

Авторефер.
в 68

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ВОЛОШИН АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 532.74:533.16:536.23:536.71:541.27

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНОВ
И ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ
СОСТОЯНИЯ

О1.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ОДЕССА - 1985

Авторефер.
в 68

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ВОЛОШИН АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 532.74:533.16:536.23:536.71:541.27

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНОВ
И ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ
СОСТОЯНИЯ

О1.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ОДЕССА - 1985

Авторефер.
В

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ВОЛОШИН АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 532.74:533.16:536.23:536.71:541.27

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНОВ
И ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ
СОСТОЯНИЯ

01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Переучет 1985 г.

ОНАХТ 04.07.11
Расчетное определени



v015133

ОДЕССА - 1985

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности и в Одесском институте народного хозяйства

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор КЕССЕЛЬМАН П.М.

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор ЗАГОРУЧЕНКО В.А.

- кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник КУЛЕШОВ Г.Г.


Ведущая организация - Физико-химический институт
АН УССР им.А.В.Богатского
(г. Одесса)

Защита состоится " 22 " ноября 1985 г. в 12 час
на заседании специализированного совета К 068.35.04 в Одесском
технологическом институте пищевой промышленности имени
М.В.Ломоносова, 270039, Одесса, ул. Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского технологического института пищевой промышленности имени М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " 22 " ноября 1985 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат технических наук,
доцент

 Злыкин Г.И.

№ 015133

Одесский техн.
институт пище
вой промышленности

БИБЛИОТЕКА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одна из важных проблем повышения эффективности промышленного производства связана с исследованием теплофизических свойств веществ и материалов как уже применяющихся, так и перспективных для применения в различных технологических процессах, энергетических установках и других областях техники. К числу таких веществ относятся галогены и галогеноводороды. Они являются основой синтеза многих органических и неорганических соединений. В частности, галогены используются для производства фреонов и других галогенозамещенных углеводородов. Однако несмотря на потребность в использовании этих веществ степень экспериментальной изученности большинства из них явно недостаточна, что обусловлено их высокой химической активностью и токсичностью.

В такой ситуации на первый план, естественно, выдвигаются расчетные методы получения необходимых для целей практики теплофизических данных. Для расчетного определения свойств большинства галогенов и галогеноводородов не подходят апробированные аппроксимационные методы, требующие для своего применения относительно большего количества исходных экспериментальных данных. Поэтому наиболее целесообразным, а в ряде случаев единственно возможными методами расчетного определения термодинамических и транспортных свойств исследуемых веществ являются методы, основанные на гипотезе подобия, либо на применении полуэмпирических модельных представлений статистической термодинамики, обеспечивающих возможность описания теплофизических свойств в широкой области параметров состояния по минимальной исходной информации.

Разработка и обоснование соответствующих расчетных методик и их применение для определения теплофизических свойств галогенов и галогеноводородов обусловили актуальность настоящей работы.

Целью работы является исследование термодинамических и транспортных свойств хлора, брома, иода, хлористого водорода, бромистого водорода, иодистого водорода и фтористого водорода в широкой области параметров состояния. Поскольку рассматриваемые вещества существенно разнятся по степени экспериментальной изученности термодинамических и транспортных свойств, для различных представителей этой группы потребовалось применение разных методов расчета, заметно отличающихся как по степени точности, так и по возможностям предсказания свойств за пределами экспериментально исследован-

ной области параметров состояния.

Непосредственные задачи диссертационной работы:

- Создание экстраполяционного уравнения состояния хлористого водорода по ограниченному количеству экспериментальных данных.
- Определение второго и третьего вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода на основе модифицированного принципа подобия и получение уравнений состояния перечисленных веществ.
- Построение уравнения состояния фтористого водорода на основе модельных представлений о структуре и характере взаимодействия его ассоциатов.
- Разработка и применение к исследуемым веществам методов обобщения и надежной экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, требующие минимальной исходной информации.
- Разработка и применение метода расчета коэффициента вязкости исследуемых веществ при высоких давлениях.
- Составление таблиц термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Научная новизна.

- Получены уравнения состояния Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI , позволяющие описать широкую область параметров состояния.
- Разработан метод расчета термодинамических свойств HF с учетом его ассоциации, основанный на термодинамической теории возмущений.
- Разработаны и применены методы обобщения и экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, основанные на модифицированной теории подобия с использованием в качестве опорной - точки, координаты которой, в общем случае, зависят от температуры.
- Развита метод расчета коэффициента вязкости малоизученных слатых газов, применимый к веществам достаточно сложной молекулярной структуры.
- Впервые получены подробные таблицы термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Практическая ценность результатов работы. В результате расчетно-теоретических исследований автором составлены подробные таблицы термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в области параметров состояния, представляющей интерес при проектировании и выборе оборудования в химической технологии и энергетике.

Разработанные методы обобщения коэффициентов вязкости и теплопроводности могут использоваться при исследовании других малоизученных веществ, а методика, предложенная для построения уравнения состояния фтористого водорода, универсальна в смысле возможности применения к другим ассоциирующим системам.

Часть полученных в диссертационной работе данных включена в первый том фундаментального справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", а также внесена в машинный банк данных по теплофизическим свойствам веществ ИВТАН, обслуживающий специалистов различных отраслей промышленности. Кроме того материалы диссертации используются в Пермском филиале ГИПХ при разработке технологии и проектировании производства хладона IЗВІ. Акты о внедрении результатов работы приведены в диссертации.

Апробация работы. Основные разделы и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах (Баку, 1968 г.), У Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах (Одесса, 1971 г.), IV Всесоюзном совещании по тепло- и массопереносу (Минск, 1972 г.), У Всесоюзной конференции "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС" (Минск, 1981 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в девяти работах.

Автор защищает: 1. Результаты определения термодинамических свойств галогенов и галогеноводородов на основе представлений об эффективной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия. 2. Метод расчета термодинамических свойств ассоциированного фтористого водорода, основанный на применении термодинамической теории возмущений. 3. Методы расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности малоизученных веществ в широкой области параметров состояния, основанные на использовании модифицированной теории подобия с выбором опорной точки, координаты которой зависят от температуры.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Основная часть диссертации содержит 152 страницы машинописного текста из них 14 рисунков и 46 таблиц. Список использованной литературы включает 125 названий, приложение состоит из 21 таблицы на 74 страницах

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе "Уравнение состояния хлористого водорода" проведен анализ экспериментальных данных по термодинамическим свойствам газообразного HCl и обоснована методика построения экстраполяционного уравнения состояния, позволяющего описать термодинамическую поверхность HCl в интервале температур 273...3000 К при давлениях 0,1...50 МПа. С этой целью использован эффективный межмолекулярный потенциал (12-6) с переменными потенциальными параметрами (П.М.Кессельман, 1966 г.), с помощью которых рассчитаны значения вириальных коэффициентов за пределами экспериментально исследованного интервала температур.

Для возможности описания массива экспериментальных термических данных до $P = 50$ МПа уравнение состояния состоит из "вириальной" и "аппроксимационной" частей:

$$Z = 1 + A_1(\tau)\omega + A_2(\tau)\omega^2 + \sum_{i=3}^n a_i(\tau)\omega^i, \quad (I)$$

где $Z = PV/(RT)$ - коэффициент сжимаемости, $A_1(\tau) = B(\tau)/v_k$, $A_2(\tau) = C(\tau)/v_k^2$, $B(\tau)$ и $C(\tau)$ - второй и третий вириальные коэффициенты, $\tau = T/T_k$ и $\omega = v_k/v$ - приведенные температура и объем, T_k , v_k - критические температура и объем, $a_i(\tau)$ - коэффициенты "аппроксимационной" части уравнения состояния.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений показало, что величины средних отклонений по давлению составляют 0,3 %, а максимальные - достигают 1,5 %, что не превышает гарантированной авторами погрешности экспериментальных p , v , T данных; по изохорной теплоемкости соответствующие отклонения: 3 % и 12 % в интервале температур 393,15 ... 573,15 К.

Расчет термодинамических свойств хлористого водорода осуществлен через свободную энергию F методом численного дифференцирования, реализующим известные термодинамические соотношения. Резуль-

таты расчета приведены в Приложении.

