

Дворец.

К 93

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

КУРОПАТКИН Евгений Иванович

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МАЛОИССЛЕДОВАННЫХ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ ХОЛОДИЛЬНЫХ  
МАШИН

05.04.03 – Гидравлические машины, машины и аппараты  
холодильной и криогенной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса - 1973

Работа выполнена на кафедре теплохладотехники Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова.

**Научные руководители:**

доктор технических наук, профессор В.Ф.ЧАЙКОВСКИЙ

кандидат технических наук, доцент О.Д.ЛАГУТКИН

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор П.М.КЕССЕЛЬМАН

кандидат технических наук, ст.н.сотр. А.А.РАССЕРМАН

Ведущее предприятие — Указано в решении Ученого Совета  
ОТИПП им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " 21 " августа 1973 г.

Защита состоится " 21 " сентября 1973 г.

в \_\_\_\_\_ ч. на заседании Ученого Совета механического факультета Одесского технологического института им. М.В.Ломоносова, Одессе, ул.Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью учреждения, просим в 2-х экземплярах направить в Совет института по адресу: 270039, Одесса, ул. Свердлова, 112.

Ученый секретарь совета ОТИПП им. М.В.Ломоносова

/Б.ПОРОЖЕЦ Л.А./

**Введение**

Успешное развитие холодильной техники, энергетики, химии и других отраслей народного хозяйства требует знания термодинамических свойств возрастающего числа рабочих тел и агентов.

Определение термодинамических свойств веществ представляет собой сложную задачу, включающую трудоемкое экспериментальное исследование термических и калорических величин, их обработку, согласование и увязку с последующим составлением таблиц и диаграмм состояния. В ряде случаев, например при выполнении поисковых работ, когда не требуется особо высокая точность термодинамических данных, становится актуальной задача разработки приближенных методов определения термодинамических свойств на базе ограниченного исходного материала, резко сокращающих время проведения исследования.

В реферируемой работе излагаются методы расчета термодинамических свойств в области фазового равновесия жидкость-пар и в прилегающей к ней области перегрева. Последовательное применение разработанных методов дает возможность получить сведения о термодинамическом поведении вещества, удовлетворяющие запросы холодильной техники.

Диссертация состоит из 4-х глав и приложений.

В первой главе дан краткий обзор методов расчета термодинамических свойств холодильных агентов.

Вторая и третья главы посвящены разработке методов определения удельных объемов насыщенного пара, критических параметров и прогнозирования термодинамических свойств в области перегретого пара на основе данных на линии насыщения.

В четвертой главе на базе новейшего опытного материала и разработанных методов рассчитаны таблицы и построены диаграммы термодинамических свойств малоисследованного в настоящее время фреона-14. С использованием этих данных выявлены области преимущественного применения фреона-14 в холодильной технике.

В приложении даны таблицы термодинамических свойств фреона-14 в области перегрева и насыщения, а также диаграммы состояния  $i$ - $q_p$  и  $s$ - $t$ , необходимые для проведения инженерных расчетов.

#### Обзор и анализ методов расчета термодинамических свойств холодильных агентов

Для холодильной техники представляет интерес область изменения термодинамических параметров, ограниченная  $T < 0,9$ ,  $\tau < 1$ . При этом необходимы сведения по давлению насыщенных паров  $p_s$ , объемам кипящей жидкости  $V'$  и насыщенного пара  $V''$ , критических параметров и теплоты парообразования.

Выполненный анализ существующих методов определения перечисленных величин показывает, что достаточно хорошо разработаны способы предсказания зависимостей давлений насыщенных паров и объемов кипящих жидкостей от температуры. В большинстве случаев эти зависимости определяются на основе трехпараметрической модификации закона соответственных состояний. Наряду с этим известны способы расчета объема насыщенного пара имеют ряд недостатков, основным из которых является термодинамическая несогласованность с другими термическими параметрами на линии насыщения. Это, в свою очередь, приводит к сложности обобщения данных на линии насыщения, а также затрудняет составление как единых, так и локальных уравнений состояния.

Для описания термодинамических свойств области перегрева в зависимости от диапазона изменения параметров широко применяются уравнения состояния в вириальной форме или эмпирические уравнения состояния. В работе показано, что при  $T < 1$  целесообразно использовать вириальную форму уравнения состояния с ограниченным числом членов ряда. Коэффициенты такого уравнения определяются только по данным в наиболее сложной и характерной области термодинамической поверхности - области насыщения. При этом гарантируются как правильное описание состояния насыщения, так и надежная экстраполяция в область перегрева.

