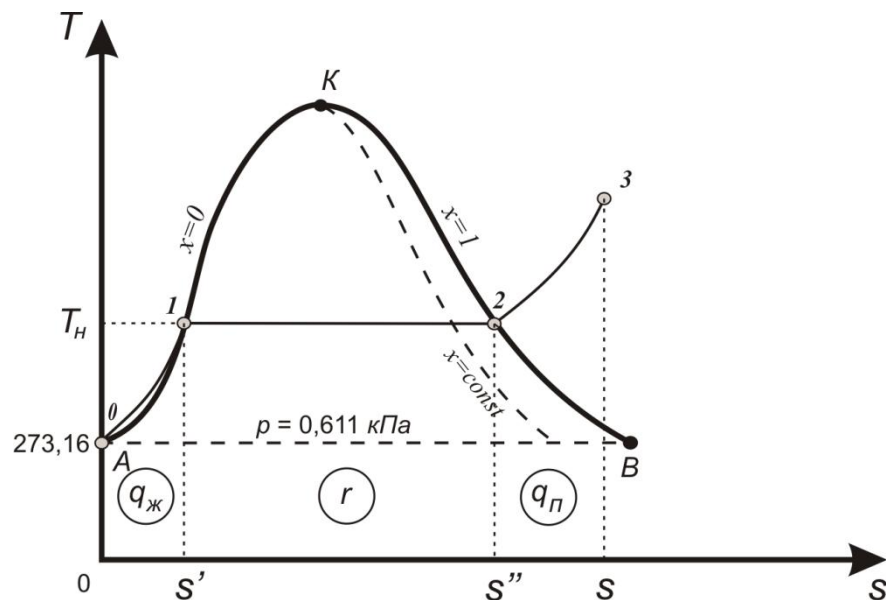


Рис. 4. Тепловая диаграмма водяного пара

Изобарно-изотермический процесс парообразования 1 – 2 изображается на диаграмме горизонтальной прямой. Количество теплоты парообразования $r = T_n (s'' - s')$ графически определяется площадью под линией процесса.

При дальнейшем подводе теплоты к сухому насыщенному пару его температура и энтропия возрастают (процесс 2 – 3), и пар становится перегретым. Удельное количество теплоты $q_{п}$ в процессе перегрева пара изображается площадью под кривой 2 – 3.

Подробная тепловая $T - s$ диаграмма водяного пара играет важную роль при исследовании термодинамических процессов, циклов, и при выполнении различных теплотехнических расчетов. На ней в масштабе нанесены пограничные кривые, сетки изобар, изохор, изотерм, а также кривые степени сухости. Основное неудобство этой диаграммы – необходимость подсчета количества теплоты путем определения площади под линией процесса.

В практических расчетах более удобна $i - s$ диаграмма водяного пара (диаграмма Р. Молье, 1904 г.), на которой по оси абсцисс откладывают энтропию, а по оси ординат – энтальпию (рис. 5). В этой системе координат, например, количество теплоты (в изобарном процессе) или техническая

работа (в адиабатном процессе), равные изменению энтальпии, изображаются отрезками прямых, а не площадями.

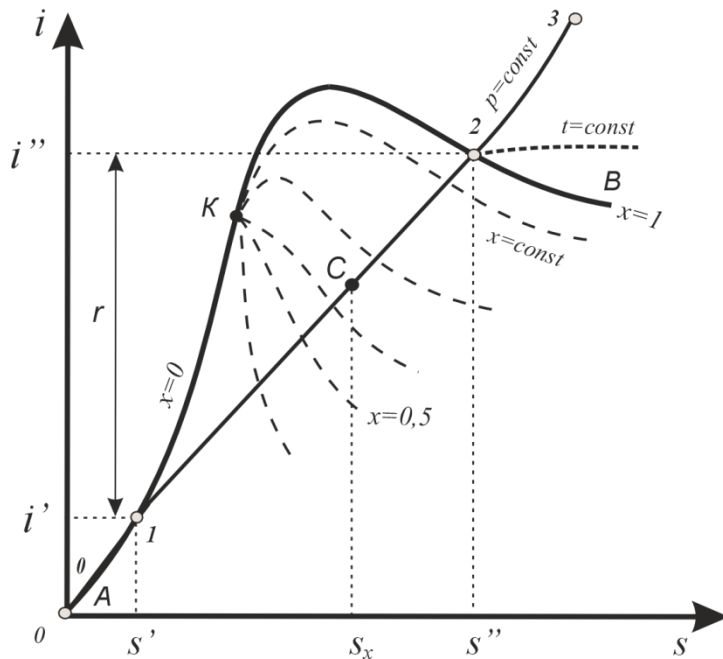


Рис. 5. $i - s$ диаграмма водяного пара

В начале координат $i'_0 = 0$; $s'_0 = 0$, что соответствует состоянию воды в тройной точке. На диаграмме $i - s$, как и на рассмотренных ранее диаграммах, наносят пограничные кривые, изобары, изотермы, изохоры и линии степени сухости. Пограничные кривые строятся по известным точкам i', s', i'', s'' из таблиц водяного пара.

В процессе изобарного подвода теплоты $0 - 1 - 2 - 3$ участок подвода теплоты к жидкости $0 - 1$ практически сливается с пограничной кривой жидкости. Для процесса парообразования $1 - 2$:

$$ds = \frac{dq}{T_H} = \frac{di}{T_H}, \quad \text{T. e.} \quad \left(\frac{di}{ds} \right)_p = T_H. \quad (21)$$

Отсюда следует, что в двухфазной зоне изобары (а также и изотермы) представляют собой прямые линии с угловым коэффициентом, равным T_n .

Таким образом, проекция на ось ординат любой изобары в двухфазной зоне, расположенной между пограничными кривыми (например, 1 – 2 на рис. 5), равна скрытой теплоте парообразования $r = i'' - i'$. В критической точке K изобара $p_k = \text{const}$ является касательной к пограничной кривой под углом α к оси абсцисс, тангенс которого равен $\text{tg}(\alpha) = T_k$. Поэтому критическая точка K на диаграмме $i - s$ расположена не на вершине



пограничной кривой, как на предыдущих диаграммах, а в левой части границы двухфазной зоны.

Паросодержание x для произвольной точки C в двухфазной зоне на $i - s$ диаграмме может быть рассчитано как отношение отрезков изобары по формуле:

$$\frac{C-1}{2-1} = \frac{s_x - s'}{s'' - s'} = \frac{s' + x r / T_n - s'}{s' + r / T_n - s'} = x. \quad (22)$$

Соотношение (22) используется для построения линий степени сухости водяного пара в двухфазной зоне.

В области перегретого пара изобара и изотерма разделяются: изотерма располагается ниже изобары. При небольших давлениях она превращается в линию, стремящуюся к горизонтальной прямой, так как перегретый пар по своим свойствам приближается к идеальному газу ($i = \text{const}$ и $t = \text{const}$).

В настоящее время на практике используют оцифрованные $i - s$ диаграммы, позволяющие определять параметры водяного пара в жидком, перегретом состояниях, а также в области влажного насыщенного пара, включая параметры на пограничных кривых.