Во второй главе "Уравнения состояния некоторых малоизученных галогенов и галогеноводородов" выполнен обзор и анализ экспериментальных термодинамических данных по Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI и в связи с крайней их скудостью обоснована методика построения уравнения состояния, основанная на модифицированном принципе подобия.

Сущность модификации заключается в согласовании параметров приведения, основанных на силовых константах межмолекулярного потенциала с макропараметрами, представляющими собой характеристические значения объема и температуры, в общем случае не совпадающие с критическими. Использование этих параметров дает возможность, не привязываясь к конкретной потенциальной модели, рассчитать значения второго и третьего вириальных коэффициентов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI , основываясь на заранее вычисленных значениях вириальных коэффициентов эталонного азота, подобие которого с перечисленными веществами подтверждено сопоставлением приведенных коэффициентов вязкости разреженных газов.

Фтор и хлор включены в число рассматриваемых веществ с целью проверки надежности методики, поскольку для фтора имеются экспериментальные и надежные расчетные данные по второму вириальному коэффициенту, а для хлора в диссертации независимым путем получены значения вириальных коэффициентов. Наличие этих сведений позволило оценить точность полученных по принятой методике результатов по фтору и хлору и тем самым косвенно судить о достоверности вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода. В результате проведенных сопоставлений установлено, что вириальные коэффициенты F_2 и Cl_2 воспроизводят данные по сжимаемости со средней погрешностью 0,7 %, а максимальный - до 1 %. Можно ожидать, что полученные вириальные коэффициенты экспериментально не исследованных Br_2 , I_2 , HBr и HI с такой же погрешностью воспроизводят соответствующие термодинамические поверхности.

Проведена также оценка достоверности результатов и при высоких температурах путем сравнения значений коэффициентов вязкости исследуемых разреженных газов, рассчитанных по принятой методике и методом, описанным в четвертой главе диссертации. Установлено, что величины средних отклонений между результатами, полученными двумя указанными путями, составляют 2,5 %, а максимальное отклонение не превышает 5 %. Это свидетельствует о надежности потенциальных па-

раметров $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$ эффективного межмолекулярного потенциала (12-6), а значит и о надежности вириальных коэффициентов, рассчитанных с помощью этих же параметров.

Значения вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода аппроксимированы обратностепенными полиномами приведенной температуры и использованы для составления уравнений состояния в форме:

$$Z = 1 + A_1(\tau)\omega + A_2(\tau)\omega^2 \quad (2)$$

Здесь обозначения те же, что и в уравнении (1).

Уравнения состояния Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI описывают термодинамическую поверхность от приведенной температуры $\tau = 1,15$ до 3000 К при максимальном давлении 50 МПа. Путем оценки вклада четвертого вириального коэффициента в величину коэффициента сжимаемости определен интервал давления, который воспроизводится уравнением состояния со вторым и третьим вириальными коэффициентами для каждого из перечисленных веществ.

Расчет равновесных свойств осуществлен через свободную энергию методом численного дифференцирования и полученные результаты приведены в Приложении. Максимальные погрешности составляют: 1 % по сжимаемости, 10...12 $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ по энтальпии, 0,5...0,6 % по энтропии и 8...10 % по теплоемкости.

В третьей главе "Уравнение состояния фтористого водорода" приведен обзор экспериментальных данных по термодинамическим свойствам HF и анализ предложенных моделей его ассоциации. Наиболее приемлемой оказалась модель, учитывающая возможность образования цепочечных ассоциатов и циклических гексамеров, именуемая далее $(1+l+6)$. Известные в литературе попытки реализации такой схемы при использовании модели с тремя регулирующими параметрами, обеспечивающей удовлетворительное описание данных при низких плотностях, оказались безуспешными для области более высоких плотностей.

Поэтому в настоящей работе предложена реализация схемы $(1+l+6)$ в виде модели с шестью варьируемыми параметрами, характеризующими два вандерваальсовских параметра мономера HF , энтропию димеризации и присоединения одной молекулы к полимерной цепочке, избыточный объем и энтропию замыкания шестизвенного цикла. Эта модель сочетает в себе возможность надежного описания экспериментальных данных как при низких, так и при высоких плотностях с относительной простотой и ясным физическим смыслом.

Основным допущением использованной модели цепочечной ассоциации является предположение о независимости константы равновесия ступенчатой ассоциации (реакции присоединения одного звена к полимерной цепочке) от индекса l :

$$K_{e,l-1} \equiv \frac{K_e}{K_{e-1}} = K_\Delta \quad (3)$$

Это дает возможность легко просуммировать ряды в выражениях для плотности числа частиц $n_z = \sum_i n_i$ и плотности числа групп $n_r = \sum_i n_i$, где n_i - плотность числа цепочечных ассоциатов, состоящих из i звеньев.

Для возможности адекватного описания термодинамической поверхности и состава смеси ассоциатов фтористого водорода в широком интервале плотностей, включающем газовую и жидкую фазы, расчетная схема должна обеспечивать учет неидеальности констант равновесия и термодинамических свойств. Для реализации этого требования в работе предложен алгоритм, в основу которого положено первое приближение термодинамической теории возмущений для реагирующей смеси:

$$F_{см} = F_{см}^{ид} + \Delta F_{см}^{(0)} + \langle \omega \rangle \quad (4)$$

Здесь $F_{см}$ - свободная энергия моля смеси, $F_{см}^{ид}$ - тоже в приближении идеального газа, $\Delta F_{см}^{(0)}$ - избыточная свободная энергия смеси в нулевом приближении теории возмущения, $\langle \omega \rangle$ - поправка первого приближения теории возмущения.

Принципиальный характер имеет выбор способа учета неидеальности свободной энергии. При учете соответствующей поправки в нулевом приближении теории возмущений сделано следующее упрощающее допущение

$$\Delta F_{см}^{(0)} = \Delta F_{т.с.} (y_{см}); \quad y_{см} = \sum_i V_i n_i = \bar{V} n_r, \quad (5)$$

где $\Delta F_{т.с.}$ - избыточная свободная энергия системы твердых сфер, V_i - собственный объем эквивалентных твердых сфер i -го компонента, \bar{V} - полный собственный объем компонентов.

Полный собственный объем компонентов представляет собой сумму:

$$\bar{V} = V_1 n_z + \delta V_e (n_z - n_r) V_1 + \delta V_c \frac{n_c}{n_r} V_1, \quad (6)$$

где V_1 - собственный объем молекулы HF, δV_e - приведенный избыточный объем цепочечного ассоциата, приходящийся на одну связь, δV_c - приведенный избыточный объем циклического гексамера, n_c - плотность числа циклических гексамеров.

Явный вид свободной энергии нулевого приближения с учетом условий химического равновесия для реакций ассоциации приводит к следующим выражениям для констант равновесия:

$$K_\Delta = K_\Delta(T) \exp \left\{ \frac{\Delta F_{т.с.}}{RT} - \delta V_e \Delta Z_{т.с.} \right\}$$

$$K_c = K_c(T) \exp \left\{ -\delta V_c \cdot \Delta Z_{т.с.} \right\} \quad (7)$$

$$K_\Delta = RT K_\Delta$$

где $K_\Delta(T)$ и $K_c(T)$ - идеально газовые константы равновесия реакций ступенчатой ассоциации и замыкания шестизвенного цикла, $\Delta Z_{т.с.}$ - избыточный коэффициент сжимаемости модели твердых сфер.

Для получения явного вида выражения для свободной энергии рассматриваемой системы использованы известное соотношение для свободной энергии смеси идеальных газов и одножидкостное приближение для вычисления избыточной свободной энергии системы $\Delta F_{т.с.}$ модели твердых сфер, а также известные выражения моментов M_{12} и M_6 бинарной функции распределения твердых сфер для расчета поправки первого приближения $\langle \omega \rangle$ теории возмущений.

Окончательная форма уравнения состояния ассоциирующего фтористого водорода (в расчете на моль H_2F) имеет вид:

$$F = H_0^\circ + TS_0^\circ - RT \left[\ln(n_1 RT) + n_r/n_2 - (V_1 n_2 / y - n_r/n_2) \Delta Z_{т.с.} \right] + \quad (8)$$

$$\Delta F_{т.с.} + [a + \Delta a_n (n_1/n_r)^2] (M_{12} - M_6) n_2$$

Уравнение (8) содержит ряд подлежащих определению на основе экспериментальных данных величин: a - вендерваальсовский параметр, учитывающий "нехимическое" притяжение между частицами; $\Delta a_n = K_2(T) - K_\Delta(T)$ - "химический" вклад в притяжение, обусловленный различием в идеальных константах равновесия димеризации $K_2(T)$ и цепочечной ассоциации $K_\Delta(T)$; V_1 - собственный объем молекулы H_2F ; δV_Δ - приведенный избыточный объем, приходящийся на водородную связь в цепочечной ассоциации; δV_c - приведенный избыточный объем циклического гексамера; $K_\Delta(T)$ и $K_c(T)$ - идеальные константы равновесия цепочечной ассоциации и замыкания цикла.