Литературный обзор выявил актуальность следующих задач:

- 1) развитие известных методов обобщения и согласования параметров на линии насыщения, а также исследование их возможностей при описании термодинамических свойств веществ;
- 2) установление взаимосвязи между параметрами насыщения, исходя из основных положений теории фазового равновесия;
- 3) разработка надежного метода определения удельного объема насыщенного пара по известным зависимостям давления и удельного объема кипящей жидкости, от температуры;
- 4) разработка методов прогнозирования термодинамических свойств малоисследованных веществ в области перегрева по данным на линии насыщения.

#### Уравнение связи термических параметров на линии насыщения и метод определения плотности насыщенных паров.

Задача описания взаимосвязи термических параметров в состоянии насыщения ставится не впервые. Уравнения подобного типа, например, были получены Нерстом и Бачинским. В работе для ряда фреон-

нов был проведен анализ и корреляция этих соотношений. Показано, что они не отвечают требуемой в настоящее время точности и пригодны лишь для оценочных расчетов.

Взаимосвязь между  $p, v', v''$  и  $T$  может быть получена путем совместного использования непрерывного уравнения состояния в выбранной нами полиномиальной форме и необходимых и достаточных условий фазового равновесия:

$$p = RT \left[ \frac{1}{v} + \frac{B_1(T)}{v^2} + \frac{B_2(T)}{v^3} \right], \quad (1)$$

$$\begin{cases} T' = T'' \\ p' = p'' \\ \mu' = \mu'' \end{cases}, \quad (2)$$

где  $B_1(T)$  и  $B_2(T)$  - температурные функции;  $\mu$  - химический потенциал.

Достаточное условие равновесия может быть представлено в форме

$$\mu'' - \mu' = \int_{v'}^{v''} v dp = 0. \quad (3)$$

Из уравнения (1) получается дифференциал давления, который после подстановки в уравнение (3) и интегрирования дает

$$\ln \frac{v''}{v'} = 2B_1 \left( \frac{1}{v'} - \frac{1}{v''} \right) + \frac{3}{2} \left[ \frac{1}{(v'')^2} - \frac{1}{(v')^2} \right]. \quad (4)$$

Выражения для коэффициентов  $B_1$  и  $B_2$  получаются из условий  $p' = p'' = p$  и  $T' = T'' = T$

$$B_1 = \frac{p}{RT} (v'^2 + v'v'' + v''^2) - (v' + v''), \quad (5)$$

$$B_2 = \left[ 1 - \frac{p}{RT} (v' + v'') \right] v'v''. \quad (6)$$

Подстановка значений (5) и (6) в выражение (4) дает иско-  
мое термическое уравнение фазового равновесия.

$$p = RT \frac{v''^2 v'^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}}{(v'' - v')^3} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что для всех веществ значение коэффициента сжимаемости в критической точке составляет  $Z_{кр} = 0,333$ , поэтому без дополнительной корреляции оно может быть применено для расчета термодинамических свойств веществ с высокими значениями  $Z_{кр}$ . Действительно, контрольные расчеты давления насыщения водорода, параводорода и гелия при  $T \leq 0,9$  показали, что отклонение от табличных данных не превышает 1%.

Для веществ с малыми значениями  $Z_{кр}$  в уравнение (7) необходимо ввести остаточный член по аналогии с введением  $\Delta Z(T, v)$  в конечный вириальный ряд.

$$p = RT \frac{v''^2 v'^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}}{(v'' - v')^3} + \Delta p(T),$$

где  $\Delta p(T)$  - разность между опытным значением давления насыщения и расчетным. Последнее выражение может быть записано следующим образом

$$p [1 + \Delta^* p(T)] = RT \frac{v''^2 v'^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}}{(v'' - v')^3}, \quad (8)$$

где

$$\Delta^* p(T) = \frac{p_{\text{оп}} - p_{\text{он}}}{p_{\text{он}}} = \frac{RT}{p_{\text{он}}} \cdot \frac{v''^2 v'^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}}{(v'' - v')^3} - 1. \quad (9)$$

Характер зависимости  $\Delta^* p(T)$  может служить критерием надежности и согласованности термических данных в состоянии насыщения. Расчеты показали, что для хорошо изученных веществ ( $H_2O, NH_3, \Phi-22, \Phi-21, \Phi-12, \Phi-13$  и др.) зависимость  $\Delta^* p(T)$  получается плавной. Нарушение плавного хода кривой  $\Delta^* p(T)$  свидетельствует

о несогласованности параметров (анилин, бензол, фосген, спирты и др.) Выражение (8) в этом случае позволяет уточнить значения удельного объема насыщенного пара по определяемым с более высокой точностью давлению и плотности кипящей жидкости.

