

А. А. Вассерман
В 19

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Инж. А. А. ВАССЕРМАН

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВОЗДУХА, АЗОТА и КИСЛОРОДА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель —
доктор технических наук,
профессор
Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ

ОДЕССА—1964

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Инж. А. А. ВАССЕРМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВОЗДУХА, АЗОТА и КИСЛОРОДА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Переу ег і

Научный руководитель —
доктор технических наук,
профессор

Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ

С.В. 667 *v000667*

Одесский технологический
институт
имени В. Ломоносова
БИБЛИОТЕКА

ОДЕССА—1964

ОНАХТ 04.07.11
Исследование теплофи



v000667

ВВЕДЕНИЕ

Программа создания материально-технической базы коммунизма, выдвинутая XXII съездом КПСС, предусматривает высокие темпы развития энергетики, металлургии, химической промышленности и машиностроения. В этих и ряде новых отраслей техники непрерывно расширяется использование воздуха и продуктов его разделения, в связи с чем ежегодно возрастает выпуск воздуходелительных установок.

Важнейшей задачей производства кислорода и азота является снижение их себестоимости. Это достигается строительством крупных районных кислородных станций, снижением удельных энергозатрат на процесс разделения воздуха и внедрением прогрессивных методов подачи потребителям сжатых азота и кислорода по трубопроводам.

Для проектирования мощных воздуходелительных установок и решения задач транспортирования азота и кислорода необходимы надежные диаграммы и подробные таблицы теплофизических свойств воздуха и его компонентов. Свойства воздуха и его основных компонентов при более высоких температурах представляют существенный интерес для других отраслей техники.

В наиболее обширном диапазоне изменения параметров изучены свойства азота, однако в области низких температур p , v , T -данные для него менее точны, чем для воздуха. Данные по газообразному кислороду остаются ограниченными. Калорические свойства воздуха и его компонентов изучены хуже термических. Это придает особое значение работе по составлению надежных уравнений состояния для указанных веществ, поскольку с их помощью могут быть рассчитаны взаимно согласованные и достоверные данные по термодинамическим свойствам.

Опытные данные по вязкости и теплопроводности воздуха и его компонентов, как и большинства реальных газов, недостаточно полны и имеют меньшую точность, чем данные по

термодинамическим свойствам. Поэтому большое значение приобретает разработка методов расчета коэффициентов переноса и их увязки с термодинамическими величинами.

В последние годы отечественными и зарубежными авторами предложен ряд таблиц теплофизических свойств воздуха, азота и кислорода. Весьма обширный диапазон изменения параметров охватывают таблицы термодинамических свойств воздуха, составленные А. С. Предводителевым и соавторами (1957—1962). Однако комплексные исследования термодинамических и транспортных свойств упомянутых веществ в интересующей технику области до 1000°C и 1000 бар отсутствуют. Целью настоящей работы являлось обобщение опытных данных по теплофизическим свойствам воздуха и его основных компонентов и составление уравнений состояния, подробных таблиц свойств и диаграмм для указанной области. В процессе исследования наряду с практическими результатами получены новые теоретические выводы.

Диссертация состоит из пяти глав и приложения, в котором приведены часть рассчитанных таблиц теплофизических свойств воздуха, азота и кислорода и две из построенных диаграмм состояния.

Глава I.

Термические свойства воздуха и его компонентов в состоянии насыщения и теплота парообразования

Выполнено сопоставление в координатах $\lg p$, $100/T$ многочисленных экспериментальных данных по давлению насыщенных паров азота и кислорода, позволившее выбрать опорные данные. Ими явились для N_2 результаты опытов Фридмана и Уайта (1950) при $p > 1$ атм, Кеезома и Бийла (1937) и Армстронга (1954) при $p < 1$ атм, а для O_2 — данные Хоуга (1950) в интервале от тройной точки до критической. Опорные данные описываются с максимальной погрешностью по давлению менее 0,25% уравнениями:

$$\text{для } \text{N}_2 \quad \lg p = 7,22575 - 3,93010 \theta^{-1} - 4,34691 \theta + \\ + 2,39387 \theta^2 - 0,45193 \theta^3, \quad (1)$$

$$\text{для } \text{O}_2 \quad \lg p = 5,55960 - 4,26168 \theta^{-1} - 1,07206 \theta + \\ + 0,08232 \theta^2 + 0,09777 \theta^3, \quad (2)$$

где $\theta = T/100$, а размерность p — бар. Наличие единого уравнения кривой упругости облегчает расчет таблиц термодинамических свойств.

С целью уточнения и восполнения ограниченных данных по плотностям обоих веществ в состоянии насыщения, особенно в околочитическом районе, автором применен отно-

сительный метод, предложенный Я. З. Казавчинским и В. И. Кудашевым (1962).

