И. С. Бабошкес
Доктор технических наук, профессор

Рабочие вещества и процессы холодильных машин

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОРГОВОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1962

ПРЕДИСЛОВИЕ

Принятая XXII съездом КПСС программа построения коммунизма в нашей стране наряду с другими важными задачами предусматривает дальнейшее развитие сельского хозяйства, пищевой промышленности и товарооборота.

В связи с этим большие требования предъявляются к холодильному хозяйству, которое должно обеспечить сохранение высокого качества пищевых продуктов, расширить их ассортимент, сократить потери при обработке и хранении, а также устранить сезонность в потреблении.

Искусственный холод используется и в других отраслях народного хозяйства: химической промышленности, машиностроении, электротехнике, текстильной промышленности, оптике, медицине, горной промышленности, строительстве подземных сооружений и др.

В последние годы осуществлен большой подъем отечественного холодильного машиностроения — освоен выпуск высокопроизводительных типов холодильных машин и аппаратов.

Совершенствование конструкций холодильных машин и дальнейшее внедрение искусственного холода в различные отрасли народного хозяйства в большой степени зависят от применения новых, более эффективных рабочих веществ, синтезирование которых возможно благодаря успехам химии фтора.

В книге приводятся разработанные автором критерии подобия, с помощью которых возможно определение термодинамических свойств и конструктивно-эксплуатационных показателей для малоизученных веществ.

Значительная часть книги посвящена систематизации термодинамических, физических, химических, физико-химических и физиологических свойств наиболее известных веществ во взаимосвязи с процессами холодильных машин. Даны анализ и обобщение процессов холодильных машин и рассмотрены новые циклы. Приводятся новые перспективные рабочие вещества с характеристикой их эффективности.

По сравнению с первым изданием книги («Рабочие вещества холодильных машин», Пищепромиздат, 1952) материал коренным

образом переработан, расширен и углублен в соответствии с новыми теоретическими и экспериментальными исследованиями и с учетом накопившегося передового опыта эксплуатации холодильных установок.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников холодильной, теплоэнергетической, химической и других отраслей промышленности. Она может служить пособием для студентов и аспирантов химико-технологических, энергетических и машиностроительных вузов.

Отзывы и пожелания просим направлять по адресу: Москва, ул. Разина, 26. Госторгиздат.

ВАЖНЕЙШИЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

t — температура (°C);

$T = t + 273{,}16$ (°K);

$T° \Phi = 1{,}8 \cdot °C + 1{,}8 \cdot 273{,}16$;

$_s$, tT_s — нормальная температура кипения (при 760 *мм* рт. ст.);

t_0, T_0 — температура кипения;

$t_к$, $T_к$ — температура конденсации;

t_f, T_f — температура затвердевания;

$t_{кр}$, $T_{кр}$ — критическая температура;

$$\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$$

p — абсолютное давление в техн. *атм* (*кг-сила/см²-кГ/см²-ата*);

$P = p \cdot 10^4$;

$$p \text{ — } атм = \frac{p_{ата}}{1{,}03323};$$

p_0 — давление кипения (*кГ/см²*);

$p_к$ — давление конденсации (*кГ/см²*);

$p_{кр}$ — критическое давление (*кГ/см²*);

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}};$$

v — удельный объем (*л/кГ*, *м³/кГ*);

v' — удельный объем кипящей жидкости (*л/кГ*, *м³/кГ*);

v'' — удельный объем сухого насыщенного пара (*л/кГ*, *м³/кГ*);

v^{id} — удельный объем идеального газа (*л/кГ*, *м³/кГ*);

$$\varphi = \frac{v}{v_{кр}};$$

γ' — удельный вес кипящей жидкости (*кГ/л*, *кГ/м³*);

γ'' — удельный вес сухого насыщенного пара (*кГ/л*, *кГ/м³*);

$\gamma_{кр}$ — критический удельный вес (*кГ/л*, *кГ/м³*);

γ_0 — удельный вес жидкости, переохлажденной до $T = 0°$ K (*кГ/л*);

r — теплота испарения (*ккал/кГ*);

c'_x — теплоемкость жидкости на кривой насыщения, (*ккал/кГ* °C);

c''_x — теплоемкость пара на кривой насыщения (*ккал/кГ* °C);

c_p — теплоемкость при постоянном давлении (*ккал/кГ* °C);

c_v — теплоемкость при постоянном объеме (*ккал/кГ* °C);

c'_p — теплоемкость кипящей жидкости при постоянном давлении (*ккал/кГ* °C);

c''_p — теплоемкость сухого насыщенного пара при постоянном давлении (*ккал/кГ* °C);

c^{id}_p — теплоемкость идеального газа при постоянном давлении;

c_v^{id} — теплоемкость идеального газа при постоянном объеме (*ккал/кГ* °С);

$k = \frac{c_p^{id}}{c_v^{id}}$ — показатель адиабаты идеального газа;

i — энтальпия (*ккал/кГ*);

i' — энтальпия кипящей жидкости (*ккал/кГ*);

i'' — энтальпия сухого насыщенного пара (*ккал/кГ*);

s — энтропия (*ккал/кГ* °К);

s' — энтропия кипящей жидкости (*ккал/кГ* °К);

s'' — энтропия сухого насыщенного пара (*ккал/кГ* °К);

s^{id} — энтропия идеального газа (*ккал/кГ* °К);

$A = \frac{1}{426{,}94}$ — механический эквивалент тепла;

A, B, C, D; a, b, c, d — постоянные величины;

μ — молекулярный вес;

z — число атомов в молекуле;

$R = \frac{847{,}83}{\mu}$ — газовая постоянная (*м кГ/кГ* °К);

η — коэффициент динамической вязкости (*кГ сек/м*^{2}) или к. п. д.;

ν — коэффициент кинематической вязкости (*м*^{2}*/час*);

λ — коэффициент теплопроводности (*ккал/м·час* °С);

Al — адиабатическая работа сжатия 1 *кг* агента (*ккал/кГ*);

q_0 — холодопроизводительность 1 *кг* агента (*ккал/кГ*);

q_v — холодопроизводительность 1 *м*^{3} агента (*ккал/м*^{3});

Q_0 — холодопроизводительность (*ккал/час*);

$\varepsilon = \frac{q_0}{Al}$ — холодильный коэффициент;

$K = 860\,\varepsilon$ (*ккал/квт-ч*);

K — критерий (безразмерные комбинации);

V_h — часовой объем компрессора (*м*^{3}*/час*);

ξ — весовая доля компонента или коэффициента сжимаемости

$C_r = \frac{\mu r_s}{T_s}$ — число Трутона;

$\frac{T_s}{T_{кр}}$ — число Гульдберга;

ф — сокращенное обозначение фреонов;

p, q, r, m, n — нижние индексы для обозначений фреонов.

ГЛАВА 1

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ В ИХ ВЗАИМОСВЯЗИ С ПРОЦЕССАМИ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

НАЗНАЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ТРЕБОВАНИЯ К РАБОЧИМ ВЕЩЕСТВАМ

Термодинамические циклы холодильных машин основаны главным образом на фазовых превращениях рабочих веществ (холодильных агентов). В компрессионных машинах образующийся в испарителе пар при низком давлении нагнетается компрессором в конденсатор для повторного сжижения. В пароэжекторных холодильных машинах применяется не механическая энергия, подводимая к компрессору, а кинетическая энергия струи рабочего пара [1—3]. В абсорбционных холодильных машинах осуществляются физико-химические процессы с использованием двух веществ, из которых одно (кипящее при низкой температуре) служит холодильным агентом, другое — абсорбентом [4—10].

Применяемые в холодильных машинах холодильные агенты характеризуются диапазоном нормальных температур кипения от 100 до ~—130° С.

В настоящее время используют около 30 рабочих веществ, из которых широкое практическое применение получили вода, аммиак и различные фторхлорпроизводные метана и этана.

Применение воды в качестве холодильного агента ограничено температурами кипения выше 0° С. При этом из-за высокой нормальной температуры кипения рабочие давления водяного пара чрезмерно низки ($t_0 = 2°$, $p_0 = 0{,}0072$ *ата*). Поэтому вода используется только в пароэжекторных и бромисто-литиевых абсорбционных холодильных машинах, главным образом в установках кондиционирования воздуха [11—13].