Параметры уравнения состояния определены из условия равенства давлений насыщения в жидкой и газовой фазах при ортобарических плотностях, равенства химических потенциалов насыщающего пара и насыщенной жидкости, а также из условия наилучшего описания имеющихся опытных данных о плотности пара и жидкости на каждой изотерме с последующей аппроксимацией температурной зависимости параметров.

Погрешность воспроизведения опытных данных составила в среднем 0,5 % по плотности пара, 0,2 % по плотности жидкости, 3 % по теплоемкости C_p , 5 % по теплоемкости C_v и около 2 % по теплоте испарения.

Расчет термодинамических функций состоял в применении метода

непосредственного численного дифференцирования выражения (8) для свободной энергии. В таблице I представлены некоторые результаты расчетов. В Приложении приведены термодинамические свойства HF в газовой и жидкой фазах. Проведенное исследование позволило установить, что при низких температурах в составе паровой фазы преобладают молекулы, объединенные в циклические гексамеры, а также мономерные молекулы, а в жидкой фазе, напротив, присутствуют почти исключительно цепочечные ассоциаты.

В четвертой главе "Вязкость галогенов и галогеноводородов" предложен метод обобщения и расчета коэффициентов вязкости малоисследованных газов, основанный на использовании точки приведения с переменными координатами, которые определяются по ограниченному количеству данных о вязкости разреженных газов из соотношений:

$$\lg T_{02} = \lg T - \lg \tau \quad (9)$$

$$\frac{2}{3} \lg \nu_{02} = \lg \bar{\eta}_T^* - \lg \bar{\eta}_T$$

Здесь $\bar{\eta}_T^* = \left| \frac{\eta_T - \eta_{T_{к}} \nu_k^{2/3}}{\sqrt{MT}} \right|$ — для эталонного вещества, $\bar{\eta}_T = \left| \frac{\eta_T - \eta_{T_{к}}}{\sqrt{MT}} \right|$ — для исследуемого вещества.

Методика проверена на разнообразных по своей структуре веществах, хорошо исследованных экспериментально и установлено, что универсальность обобщения в этом случае существенно выше, чем при использовании в качестве параметров приведения значений критической температуры и критического объема (см. рис. I и 2).

Метод использован для определения коэффициентов вязкости разреженных Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI . Сравнение результатов расчета с литературными данными показало, что последние воспроизводятся со средней погрешностью 1% и максимальной, как правило, не превышающей 3%. В области экстраполяции по температурам погрешности получаемых результатов могут быть оценены соответственно в 2% и 5% на основании проверок метода по контрольным веществам.

Характеристические параметры ν_{02} и T_{02} дают также возможность рассчитать значения вязкости сжатых газов с помощью сведений об эталонном веществе. В этом случае они используются для образования приведенных объема и температуры как независимых переменных, а приведенный коэффициент вязкости представляется в виде:

$$\eta/\eta_T = f(\nu_{02}/\nu, T/T_{02}) \quad (10)$$

При этом поверхность, описываемая уравнением (10) для исследуемого вещества с достаточной степенью точности совпадает с одноименной

Таблица I

Равновесные свойства и состав паровой фазы фтористого водорода на линии насыщения

	Т, К					
	295	305	315	325	335	
Давление насыщения, МПА	0,1101	0,1554	0,2151	0,2923	0,3909	
Плотность, кг/м ³ :	жидкость	962,3	945,0	923,6	886,7	
	пар	3,02	3,99	5,12	6,44	8,05
Энтропия, кДж/кг	жидкость	5,548	5,635	5,721	5,806	5,892
	пар	6,894	6,945	7,021	7,117	7,222
Энтальпия, кДж/кг	жидкость	1036,7	1010,8	984,0	956,6	928,2
	пар	639,3	611,1	574,3	530,1	481,9
C _v , кДж/кг К	жидкость	2,40	2,40	2,45	2,57	2,75
	пар	6,16	7,17	8,11	8,81	9,15
C _p , кДж/кг К	жидкость	2,54	2,64	2,71	2,78	2,91
	пар	10,2	12,4	14,3	15,6	16,1
Состав насыщающего пара, масс. %	мономеры	17,2	18,8	20,5	22,4	24,1
	димеры	2,9	3,3	3,7	7,1	4,4
	гексамеры	79,1	77,1	74,8	72,5	70,3
	прочие	0,8	0,8	1,0	1,1	1,2

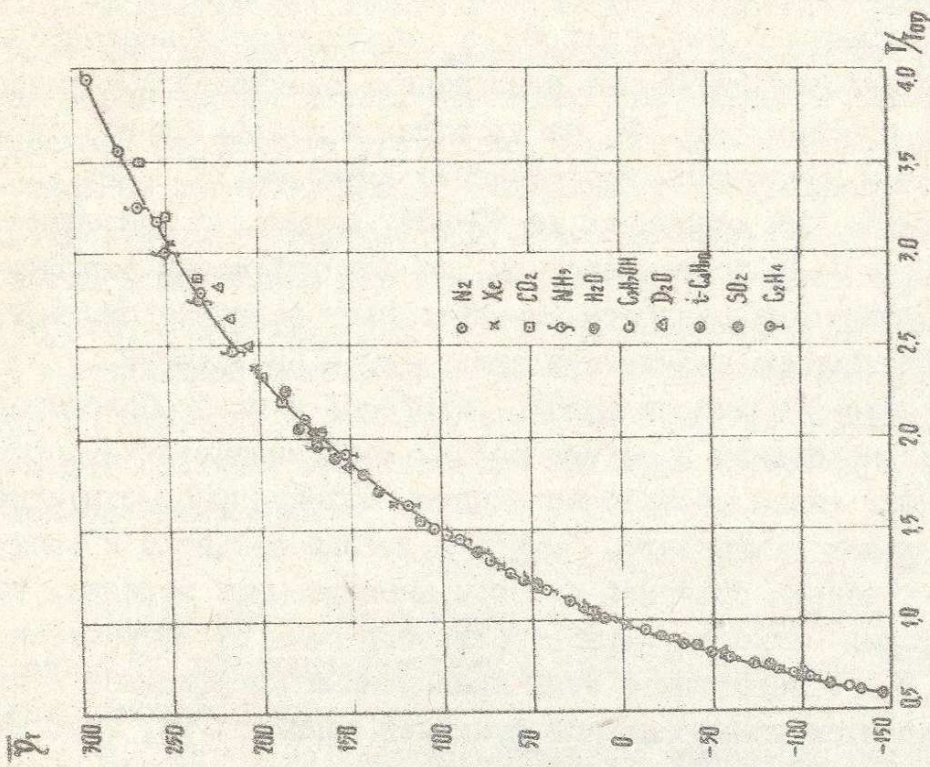


Рис. 2. Зависимость приведенного коэффициента вязкости разреженных газов от приведенной температуры (параметры приведения U_{0r} и T_{0r})