Метод заключается в построении комплексов $\sqrt{\rho'\rho''}$ и $0,5(\rho'+\rho'')$ в функции от одноименных комплексов хорошо изученного базисного вещества при одинаковых приведенных температурах $\tau = T/T_k$. В качестве базисного вещества был выбран пропилен. Принятые значения ρ'' азота хорошо согласуются с данными Блумера и Рао (1952) и Армстронга (1954), а ρ' кислорода — с данными Д. Л. Тимрота и В. П. Борисоглебского (1960).

Экспериментальные данные по теплоте парообразования r ограничены для азота температурой $\tau < 0,62$, а для кислорода $\tau < 0,69$. Для расчета r использовано уравнение Клапейрона-Клаузиуса, при этом значения $(\frac{dp}{dT})_s$ определялись с помощью уравнений (1) и (2). Сопоставление с опытными и имеющимися расчетными данными по r подтвердило надежность полученных результатов.

Для построения кривых кипения и конденсации воздуха были использованы опытные данные Михельса и соавторов (1954) в интервале $-140,6 \div -155^\circ\text{C}$, Фурукава и Мак-Коски (1953) в интервале $60 \div 80^\circ\text{K}$, а также данные ряда авторов по фазовому равновесию системы азот—кислород. Аргон воздуха относился к кислороду, поскольку они близки по термическим свойствам. Обе кривые в координатах $\lg p, 100/T$ имеют в основном такой же характер, как и у чистого вещества, заметно искривляясь лишь за $0,15$ град от критической точки контакта. Опорные данные по кривым конденсации (p'') и кипения (p') воздуха отображены с точностью до $0,4\%$ уравнениями:

$$\lg p'' = 6,18794 - 3,94049 \theta^{-1} - 2,59029 \theta + 1,30894 \theta^2 - 0,21794 \theta^3, \quad (3)$$

$$\lg p' = 7,42564 - 3,92905 \theta^{-1} - 5,29158 \theta + 3,42776 \theta^2 - 0,81182 \theta^3, \quad (4)$$

которые справедливы от $132,45^\circ\text{K}$ до 60°K и 64°K соответственно.

Значения плотности газообразного воздуха в состоянии насыщения получены обработкой результатов опытов Михельса и соавторов. Плотность жидкого воздуха в состоянии насыщения для температур $70 \div 90^\circ\text{K}$ рассчитывалась по величинам ρ' его компонентов с учетом опытных данных об изменении объема при смешении. Для более высоких температур использовалась обобщенная зависимость $\omega' = \rho'/\rho_k = f(\tau_s)$, полученная по данным для азота и кислорода. В связи с исполь-

зованием указанной зависимости рассмотрен вопрос выбора критической плотности воздуха. Показана ненадежность расчетных данных Баера и Швиера (1961) по ρ' воздуха.

Ввиду отсутствия опытных данных по теплоте парообразования воздуха и смесей N_2-O_2 при давлениях, отличающихся от атмосферного, были проанализированы методы расчета, применявшиеся различными авторами. Для расчета теплоты парообразования воздуха в изобарическом процессе испарения использовано уравнение Клапейрона-Клаузиуса с введением средней температуры $T_m = 0,5 (T' + T'')$ и среднего значения $\left(\frac{dp}{dT}\right)_s$ на изобаре, которые определялись с помощью уравнений (3) и (4).

Глава II.

Термодинамические свойства воздуха

Проведен анализ экспериментальных p, v, T -данных для воздуха и их сопоставление по изохорным и изотермическим сечениям в координатах $\sigma - \tau, t$ и $\sigma - \tau, \omega$, где $\sigma = pv/RT_k$, $\omega = v_k/v$. Для составления уравнения состояния приняты в качестве опорных данные Михельса и соавторов (1953—54) и Гольборна и Шульце (1915). По опорным данным наблюдается двойная кривизна изохор при $1 < \omega < 2$, свойственная также всем двухатомным газам. Это согласуется с выводом А. Е. Шейндлина о форме изохор реального газа, основанным на изучении теплоемкости в закритической области.

Рассмотрен ряд эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния для воздуха и его компонентов. Показано, что они справедливы лишь в узком диапазоне изменения параметров и не отличаются высокой точностью. Общая форма уравнения состояния реального газа, обоснованная Дж. Майером и Н. Н. Боголюбовым, неприменима для расчетов в широком интервале давлений в связи со сложностью вычисления высших неприводимых интегралов. Предложенная сравнительно недавно Я. З. Казавчинским методика позволяет составить уравнение состояния, надежно описывающее термические и калорические свойства в обширной области изменения параметров. Вид этого уравнения:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \varphi, \quad (5)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ и γ — функции ω , а ψ и φ — убывающие функции τ .