Аммиак (1875 г.), обладающий высокой объемной производительностью и выгодными давлениями, постепенно вытеснил хлористый этил (1880 г.), сернистый ангидрид (1874 г.), хлористый метил (1878 г.) и углекислоту (1881 г.) [14]. Однако применение аммиака ограничено из-за его недостатков (ядовитость, раздражающий запах, взрывоопасность, воспламеняемость, реакционно-

способность к большинству цветных металлов и сравнительно высокая температура затвердевания).

Предложенные в течение 1910—1930 гг. рабочие вещества: закись азота, пропан, этан, этилен (для низкотемпературных машин); дихлорметан, дихлорэтилен и монобромэтан (для центробежных машин с малым числом колес); изобутан и метилформиат (для малых машин в торговой сети и др.) — также оказались малоудовлетворительными.

Подлинный переворот в холодильной технике произошел с открытием наиболее эффективных рабочих веществ — фреонов [1]. Это — соединения, содержащие в разных соотношениях (при $p \geqslant 1$) фтор, хлор и бром ($C_mH_nF_pCl_qBr_r$).

Промышленное производство первого из этих фреонов — дифтордихлорметана (CF_2Cl_2) было начато в 1931 г.

Возможность получения многочисленного ряда фреонов из насыщенных углеводородов определяется зависимостью

$$n + p + q + r = 2m + 2. \qquad (1)$$

Число фторхлорпроизводных метана достигает 15. Начиная с этана, необходимо учитывать и изомеры. Максимальное число фторхлорпроизводных составляет: этана 55, пропана 332 и бутана свыше 1000. Кроме того, применяют производные этилена и циклических соединений. Атомы хлора могут быть замещены атомами брома. Наконец, используют и азеотропные смеси, например, следующего состава: 73,8% CF_2Cl_2 и 26,2% $CH_3 — CHF_2$.

Фреоны существенно отличаются от аналогичных соединений, в состав которых входит только хлор. Они химически инертны и мало токсичны в присутствии даже одного атома фтора.

Фтор в молекуле не только сам активен, но и усиливает связь C — Cl настолько, что и хлор становится менее реакционноспособным и токсичным, чем в других соединениях, например в CH_2Cl_2 или CCl_2Br_2.

Установлены сокращенные обозначения фреонов. Соединения без H-атома записывают для производных метана сначала цифрой 1, к которой прибавляют цифру, указывающую число атомов фтора. Например, CF_2Cl_2 — сокращенно ф-12, CF_3Cl — ф-13, CF_4 — ф-14. Для производных этана, пропана и бутана перед цифрой, обозначающей число атомов фтора, ставят соответственно цифры — 11, 21, 31. Например, $C_2F_3Cl_3$ — ф-113; $C_2F_4Cl_2$ — ф-114; $C_3F_6Cl_2$ — ф-216.

При наличии атомов водорода у производных метана к первой цифре, а у этана, пропана, бутана — ко второй прибавляют число, равное числу водородных атомов. Так, $CHFCl_2$ сокра-

---

[1] За рубежом фреоны выпускают под названием: США — Freon, Genetron, Isotron; Англия — Arcton; Франция — CF, «N» Electro; Италия — Algofrene; ГДР — Frigedohn; ФРГ — Frigen.

щенно ф-21, CHF_2Cl — ф-22, CHF_3 — ф-23, $C_2H_3F_3$ — ф-143, $C_4H_4FCl_5$ — ф-351. Эти обозначения условно можно распространять и на соединения, не содержащие атомов фтора.

При замене атомов хлора атомами брома вводят обозначение В. Например, CF_3Br — ф-13В1; CF_2Br_2 — ф-12В2.

Ненасыщенные углеводороды и их производные сокращенных обозначений не имеют.

С возрастанием числа атомов фтора уменьшаются токсичность фреонов и реакционноспособность к металлам и уплотняющим

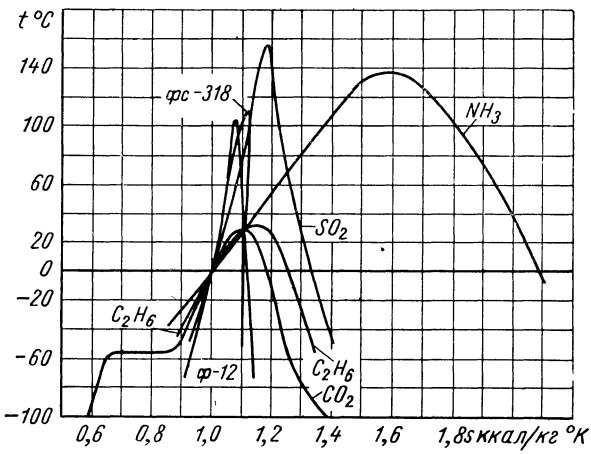


Рис. 1. Пограничные кривые различных холодильных агентов в s, t-диаграмме

материалам, снижается растворимость в смазочных маслах и воде, увеличивается химическая стабильность.

Полностью галогенизированные фреоны (без H — атома) не горючи и в смеси с воздухом не воспламеняются. С уменьшением числа водородных атомов воспламеняемость резко снижается (например, ф-22 не воспламеняется).

Большое различие термодинамических свойств холодильных агентов характеризуется течением пограничных кривых в s, t-диаграмме (рис. 1).

Характеристика наиболее известных холодильных агентов приведена в табл. 1.

ХАРАКТЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ

Во избежание очень низкого давления кипения, высоких давлений и температур конца сжатия, а также для достижения требуемой термодинамической эффективности рабочего цикла параметры P — v — T холодильных агентов, как правило, ограничены

Таблица 1

Характеристика холодильных агентов

Холодильный агент	Обозначение	μ	t_s, °C	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, *ата*	$v_{кр}$, *л/кг*	t_f, °C	k	C_r	$\frac{T_{кр}}{T_s}$	$\frac{T_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$
Неорганические соединения											
Вода H_2O	—	18,016	100,0	374,15	225,65	3,26	0,0	1,33	26,02	1,734	4,14
Аммиак NH_3	—	17,031	—33,35	132,4	115,2	4,130	—77,7	1,30	23,25	1,652	4,26
Углекислота CO_2	—	44,01	—78,52	31,0	75,2	2,156	—56,6	1,30	—	—	3,63
Сернистый ангидрид SO_2	—	64,06	—10,01	157,2	80,28	1,920	—75,2	1,26	22,65	1,636	3,71
Закись азота N_2O	—	44,02	—88,465	36,5	74,1	2,188	—90,8	—	21,40	1,677	3,68
Шестифтористая сера SF_6	—	146,0	—63,8	45,56	38,15	1,35	—50,8	1,06	—	—	3,56
Производные насыщенных углеводородов											
Четыреххлористый углерод CCl_4	ф-10	153,8	76,7	283,14	46,47	1,792	—22,9	1,18	20,44	1,590	3,68
Монофтортрихлорметан $CFCl_3$	ф-11	137,39	23,7	197,78	44,6	1,805	—111,0	1,13	20,10	1,587	3,62
Дифтордихлорметан CF_2Cl_2	ф-12	120,92	—29,8	112,04	41,96	1,793	—155,0	1,14	19,61	1,579	3,59
Трифтормонохлорметан CF_3Cl	ф-13	104,47	—81,5	28,78	39,44	1,721	—180,0	—	19,4	1,575	3,59
Трифтормонобромметан CF_3Br	ф-13B1	148,9	—58,7	67,5	41,3	—	—143,2	1,116	20,62	1,588	—
Тетрафторметан CF_4	ф-14	88,01	—128,0	—45,5	38,2	1,580	—184,0	1,220	19,81	1,566	3,63
Монофтордихлорметан $CHFCl_2$	ф-21	102,92	8,90	178,5	52,68	1,915	—135,0	1,160	21,05	1,601	3,69
Дифтормонохлорметан CHF_2Cl	ф-22	86,48	—40,8	96,0	50,33	1,905	—160,0	1,160	20,80	1,590	3,78
Трифторметан CHF_3	ф-23	70,01	—82,2	—	—	—	—160,0	—	—	—	—
Дихлорметан CH_2Cl_2	ф-30	84,94	39,2 41,6	235,4	60,9	—	96,7	1,18	21,4	1,622	3,62
Хлористый метил CH_3Cl	ф-40	50,49	—23,74	143,1	68,09	2,70	—97,6	1,20	20,7	1,669	3,63
Трифтортрихлорэтан $CFCl_2—CF_2Cl$	ф-113	187,39	47,68	214,1	34,82	1,735	—36,6	1,09	20,2	1,520	3,65
Тетрафтордихлорметан $CF_2Cl—CF_2Cl$	ф-114	170,91	3,5	145,8	33,4	1,715	—94,0	1,107	—	1,517	3,68
Пентафтормонохлорэтан $CF_2Cl—CF_3$	ф-115	154,48	—38,0	80,0	33	1,680	—106,0	1,09	20,63	1,502	3,50
Дифтормонохлорэтан $CH_3—CF_2Cl$	ф-142	100,48	—9,25	136,45 137,1	42,0 42,3 42,75	2,30 2,349	—130,8	1,135	20,64	1,553	3,52