Из выражения (9), приведенного к безразмерному виду

$$\Delta p^* = \frac{\tau}{\bar{v} Z_{кр}} \cdot \frac{v^{*2} - v'^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}}{(v'' - v')^3} - 1, \quad (10)$$

следует, что в соответственных состояниях подобные вещества должны иметь одинаковые значения  $\Delta p^*$ . Зависимость для базисного вещества, полученная в аналитической либо графической форме позволяет распространить уравнение (8) на всю группу термодинамически подобных веществ. Проведенные расчеты для веществ  $Z_{кр} = 0,23 \div 0,29$  показали, что среднее относительное отклонение по давлению составляет около 0,3% при максимальном менее 1%.

Разработанный метод, в частности, был использован для расчетов значений удельных объемов насыщенного пара тяжелой воды по данным в области насыщения для обычной воды. Функция для  $H_2O$  была определена по свойствам, приведенным в Международной Скелетной Таблице МСТ - 1963 г. Отклонения расчетных значений удельного объема насыщенного пара  $H_2O$  находятся в пределах допусков скелетных таблиц. Давление насыщения и удельный объем кипящей жидкости  $H_2O$  приняты по монографии Кириллина В.А. Результаты расчетов приведены в таблице I, а расхождения с другими источниками - на рис. 1. Как видно отклонения до  $\tau = 0,8$  не превышают 0,5%, а с данными Кессельмана П.М. хорошее совпадение наблюдается и при более высоких значениях приведенных температур.

Основная сложность метода - выбор эталонного вещества, необходимым условием при этом является совпадение приведенных кривых упругостей, а также  $Z_{кр}$ .

Как показали исследования, иногда для установления хода кривой  $\Delta p^*(\tau)$  в критическом районе возникает необходимость уточнения критической плотности вещества. В этой области функция  $\Delta p^*(\tau)$  имеет резко экспоненциальный характер и очень чувствительна к выбору критических параметров.

В работе предлагается новый г-зоаналитический метод определения критического коэффициента сжимаемости на базе данных в состоянии насыщения.

При стремлении всех параметров выражения (9) к критическим получается:

$$Z_{кр} = \frac{1}{3[\Delta p^*(T_{кр}) + 1]} \quad (11)$$

Для подавляющего большинства веществ отсутствие либо недостаточная точность данных на линии насыщения вблизи критической точки не позволяет надежно экстраполировать до критической температуры зависимость  $\Delta p^*(\tau)$ .

Анализ показал, что для определения значения  $\Delta p^*$  в окрестности критического района и в самой критической точке необходимо выбирать такие координаты в которых функция  $f[\Delta p^*(\tau)]$  становится линейной. Это позволяет надежно экстраполировать значение такой функции до критической температуры.

Установлено, что для большей части веществ линейной относительно  $\tau$  является функция  $\tau/\Delta p^* = f(\tau)$ , а для легких газов -  $\ln \Delta p^* = f(\tau)$ . На рис. 2. показаны зависимости  $\Delta p^* = f(\tau)$  и  $\tau/\Delta p^* = f(\tau)$  для  $H_2O$ .

Последняя позволила определить значение  $\Delta \rho^*(T)_{cr} = 0,415$ . Расчет по формуле (II) дает значение  $Z_{cr} = 0,235$ . Принимая критические давление и температуру по МСТ-1963 г., получаем  $v_{cr} \cdot 10^3 = 3,17 (M^3/kg)$ . Это значение хорошо согласуется с наиболее достоверными данными.

В таблице 2 приведено сравнение критических коэффициентов сжимаемости, полученных на основе разработанного метода, с литературными данными.

Метод позволяет определить значение  $Z_{cr}$  веществ с погрешностью до 1%. Это дает возможность при принятых  $T_{cr}$  и  $\rho_{cr}$  находить с почти такой же точностью критическую плотность.

Полученное уравнение связи параметров в состоянии насыщения, таким образом, позволяет произвести согласование термических данных на линии насыщения, определить любой из параметров  $\rho, v', v''$  по двум остальным и определить коэффициент сжимаемости в критической точке.