При составлении уравнения состояния для воздуха в форме (5) сначала определялись температурные функции

путем аналитического описания полученных по опытным данным значений $(\partial^2\sigma/\partial\tau^2)_\omega$. Оказалось, что

$$\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\tau^2}\right)_\omega = \frac{F_1(\omega)}{\tau^3} + \frac{F_2(\omega)}{\tau^4}.$$

Следовательно, для воздуха:

$$\psi = \frac{1}{\tau} \quad \text{и} \quad \varphi = \frac{1}{\tau^2}. \quad (6)$$

При известных ψ и φ из уравнений четырех изотерм были определены объемные функции:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= -0,92353 \omega - 2,30400 \omega^2 + 4,30328 \omega^3 - 2,14392 \omega^4 + \\ &\quad + 0,192337 \omega^6 - 0,0071802 \omega^8, \\ \alpha_1 &= 1 + 0,43860 \omega + 0,55687 \omega^2 - 0,77668 \omega^3 + 0,42070 \omega^4 - \\ &\quad - 0,036658 \omega^6 + 0,0013343 \omega^8, \\ \beta &= -0,55890 \omega + 4,05627 \omega^2 - 7,63139 \omega^3 + 3,77588 \omega^4 - \\ &\quad - 0,315485 \omega^6 + 0,0117168 \omega^8, \\ \gamma &= -0,01453 \omega - 2,02559 \omega^2 + 4,35696 \omega^3 - 2,23248 \omega^4 + \\ &\quad + 0,181747 \omega^6 - 0,0064596 \omega^8. \end{aligned} \quad (7)$$

В расчетах принято: $T_k = 132,55^\circ\text{К}$, $v_k = 3,1963 \text{ дм}^3/\text{кг}$, $R = 287,09 \text{ дж/кг.град}$.

Уравнение состояния, представленное выражениями (5) ÷ (7), описывает с высокой точностью опытные данные по сжимаемости в интервале температур $-155 \div +200^\circ\text{С}$ и плотностей $\omega = 0 \div 2,15$, включая кривую насыщения (до $\omega \approx 2$). Среднее квадратичное отклонение расчетных значений σ от данных Михельса и соавторов составляет 0,06%, от результатов Гольборна и Шульце 0,09% и от данных Пеннинга (1923) 0,13%, при этом максимальные отклонения не превышают 0,25%. Уравнение правильно отображает все особенности термодинамического поведения воздуха как реального газа. В частности, кривые Бойля и идеального газа, рассчитанные соответственно по выражениям:

$$\frac{d\alpha_0}{d\omega} + \frac{d\alpha_1}{d\omega} \tau + \frac{d\beta}{d\omega} \psi + \frac{d\gamma}{d\omega} \varphi = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\alpha_0}{\omega} + \frac{\alpha_1 - 1}{\omega} \tau + \frac{\beta}{\omega} \psi + \frac{\gamma}{\omega} \varphi = 0, \quad (9)$$

проходят в координатах p, T в непосредственной близости от точек, полученных обработкой наиболее надежных опытных данных.

Проверена справедливость уравнения состояния в области высоких температур путем сопоставления величин второго вириального коэффициента с теоретическими. Также выпол-

нено сравнение вычисленных значений удельных объемов с расчетными данными Баера и Швиера, показавшее удовлетворительное согласование до 1000°C и 1000 бар. В связи с этим отпадает необходимость использования для воздуха закона соответственных состояний с привлечением опытных данных по азоту, что не могло бы обеспечить более высокую точность для не изученной экспериментально области. При более высоких давлениях, а также в области низких температур в уравнениях состояния, полученных немецкими авторами, обнаружены некоторые качественные дефекты.

В работе дан обзор опытных и расчетных данных по калорическим свойствам воздуха. Поскольку уравнение состояния (5) \div (7) удовлетворяет требованиям, предъявляемым к рациональному уравнению состояния реального газа, и хорошо описывает термические данные, оно было использовано также для расчета калорических свойств (i , s , c_p , α_i) от кривой насыщения до 1000°C и 1000 бар. Диссоциация компонентов воздуха не учитывалась, поскольку при $t \leq 1000^{\circ}\text{C}$ она даже в области малых давлений пренебрежимо мала. Термодинамические свойства воздуха в идеально-газовом состоянии приняты по известным таблицам NBS, которые для его компонентов практически совпадают с новыми данными Л. В. Гурвича и соавторов (1962). Расчетные значения калорических величин хорошо согласуются с наиболее достоверными опытными и расчетными данными других авторов.

Глава III.

Термодинамические свойства азота

В результате анализа многочисленных опытных данных по сжимаемости азота в качестве опорных для интервала $0 \div 1000^{\circ}\text{C}$ приняты данные Сореля (1958), Михельса и соавторов (1934—36), Гольборна и Отто (1922). Для области отрицательных температур при $\omega < 1$ приняты опытные данные Оннеса и Урка (1924), Гольборна и Отто (1924) и основанные на неопубликованных экспериментальных данных табличные значения Блумера и Рао (1952); при $\omega = 1,0 \div 2,8$ — опытные данные Бартлетта и соавторов (1930), табличные Михельса, Лунбека и Волкерса (1951) и Блумера и Рао. Данные при отрицательных температурах были плавно сопряжены по изохорам с кривой насыщения и с надежными величинами при $t \geq 0^{\circ}\text{C}$.