Продолжение

Холодильный агент	Обозначение	μ	t_s, °C	$t_{кр}$, °C	$p_{кр}$, *ата*	$v_{кр}$, *л/кг*	t_f, °C	k	C_r	$\frac{T_{кр}}{T_s}$	$\frac{T_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$
Трифторэтан $CH_3—CF_3$	ф-143	84,04	—47,6	73,1	38,5	2,305	—111,3	—	20,45	1,535	3,90
Дифторэтан $CH_3—CHF_2$	ф-152	66,05	—25,0	113,5	45,8	2,740	—	—	20,64	1,558	3,96
Хлористый этил $CH_3—CH_2Cl$	ф-160	64,52	12,0	187,2	53,5	3,030	—138,7	1,16	20,68	1,613	3,73
н-перфторбутан C_4F_{10}	—	238,04	—2,0	113,2	23,78	1,588	—	—	20,6	1,42	3,65
Циклические органические соединения											
Октафторциклобутан C_4F_8	фс-318	200,4	—6,42	115,39	28,60	1,5835	—40,2	—	19,97	1,457	3,63
Насыщенные углеводороды											
Этан C_2H_6	ф-170	30,06	—88,6	32,1	50,3	4,7	—183,2	1,25	18,86	1,654	3,53
Пропан C_3H_8	ф-290	44,1	—42,12	96,8	43,4	4,46	—187,1	1,13	19,36	1,602	3,66
н-бутан C_4H_{10}	—	58,1	—0,5	153,0	36,0	4,29	—135,0	—	—	—	4,03
Изобутан изо-$(CH_3)_3CH$	—	58,1	—11,7	133,7	37,7	—	—159,6	—	19,48	1,556	—
н-пентан н-C_5H_{12}	—	72,10	36,0	197,0	33,6	4,29	—131,5	1,09	—	—	3,84
Ненасыщенные углеводороды и их производные											
Этилен C_2H_4	—	28,05	—103,7	9,5	51,6	4,62	—169,5	—	18,94	1,668	3,58
Пропилен $CH_2=CH=CH_3$	—	42,08	—47,7	91,4	46,9	4,28	—185,0	—	19,54	1,617	3,71
Дихлорэтилен (смесь цис, транс) $C_2H_2Cl_2$	—	96,9	50,0	243	56	—	—56,6	1,14	21,73	1,597	—
Дифторэтилен $CH_2=CF_2$	—	64,04	—85,7	30,1	45,15	2,40	—	—	—	1,618	3,71
Дифтормонохлорэтилен $CHCl=CF_2$	—	98,49	—18,6	127,4	45,5	2,00	—	—	21,11	1,573	3,78
Бромистый винил $CH_2=CHBr$	—	106,9	15,6	—	—	—	—140,0	1,20	21,5	—	—
Алифатические амины											
Метиламин CH_3NH_2	—	31,06	—6,7	156,9	76,0	—	—92,5	1,18	23,29	1,614	—
Этиламин $C_2H_5NH_2$	—	45,08	7,0	164,6	55,8	—	—93,0 —96,0	1,15	22,5	1,566	—
Органические кислородные соединения											
Диметиловый эфир C_2H_6O	—	46,07	—24,8	126,9	55,0	3,685	—138,0	—	20,7	1,611	3,63
Диэтиловый эфир $C_4H_{10}O$	—	74,12	34,48	194,0	37,2	3,770	—116,3	1,08	20,72	1,518	3,81
Метилформиат $H·COOCH_3$	—	60,03	31,2	214,0	61,2	2,865	—100,4	1,12	22,4	1,601	3,92

диапазоном на кривой насыщения $\frac{T}{T_{кр}} \simeq 0{,}5 - 0{,}85$ и $\frac{p}{p_{кр}} \leqslant 0{,}4$ с соответствующей ему областью перегретого пара не выше $T_{кр}$. Таким образом, из всех возможных состояний $P - v - T$ для холодильной техники представляет существенный интерес участок первой зоны (рис. 2).

Нормальные температуры кипения, критические параметры, кривая давления пара и теплота испарения являются наиболее характерными величинами, определяющими эффективность холодильного агента применительно к рабочим процессам холодильных машин.

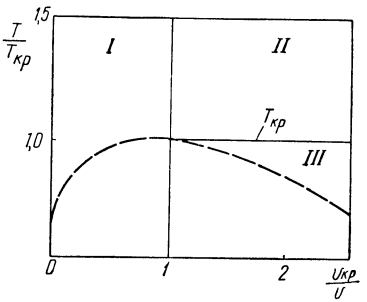


Рис. 2. Характерные зоны $P - v - T$:

— — — пограничная кривая фазового равновесия жидкость — пар; *I* — зона для $\frac{v_{кр}}{v} \leqslant 1$; *II* — зона очень плотного газа при $T > T_{кр}$ и $\frac{v_{кр}}{v} > 1$; *III* — зона жидкости при $T < T_{кр}$, $v < v_{кр}$

По И. Цедербергу [15] нормальная температура и критические параметры связаны числом Трутона $\frac{\mu r_s}{T_s}$:

$$\frac{1{,}987\left(1 - \frac{1}{p_{кр}}\right)\ln p_{кр}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}} = \frac{\mu r_s}{T_s}. \qquad (2)$$

Числа Трутона имеют наименьшие значения у таких веществ, как гелий (5,187), или неон (7,225). Для нормальных (микрочастицей является молекула) и слабо ассоциированных веществ число Трутона изменяется в зависимости от нормальной температуры кипения в довольно узких пределах (19—21). У ассоциированных веществ число Трутона возрастает по мере увеличения степени ассоциации (сернистый ангидрид — 22,7; аммиак — 23,25, вода — 26,016, изобутиловый спирт — 29,8). Однако у уксусной кислоты число Трутона мало (14,88), что объясняется удвоенным молекулярным весом в паровой фазе, т. е. переходом от CH_3COOH в $(CH_3COOH)_2$.

По формуле Кистяковского [16] для нормальных или слабо ассоциированных веществ

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = 8{,}75 + 4{,}571 \lg T_s. \qquad (3)$$

Уравнение Кистяковского может служить для приблизительной оценки степени ассоциации. Например, фторхлорпроизводные насыщенных углеводородов с атомами водорода характеризуются зависимостью [17]:

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = 1{,}05\,(8{,}75 + 4{,}571 \lg T_s). \qquad (4)$$

В связи с этим значения $\frac{T_{кр}}{T_s}$ и $P_{кр}$ выше по сравнению с полностью галогенизированными производными.

Влияние ассоциации также сказывается и на характере изменения кривой давления пара.

Из уравнения Ван-дер-Ваальса [18] для кривой давления пара

$$\frac{\ln \frac{p}{p_{кр}}}{1 - \frac{T_{кр}}{T}} = \text{const.} \qquad (5)$$

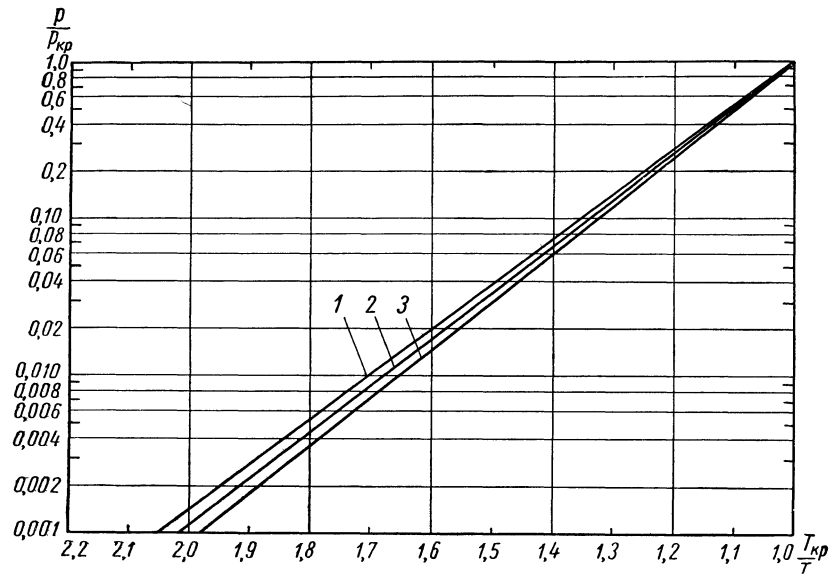


Рис. 3. Зависимость $\frac{p}{p_{кр}}$ от $\frac{T_{кр}}{T}$ химически сходных групп фреонов:

1 — ф-11, ф-12, ф-13, ф-14; *2* — ф-21, ф-22; *3* — ф-113, ф-114, ф-115, ф-124 (среднее отклонение от прямой ≈ 2%)

В действительности это отношение подвержено значительным колебаниям и в среднем равно 6,7 для нормальных веществ.