Методы прогнозирования термодинамических свойств в области перегретого пара по данным на линии насыщения

Сравнение  $V_1$  и  $V_2$  в уравнении (I) с эмпирическими коэффициентами В и С показало, что для веществ с  $Z_{cr} \geq 0,29$  наблюдается достаточно хорошее совпадение. Это позволяет составить уравнение состояния сухого насыщенного и перегретого пара. Коэффициенты аналитических зависимостей  $V_1(T)$  и  $V_2(T)$ , найденные в форме

$$w \cdot 10^m = a + b\tau + c\tau^{-1} + d\tau^{-2} + e\tau^{-3} \dots \quad (12)$$

для пароводорода, гелия и метана, приведены в таблице 3. Отклонения расчетных значений удельных объемов перегретого пара до  $\tau \leq 0,96$  указанных веществ по полученным уравнениям состояния от литера-

турных данных не превышают 0,5%. Средние отклонения  $|\delta v|_{cr} = 0,15 \pm 0,25\%$ . Расчеты калорических свойств показывают зависимость точности определения от выбора формы аппроксимации температурных функций. Наиболее короткие полиномы (таблица 3) дают лучшую сходимость расчетных и литературных значений энтальпии ( $\Delta i_{max} = 2,5 \frac{KJ}{kg}$ ), энтропии ( $\Delta S_{max} = 0,015 \frac{KJ}{kg \cdot K}$ ), теплоемкости ( $\delta C_p_{max} = 3\%$ ). Отметим, что максимальные значения отклонений относятся к району  $\tau \approx 0,95, T \approx 0,87$ . С удалением от критической области погрешность резко падает.

Для веществ с  $Z_{cr} < 0,29$  в уравнение состояния вводится еще один параметр.

$$p = RT \left[ \frac{1}{v} + \frac{C_1(T)}{v^2} + \frac{C_2(T)}{v^3} + \frac{C_3(T)}{v^4} \right] \quad (13)$$

Далее повторяя выше описанную процедуру, получаем:

$$v_1 \frac{v'}{v} = 2C_1 \left( \frac{1}{v'} - \frac{1}{v} \right) + \frac{3}{2} C_2 \left[ \frac{1}{(v')^2} - \frac{1}{(v')^2} \right] + \frac{4}{3} C_3 \left[ \frac{1}{(v')^3} - \frac{1}{(v')^3} \right] \quad (14)$$

Вводя в рассмотрение нестабильное состояние вещества и решая систему  $p = p' = p_x = p''$ , находим

$$C_1 = \frac{p}{RT} (v'^2 v_x v'' + v' v'' - v_x v'' - v_x^2 v''^2) - (v' - v_x + v''); \quad (15)$$

$$C_2 = v' v_x + v_x v'' - v' v'' - \frac{p}{RT} (v' - v_x)(v_x + v'')(v' - v''); \quad (16)$$

$$C_3 = \left[ \frac{p}{RT} (v' - v_x + v'') - 1 \right] v' v_x v'', \quad (17)$$

где X - относится к нестабильному состоянию.

Термическое уравнение фазового равновесия после подстановки приобретает вид.

$$p = RT \frac{3v'v''(v''^2 - v''^2 - 2v'v'' \ln \frac{v''}{v'}) - v_x(v' - v'')^3}{(v'' - v')^3 [3v'v'' - v_x(v' + v'') - v_x^2]} \quad (18)$$

Коэффициенты уравнения состояния (13)  $C_1, C_2, C_3$  определяются по соотношениям (15+17) после нахождения  $v_c$  из уравнения (18). Результаты сравнений расчетных коэффициентов сжимаемости области перегрева с табличными данными для ряда веществ, приведенные в таблице 5, показывают, что такой эмпирический подход дает вполне приемлемые результаты для веществ с  $Z_{кр} = 0,23 \div 0,28$ .

Следует отметить, что предлагаемый метод выделения параметров уравнения состояния (13) предусматривает включение в расчетные формулы (15+18) значений  $v', v'', \rho$  и  $T$ . Таким образом, уравнение (13) воспроизводит сжимаемость кипящей жидкости и насыщенного пара с точностью принятых экспериментальных либо табличных значений.

Для проверки надежности составленных уравнений состояния были произведены расчеты calorических свойств ряда холодильных агентов. В таблице 4 приведены коэффициенты температурных зависимостей  $C_1(T), C_2(T)$  и  $C_3(T)$ , рациональная форма которых

$$\omega \cdot 10^m = k + \rho t + \rho t^2 \quad (19)$$

была выбрана из проведенного машинного анализа. Сравнения полученных результатов с литературными данными показали, что уравнения состояния дают хорошую сходимость по энтальпии, энтропии и теплоемкости до  $\tau = 0,95$ . При этом совпадение по удельным объемам ухудшается начиная с  $\tau = 0,9$ . Это связано с пониженной точностью аппроксимаций  $C_1(T), C_2(T)$  и  $C_3(T)$  в выбранной форме (19) по сравнению с более длинными формами полиномов. В работе показано, что большое число констант в выражениях для температурных функций может улучшить описание термических свойств, но вместе с тем привести к заметным ошибкам при вычислении calorических функ-

ций.