Среди опубликованных уравнений состояния для азота нет такого, которое описывало бы с приемлемой точностью экспериментальные данные в рассматриваемой обширной области изменения параметров. Для составления уравнения привлечена новая методика Я. З. Казавчинского (ИФЖ № 6,

1964), при использовании которой внесены некоторые усовершенствования, рассмотренные в работе. Уравнение состояния для азота записывается в форме (5), а элементарные функции имеют вид:

$$\alpha_0 = \sum_{n=1}^9 a_n \omega^n, \quad \alpha_1 = 1 + \sum_{n=1}^7 b_n \omega^n, \quad \beta = \sum_{n=1}^7 c_n \omega^n, \quad \gamma = \sum_{n=1}^7 d_n \omega^n$$

$$\psi = \sum_{n=1}^5 \frac{e_n}{\tau^n}, \quad \varphi = \sum_{n=1}^5 \frac{f_n}{\tau^n}.$$
(10)

Коэффициенты функций (10) приведены в табл. 1; для упрощения вида функции φ даны два аналитических выражения, совпадающие при $\tau = 0,88$ по значению и производной. В расчетах принято: $T_k = 126,25^\circ\text{K}$, $\rho_k = 0,2952 \text{ кг/дм}^3$, $R = 296,77 \text{ Дж/кг.град}$.

Таблица 1

Коэффициенты элементарных функций (10) уравнения состояния для азота

n	a_n	b_n	c_n	d_n	e_n	f_n ($\tau \geq 0,88$)	f_n ($\tau \leq 0,88$)
1	0,404542	0,316582	-1,814524	0	3,277580	3,698590	3,261570
2	-3,444243	0,517695	0	3,384076	-5,913405	-7,153137	-5,187333
3	7,844826	-0,866416	2,103319	-9,264376	6,097272	7,881485	4,642341
4	-5,780725	0,714054	9,745215	-4,694076	-3,054567	-4,418068	-2,088646
5	3,398125	-0,343953	-11,342514	8,952847	0,593120	0,991130	0,372068
6	-1,593158	0,079964	4,353589	-3,775098			
7	0,584359	-0,005217	-0,577354	0,535398			
8	-0,139577						
9	0,013706						

Уравнение (10) с высокой точностью отображает опорные данные по сжимаемости азота от кривой насыщения до 1000°C . Среднее квадратичное отклонение по 434 точкам в газовой фазе составляет 0,12%, а максимальное достигает 0,5% лишь в нескольких точках при низких температурах и высоких плотностях. В табл. 2 дано сопоставление расчетных и опорных значений σ на некоторых изотермах и изохорах. Кривая насыщения описывается уравнением до $\omega = 2,6$ с максимальной погрешностью 0,5% по σ'' и 1,5% по σ' . Уравнение полностью удовлетворяет критической точке и критическим условиям.

Опубликованные недавно подробные экспериментальные данные И. Ф. Голубева и О. А. Добровольского («Газовая промышленность» № 5, 1964) по плотности жидкого азота

Таблица 2

Сопоставление расчетных значений σ азота (строка 2) с опорными (строка 1)

$t, ^\circ\text{C}$	ω	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
		-146,9	0,7977 0,7983	0,6271 0,6275	0,4879 0,4881	0,3828 0,3820	0,3071 0,3071	0,2565 0,2568	0,2245 0,2251	0,4220 0,4224	1,205 1,206
-75	1,463 1,464	1,384 1,384	1,331 1,330	1,308 1,308	1,321 1,322	1,378 1,380	1,677 1,678	2,388 2,393	3,812 3,818	6,350 6,368	
0	2,131 2,131	2,129 2,129	2,160 2,160	2,232 2,231	2,353 2,352	2,534 2,534	3,150 3,147	4,286 4,281	6,233 6,225	9,425 9,431	
75	2,793 2,793	2,863 2,863	2,976 2,975	3,138 3,137	3,361 3,361	3,660 3,661	4,565 4,564	6,064 6,065	8,468 8,475	11,16 11,15	
150	3,450 3,450	3,591 3,591	3,781 3,780	4,033 4,030	4,350 4,352	4,762 4,765	5,936 5,933	7,766 7,764	10,61 10,61	15,09 15,08	
400	5,626 5,626	5,983 5,986	6,414 6,415	6,935 6,926	7,551 7,538						
700	8,219 8,216	8,812 8,821	9,499 9,509	10,30 10,29							
1000	10,80 10,80	11,61 11,63	12,55 12,56								
$\delta\sigma_{\text{ср}}, \%$	0,04	0,07	0,06	0,11	0,08	0,09	0,13	0,12	0,11	0,18	
$\delta\sigma_{\text{макс}}, \%$	-0,08	-0,17	-0,11	0,21	0,17	-0,15	-0,27	0,21	-0,16	-0,28	

позволили установить, что уравнение (10), составленное по данным в газовой фазе и на кривой насыщения, является единым уравнением состояния для газа и жидкости. Расчетные значения плотности жидкого азота до -185°C согласуются с большинством опытных данных в интервале действия уравнения до $\omega = 2,8$ с точностью $0,2 \div 0,5\%$; хотя расхождения превышают указанную авторами погрешность эксперимента, но они допустимы для уравнения, при составлении которого не использовались опытные данные по жидкой фазе.