Однако для химически сходных групп веществ, т. е. при близких $T_{кр}/T_s$ и $p_{кр}$, постоянство соблюдается довольно точно (рис. 3) [19].

В зависимости от степени ассоциации изменяются значения $T_s/T_{кр}$, а также величины теплоты испарения и критического давления.

Для определения $T_s/T_{кр}$ и $p_{кр}$ при отсутствии опытных данных наиболее точным является метод аддитивности атомных и структурных констант [20, 21].

При значительном понижении t_s при наличии одинаковых t_0 и $t_к$: p_0 и $p_к$ увеличиваются; $p_к - p_0$ возрастает; $p_к/p_0$ уменьшается; q_v повышается; $T_к/T_{кр}$ увеличивается (так как $T_{кр}/T_s$ изменяется в относительно узких пределах (1,53 — 1,735).

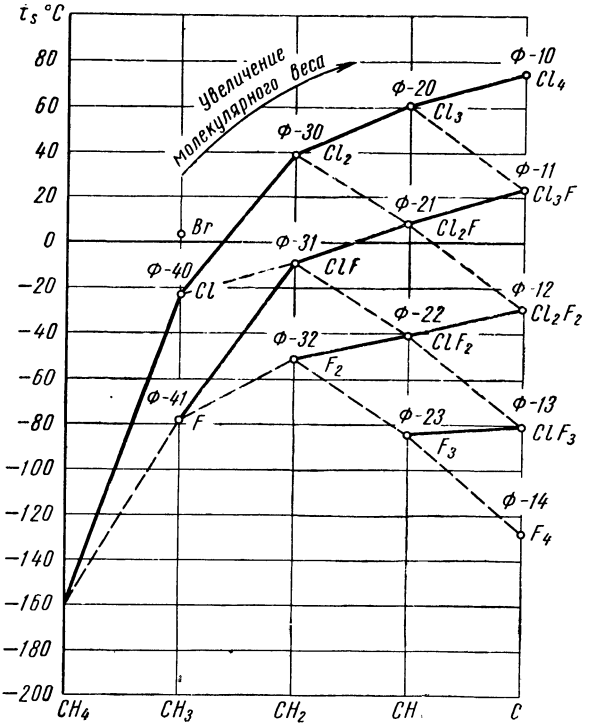


Рис. 4. Характеристика производных метана

Таким образом, холодильные агенты можно практически разделить на три основные группы: $t_s > 0°$; $t_s \leqslant 0°$; $t_s < -60°$.

У производных метана, этана, пропана и бутана происходит приблизительно следующее закономерное понижение Δt_s при замене атома хлора атомом фтора [22]:

Значения m	Среднее понижение температуры Δt_s, °С
1	51
2	44
3	39
4	35

Для перфторпарафинов $F(CF_2)_nF$

$$T_s = 145 + 360\ [1 - e^{-0,144(n-1)}]. \quad (6)$$

Характеристика T_s производных метана от числа атомов фтора дана на рис. 4 [23]. Под влиянием H-атома повышается степень ассоциации.

Для соединений $H(CF_2)_nCl$

$$T_s = 30n + 203,2. \quad (7)$$

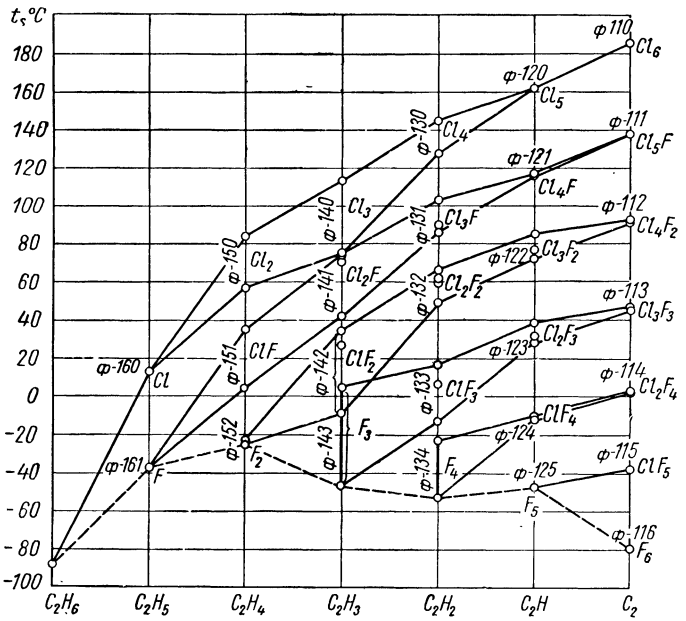


Рис. 5. Характеристика производных этана

На рис. 5 приведена характеристика производных этана (включая изомеры) [24].

У ф-12 замена атома хлора более тяжелым атомом брома приводит к повышению T_s в среднем на 26°:

CF_2Cl_2 . . . 29,8°

CF_2ClBr . . . 3,9°

CF_2Br_2 . . . 24,5°

Нормальная температура кипения производных пропана дана в табл. 2.

Таблица 2

t_s производных пропана

Число галогенных атомов	Формулы		t_s, °С
	брутто	структурные	
1	C_3H_7Cl	$CH_3—CH_2—CH_3Cl$	46,6
		$CH_3—CHCl—CH_3$	34,8
	C_3H_7F	$CH_3—CH_2—CH_2F$	—2,5
		$CH_3—CHF—CH_3$	—9,4
2	$C_3H_6Cl_2$	$CH_3—CH_2—CHCl_2$	88,3
	C_3H_6FCl	$CH_3—CFCl—CH_3$	35,2
	$C_3H_6F_2$	$CH_3—CH_2—CHF_2$	7—8
		$CH_3—CF_2—CH_3$	—0,6
5	$C_3H_3F_2Cl_3$	$CH_3—CF_2—CCl_3$	100,5
	$C_3H_3F_3Cl_2$	$CH_3—CF_2—CFCl_2$	60,3
6	$C_3H_2F_2Cl_4$	$CH_2Cl—CF_2—CCl_3$	150,8
	$C_3H_2F_3Cl_3$	$CH_2Cl—CF_2—CFCl_2$	108,3
	$C_3H_2F_4Cl_2$	$CH_2Cl—CF_2—CF_2Cl$	67,9
7	C_3HFCl_6	$CHCl_2—CCl_2—CFCl_2$	210
	$C_3HF_4Cl_3$	$CHCl_2—CFCl—CF_3$	89,8
		$CHCl_2—CF_2—CF_2Cl$	91,8
8	$C_3F_3Cl_5$	$C_2F_2Cl—CCl_2—CFCl_2$	152,3
	$C_3F_4Cl_4$	$CF_3—CFCl—CCl_3$	112,3
	C_3F_8	$CF_3—CF_2—CF_3$	—38

ВЛИЯНИЕ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

На рис. 6—9 представлены принципиальные схемы холодильных машин: поршневой фреоновой (в аммиачной схеме теплообменник отсутствует); с трехступенчатым центробежным компрессором и двухступенчатым дросселированием; абсорбционной водоаммиачной (с теплообменником, ректификатором и дефлегматором); пароэжекторной [17].