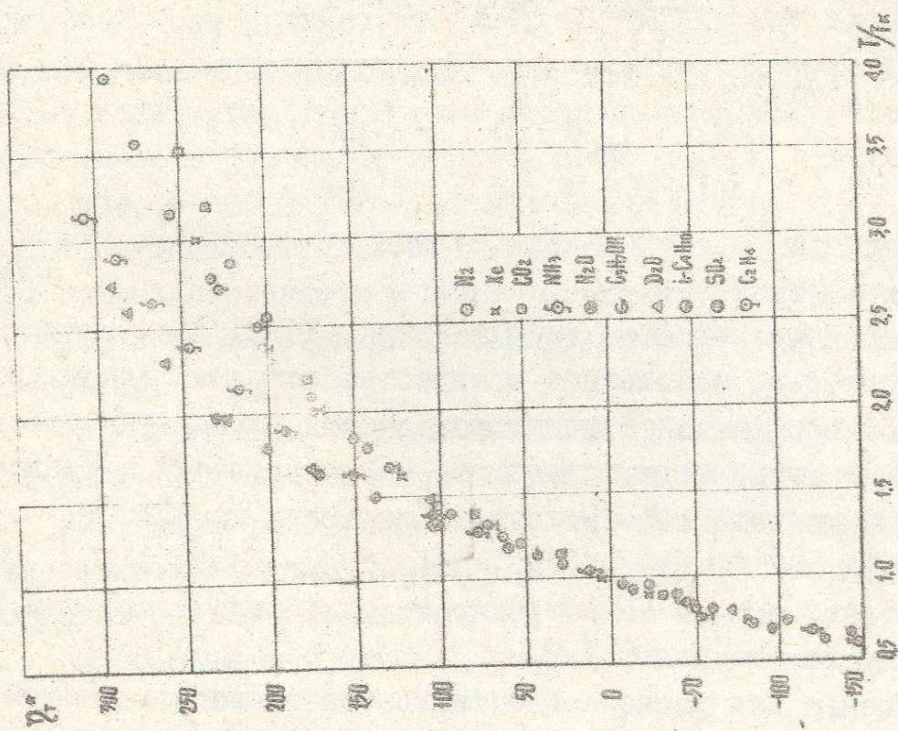


Рис. 1. Зависимость приведенного коэффициента вязкости разреженных газов от приведенной температуры (параметры приведения U_k и T_k)

поверхностью эталонного азота, что проверено на разнообразных по своей структуре веществах: Xe , CO , CO_2 , C_2H_4 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, H_2O , NH_3 и другие. Расхождения в значениях η/η_T эталонного и исследуемых веществ при одинаковых значениях приведенных плотности и температуры составили в среднем 2...5%, не превышая в худшем случае 10%.

Этим методом рассчитаны коэффициенты вязкости Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI при давлениях до 50 МПа, начиная с приведенной температуры $T = 1,15$ до температуры, на которой вклад давления в величину коэффициента вязкости еще превышает величину ожидаемой погрешности. Полученные результаты приведены в Приложении.

В пятой главе "Теплопроводность галогенов и галогеноводородов" предложен метод обобщения и экстраполяции коэффициента теплопроводности разреженных газов достаточно сложной молекулярной структуры в широком интервале температур. Сущность метода сводится к учету как влияния внутренних степеней свободы многоатомных молекул, так и отклонения формы межмолекулярного силового поля от сферически симметричной. В соответствии с этим приведенный коэффициент теплопроводности является универсальной функцией температуры, если рассматривать теплопроводность, обусловленную только поступательным движением молекул (λ'_T), а само приведение осуществлять с помощью характеристических значений объема и температуры $V_{0\lambda}$ и $T_{0\lambda}$, зависящих от температуры и, в общем случае, не равных критическим:

$$\lambda'_T \frac{V_{0\lambda}^{2/3}}{\sqrt{M/T}} = \psi(T/T_{0\lambda}) \quad (11)$$

Параметры $V_{0\lambda}$ и $T_{0\lambda}$ определяются из соотношений, аналогичных (9):

$$\begin{aligned} \lg T_{0\lambda} &= \lg T - \lg \tau \\ \frac{2}{3} \lg V_{0\lambda} &= \lg \bar{\lambda}'_T - \lg \bar{\lambda}_T \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\bar{\lambda}'_T = \left| \frac{\lambda'_T - \lambda'_{T_k}}{\sqrt{M/T}} - V_k^{2/3} \right|$ - для исследуемого вещества, $\bar{\lambda}_T = \left| \frac{\lambda_T - \lambda_{T_k}}{\sqrt{M/T}} \right|$ - для эталонного вещества.

В качестве эталонного вещества выбран аргон. Метод дает возможность на основе сравнительно небольшого количества исходных данных рассчитать значения коэффициента теплопроводности нормальных газов в интервале температур, определяемом наличием сведений о теплопроводности эталонного вещества. Методика проверена на Xe , H_2 , O_2 , F_2 , N_2 , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CCl_4 , CH_3OH , H_2O , NH_3 и других веществах, причем её погрешность составила в среднем 3%, не превышая в худшем случае 8%.

Метод применен для расчета коэффициентов теплопроводности ма-

лоисследованных Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI в широком интервале температур.

В результате анализа существующих методов расчета коэффициента теплопроводности малоисследованных газов в области повышенного давления выбран метод, основанный на введении эмпирической плотностной поправки в уравнение Энскога и учете вклада внутренних степеней свободы. Средняя погрешность получаемых по этой методике результатов составляет 3 %, а максимальная - не превышает 7 %. Метод использован для вычисления коэффициентов теплопроводности Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr , HI при давлениях до 50 МПа, начиная с приведенной температуры $T = 1,15$ до температуры, на которой вклад давления в величину коэффициента теплопроводности еще превышает величину ожидаемой погрешности. Результаты расчета приведены в Приложении.

Основные результаты и выводы

1. Выполнен обзор имеющихся экспериментальных и расчетных данных по термодинамическим и транспортным свойствам галогенов и галогеноводородов.
2. Построено экстраполяционное уравнение состояния HCl и вычислены его термодинамические свойства (v, h, s, c_p, c_v) в интервале температур 273 ... 3000 К при давлениях 0,1 ... 50 МПа.
3. Получены уравнения состояния в вириальной форме для Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr , HI и вычислены их термодинамические свойства в интервале температур от $1,15T_k$ до 3000 К при давлениях до 50 МПа.
4. На основе представлений о структуре и характере взаимодействия ассоциатов фтористого водорода получено уравнение состояния и определены термодинамические свойства HF в интервале температур, где существенно влияние ассоциации.
5. Разработаны методы обобщения и экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, основанные на использовании модифицированного принципа соответственных состояний.
6. Составлены таблицы значений транспортных коэффициентов разреженных галогенов и галогеноводородов при температурах до 3000 К.
7. Разработан метод определения коэффициентов вязкости плотных газов, базирующийся на использовании зависящих от температуры координат точки приведения.
8. Составлены таблицы коэффициентов вязкости и теплопроводности одно-

ти исследуемых веществ при температурах до 3000 К и давлениях до 50 МПа.

В приложении приведены таблицы теплофизических свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Волошин А.П. Уравнение состояния хлористого водорода. - В сб.: Теплофизические свойства газов. - М., Наука, 1970, с.92-95.
2. Кессельман П.М., Горькин С.Ф., Волошин А.П., Воронюк А.К. Вириальные коэффициенты и коэффициенты вязкости некоторых галогенов и галогеноводородов. - В сб.: Теплофизические свойства газов. - М., Наука, 1970, с.80-83.
3. Волошин А.П. Теплофизические свойства некоторых галогенов и галогеноводородов Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr , HI . - В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. - Одесса, 1970, с.168-169.
4. Кессельман П.М., Каменецкий В.Р., Волошин А.П. Расчет вязкости реальных газов на основе принципа соответственных состояний. - ИФЖ, 1971, т.20, № 4. - Деп. в ВИНТИ, рег. № 2209 - 70 деп. - 17с.
5. Кессельман П.М., Волошин А.П., Каменецкий В.Р. Обобщение и экстраполяция экспериментальных данных по теплопроводности разреженных газов. - ИФЖ, 1971, т.20, № 5. - Деп. в ВИНТИ, рег. № 2318 - 70. Деп. - 14 с.
6. Волошин А.П. Коэффициенты вязкости галогенов и галогеноводородов в широком интервале температур и давлений. - В сб.: Тепло- и массоперенос., т.7. Переносные свойства веществ. - Минск, 1972, с.16-19.
7. Кессельман П.М., Каменецкий В.Р., Волошин А.П. Коэффициенты переноса разреженных галогенов и галогеноводородов при высоких температурах. - В сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов ГСССД, вып. II, 1977 (Физические константы и свойства веществ), с.87-98.
8. Волошин А.П., Якуб Е.С. Уравнение состояния диссоциирующей системы $(\text{HF})_n \rightleftharpoons n(\text{HF})$. - В сб.: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС". - Минск, 1981, с.28-29.
9. Волошин А.П., Якуб Е.С. Равновесные свойства фтористого водорода в газовой и жидкой фазах. - ТВТ, 1985, т.23, № 2, с.278-284.