Для повышения точности расчета термических свойств в области перегрева можно использовать уравнение состояния (13) с исходными выражениями для температурных функций (15+17). При этом расширяется диапазон надежного описания удельных объемов.

#### Определение термодинамических свойств фреона-14 (тетрафторметана)

Разработанные методы были использованы для расчета термодинамических свойств малоизученного фреона-14 ( $CF_4$ ), являющегося перспективным холодильным агентом для температур кипения  $t_0 = -110 \div -150^\circ C$ . Известные термические свойства фреона-14 в состоянии насыщения получены различными расчетными путями на базе ограниченных и не всегда надежных экспериментальных данных. Недостаточно изучена также сжимаемость в области перегретого пара. Работы Мак Кормака (1951г.) и Доуслинга (1961г.) охватывают диапазон температур выше  $\tau = 1,3$ . Эти данные не отвечают специфичной для холодильной техники области изменения параметров.

В диссертационной работе определены термодинамические свойства фреона-14 при  $\tau < 1$ . Уравнение кривой упругости построено с использованием параметров в тройной точке, найденных Энокидо (1969г.), и экспериментальных данных Симона (1967г.) в диапазоне от тройной точки до нормальной температуры кипения  $T_{н.к.}$ . Давление паров выше  $T_{н.к.}$  определялось по двухпараметрической корреляции Штайна. Критические параметры при этом принимались по данным фирмы "Du Pont":  $T_{кр} = 227,50^\circ K$ ,  $p_{кр} = 37,45 \text{ бар}$  и  $v_{кр} = 0,00160 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Опорные данные аппроксимированы полиномом

$$\ln p = a_0 + a_1/\tau + a_2 \ln \tau + a_3 \tau + a_4 \tau^3, \quad (20)$$

где  $p$  в барах,  $\tau = T/T_{кр}$ . Значение констант приведено в таблице 6. Среднее отклонение описания опорных точек составило  $\delta p = \pm 0,21\%$ , среднеквадратичное отклонение  $\sigma = \pm 0,025$  бар.

Плотность кипящей жидкости сравнительно недавно и в широком диапазоне (91+184,71°K) изучена Терри (1969г.) Расчет значений для температур, превышающих 184,71°K, производился по методике Лидерсена. Опорные данные аппроксимированы интерполяционным многочленом.

$$\rho' = \rho_{кр} + A(T_{кр} - T) + B(T_{кр} - T)^2 + C(T_{кр} - T)^3 + D(T_{кр} - T)^4 \quad (21)$$

Значение констант приведено в таблице 6.

Среднее отклонение описания опорных точек составило  $\pm 0,08\%$  среднеквадратичное отклонение  $\sigma = \pm 0,00175 \frac{p}{cm^3}$ .

Для определения удельных объемов сухого насыщенного пара фреона-14 была применена разработанная нами методика, основанная на использовании термического уравнения фазового равновесия (8).

Как указывалось, зависимость  $\Delta p(\tau)$  обобщается для термодинамически подобных веществ, у которых совпадают приведенные кривые упругости  $\pi = f(\tau)$  и близки значения  $Z_{кр}$ .

Проверкой установлено, что эталонными веществами могут служить достаточно исследованные фреоны-12 и 13. Для получения обобщенной зависимости  $\Delta p(\tau)$  базисных веществ был произведен анализ и отбор наиболее надежных термических данных в состоянии

насыщения. Методом наименьших квадратов получена зависимость:

$$\ln \Delta p^* = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2 + b_3 \tau^4 + b_4 \tau^6 + b_5 \frac{b_6 - \tau}{b_4 \tau} \ln(b_6 - \tau). \quad (22)$$

Значение констант приведено в таблице 6.

Точность уравнения (22) проверялась контрольными расчетами  $v'$  и  $v''$  базисных фреонов-12 и 13.

По соотношениям (20), (21), (22) и (8) рассчитаны термические параметры фреона-14 в состоянии насыщения, часть из которых приведена в таблице (Приложение).

Уравнение перегретого пара фреона-14 получено по описанной выше методике. Значение констант температурных полиномов приведено в таблице 7.