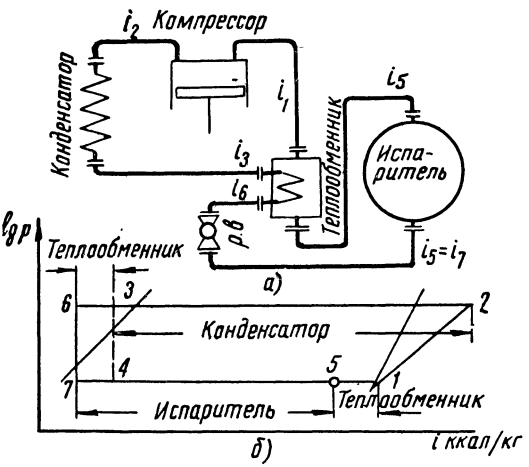


Рис. 6. Одноступенчатая фреоновая машина:

а — схема одноступенчатой фреоновой холодильной машины с теплообменником; *б* — цикл в *i*, lg *p*-диаграмме

Условия работы холодильных машин характеризуются следующими особенностями [24—30]:

1. Температура кипения t_0 определяется в зависимости от технологических и технико-экономических факторов;

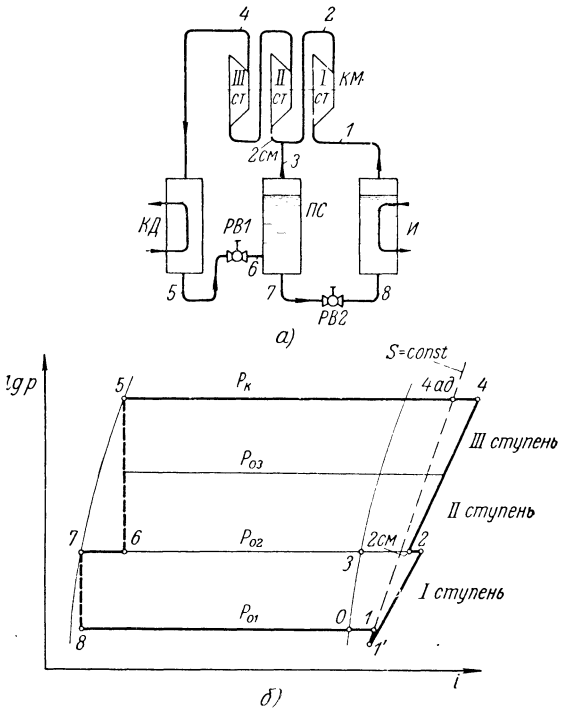


Рис. 7. Холодильная машина с трехступенчатым центробежным компрессором и двухступенчатым дросселированием:

а — схема; *б*—изображение цикла в *i*, lg *p*-диаграмме; *И*—испаритель, *РВ*—регулирующий вентиль, *ПС*—промежуточный сосуд, *КМ*—компрессор, *КД* — конденсатор, *СТ* — ступень компрессора

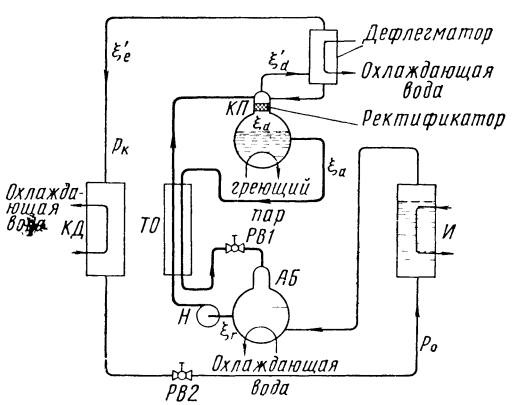


Рис. 8. Абсорбционная машина с теплообменником, ректификатором и дефлегматором:

И — испаритель, *АБ* — абсорбер, *КП* — кипятильник, *ТО* — теплообменник, *КД* — конденсатор, ξ_a—концентрация слабого раствора, ξ_r — крепкого раствора, ξ_d — пара

она ниже температуры охлаждаемой среды (воды, воздуха, рассола) на 5—15°. Для лучшей защиты от попадания воздуха в систему желательно, чтобы $p_0 \geqslant 1$ *атм*. Однако в условиях получения очень низких температур давление испарительной системы $p < 1$ *атм*. При этом минимальное давление всасывания $p_{0_{min}}$ зависит от величины дроссельных потерь во всасывающих каналах и клапанах, лимитирующих возможность создания вакуума ниже определенного предела. Минимальное давление всасывания принимают для поршневых компрессоров 0,1—0,15 *ата*, для ротационных — 0,05 *ата* (отсутствие всасывающих клапанов).

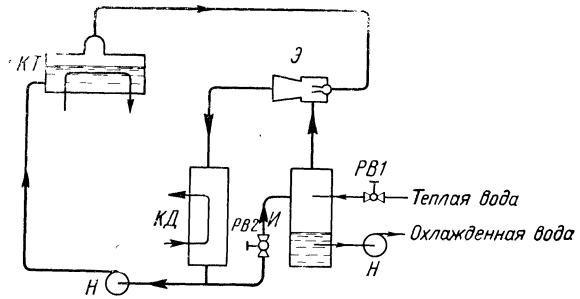


Рис. 9. Эжекторная холодильная машина:
КТ — кипятильник, *И* — испаритель, *КД* — конденсатор, *Н* — насос, *Э* — эжектор

При применении пароструйных приборов в качестве бустер-компрессоров возможно достижение наиболее глубокого вакуума [31—33].

Минимальные температуры кипения для различных холодильных агентов в зависимости от давления всасывания приведены ниже:

	NH_3	ф-12	ф-22	ф-13
Поршневой компрессор ($p_0 = 0{,}1$ *ата*)	—72	—73	—80	—115
Ротационный компрессор ($p_0 = 0{,}05$ *ата*)	—	—83,2	—89,8	—124
Пароструйный прибор ($p_0 = 0{,}015$ *ата*)	—	—97,6	—103,3	—132,8

2. Давление нагнетания зависит от температуры охлаждающей воды (или воздуха) и тепловой нагрузки конденсатора. Для одноступенчатых поршневых компрессоров (аммиак и ф-12) ГОСТом 6492-61 установлены: в аммиачных — максимальное $p_к = 15{,}85$ ($t_к = 40°$), предельная разность давлений на поршень $p_к - p_0 = 12$ *кГ/см²*; во фреоновых соответственно $p_к = 12{,}39$ *кГ/см²* $t_к = 50°$; $p_к - p_0 = 8$ *кГ/см²* (также и для ф-142).

Давления нагнетания ф-22 и аммиака примерно одинаковы. Поэтому для компрессоров, в которых используют ф-22, принимают те же расчетные значения, что и для аммиачных машин.

При работе на ф-142 в условиях высоких температур конденсации (при разности давления $p_к - p_0$ более 8 $кГ/см^2$) должны применяться компрессоры, предназначенные для работы на аммиаке и ф-22.

Расчетные условия работы поршневых одноступенчатых холодильных компрессоров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные условия работы поршневых одноступенчатых холодильных компрессоров

Показатели	NH_3, ф-22	ф-12	ф-142	ф-13
$t_к$, °С	40	50	73; 84;	—30
$p_к$, $кГ/см^2$	15,8	12,4	12,4; 15,8	8,6
$p_к - p_0$, $кГ/см^2$	12	8	8; 12	8

3. Для аммиачных одноступенчатых компрессоров отношение $p_к/p_0 \leqslant 9$, максимальная температура нагнетания не выше 140°.

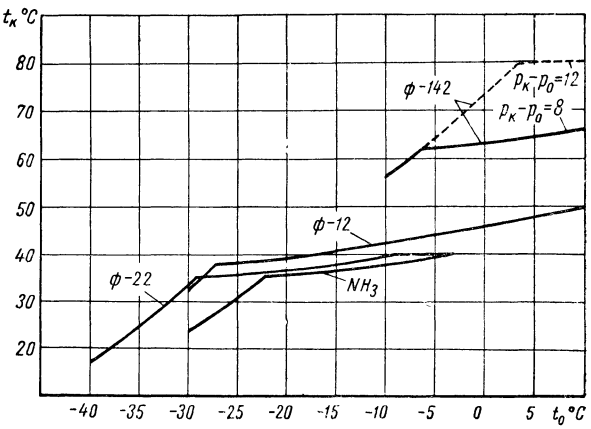


Рис. 10. Границы применения одноступенчатых компрессоров, работающих на различных холодильных агентах (ниже кривых — область применения одноступенчатых компрессоров, выше кривых — многоступенчатых компрессоров)

Границы применения поршневых компрессоров одноступенчатого сжатия для различных холодильных агентов показаны на рис. 10 (принято $p_к/p_0 = 8$ с учетом возможного отклонения от расчетных значений в условиях длительной эксплуатации). В малых фреоновых лабораторных и транспортных установках допустимо значительное повышение $p_к/p_0$ (при мертвом объеме $\leqslant 1\%$).