Одесский технологический институт пищевых технологий
 Библиотека

✓
 05133

Авторефер.
В

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
имени М.В.Ломоносова

На правах рукописи

ВОЛОШИН АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 532.74:533.16:536.23:536.71:541.27

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНОВ
И ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ
СОСТОЯНИЯ

01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Переучет 1985 г.

ОНАХТ 04.07.11
Расчетное определени



v015133

ОДЕССА - 1985

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности и в Одесском институте народного хозяйства

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор КЕССЕЛМАН П.М.

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор ЗАГОРУЧЕНКО В.А.

- кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник КУЛЕШОВ Г.Г.


Ведущая организация - Физико-химический институт
АН УССР им.А.В.Богатского
(г. Одесса)

Защита состоится " 22 " ноября 1985 г. в 12 час
на заседании специализированного совета К 068.35.04 в Одесском
технологическом институте пищевой промышленности имени
М.В.Ломоносова, 270039, Одесса, ул. Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского технологического института пищевой промышленности имени М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " 22 " ноября 1985 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат технических наук,
доцент

 Злыкин Г.И.

№ 015133

Одесский техн.
институт пище
вой промышленности

БИБЛИОТЕКА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одна из важных проблем повышения эффективности промышленного производства связана с исследованием теплофизических свойств веществ и материалов как уже применяющихся, так и перспективных для применения в различных технологических процессах, энергетических установках и других областях техники. К числу таких веществ относятся галогены и галогеноводороды. Они являются основой синтеза многих органических и неорганических соединений. В частности, галогены используются для производства фреонов и других галогенозамещенных углеводородов. Однако несмотря на потребность в использовании этих веществ степень экспериментальной изученности большинства из них явно недостаточна, что обусловлено их высокой химической активностью и токсичностью.

В такой ситуации на первый план, естественно, выдвигаются расчетные методы получения необходимых для целей практики теплофизических данных. Для расчетного определения свойств большинства галогенов и галогеноводородов не подходят апробированные аппроксимационные методы, требующие для своего применения относительно большого количества исходных экспериментальных данных. Поэтому наиболее целесообразным, а в ряде случаев единственно возможными методами расчетного определения термодинамических и транспортных свойств исследуемых веществ являются методы, основанные на гипотезе подобия, либо на применении полуэмпирических модельных представлений статистической термодинамики, обеспечивающих возможность описания теплофизических свойств в широкой области параметров состояния по минимальной исходной информации.

Разработка и обоснование соответствующих расчетных методик и их применение для определения теплофизических свойств галогенов и галогеноводородов обусловили актуальность настоящей работы.

Целью работы является исследование термодинамических и транспортных свойств хлора, брома, иода, хлористого водорода, бромистого водорода, иодистого водорода и фтористого водорода в широкой области параметров состояния. Поскольку рассматриваемые вещества существенно разнятся по степени экспериментальной изученности термодинамических и транспортных свойств, для различных представителей этой группы потребовалось применение разных методов расчета, заметно отличающихся как по степени точности, так и по возможностям предсказания свойств за пределами экспериментально исследован-

ной области параметров состояния.

Непосредственные задачи диссертационной работы:

- Создание экстраполяционного уравнения состояния хлористого водорода по ограниченному количеству экспериментальных данных.
- Определение второго и третьего вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода на основе модифицированного принципа подобия и получение уравнений состояния перечисленных веществ.
- Построение уравнения состояния фтористого водорода на основе модельных представлений о структуре и характере взаимодействия его ассоциатов.
- Разработка и применение к исследуемым веществам методов обобщения и надежной экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, требующие минимальной исходной информации.
- Разработка и применение метода расчета коэффициента вязкости исследуемых веществ при высоких давлениях.
- Составление таблиц термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Научная новизна.

- Получены уравнения состояния Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI , позволяющие описать широкую область параметров состояния.
- Разработан метод расчета термодинамических свойств HF с учетом его ассоциации, основанный на термодинамической теории возмущений.
- Разработаны и применены методы обобщения и экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, основанные на модифицированной теории подобия с использованием в качестве опорной - точки, координаты которой, в общем случае, зависят от температуры.
- Разработан метод расчета коэффициента вязкости малоизученных слатых газов, применимый к веществам достаточно сложной молекулярной структуры.
- Впервые получены подробные таблицы термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Практическая ценность результатов работы. В результате расчетно-теоретических исследований автором составлены подробные таблицы термодинамических и транспортных свойств галогенов и галогеноводородов в области параметров состояния, представляющей интерес при проектировании и выборе оборудования в химической технологии и энергетике.

Разработанные методы обобщения коэффициентов вязкости и теплопроводности могут использоваться при исследовании других малоизученных веществ, а методика, предложенная для построения уравнения состояния фтористого водорода, универсальна в смысле возможности применения к другим ассоциирующим системам.

Часть полученных в диссертационной работе данных включена в первый том фундаментального справочника "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", а также внесена в машинный банк данных по теплофизическим свойствам веществ ИВТАН, обслуживающий специалистов различных отраслей промышленности. Кроме того материалы диссертации используются в Пермском филиале ГИПХ при разработке технологии и проектировании производства хладона ИЗВИ. Акты о внедрении результатов работы приведены в диссертации.

Апробация работы. Основные разделы и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах (Баку, 1968 г.), V Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах (Одесса, 1971 г.), IV Всесоюзном совещании по тепло- и массопереносу (Минск, 1972 г.), V Всесоюзной конференции "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС" (Минск, 1981 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в девяти работах.

Автор защищает: 1. Результаты определения термодинамических свойств галогенов и галогеноводородов на основе представлений об эффективной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия. 2. Метод расчета термодинамических свойств ассоциированного фтористого водорода, основанный на применении термодинамической теории возмущений. 3. Методы расчета коэффициентов вязкости и теплопроводности малоизученных веществ в широкой области параметров состояния, основанные на использовании модифицированной теории подобия с выбором опорной точки, координаты которой зависят от температуры.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения. Основная часть диссертации содержит 152 страницы машинописного текста из них 14 рисунков и 46 таблиц. Список использованной литературы включает 125 названий, приложение состоит из 21 таблицы на 74 страницах

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе "Уравнение состояния хлористого водорода" проведен анализ экспериментальных данных по термодинамическим свойствам газообразного HCl и обоснована методика построения экстраполяционного уравнения состояния, позволяющего описать термодинамическую поверхность HCl в интервале температур 273...3000 К при давлениях 0,1...50 МПа. С этой целью использован эффективный межмолекулярный потенциал (12-6) с переменными потенциальными параметрами (П.М.Кессельман, 1966 г.), с помощью которых рассчитаны значения вириальных коэффициентов за пределами экспериментально исследованного интервала температур.

Для возможности описания массива экспериментальных термических данных до $P = 50$ МПа уравнение состояния состоит из "вириальной" и "аппроксимационной" частей:

$$Z = 1 + A_1(\tau)\omega + A_2(\tau)\omega^2 + \sum_{i=3}^n a_i(\tau)\omega^i, \quad (I)$$

где $Z = PV/(RT)$ - коэффициент сжимаемости, $A_1(\tau) = B(\tau)/v_k$, $A_2(\tau) = C(\tau)/v_k^2$, $B(\tau)$ и $C(\tau)$ - второй и третий вириальные коэффициенты, $\tau = T/T_k$ и $\omega = v_k/v$ - приведенные температура и объем, T_k , v_k - критические температура и объем, $a_i(\tau)$ - коэффициенты "аппроксимационной" части уравнения состояния.

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений показало, что величины средних отклонений по давлению составляют 0,3 %, а максимальные - достигают 1,5 %, что не превышает гарантированной авторами погрешности экспериментальных p , v , T данных; по изохорной теплоемкости соответствующие отклонения: 3 % и 12 % в интервале температур 393,15 ... 573,15 К.

Расчет термодинамических свойств хлористого водорода осуществлен через свободную энергию F методом численного дифференцирования, реализующим известные термодинамические соотношения. Резуль-

таты расчета приведены в Приложении.

Во второй главе "Уравнения состояния некоторых малоизученных галогенов и галогеноводородов" выполнен обзор и анализ экспериментальных термодинамических данных по Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI и в связи с крайней их скудостью обоснована методика построения уравнения состояния, основанная на модифицированном принципе подобия.