Изобарная теплоемкость в идеальном газом состоянии по данным Мартина (1964г.), Олбрайта (1954г.) и Гедлеса (1953г.) в интервале температур от тройной до критической точек описана многочленом

$$C_{p0} = e_0 + e_1 \tau + e_2 \tau^{-1} + e_3 \tau^{-2} \quad (\text{кдж/кг град}) \quad (23)$$

Значение констант приведено в таблице 6.

На основе полученных уравнений, а также известных термодинамических соотношений рассчитаны подробные таблицы удельных объемов, энтальпии, энтропии, изохорной и изобарной теплоемкостей фреона-14 в состоянии насыщения и в области перегретого пара для температур от тройной до критической точек.

Теплота парообразования вычисляется по уравнению Клапейрона-Клаузиуса, которое после подстановки  $dp/dT$  из уравнения (20) и преобразований приняло вид

$$\tau = \rho(v-v') / (-a_1/\tau - a_2 + 0,5\tau + 3a_3\tau^2). \quad (24)$$

За начало отсчета выбрано состояние кипящей жидкости при 173,15°K (-100°С), в котором принято  $l' = 200,00$  кдж/кг и  $S' = 2,000$  кдж/кг град.

В работе проведено сравнение полученных термических и калорических свойств с имеющимися литературными данными. Отклонение расчетных значений калорических величин в состоянии насыщения от данных БАДЫЛЬКЕСА И.С. показано в таблице 8. С целью выявления точности полученных результатов такие же расчеты проведены для фреонов-12, 13, и 22. По аналогии колебаний расчетных величин их термодинамических свойств установлены приблизительные допуски для табулированных в приложениях к диссертации значений функций фреона-14.

Для проведения инженерных расчетов построены диаграммы  $i$ - $lgp$  и  $s$ - $t$ .

Полученные в работе термодинамические свойства фреона-14 могут быть использованы при проектировании низкотемпературных холодильных и криогенных установок.

### ВЫВОДЫ

1. Исходя из положений теории термодинамического равновесия на основе уравнений состояния укороченной полиномиальной формы, получены выражения связывающие термические параметры в состоянии насыщения. Проведен их подробный анализ, показаны области применения как при расчетах термических свойств в состоянии насыщения, так и при обработке опытных данных.

2. Разработан метод определения удельных объемов насыщенного пара от тройной до критической точек. При использовании этого метода необходимо знание зависимостей  $\rho_s(T)$  и  $\rho'(T)$ ,

а также функции  $\Delta\rho(\tau)$ , определяемой по данным эталонного вещества. Метод проверен на ряде хорошо исследованных веществ. Так для H<sub>2</sub>O получено термическое уравнение фазового равновесия высокой точности. Отклонения в расчетах  $v''$  по этому уравнению во всем диапазоне параметров не превышают допусков, установленных в ИСТ-1963 года.

3. На основе теории термодинамического подобия и полученного уравнения фазового равновесия для воды рассчитаны значения удельных объемов сухого насыщенного пара тяжелой воды. Проведенное сравнение с имеющимися в литературе данными показало высокую точность полученных результатов. Рассчитанные значения отличаются взаимозвязкой со всеми термическими параметрами на линии насыщения.

4. Разработан графоаналитический метод определения коэффициента в критической точке. Этот метод позволяет не только получить надежное значение критической плотности, но и пополнить надежными данными по плотности редко экспериментируемый район линии насыщения вблизи критической точки. Метод проверен на ряде веществ.

5. Полученные соотношения между температурными коэффициентами уравнений состояния в форме конечных полиномиальных рядов и термическими данными на линии насыщения позволяют рассчитывать термодинамические свойства веществ в области перегретого пара. Методика отличается простотой, надежностью и не требует наличия опытных данных в области перегрева.

6. На основе новейшего опытного материала и разработанных методов рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств малоисследованного в настоящее время фреона-14 и построены диа-

институт высшей промышленности  
 ленности  
 V. G. B. 12 153  
 БИБЛИОТЕКА

граммы  $i$ - $q_p$  и  $s$ - $t$ . Проведенное сравнение результатов расчета с имеющимися в литературе ограниченными табличными и экспериментальными данными подтверждает достоверность полученных результатов.

7. Выявлена область преимущественного применения и рассчитаны основные характеристики ( $q_r$ ,  $\varepsilon$ ) фреона-14.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И. Известия вузов СССР - "Энергетика", № 2, 1972.
2. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И. Известия вузов СССР - "Энергетика", № 3, 1973.
3. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И. Известия вузов СССР - "Энергетика", № 5, 1973.
4. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И., Коштанки И.И. В сб.,: "Холодильная техника и технология", вып. 16, изд-во "Техника", Киев, 1973.
5. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И., Редько А.Ф. Журнал физической химии, № 4, 1973.
6. Лагуткин О.Д., Куропаткин Е.И., Редько А.Ф. Известия вузов СССР - "Энергетика", № 8, 1973.