4. Разность между температурой всасывания у патрубка компрессора и давлением кипения в испарителе $t_1 - t_0$ принимается для аммиака не более 10°. Во фреоновых одноступенчатых компрессорах, как правило, $t_к - t_1 = 10 - 15°$ (см. ниже).

5. Для достижения низких давлений ($p_к/p_0 > 8$) обычно применяют компрессоры двухступенчатого сжатия.

6. Герметичные агрегаты (компрессор — конденсатор со встроенным электродвигателем) для торгового холодильного оборудования, автоматов и комнатных кондиционеров с потребляемой мощностью электродвигателя до 1,4 *квт* работают преимущественно с воздушным охлаждением конденсатора (табл. 4).

Таблица 4

Условия работы малых герметичных компрессоров (по ГОСТу 9666—61)

Исполнение	Холодильный агент	t_0, °С	Максимальная $t_к$, °С	Максимальная $t_{возд}$, °С
ФГ	ф-12	+10 ÷ —25	50	40
ФГП	ф-22	—10 ÷ +10	50	40
ФГН	ф-22	—25 ÷ —40	50	40

Вследствие более низкой нормальной температуры кипения ф-22 по сравнению с ф-12 достигается сокращение часового объема компрессора в среднем на 40%. Сохранение ф-12 для основного режима (—10÷—25°) обусловлено необходимостью обеспечить достаточное охлаждение обмоток электродвигателя [34].

7. В центробежном компрессоре, в отличие от поршневого, процесс сжатия протекает с непрерывным подводом энергии к газовому потоку. Наиболее распространена схема холодильной машины с двух- или трехколесным центробежным компрессором и двухступенчатым дросселированием холодильного агента. При большом числе ступеней компрессоры выпускаются в двух и более корпусах.

Малые габариты и вес, а также высокая износоустойчивость деталей позволяют изготовлять эти компрессоры даже сравнительно небольшой производительности (100 тыс. *ккал/час*). Для сохранения высокого к. п. д. центробежного компрессора число оборотов принимают не более 5—10 тыс. в мин., а объемный расход при выходе из колеса последней ступени должен быть не менее 800 *м³/час*. Поэтому получение минимальной холодопроизводительности в одном агрегате возможно при применении холодильных агентов с высокой нормальной температурой кипения (ф-11, ф-113 и др.), при которой удельные объемы пара велики.

Эти фреоны характеризуются малой величиной адиабатической работы, обеспечивающей небольшое число ступеней (колес) и сравнительно невысокие окружные скорости [35].

8. Водоаммиачные абсорбционные машины подразделяют на одноступенчатые (для температур кипения 5÷—45°) и двухступенчатые — для использования тепла более низкого потенциала или получения температур кипения —50÷—70° [4—10; 36,37].

В абсорбционных машинах непрерывного действия движущиеся механизмы отсутствуют (за исключением насоса).

Бромистолитиевые машины выпускают в одноступенчатом исполнении. Во избежание корродирующего действия температура греющего тепла должна быть не выше ~115°. Температура кипения в испарителе поддерживается не ниже 3°. Круговые процессы протекают в условиях очень глубокого вакуума.

9. В эжекторных холодильных машинах в качестве холодильных агентов могут быть использованы вода, ф-12 и другие вещества. Практическое применение получили машины, в которых используется вода, являющаяся одновременно рабочим веществом и теплоносителем. Охлаждение рабочей воды происходит путем частичного ее испарения.

При использовании низкопотенциального тепла применение фреоновых эжекторных машин обеспечивает возможность получения низких температур кипения и отсутствие вакуума в системе (воздухоотсасывающие устройства не нужны) [38, 39, 40].

Удельная теоретическая холодопроизводительность цикла (*ккал/квт-ч*) при заданных рабочих температурах кипения и конденсации зависит от степени термодинамического совершенства агента. Она определяется отношением холодильного коэффициента $\varepsilon = \frac{q_0}{Al}$ (теоретического цикла с всасыванием сухого насыщенного пара) к $\varepsilon_к$ (при идеальном цикле Карно).

На удельную теоретическую холодопроизводительность цикла в основном влияет критическая температура, которая в первом приближении зависит от нормальной температуры кипения. Агенты со средними и высокими нормальными температурами кипения имеют почти одинаковые значения $\varepsilon/\varepsilon_к$.

Степень термодинамического совершенства $\varepsilon/\varepsilon_к$ (без переохлаждения жидкости и перегрева всасываемого пара) при $t_0 = -15°$ и $t_к = 30°$ составляет 0,85 ± 5% (табл. 5).

Таблица 5

Значения $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_к}$ [41]

Холодильный агент	t_s, °C	$\varepsilon/\varepsilon_к$	Холодильный агент	t_s, °C	$\varepsilon/\varepsilon_к$
ф-290	—42,6	0,82	н-C_4H_{10}	—0,5	0,83
ф-22	—40,8	0,82	ф-160	12,5	0,88
NH_3	—33,35	0,83	C_2H_7N	16,5	0,88
ф-12	—29,8	0,83	ф-11	23,7	0,88
ф-40	—23,7	0,84	$C_2H_4O_2$	31,8	0,87
SO_2	—10,01	0,84	ф-30	40,0	0,89

Всасывание компрессором сухого насыщенного или перегретого пара мало влияет на степень термодинамического совершенства большинства фреонов [35].

Однако для единой оценки степени термодинамического совершенства целесообразно принимать теоретический цикл с перегревом в теплообменнике, поскольку у высокомолекулярных и многоатомных веществ он компенсирует значительные потери от дросселирования, вызываемые большими значениями мольной теплоемкости жидкости [42]. Кроме того, этот теоретический цикл ближе к действительному, в котором предусматривается перегрев всасываемого маслофреонового пара. Он предотвращает вредное испарение частиц жидкого фреона в цилиндре компрессора и наряду с этим вследствие более высокой температуры уменьшает теплоприток от его стенок и сокращает объемные и энергетические потери.

Влияние критической температуры $T_{кр}$ становится особенно заметным у холодильных агентов третьей группы с $t_s < -60°$. Например, у CO_2 (t_s сублимации — 78,9°; $t_{кр} = 31°$) для указанных рабочих температур степень термодинамического совершенства уменьшается почти вдвое по сравнению с агентами первой и второй групп. Влияние критической температуры у третьей группы менее заметно при более низких температурах конденсации, однако все же продолжает оставаться значительным. Степень термодинамического совершенства при $t_0 = -30°$ и $t_к = 10°$ (без переохлаждения жидкости и перегрева всасываемого пара) приведена в табл. 6.

Таблица 6

Значения $\varepsilon/\varepsilon_к$ [41], $t_0 = 30°$, $t_к = 10°$

Холодильный агент	t_s, °С	$\varepsilon/\varepsilon_к$
CO_2	—78,9	0,68
ф-170	—88,6	0,68
NH_3	—33,35	0,84
ф-12	—29,8	0,84
SO_2	—10,01	0,85
CH_3Br	3,5	0,89
C_2H_7N	16,5	0,89
ф-11	23,7	0,90

У низкотемпературных агентов критическая температура имеет меньшее влияние при очень низких показателях адиабаты. Однако такие случаи единичны [17, 43].

Таким образом, рациональное использование холодильных агентов возможно при достаточном удалении температур конденсации от критической точки: $\frac{T_к}{T_{кр}} \leqslant 0{,}85$.

Холодильные агенты третьей группы, например ф-13, могут быть использованы для получения очень низких температур в ниж-

нем каскаде. В верхнем каскаде применяют агенты с умеренно низкими нормальными температурами (аммиак, ф-22 и др.). Агент, циркулирующий в нижнем каскаде, сжижается в конденсаторе-испарителе за счет тепла, выделяемого при кипении агента верхнего каскада (рис. 11). Во избежание недопустимого повышения давления в системе нижнего каскада во время длительных остановок в большинстве случаев устанавливают дренажный ресивер для спуска всего холодильного агента. Его объем должен быть достаточно большим, чтобы испарение холодильного агента не привело к чрезмерному повышению давления (например, не менее 10 *л* на 1 *кг* заряда ф-13) [17].