Сущность модификации заключается в согласовании параметров приведения, основанных на силовых константах межмолекулярного потенциала с макропараметрами, представляющими собой характеристические значения объема и температуры, в общем случае не совпадающие с критическими. Использование этих параметров дает возможность, не привязываясь к конкретной потенциальной модели, рассчитать значения второго и третьего вириальных коэффициентов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI , основываясь на заранее вычисленных значениях вириальных коэффициентов эталонного азота, подобие которого с перечисленными веществами подтверждено сопоставлением приведенных коэффициентов вязкости разреженных газов.

Фтор и хлор включены в число рассматриваемых веществ с целью проверки надежности методики, поскольку для фтора имеются экспериментальные и надежные расчетные данные по второму вириальному коэффициенту, а для хлора в диссертации независимым путем получены значения вириальных коэффициентов. Наличие этих сведений позволило оценить точность полученных по принятой методике результатов по фтору и хлору и тем самым косвенно судить о достоверности вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода. В результате проведенных сопоставлений установлено, что вириальные коэффициенты F_2 и Cl_2 воспроизводят данные по сжимаемости со средней погрешностью 0,7 %, а максимальный - до 1 %. Можно ожидать, что полученные вириальные коэффициенты экспериментально неисследованных Br_2 , I_2 , HBr и HI с такой же погрешностью воспроизводят соответствующие термодинамические поверхности.

Проведена также оценка достоверности результатов и при высоких температурах путем сравнения значений коэффициентов вязкости исследуемых разреженных газов, рассчитанных по принятой методике и методом, описанным в четвертой главе диссертации. Установлено, что величины средних отклонений между результатами, полученными двумя указанными путями, составляют 2,5 %, а максимальное отклонение не превышает 5 %. Это свидетельствует о надежности потенциальных па-

раметров $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$ эффективного межмолекулярного потенциала (12-6), а значит и о надежности вириальных коэффициентов, рассчитанных с помощью этих же параметров.

Значения вириальных коэффициентов брома, иода, бромистого водорода и иодистого водорода аппроксимированы обратностепенными полиномами приведенной температуры и использованы для составления уравнений состояния в форме:

$$Z = 1 + A_1(\tau)\omega + A_2(\tau)\omega^2 \quad (2)$$

Здесь обозначения те же, что и в уравнении (1).

Уравнения состояния Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr и HI описывают термодинамическую поверхность от приведенной температуры $\tau = 1,15$ до 3000 К при максимальном давлении 50 МПа. Путем оценки вклада четвертого вириального коэффициента в величину коэффициента сжимаемости определен интервал давления, который воспроизводится уравнением состояния со вторым и третьим вириальными коэффициентами для каждого из перечисленных веществ.

Расчет равновесных свойств осуществлен через свободную энергию методом численного дифференцирования и полученные результаты приведены в Приложении. Максимальные погрешности составляют: 1 % по сжимаемости, 10...12 $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ по энтальпии, 0,5...0,6 % по энтропии и 8...10 % по теплоемкости.

В третьей главе "Уравнение состояния фтористого водорода" приведен обзор экспериментальных данных по термодинамическим свойствам HF и анализ предложенных моделей его ассоциации. Наиболее приемлемой оказалась модель, учитывающая возможность образования цепочечных ассоциатов и циклических гексамеров, именуемая далее $(1+l+6)$. Известные в литературе попытки реализации такой схемы при использовании модели с тремя регулирующими параметрами, обеспечивающей удовлетворительное описание данных при низких плотностях, оказались безуспешными для области более высоких плотностей.

Поэтому в настоящей работе предложена реализация схемы $(1+l+6)$ в виде модели с шестью варьируемыми параметрами, характеризующими два вандерваальсовских параметра мономера HF , энтропию димеризации и присоединения одной молекулы к полимерной цепочке, избыточный объем и энтропию замыкания шестизвенного цикла. Эта модель сочетает в себе возможность надежного описания экспериментальных данных как при низких, так и при высоких плотностях с относительной простотой и ясным физическим смыслом.

Основным допущением использованной модели цепочечной ассоциации является предположение о независимости константы равновесия ступенчатой ассоциации (реакции присоединения одного звена к полимерной цепочке) от индекса l :

$$K_{e,l-1} \equiv \frac{K_e}{K_{e-1}} = K_\Delta \quad (3)$$

Это дает возможность легко просуммировать ряды в выражениях для плотности числа частиц $n_z = \sum_i n_i$ и плотности числа групп $n_r = \sum_i n_i$, где n_i - плотность числа цепочечных ассоциатов, состоящих из i звеньев.

Для возможности адекватного описания термодинамической поверхности и состава смеси ассоциатов фтористого водорода в широком интервале плотностей, включающем газовую и жидкую фазы, расчетная схема должна обеспечивать учет неидеальности констант равновесия и термодинамических свойств. Для реализации этого требования в работе предложен алгоритм, в основу которого положено первое приближение термодинамической теории возмущений для реагирующей смеси:

$$F_{см} = F_{см}^{ид} + \Delta F_{см}^{(0)} + \langle \omega \rangle \quad (4)$$

Здесь $F_{см}$ - свободная энергия моля смеси, $F_{см}^{ид}$ - тоже в приближении идеального газа, $\Delta F_{см}^{(0)}$ - избыточная свободная энергия смеси в нулевом приближении теории возмущения, $\langle \omega \rangle$ - поправка первого приближения теории возмущения.

Принципиальный характер имеет выбор способа учета неидеальности свободной энергии. При учете соответствующей поправки в нулевом приближении теории возмущений сделано следующее упрощающее допущение

$$\Delta F_{см}^{(0)} = \Delta F_{т.с.} (y_{см}); \quad y_{см} = \sum_i V_i n_i = \bar{V} n_r, \quad (5)$$

где $\Delta F_{т.с.}$ - избыточная свободная энергия системы твердых сфер, V_i - собственный объем эквивалентных твердых сфер i -го компонента, \bar{V} - полный собственный объем компонентов.

Полный собственный объем компонентов представляет собой сумму:

$$\bar{V} = V_1 n_z + \delta V_e (n_z - n_r) V_1 + \delta V_c \frac{n_c}{n_r} V_1, \quad (6)$$

где V_1 - собственный объем молекулы HF, δV_e - приведенный избыточный объем цепочечного ассоциата, приходящийся на одну связь, δV_c - приведенный избыточный объем циклического гексамера, n_c - плотность числа циклических гексамеров.

Явный вид свободной энергии нулевого приближения с учетом условий химического равновесия для реакций ассоциации приводит к следующим выражениям для констант равновесия:

$$K_\Delta = K_\Delta(T) \exp \left\{ \frac{\Delta F_{т.с.}}{RT} - \delta V_e \Delta Z_{т.с.} \right\}$$

$$K_c = K_c(T) \exp \left\{ -\delta V_c \cdot \Delta Z_{т.с.} \right\} \quad (7)$$

$$K_\Delta = RT K_\Delta$$

где $K_\Delta(T)$ и $K_c(T)$ - идеально газовые константы равновесия реакций ступенчатой ассоциации и замыкания шестизвенного цикла, $\Delta Z_{т.с.}$ - избыточный коэффициент сжимаемости модели твердых сфер.

Для получения явного вида выражения для свободной энергии рассматриваемой системы использованы известное соотношение для свободной энергии смеси идеальных газов и одножидкостное приближение для вычисления избыточной свободной энергии системы $\Delta F_{т.с.}$ модели твердых сфер, а также известные выражения моментов M_{12} и M_6 бинарной функции распределения твердых сфер для расчета поправки первого приближения $\langle \omega \rangle$ теории возмущений.

Окончательная форма уравнения состояния ассоциирующего фтористого водорода (в расчете на моль H_2F) имеет вид:

$$F = H_0^\circ + TS_0^\circ - RT \left[\ln(n_1 RT) + n_r/n_2 - (V_1 n_2 / y - n_r/n_2) \Delta Z_{т.с.} \right] + \quad (8)$$

$$\Delta F_{т.с.} + [a + \Delta a_n (n_1/n_r)^2] (M_{12} - M_6) n_2$$

Уравнение (8) содержит ряд подлежащих определению на основе экспериментальных данных величин: a - вендерваальсовский параметр, учитывающий "нехимическое" притяжение между частицами; $\Delta a_n = K_2(T) - K_\Delta(T)$ - "химический" вклад в притяжение, обусловленный различием в идеальных константах равновесия димеризации $K_2(T)$ и цепочечной ассоциации $K_\Delta(T)$; V_1 - собственный объем молекулы H_2F ; δV_Δ - приведенный избыточный объем, приходящийся на водородную связь в цепочечной ассоциации; δV_c - приведенный избыточный объем циклического гексамера; $K_\Delta(T)$ и $K_c(T)$ - идеальные константы равновесия цепочечной ассоциации и замыкания цикла.