Разделы работы докладывались:

1. На Всесоюзной научной конференции молодых специалистов, г. Минск, ноябрь-декабрь, 1972 г. (два доклада).
2. На XXXIII научной конференции ОТИПН им. М.В.Ломоносова г. Одесса, октябрь-ноябрь, 1972 г.

Значение удельных объемов насыщенного пара тяжелой воды.

Таблица 1.

$t, ^\circ\text{C}$	$v'', \text{м}^3/\text{кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$v'', \text{м}^3/\text{кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$v'', \text{м}^3/\text{кг}$
10	114,003	140	0,4698	270	0,03158
20	60,425	150	0,3611	280	0,02666
30	33,668	160	0,2811	290	0,02254
40	19,648	170	0,2214	300	0,01907
50	11,933	180	0,1763	310	0,01610
60	7,514	190	0,1418	320	0,01353
70	4,886	200	0,1150	330	0,01131
80	3,271	210	0,09392	340	0,009336
90	2,247	220	0,07733	350	0,007556
100	1,581	230	0,06405	360	0,005868
110	1,136	240	0,05336	370	0,00378
120	0,8323	250	0,04465		
130	0,6203	260	0,03748		

Сравнение критических коэффициентов сжимаемости

Таблица 2.

Вещество	: Автор данных	: $Z_{кр}$	
		: литературные	: полученные
н - водород	Сердюк Л.С.	0,304	0,306
п - водород	Сердюк Л.С.	0,302	0,300
Гелий	Таран В.Н.	0,305	0,299
н - Пропан	Варгафтик Н.Б.	0,272	0,268
Этилен	Павлович Н.В.	0,280	0,276
Фреон-22	Клецкий А.В.	0,274	0,277
Октафторцикло-бутан	Томановская В.Ф.	0,278	0,276
Аммиак	Варгафтик Н.Б.	0,243	0,241
Анилин	Сэмандри Д.Н.	0,250	0,243

Коэффициенты полиномов  $B_1(\tau)$  и  $B_2(\tau)$  уравнения состояния в форме (I)

Таблица 3.

Коэффициент	Гелий	Параводород	Метан	
	$Z_{кр} = 0,305$	$Z_{кр} = 0,302$	$Z_{кр} = 0,289$	
$B_1(\tau)$	a	0,3552379	3,531156	1,604038
	b	0,001156877	-0,6523251	-0,4403354
	c	-1,932150	-6,371378	-1,867093
$B_2(\tau)$	a	-12,45828	-71,28760	-6,792821
	b	5,390313	26,10157	3,224890
	c	15,58361	84,72659	5,181574
	d	-0,4390071	0	0

Коэффициенты полиномов  $C_1(\tau)$ ;  $C_2(\tau)$ ;  $C_3(\tau)$  уравнения состояния в форме (I3)

Таблица 4.

Коэффициент	фреон-12	фреон-13	фреон-22	
$C_1(\tau)$	k	-0,3946873	-0,09526297	-0,1422501
	l	0,2262186	0,006016075	0,05189755
	p	-0,06034128	-0,1329503	-0,1683424
	m	2	2	2
	n	3	3	3
$C_2(\tau)$	k	-0,4496044	-0,7165195	-0,6940626
	l	0,5780995	0,7229952	0,6994694
	p	0,1030956	0,2027992	0,2848183
	m	5	5	5
	n	4	3	3
$C_3(\tau)$	k	0,7839911	0,5883015	0,6391414
	l	-0,7551076	-0,5667574	-0,6233865
	p	-0,1086707	-0,08752873	-0,1285932
	m	8	8	8
	n	3	3	3

Значения средних и максимальных относительных отклонений расчетных коэффициентов скимасости от экспериментальных данных Таблица 5.