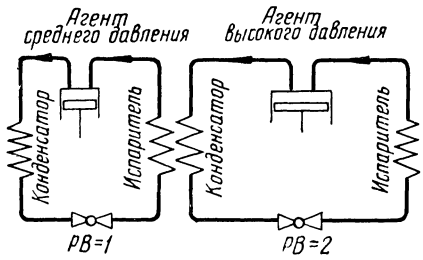


Рис. 11. Схема каскадной холодильной машины

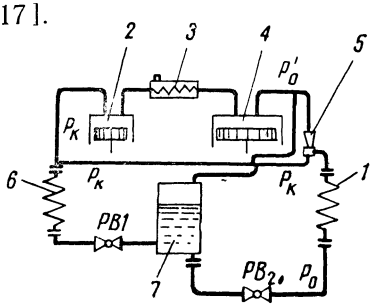


Рис. 12. Схема установки для получения температур кипения от —100° и ниже:

1 — испаритель, *2* — ц. в. д., *3* — охладитель, *4* — ц. н. д., *5* — пароструйный прибор, *6* — конденсатор, *7* — промежуточный сосуд

Каскадные схемы состоят из стандартных компрессоров. Для ф-13 при $t_0 = -90°$ может быть использован компрессор, предназначенный для работы на ф-12, а для верхнего каскада — на ф-22. О газовых циклах – см. [17].

Бадылькесом [31—33] установлена возможность получения низких температур кипения при помощи одного только холодильного агента: ф-22 до $t_0 \simeq -100°$ или ф-13В1 до —120°. При этом в нижней ступени двухступенчатого цикла применяют пароструйный прибор (эжектор), благодаря которому давление в испарителе p_0 повышается до p_0'. Для работы пароструйного прибора перед конденсатором отбирается часть пара с давлением $p_к$ (рис. 12).

Пароструйные приборы могут быть также использованы для расширения границ применения одноступенчатых компрессоров при работе на аммиаке или фреонах [44].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ РАБОЧИХ ВЕЩЕСТВ

Аммиак применяют:

в поршневых машинах промышленного назначения (если не предъявляются особые требования к технике безопасности или технологическим процессам) при $t_к \leqslant 40°$ и $t_0 \geqslant -60°$;

в бустер-компрессорах центробежного или ротационного типа при $t_0 \geqslant -70°$;

в водоаммиачных абсорбционных машинах: одноступенчатого сжатия при $t_0 \geqslant -45°$ или двухступенчатого — при $t_0 \geqslant -70°$.

в герметичных безнасосных абсорбционно-диффузионных машинах, предназначенных для домашних и торговых шкафов. Фреон-12 используют:

в крупных, средних и мелких поршневых машинах (особенно в домашних шкафах и торговом холодильном оборудовании) при $t_0 \geqslant -25$ и $t_к \leqslant 50°$;

в центробежных агрегатах с малым числом ступеней (колес) при минимальной холодопроизводительности 0,75 млн. *ккал/час* (при понижении t_0 до $-80°$ минимальная холодопроизводительность центробежного агрегата $\sim$ 40 тыс. *ккал/час*);

в ротационных машинах (вследствие небольших перепадов давлений $p_к - p_0$).

Фреон-22 применяют:

в поршневых машинах одноступенчатого сжатия при $t_0 \leqslant -25°$ (в герметичных холодильных машинах при $t_0 = 5°$), двухступенчатого сжатия при $t_0 \geqslant -80°$.

Фреон-22 имеет преимущества перед фреоном-12: значительно уменьшается часовой объем пара, всасываемого компрессором (на $\sim$ 40%), а также сокращается вес теплообменной аппаратуры (10—15%).

Максимальная $t_к = 40°$ (при воздушном охлаждении малых агрегатов 50°).

Фреон-13 используют в каскадных машинах для нижней ступени при $t_0 \geqslant -110°$, фреон-14— для нижней ступени при $t_0 \geqslant -140°$.

Фреон-11— главным образом в трехколесных центробежных агрегатах при $t_0 \geqslant -20°$.

Фреон-113— в двухколесных центробежных агрегатах для кондиционирования воздуха при $t_0 = 5°$; минимальная производительность агрегата около 100 тыс. *ккал/час*.

Фреон-170 и фреон-290 применяют главным образом в низкотемпературных установках на предприятиях, где они вырабатываются.

ГЛАВА 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Определение термодинамических свойств необходимо для расчета конструктивно-эксплуатационных показателей холодильных машин, а также выбора цикла и оценки его тепловой экономичности.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Уравнением состояния является соотношение

$$f(P, v, T) = 0, \tag{1}$$

связывающее объем, давление и температуру вещества.

Уравнение состояния Клайперона — Менделеева

$$Pv = RT \tag{2}$$

применимо для идеальных газов.

Уравнение (2) можно использовать и для реального газа при очень малом давлении ($p \to 0$) или большом объеме ($v \to \infty$). В этих условиях расстояния между молекулами бесконечно велики, занимаемый движениями молекул объем крайне мал, а силы притяжения и отталкивания отсутствуют.

Из уравнения (2) следует, что для идеальных газов

$$\frac{Pv}{RT} = 1. \tag{3}$$

Реальные газы при больших плотностях и не очень высоких температурах отклоняются от уравнения (3); при этом

$$\xi = \frac{Pv}{RT} \tag{4}$$

называют коэффициентом сжимаемости.

В начальном состоянии (рис. 13) в условиях бесконечного разрежения газа ($p = 0$), $\xi = 1$. С повышением давления значение ξ уменьшается или увеличивается. Однако при определенном высоком давлении оно снова достигает единицы. На диаграмме изменение ξ принято для постоянной температуры T, т. е. изотермы. Если нанести $\xi = f(p)$ для других изотерм, то точки $\xi = 1$ будут соответственно перемещаться. Геометрическое место всех возможных

идеальных точек характеризуется так называемой «идеальной кривой».

Отклонение свойств реальных газов изображено на pv, p-диаграмме (рис. 14). Из уравнения (1) следует, что при $T = \text{const}$ должно быть $pv = \text{const}$ (закон Бойля — Мариотта) и поэтому

$$\left[\frac{\partial (pv)}{\partial p}\right]_T = 0. \tag{5}$$

Изотермы всех газов не являются прямыми, параллельными абсциссе. Они представляют собой кривые, проходящие через минимум. Пунктирная кривая — геометрическое место всех точек, удовлетворяющих уравнению (5). Она является «идеальной» кривой. Температуру, соответствующую изотерме с точкой минимума на оси ординат, называют «точкой Бойля».

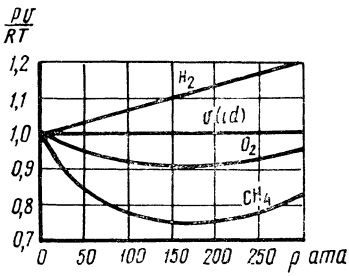


Рис. 13. Изменение коэффициента сжимаемости $\frac{Pv}{RT}$ при $T = \text{const}$

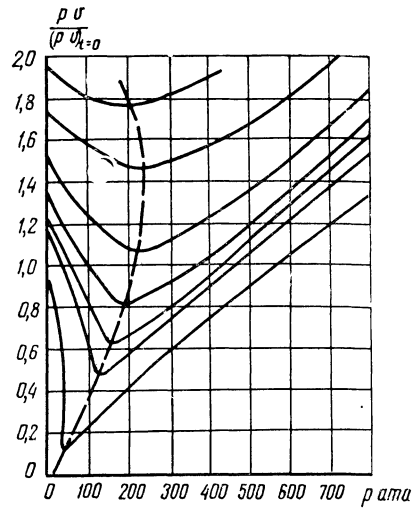


Рис. 14. pv, p-диаграмма

Для учета взаимодействия молекул реального газа Дюпре предложил зависимость

$$P(v - b) = RT. \tag{6}$$

Однако в этом уравнении учитывался лишь собственный объем молекул, но не сцепление их.

Взаимное притяжение молекул было отражено в уравнении Гирна

$$(P + P')(v - b) = RT, \tag{7}$$

где P' — внутреннее давление, обусловленное сцеплением молекул.

Зависимость внутреннего давления от параметров состояния, например объема газа, не была определена.

Впервые выражение для внутреннего давления было установлено Ван-дер-Ваальсом, предложившим уравнение состояния

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{8}$$

молекулярно-кинетическое обоснование которого было дано в его работе [18].

Кинетическое (кохезионное) давление

$$P_{\text{кин}} = P + \frac{a}{v^2}$$

заменяет внешнее давление P в уравнении (1).