Параметры уравнения состояния определены из условия равенства давлений насыщения в жидкой и газовой фазах при ортобарических плотностях, равенства химических потенциалов насыщающего пара и насыщенной жидкости, а также из условия наилучшего описания имеющихся опытных данных о плотности пара и жидкости на каждой изотерме с последующей аппроксимацией температурной зависимости параметров.

Погрешность воспроизведения опытных данных составила в среднем 0,5 % по плотности пара, 0,2 % по плотности жидкости, 3 % по теплоемкости C_p , 5 % по теплоемкости C_v и около 2 % по теплоте испарения.

Расчет термодинамических функций состоял в применении метода

непосредственного численного дифференцирования выражения (8) для свободной энергии. В таблице I представлены некоторые результаты расчетов. В Приложении приведены термодинамические свойства HF в газовой и жидкой фазах. Проведенное исследование позволило установить, что при низких температурах в составе паровой фазы преобладают молекулы, объединенные в циклические гексамеры, а также мономерные молекулы, а в жидкой фазе, напротив, присутствуют почти исключительно цепочечные ассоциаты.

В четвертой главе "Вязкость галогенов и галогеноводородов" предложен метод обобщения и расчета коэффициентов вязкости малоисследованных газов, основанный на использовании точки приведения с переменными координатами, которые определяются по ограниченному количеству данных о вязкости разреженных газов из соотношений:

$$\lg T_{02} = \lg T - \lg \tau \quad (9)$$

$$\frac{2}{3} \lg \nu_{02} = \lg \bar{\eta}_T^* - \lg \bar{\eta}_T$$

Здесь $\bar{\eta}_T^* = \left| \frac{\eta_T - \eta_{T_{к}} \nu_k^{2/3}}{\sqrt{MT}} \right|$ — для эталонного вещества, $\bar{\eta}_T = \left| \frac{\eta_T - \eta_{T_{к}}}{\sqrt{MT}} \right|$ — для исследуемого вещества.

Методика проверена на разнообразных по своей структуре веществах, хорошо исследованных экспериментально и установлено, что универсальность обобщения в этом случае существенно выше, чем при использовании в качестве параметров приведения значений критической температуры и критического объема (см. рис. I и 2).

Метод использован для определения коэффициентов вязкости разреженных Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI . Сравнение результатов расчета с литературными данными показало, что последние воспроизводятся со средней погрешностью 1% и максимальной, как правило, не превышающей 3%. В области экстраполяции по температурам погрешности получаемых результатов могут быть оценены соответственно в 2% и 5% на основании проверок метода по контрольным веществам.

Характеристические параметры ν_{02} и T_{02} дают также возможность рассчитать значения вязкости сжатых газов с помощью сведений об эталонном веществе. В этом случае они используются для образования приведенных объема и температуры как независимых переменных, а приведенный коэффициент вязкости представляется в виде:

$$\eta/\eta_T = f(\nu_{02}/\nu, T/T_{02}) \quad (10)$$

При этом поверхность, описываемая уравнением (10) для исследуемого вещества с достаточной степенью точности совпадает с одноименной

Таблица I

Равновесные свойства и состав паровой фазы фтористого водорода на линии насыщения

	Т, К					
	295	305	315	325	335	
Давление насыщения, МПА	0,1101	0,1554	0,2151	0,2923	0,3909	
Плотность, кг/м ³ :	жидкость	962,3	945,0	923,6	886,7	
	пар	3,02	3,99	5,12	6,44	8,05
Энтропия, кДж/кг	жидкость	5,548	5,635	5,721	5,806	5,892
	пар	6,894	6,945	7,021	7,117	7,222
Энтальпия, кДж/кг	жидкость	1036,7	1010,8	984,0	956,6	928,2
	пар	639,3	611,1	574,3	530,1	481,9
C _v , кДж/кг К	жидкость	2,40	2,40	2,45	2,57	2,75
	пар	6,16	7,17	8,11	8,81	9,15
C _p , кДж/кг К	жидкость	2,54	2,64	2,71	2,78	2,91
	пар	10,2	12,4	14,3	15,6	16,1
Состав насыщающего пара, масс. %	мономеры	17,2	18,8	20,5	22,4	24,1
	димеры	2,9	3,3	3,7	7,1	4,4
	гексамеры	79,1	77,1	74,8	72,5	70,3
	прочие	0,8	0,8	1,0	1,1	1,2

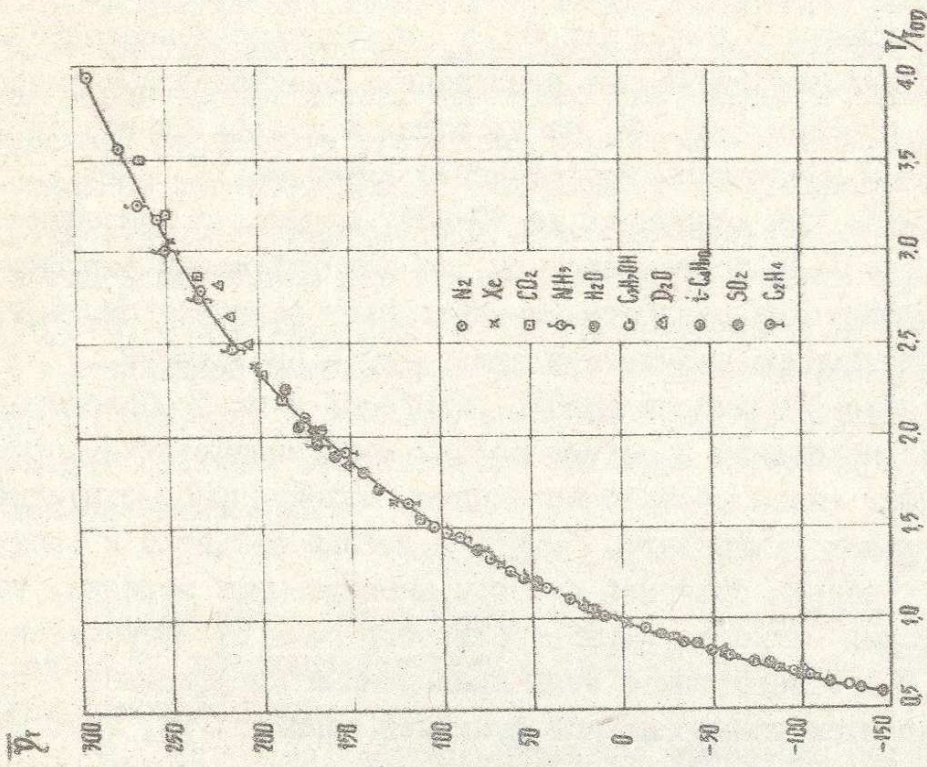


Рис. 2. Зависимость приведенного коэффициента вязкости разреженных газов от приведенной температуры (параметры приведения U_{0r} и T_{0r})