Вещество	$Z_{кр}$	m	n	Отклонения		Измерение параметров	
				$10Z_{кр}, \%$	$\delta Z_{кр}, \%$	$\tau, \pm \tau_2$	$\beta, \pm \beta_2$
Гелий	0,305	37	37	0,37	-1,20	0,654 + 0,962	0,175 + 0,655
Параводород	0,302	26	26	0,21	-0,92	0,606 + 0,970	0,039 + 0,773
Аргон	0,291	79	79	0,17	-1,47	0,563 + 0,994	0,010 + 0,919
Азот	0,298	43	43	0,10	-0,85	0,519 + 0,990	0,029 + 0,883
Кислород	0,299	25	25	0,06	-0,33	0,517 + 0,970	0,020 + 0,786
Метан	0,289	56	56	0,07	-1,19	0,499 + 0,997	0,002 + 0,862
Диоксид углерода	0,274	31	31	0,30	-1,24	0,598 + 0,996	0,014 + 0,880
Фреон-11	0,280	66	66	0,08	-0,38	0,507 + 0,884	0,002 + 0,315
Фреон-12	0,269	69	69	0,10	-0,83	0,519 + 0,980	0,002 + 0,485
Фреон-21	0,271	77	77	0,01	-0,08	0,565 + 0,762	0,003 + 0,106
Фреон-22	0,274	49	49	0,07	-0,55	0,496 + 0,983	0,001 + 0,802
Фреон-113	0,279	61	61	0,05	-0,21	0,501 + 0,935	0,001 + 0,101
Аммиак	0,243	33	33	0,09	0,27	0,674 + 0,990	0,009 + 0,888
Ацетилен	0,250	52	52	0,13	-0,62	0,558 + 0,987	0,002 + 0,755
Бензол	0,233	45	45	0,14	-0,85	0,422 + 0,994	4 · 10 <sup>-5</sup> + 0,904
Тетрагидрофуран	0,242	52	52	0,16	-0,88	0,445 + 0,998	5 · 10 <sup>-5</sup> + 0,913

Значение постоянных уравнений 20 + 24

Таблица 6.

№ уравнения :	коэффициент	№ уравнения :	коэффициент
(20)	$a_0 = 7,452799$	(22)	$b_0 = 16,87076$
	$a_1 = -10,86509$		$b_1 = 147,5106$
	$a_2 = -11,28169$		$b_2 = -202,0074$
	$a_3 = 7,137019$		$b_3 = 111,4065$
	$a_4 = -0,1040382$		$b_4 = -40,40119$
(21)	$A = 0,1538614 \cdot 10^{-2}$	(23)	$b_5 = 27,78966$
	$B = 0,1665800$		$b_6 = 1,01$
	$C = 0,5775711 \cdot 10^{-6}$		$e_0 = 0,3304166$
	$D = 0,1391574 \cdot 10^{-1}$		$e_1 = 0,3363194$
	$\rho_{kp} = 0,622029$		$e_2 = -0,1170711$
			$e_3 = 0,3553359 \cdot 10^{-1}$

Значение коэффициентов уравнения состояния фреона-14

Таблица 7.

Коэффициент :	$c_1, (м^3/кг)$ :	$c_2, (м^3/кг)^2$ :	$c_3, (м^3/кг)^3$
$k$	-0,2998427	-0,09055824	0,4308241
$l$	0,1512584	0,2323248	-0,4507974
$p$	-0,05934849	0,04120464	-0,03805659
$m$	2	5	8
$n$	4	5	4

Отклонения значений исторических свойств фреона-14, рассчитанных Бадлькесом, от полученных нами.

Таблица 8

$T, ^\circ K$ :	$\delta \%, \%$ :	$\Delta v', \frac{кг}{кг}$ :	$\Delta v'', \frac{кг}{кг}$ :	$\Delta s', \frac{кДж}{кг \cdot град}$ :	$\Delta s'', \frac{кДж}{кг \cdot град}$
123,15	2,32	-1,10	-1,03	0,0163	-0,0110
133,15	2,02	-0,63	-0,60	0,0133	-0,0080
143,15	1,61	-0,42	-0,47	0,0096	-0,0041
153,15	1,04	-0,33	-0,20	0,0056	-0,0018
163,15	0,27	-0,22	-0,03	0,0004	0,0004
173,15	-0,36	0	0,29	0	0
178,15	-0,17	0,23	0,41	0,0013	0,0022
183,15	-0,02	0,53	0,54	0,0026	0,0029
188,15	0,33	0,97	0,63	0,0068	0,0048
193,15	0,77	1,56	0,81	0,0083	0,0032
198,15	1,57	2,22	0,80	0,0112	0,0039
203,15	2,96	3,24	0,76	0,0150	0,0029



$\rho$  — давление в барах,  $V$  в м<sup>3</sup>/не,  
 температура  $t$  в °C, энтальпия  
 $i$  в ккал/не, энтальпия в ккал/не град  
 $i^0 = 200$  ккал/не и  $S^0 = 2100$  ккал/не град при  $-100^\circ\text{C}$