Изотермы по единому уравнению состояния азота представляются полиномами $p = f(v)$ 10-й степени, но форма докритических изотерм до $\omega = 2,8$ такая же, как и по уравнению Ван-дер-Ваальса. Следовательно, S-образная форма изотерм в координатах p, v определяется не степенью уравнения, а наличием метастабильных состояний вещества. Уравнение хорошо удовлетворяет правилу Максвелла—рас-

четные значения $\int_{v'}^{v''} p dv$ отличаются от величин $p_s(v'' - v')$, полученных по опытным данным, всего лишь на $0,05 \div 0,20\%$; поэтому можно полагать, что уравнение правильно описывает метастабильные состояния и положение спинодали.

В работе рассмотрены имеющиеся данные по calorическим свойствам азота и рассчитаны по уравнению состояния термодинамические свойства (v, i, s, c_p, α_i) от кривой насыщения до 1300°K и 1000 бар . Расчетные calorические величины достаточно близки к опытным, в частности к данным Макея и Крейза (1930) по изобарной теплоемкости и скорректированным данным И. П. Ишкина и М. Г. Каганера (1956) по изотермическому дроссель-эффекту.

С помощью уравнения состояния исследована термодинамическая устойчивость азота в закритической области. При этом использованы основные положения теории термодинамической устойчивости, предложенной Гиббсом и получившей дальнейшее развитие в трудах В. К. Семенченко. Для анализа устойчивости относительно механического воздействия рассчитаны коэффициент устойчивости $-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ и его производная в интервале $\tau = 0,90 \div 1,12$ по выражениям:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{RT_{\kappa}}{v_{\kappa}^2} \omega^2 \left[\frac{d(\alpha_0 \omega)}{d\omega} + \frac{d(\alpha_1 \omega)}{d\omega} \tau + \frac{d(\beta \omega)}{d\omega} \psi + \frac{d(\gamma \omega)}{d\omega} \varphi \right], \quad (11)$$

$$-\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = -\frac{RT_{\kappa}}{v_{\kappa}^3} \omega^3 \left[\frac{d^2(\alpha_0 \omega^2)}{d\omega^2} + \frac{d^2(\alpha_1 \omega^2)}{d\omega^2} \tau + \frac{d^2(\beta \omega^2)}{d\omega^2} \psi + \frac{d^2(\gamma \omega^2)}{d\omega^2} \varphi \right]. \quad (12)$$

Построена диаграмма $-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, v$, и четко определено положение бинодали и квазиспинодали, которые пересекаются

при $\tau = 1$ и $\tau \approx 0,933$, ограничивая в стабильной области район пониженной устойчивости. В координатах p, T квазиспинодаль располагается правее критической изохоры и имеет петлеобразную конфигурацию. Определены координаты сверхкритической точки: $\tau = 1,049$, $\pi = 1,144$ и $\varphi = 1,506$. В связи с наличием точек перегиба изотерм — $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ выявляется возможность построения кривой перехода высшего порядка.

При рассмотрении устойчивости реального газа относительно термического воздействия показано, что существуют кривые максимумов и минимумов термического коэффициента устойчивости $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$ на изобарах, располагающиеся в координатах p, T левее критической изохоры. Это полностью подтверждено результатами, полученными для азота. Заметные экстремумы $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$ на изобарах наблюдаются при давлениях, в несколько раз превышающих критическое, в то время как наивысшее давление для квазиспинодали не превышает $1,17 p_k$. Определено взаимное расположение кривых упругости, максимумов $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$, минимумов $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$ и максимумов c_p на изобарах. В развитие положения В. К. Семенченко и М. М. Мартынюка (1961) об условной границе между закритической жидкостью и закритическим паром предлагается считать границей линию минимумов $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$ на изобарах, которая характеризует состояния с наиболее развитыми флюктуациями энергии и является продолжением кривой упругости.

Глава IV.

Термодинамические свойства кислорода.

Для получения сетки опорных p, v, T -данных до $\omega = 2,5$ при $t \geq 0^\circ\text{C}$ были использованы результаты опытов Михельса и соавторов (1954), Гольборна и Отто (1922) и Амага; при $t < 0^\circ\text{C}$ — данные Лейденской лаборатории (1924—25), Хоуга (1950), а также Д. Л. Тимрота и В. П. Борисоглебского (1961) по жидкому кислороду.

Рассмотрены имеющиеся уравнения состояния кислорода, в основном справедливые при докритических плотностях. Ввиду ограниченности экспериментальных данных по кислороду одним из возможных путей определения его свойств в более широком диапазоне плотностей является использование данных по азоту и закона соответственных состояний. Поскольку критические числа азота 0,3071 и кислорода 0,3112 близки, была выполнена проверка степени точности закона соответственных состояний для этих веществ. Разности $\sigma_{\text{O}_2} - \sigma_{\text{N}_2}$ на одноименных изотермах имеют один знак и при $\omega < 1$ в ос-

новном не превышают 0,5%, но с ростом плотности увеличиваются, достигая на наиболее изученных у кислорода изотермах 0°C и 15,65°C 1,5% при $\omega > 1,7$.