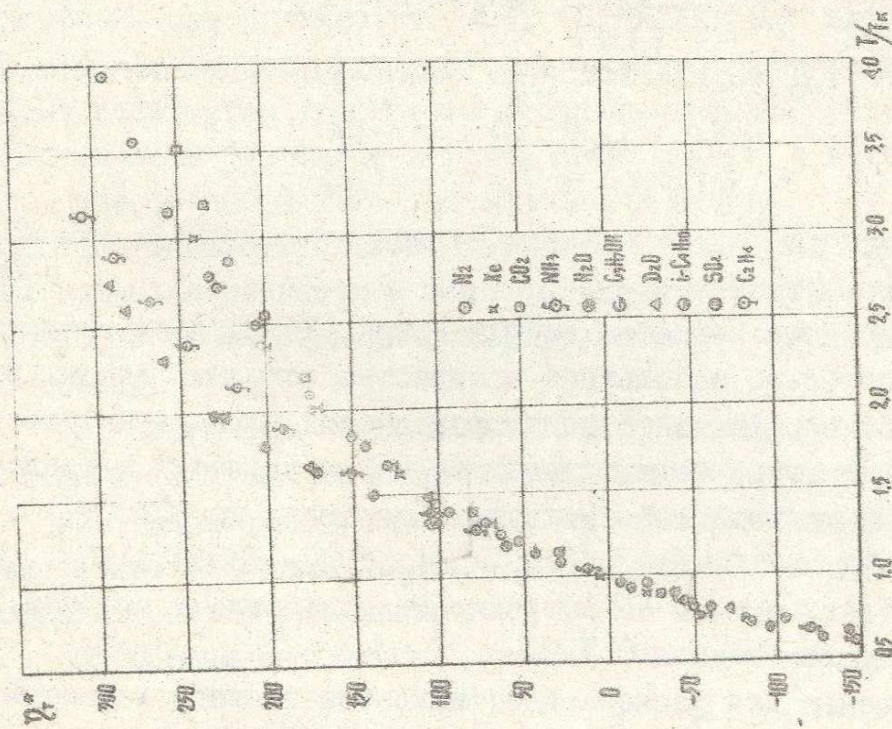


Рис. 1. Зависимость приведенного коэффициента вязкости разреженных газов от приведенной температуры (параметры приведения U_k и T_k)

поверхностью эталонного азота, что проверено на разнообразных по своей структуре веществах: Xe , CO , CO_2 , C_2H_4 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, H_2O , NH_3 и другие. Расхождения в значениях η/η_T эталонного и исследуемых веществ при одинаковых значениях приведенных плотности и температуры составили в среднем 2...5%, не превышая в худшем случае 10%.

Этим методом рассчитаны коэффициенты вязкости Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI при давлениях до 50 МПа, начиная с приведенной температуры $T = 1,15$ до температуры, на которой вклад давления в величину коэффициента вязкости еще превышает величину ожидаемой погрешности. Полученные результаты приведены в Приложении.

В пятой главе "Теплопроводность галогенов и галогеноводородов" предложен метод обобщения и экстраполяции коэффициента теплопроводности разреженных газов достаточно сложной молекулярной структуры в широком интервале температур. Сущность метода сводится к учету как влияния внутренних степеней свободы многоатомных молекул, так и отклонения формы межмолекулярного силового поля от сферически симметричной. В соответствии с этим приведенный коэффициент теплопроводности является универсальной функцией температуры, если рассматривать теплопроводность, обусловленную только поступательным движением молекул (λ'_T), а само приведение осуществлять с помощью характеристических значений объема и температуры $V_{0\lambda}$ и $T_{0\lambda}$, зависящих от температуры и, в общем случае, не равных критическим:

$$\lambda'_T \frac{V_{0\lambda}^{2/3}}{\sqrt{M/T}} = \psi(T/T_{0\lambda}) \quad (11)$$

Параметры $V_{0\lambda}$ и $T_{0\lambda}$ определяются из соотношений, аналогичных (9):

$$\begin{aligned} \lg T_{0\lambda} &= \lg T - \lg \tau \\ \frac{2}{3} \lg V_{0\lambda} &= \lg \bar{\lambda}'_T - \lg \bar{\lambda}_T \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\bar{\lambda}'_T = \left| \frac{\lambda'_T - \lambda'_{T_k}}{\sqrt{M/T}} - V_k^{2/3} \right|$ - для исследуемого вещества, $\bar{\lambda}_T = \left| \frac{\lambda_T - \lambda_{T_k}}{\sqrt{M/T}} \right|$ - для эталонного вещества.

В качестве эталонного вещества выбран аргон. Метод дает возможность на основе сравнительно небольшого количества исходных данных рассчитать значения коэффициента теплопроводности нормальных газов в интервале температур, определяемом наличием сведений о теплопроводности эталонного вещества. Методика проверена на Xe , H_2 , O_2 , F_2 , N_2 , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CCl_4 , CH_3OH , H_2O , NH_3 и других веществах, причем её погрешность составила в среднем 3%, не превышая в худшем случае 8%.

Метод применен для расчета коэффициентов теплопроводности ма-

лоисследованных Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr и HI в широком интервале температур.

В результате анализа существующих методов расчета коэффициента теплопроводности малоисследованных газов в области повышенного давления выбран метод, основанный на введении эмпирической плотностной поправки в уравнение Энскога и учете вклада внутренних степеней свободы. Средняя погрешность получаемых по этой методике результатов составляет 3 %, а максимальная - не превышает 7 %. Метод использован для вычисления коэффициентов теплопроводности Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr , HI при давлениях до 50 МПа, начиная с приведенной температуры $T = 1,15$ до температуры, на которой вклад давления в величину коэффициента теплопроводности еще превышает величину ожидаемой погрешности. Результаты расчета приведены в Приложении.

Основные результаты и выводы

1. Выполнен обзор имеющихся экспериментальных и расчетных данных по термодинамическим и транспортным свойствам галогенов и галогеноводородов.
2. Построено экстраполяционное уравнение состояния HCl и вычислены его термодинамические свойства (v, h, s, c_p, c_v) в интервале температур 273 ... 3000 К при давлениях 0,1 ... 50 МПа.
3. Получены уравнения состояния в вириальной форме для Cl_2 , Br_2 , I_2 , HBr , HI и вычислены их термодинамические свойства в интервале температур от $1,15T_k$ до 3000 К при давлениях до 50 МПа.
4. На основе представлений о структуре и характере взаимодействия ассоциатов фтористого водорода получено уравнение состояния и определены термодинамические свойства HF в интервале температур, где существенно влияние ассоциации.
5. Разработаны методы обобщения и экстраполяции экспериментальных данных о вязкости и теплопроводности разреженных газов, основанные на использовании модифицированного принципа соответственных состояний.
6. Составлены таблицы значений транспортных коэффициентов разреженных галогенов и галогеноводородов при температурах до 3000 К.
7. Разработан метод определения коэффициентов вязкости плотных газов, базирующийся на использовании зависящих от температуры координат точки приведения.
8. Составлены таблицы коэффициентов вязкости и теплопроводности одно-

ти исследуемых веществ при температурах до 3000 К и давлениях до 50 МПа.

В приложении приведены таблицы теплофизических свойств галогенов и галогеноводородов в широкой области параметров состояния.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Волошин А.П. Уравнение состояния хлористого водорода. - В сб.: Теплофизические свойства газов. - М., Наука, 1970, с.92-95.

2. Кессельман П.М., Горькин С.Ф., Волошин А.П., Воронюк А.К. Вириальные коэффициенты и коэффициенты вязкости некоторых галогенов и галогеноводородов. - В сб.: Теплофизические свойства газов. - М., Наука, 1970, с.80-83.

3. Волошин А.П. Теплофизические свойства некоторых галогенов и галогеноводородов Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr , HI . - В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. - Одесса, 1970, с.168-169.

4. Кессельман П.М., Каменецкий В.Р., Волошин А.П. Расчет вязкости реальных газов на основе принципа соответственных состояний. - ИФЖ, 1971, т.20, № 4. - Деп. в ВИНТИ, рег. № 2209 - 70 деп. - 17с.

5. Кессельман П.М., Волошин А.П., Каменецкий В.Р. Обобщение и экстраполяция экспериментальных данных по теплопроводности разреженных газов. - ИФЖ, 1971, т.20, № 5. - Деп. в ВИНТИ, рег. № 2318 - 70. Деп. - 14 с.

6. Волошин А.П. Коэффициенты вязкости галогенов и галогеноводородов в широком интервале температур и давлений. - В сб.: Тепло- и массоперенос., т.7. Переносные свойства веществ. - Минск, 1972, с.16-19.

7. Кессельман П.М., Каменецкий В.Р., Волошин А.П. Коэффициенты переноса разреженных галогенов и галогеноводородов при высоких температурах. - В сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов ГСССД, вып. II, 1977 (Физические константы и свойства веществ), с.87-98.

8. Волошин А.П., Якуб Е.С. Уравнение состояния диссоциирующей системы $(\text{HF})_n \rightleftharpoons n(\text{HF})$. - В сб.: Тезисы докладов V Всесоюзной конференции "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС". - Минск, 1981, с.28-29.

9. Волошин А.П., Якуб Е.С. Равновесные свойства фтористого водорода в газовой и жидкой фазах. - ТВТ, 1985, т.23, № 2, с.278-284.

Одесский технологический институт пищевых технологий
Библиотека

✓
сб. 045133