В связи с обнаруженными отклонениями было составлено для кислорода индивидуальное уравнение состояния путем умножения коэффициентов объемных функций уравнения (10) на соответствующие степени отношения критических чисел азота и кислорода и последующего введения аналитических добавок в объемные функции α_0 и α_1 . Температурные функции уравнения по сравнению с (10) не изменились, а объемные приобрели вид:

$$\alpha_0 = \sum_{n=1}^8 a_n \omega^n, \quad \alpha_1 = 1 + \sum_{n=1}^{10} b_n \omega^n, \quad (13)$$

$$\beta = \sum_{n=1}^7 c_n \omega^n, \quad \gamma = \sum_{n=1}^7 d_n \omega^n.$$

Коэффициенты объемных функций (13) представлены в табл. 3. При расчетах принято: $T_k = 154,77^\circ\text{K}$, $\rho_k = 0,4065 \text{ кг/дм}^3$, $R = 259,82 \text{ дж/кг.град}$.

Таблица 3

Коэффициенты объемных функций (13) уравнения состояния для кислорода

n	a_n	b_n	c_n	d_n
1	0,399176	0,312383	-1,790454	0
2	-3,183420	0,237153	0	3,294892
3	6,516444	0,315723	2,020723	-8,900568
4	-3,111451	-0,823728	9,238330	-4,449920
5	0,358885	-0,494828	-10,609915	8,374594
6	0,417741	2,354099	4,018375	-3,484427
7	-0,187116	-2,417971	-0,525830	0,487619
8	0,020143	1,184826		
9		-0,288327		
10		0,028043		

Уравнение состояния вполне удовлетворительно описывает опытные и опорные p, v, T -данные по кислороду от кривой насыщения до 199,5°C: максимальные расхождения с данными Амага и опорными при ω до 2,5 не превышают 0,7% и лежат в пределах точности последних; максимальные отклонения расчетных значений σ от данных других авторов на большинстве изотерм не превышают 0,25%. В околокритическом районе отклонения некоторых точек Оннеса и Куперса (1924) от расчетных превышают 1%, но там наблюдается хорошее согласование с новыми данными Хоуга. Уравнение опи-

сывает пограничную кривую пара с точностью до 0,7%, а также отображает пограничную кривую жидкости до $\omega = 1,9$. Критической точке и критическим условиям уравнение удовлетворяет полностью. До $t = -130^\circ\text{C}$ уравнение с приемлемой точностью описывает опытные данные Д. Л. Тимрота и В. П. Борисоглебского по жидкому кислороду.

Уравнение состояния для кислорода, вероятно, может быть экстраполировано вверх по температурам, поскольку в нем использованы те же температурные функции, что и в уравнении для азота, надежно отображающем опытные данные Сореля до 1000°C .

С помощью уравнения состояния была также исследована термодинамическая устойчивость кислорода в закритической области с целью сопоставления с результатами для азота и проверки общности выявленных ранее закономерностей. Изотермы механического коэффициента устойчивости, квазиспинодали и бинодали азота и кислорода располагаются в приведенных координатах $-\left(\frac{\partial\pi}{\partial\varphi}\right)_\tau$, φ весьма близко. Координаты сверхкритической точки кислорода $\tau = 1,0496$, $\pi = 1,151$, $\varphi = 1,443$ и температура второй точки пересечения квазиспинодали с бинодалью $\tau \approx 0,934$ также близки к соответствующим значениям для азота.

Сопоставление в координатах π, τ квазиспинодалей и прилегающих участков кривой упругости ($\tau \geq 0,92$) показало, что для азота и кислорода они почти совпадают. Квазиспинодали H_2O , рассчитанная нами по уравнению состояния В. А. Загорченко и Я. З. Казавчинского (Теплоэнергетика № 8, 1963), имеет такую же петлеобразную форму, как и у рассмотренных двухатомных газов, но занимает в координатах π, τ несколько иное положение. Петлеобразная форма квазиспинодали, характерная, по-видимому, для всех реальных газов, напоминает форму кривой упругости бинарной смеси; сверхкритической точке, как и критической точке контакта смеси, соответствует максимальная температура, но не наивысшее давление.

Выполненные для кислорода расчеты термического коэффициента устойчивости $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p$ позволили выявить существование экстремумов на изобарах при высоких давлениях (до 500 бар) и подтвердить несовпадение кривых экстремумов механического и термического коэффициентов устойчивости.

Глава V.

Вязкость и теплопроводность воздуха, азота и кислорода

Настоящая глава по существу является введением к проблеме отыскания рациональных способов расчета транспортных свойств реальных газов. В работе рассмотрена область поло-

жительных температур, где экспериментальные данные более подробны и могут быть достаточно надежно установлены закономерности в поведении коэффициентов переноса.

Строго обоснованной теоретически формы уравнений для вязкости и теплопроводности сжатых газов нет. Многие авторы предлагали эмпирические и полуэмпирические уравнения, связывающие вязкость и теплопроводность газа под давлением со значениями при $p = 1 \text{ атм}$ и параметрами состояния (в большинстве случаев с T и v).

Первоначально для расчета вязкости воздуха в работе использовано уравнение И. Ф. Голубева, которое в сочетании с уравнением состояния (5) приобретает вид:

$$\eta_{p, T} = \eta_T + a \left[\frac{R \omega}{v_k} \left(\alpha_1 + \beta \frac{d\psi}{d\tau} + \gamma \frac{d\varphi}{d\tau} \right) \right]^n \quad (14)$$

Постоянные a и n уравнения (14) для воздуха определены в основном по опытным данным И. Ф. Голубева (1959) до 100°C и 304 бар , но уравнение хорошо удовлетворяет также опытным данным Макита (1957) в том же интервале температур до 800 кг/см^2 .

Анализ уравнения (14) показывает, что при температурах, удаленных от критической, где кривизна изохор реального газа незначительна, зависимость $\Delta\eta = \eta_{p, T} - \eta_T = f\left(\frac{P_t}{T}\right)$, найденная И. Ф. Голубевым, практически совпадает с зависимостью $\Delta\eta = f(\rho)$, предложенной Н. Б. Варгафтиком. Поэтому, признавая в принципе избыточную вязкость $\Delta\eta$ функцией T и ρ , можно для воздуха и его компонентов при $p \leq 1000 \text{ бар}$ и $t \geq 0^\circ\text{C}$ использовать более простое уравнение $\Delta\eta = f(\rho)$.

Для обработки опытных данных по вязкости в координатах $\Delta\eta, \rho$ значения $\Delta\eta$ определялись по данным оригинальных работ, а величины ρ рассчитывались по уравнениям состояния. Помимо данных И. Ф. Голубева для трех веществ были использованы результаты опытов Р. А. Макавецкаса и соавторов (1963), Росса и Броуна (1957), Лазара и Водара (1956), Михельса и Гиббсона (1931) для азота, Макита (1957) для азота и воздуха, Кестина и Вэнга (1958) и Ивасаки (1951) для воздуха. Большинство опытных данных группируется вокруг кривых $\Delta\eta = f(\rho)$.

Построение полученных опорных данных в функции от приведенной плотности показало, что отношения $\Delta\eta$ при одинаковых ω для различных веществ хотя и не строго постоянны, но изменяются мало. Это позволило несколько экстраполировать кривые $\Delta\eta = f(\rho)$ для воздуха и кислорода до двух критических плотностей, используя данные по азоту.

Опорные данные по вязкости воздуха и его компонентов отображены уравнениями вида:

$$\eta_{p, T} = \eta_T + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + a_4\rho^4, \quad (15)$$

коэффициенты которых даны в табл. 4. Уравнения справедливы для каждого вещества до $\omega = 2$ и описывают опорные данные по $\Delta\eta$ с точностью до 1%; размерность η — $[10^{-8} \text{н.сек/м}^2]$, ρ — $[\text{кг/дм}^3]$.

Таблица 4

Коэффициенты уравнения (15) для воздуха и его компонентов

Коэффициенты	Вещества		
	Воздух	Азот	Кислород
a_1	1076	1187	935
a_2	6147	5063	6498
a_3	— 5313	— 1722	— 7597
a_4	13287	13551	9387

Избыточная теплопроводность реального газа $\Delta\lambda = \lambda_{p, T} - \lambda_T$ является функцией температуры и плотности, что подтверждают новейшие исследования по H_2O и CO_2 . Однако данные по теплопроводности воздуха и его компонентов при $t \geq 0^\circ\text{C}$ в пределах точности эксперимента различных авторов укладываются на кривую $\Delta\lambda = f(\rho)$, что позволяет и для теплопроводности использовать эту сравнительно простую зависимость. Даже по опытным данным Джоани для азота (1958), охватывающим широкий интервал температур и давлений, не проявляется существенного влияния температуры на избыточную теплопроводность.

Для воздуха были приняты в качестве опорных данные И. Ф. Голубева (1963), для азота — Михельса и Ботцена (1953), для кислорода — Н. В. Цедерберга (1963). В координатах $\Delta\lambda, \omega$ отношения $\Delta\lambda$ для каждой пары газов при одинаковых ω близки, что позволяет экстраполировать обобщенную кривую $\Delta\lambda = f(\omega)$ для воздуха и кислорода до $(\omega) = 2$.

Полученные уравнения для теплопроводности воздуха и его компонентов имеют вид:

$$\lambda_{p, T} = \lambda_T + b_1\rho + b_2\rho^2 + b_3\rho^3. \quad (16)$$

Коэффициенты уравнений (16) даны в табл. 5. Уравнения описывают принятые опорные данные по $\Delta\lambda$ до $\omega = 2$ с максимальной погрешностью менее 1,5%; размерность λ — $[10^{-8} \text{кдж/м.сек.град}]$.

Коэффициенты уравнения (16) для воздуха и его компонентов

Коэффици- циенты	Вещества		
	Воздух	Азот	Кислород
b_1	4199	4614	4191
b_2	4413	8139	3718
b_3	7616	7193	3525

Между уравнениями (15) и (16) для вязкости и теплопроводности и вириальным уравнением состояния существует аналогия. В обоих типах уравнений первый член характеризует идеально-газовое состояние, а последующие учитывают реальность газа и исчезают при $\rho \rightarrow 0$. По-видимому, введя зависимость коэффициентов a_i и b_i в уравнениях (15) и (16) от температуры, можно таким «вириальным» уравнением для вязкости и теплопроводности обеспечить удовлетворение данным в той области, где $\Delta\eta$ и $\Delta\lambda$ существенно зависят от температуры.

После анализа и выбора значений η_T и λ_T были рассчитаны вязкость и теплопроводность воздуха и его компонентов по уравнениям (15) и (16) в интервале 273,15–1300°K до 1000 бар. Необходимые значения плотности определены по уравнениям состояния.

Значения вязкости и теплопроводности азота до 1300°K, полученные по уравнениям (15) и (16), сопоставлены с величинами, рассчитанными по уравнениям Энскога. Сравнение показало, что при наличии данных по $(\gamma/\rho)_{\min}$ и $(\lambda/\rho)_{\min}$ и ρ, v, T -данных либо надежных уравнений состояния уравнения Энскога могут быть использованы при высоких температурах и давлениях для расчета η и λ в окрестностях этих минимумов.

Основные результаты и выводы:

1. Составлены уравнения кривых упругости азота и кислорода, справедливые от тройной точки до критической. Получены и описаны аналитически данные по кривым кипения и конденсации воздуха. Уточнены ортобарические плотности и теплота парообразования воздуха и его основных компонентов.

2. Получено уравнение состояния для воздуха, удовлетворяющее с высокой точностью опытным ρ, v, T -данным, хорошо описывающее калорические свойства и пригодное для экстраполяции вверх по температурам.

3. Составлено единое уравнение состояния для газообразного и жидкого азота, справедливое в широком интервале тем-

ператур до $\omega = 2,8$, удовлетворяющее критической точке, критическим условиям и фундаментальному правилу Максвелла. Изотермы по этому уравнению представляются полиномами $p = f(v)$ 10-й степени, но форма докритических изотерм такая же, как и по уравнению Ван-дер-Ваальса.

4. Для кислорода и азота при высоких плотностях обнаружены отклонения от закона соответственных состояний. Получено индивидуальное уравнение состояния кислорода, описывающее p, v, T -данные в газовой фазе до $\omega = 2,5$ с точностью эксперимента.

5. Исследована термодинамическая устойчивость азота и кислорода в закритической области. Определена конфигурация квазиспинодали; показано, что в приведенных координатах эти кривые для азота и кислорода располагаются близко. Состояния с пониженной устойчивостью относительно механического и термического воздействий не совпадают.

6. Избыточная вязкость и теплопроводность воздуха и его компонентов при температурах, удаленных от критической, могут рассматриваться как функции плотности. По опытным данным получены соответствующие аналитические зависимости.

7. Калорические величины могут быть рассчитаны с приемлемой точностью по уравнениям состояния, составленным по надежным p, v, T -данным. Поэтому для воздуха и его компонентов в не изученной экспериментально области изменения параметров необходимо в первую очередь определять термические свойства.

8. По полученным уравнениям состояния рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств воздуха и азота от кривой насыщения до 1300°K и 1000 бар . Также составлены таблицы вязкости и теплопроводности воздуха, азота и кислорода в интервале $273,15 \div 1300^\circ\text{K}$ до 1000 бар . Построен ряд диаграмм состояния для воздуха и азота. Таблицы и диаграммы представлены в Международной системе единиц СИ.

Отдельные разделы работы доложены:

1. На научных конференциях в Одесском технологическом институте пищевой и холодильной промышленности (октябрь 1962) и Одесском институте инженеров морского флота (апрель 1963).

2. На семинарах в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова и Всесоюзном научно-исследовательском институте кислородного машиностроения (июнь 1963).

3. На 2-м Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену (май 1964, Минск).

Полностью работа доложена на кафедре теоретических основ теплотехники Московского энергетического института в апреле 1964.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., ИФЖ № 4, 81, 1960.

2. Вассерман А. А., Теплоэнергетика № 11, 81, 1963.

3. Вассерман А. А., Труды конференции по перспективам развития и внедрения холодильной техники в народное хозяйство СССР, 200. Госторгиздат, 1963.

4. Вассерман А. А., Рабинович В. А., ИФЖ № 4, 44, 1964.

5. Вассерман А. А., ИФЖ № 6, 86, 1964.