Вместо v в уравнении (1) принимается кинетический объем

$$v_{\text{кин}} = v - b.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно привести к форме уравнения (1)

$$P_{\text{кин}} v_{\text{кин}} = RT. \tag{8а}$$

Вместо единиц измерения $кГ/м^2$, $м^3/кГ$ и T °К примем безразмерные критерии

$$\pi = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad \varphi = \frac{v}{v_{\text{кр}}}, \quad \vartheta = \frac{T}{T_{\text{кр}}}.$$

Разделив обе части уравнения (8) на $P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}$, получим:

$$\left(\frac{P}{P_{\text{кр}}} + \frac{a}{P_{\text{кр}} v^2}\right)\left(\frac{v}{v_{\text{кр}}} - \frac{b}{v_{\text{кр}}}\right) = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}} \frac{T}{T_{\text{кр}}}. \tag{9}$$

Так как

$$a = 3P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}^2; \quad b = \frac{1}{3} v_{\text{кр}}; \quad R = \frac{848}{\mu} = \frac{8}{3} \frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}},$$

то, подставляя эти значения в уравнение (9), получим

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\vartheta. \tag{10}$$

Это уравнение в безразмерных координатах не имеет индивидуальных констант и равным значениям π и φ у всех веществ должны соответствовать и равные ϑ. Таким образом, в π, φ-диаграмме изотермы ϑ у всех веществ должны совпадать.

Однако по уравнению (10) нельзя исчерпывающе объяснить природу молекулярного взаимодействия, так как оно лишь в общей форме отражает основные свойства реальных газов, слегка отклоняющихся от идеального состояния.

В критической точке критический коэффициент $\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}$ равен $^8/_3$, между тем он подвержен значительным колебаниям: уксусная кислота 4,99; нормальные вещества 3,55—3,80; гелий 3.

Дальнейшее развитие уравнений состояния типа Ван-дер-Ваальса

$$f(P,\ v,\ T;\ P_{кр},\ v_{кр},\ T_{кр}) = 0 \tag{11}$$

не привело к удовлетворительным результатам.

Так, по уравнению Бертло

$$\left(\pi + \frac{16}{3\vartheta\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}\vartheta. \tag{12}$$

В критической точке ($\pi = 1$, $\varphi = 1$, $\vartheta = 1$) правая часть равна 4,747, а левая — только 3,5555.

С некоторым приближением уравнение (12) может быть представлено в виде

$$\xi = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\pi}{\vartheta}\frac{9}{128}\left(1 - \frac{6}{\vartheta^2}\right). \tag{13}$$

Уравнение (13) превращается в уравнение для идеального газа при $1 - \frac{6}{\vartheta^2} = 0$ и точка Бойля при $p = 0$:

$$T_b = T_{кр}\sqrt{6} = 2{,}45T_{кр}.$$

Действительные значения $T_b/T_{кр}$ для различных газов: He —3,65, H_2 —3,28, Ne —3,00, Ar —2,72, O_2 —2,73, CO_2 —2,55, H_2O —2,3—2,35.

Таким образом, значение $T_b/T_{кр}$ по уравнению Бертло получается заниженным.

Уравнение Бертло применимо для относительно низких давлений.

Более точным является уравнение Воля [45]:

$$\pi = \frac{15\vartheta}{4\left(\varphi - \frac{1}{4}\right)} - \frac{6}{\varphi\left(\varphi - \frac{1}{4}\right)} + \frac{4}{\varphi^3}, \tag{14}$$

откуда $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = 3{,}75$.

Все уравнения типа (11) объединяются функцией

$$f(\pi,\ \varphi,\ \vartheta) = 0, \tag{15}$$

которая характеризует закон соответственных состояний: когда у веществ два из значений π, φ, ϑ равны, третье принимает то же значение (соответственное состояние).

Додж [46] отмечает полезность этого приближенного закона: безразмерные координаты могут быть использованы для предварительной оценки свойств неисследованных веществ.

Закон соответственных состояний более справедлив для групп веществ, родственных по химическому строению.

Клаузиус корригирует закон соответственных состояний путем введения индивидуального коэффициента β:

$$\left(\pi + \frac{3}{\vartheta\beta^2}\right)\left(\beta - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\vartheta,$$

где $\beta = \frac{v + c}{v_{кр} + c}$, а c зависит от природы вещества.

В более точном уравнении Р. Планка

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{A_2}{(v-b)^2} + \frac{A_3}{(v-b)^3} - \frac{A_4}{(v-b)^4} + \frac{A_5}{(v-b)^5} + \ldots . \quad (17)$$

Значения $A_2 \ldots A_5$ могут быть выражены с помощью $P_{кр}$, $v_{кр}$ и b:

$$A_2 = 10P_{кр}(v_{кр} - b)^2_4; \quad A_3 = 10P_{кр}(v_{кр} - b)^3;$$
$$A_4 = 5P_{кр}(v_{кр} - b)^4; \quad A_5 = 10P_{кр}(v_{кр} - b)^5.$$

Постоянную b принимают любой, в зависимости от данного вещества. Например, при $b = \frac{v_{кр}}{4}\ \frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = 3{,}75$, что приблизительно соответствует нормальным веществам.

В безразмерных величинах [47]:

$$\pi = \frac{5\vartheta}{\psi} - \frac{10}{\psi^2} + \frac{10}{\psi^3} - \frac{5}{\psi^4} + \frac{1}{\psi^5}, \quad (18)$$

где $\psi = v - b$.

Так же, как и в уравнении (16), здесь имеется дополнительный коэффициент $b = \frac{v_{кр}}{n}$, где n принимает различные значения.

Из опытных данных, $A_2 \ldots A_5$ зависят от температуры и в результате

$$\pi = \frac{5\vartheta}{\psi} - \frac{10f_2(\vartheta)}{\psi^2} + \frac{10f_3(\vartheta)}{\psi^3} - \frac{5f_4(\vartheta)}{\psi^4} + \frac{f_5(\vartheta)}{\psi^5}. \quad (19)$$

Статистическая механика [48, 49] дает в принципе полное качественное решение проблемы уравнения состояния реального газа в вириальной форме

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \ldots \quad (20)$$

Индивидуальные коэффициенты A, B, C, D, E являются функциями температуры. В безразмерной форме при $a_i = f(\vartheta_i)$:

$$\frac{Pv}{RT_{кр}} = \vartheta + \frac{a_1}{\varphi} + \frac{a_2}{\varphi^2} + \frac{a_3}{\varphi^3} + \ldots \quad (20а)$$

Уравнение состояния можно представить также в виде

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \ldots \quad (21)$$

Оба уравнения эквивалентны, вириальные коэффициенты связаны между собой соотношениями

$$B' = \frac{B}{RT}\,;\quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}\,. \tag{22}$$

Теоретически рассчитать вириальные коэффициенты, исходя из энергии взаимодействия молекул, не представляется возможным. Поэтому пользуются приближенными потенциалами (Леннард Джонса, Букингема и др.). При этом необходимо сопоставлять статистически вычисленные значения с экспериментальными данными по величинам элементарного дроссель-эффекта для $p = 0$. Такой метод сложен, и лишь в некоторых случаях (например, при исследовании нормальных сферически симметричных молекул) решение можно упростить [50].

В широком диапазоне температур и давлений можно ограничиться вириальными коэффициентами B, C и D, определяемыми из опытных данных $P - v - T$ по уравнению Битти-Бриджмена [51, 52],

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{v^2}(v + B') - \frac{A}{v^2}\,, \tag{23}$$

где

$$A = A_0\left(1 - \frac{a}{b}\right);\quad B' = B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right);\quad \varepsilon = \frac{c}{vT^3}\,.$$

Его можно представить в виде

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{\beta}{v^2} + \frac{\gamma}{v^3} + \frac{\delta}{v^4}\,. \tag{23a}$$

и тогда

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3}\,. \tag{24}$$

Как показывает опыт, при наличии только трех коэффициентов:

$$B = \frac{1}{R}(B_0 - A_0) - \frac{c}{T^3}\,;$$

$$C = B_0\left(b - \frac{c}{T^3}\right) + \frac{A_0 a}{RT}\,;$$

$$D = \frac{B_0 bc}{T^3}$$

уравнение (24) вполне применимо для области $\varphi \geqslant 2$, но не удовлетворяет критической точке и критическим условиям.

Кривизну изохор в P, T-диаграмме определяет уравнение

$$P = f_1(v)\cdot T - f_2(v) - \frac{f_3(v)}{T^2}\,. \tag{24a}$$

Более точное уравнение Бенедикта, Вебба и Рубина [53] имеет ту же форму:

$$P = F_1(v)\cdot T - F_2(v) - \frac{F_3(v)}{T^2}. \qquad (25)$$

Оно действительно до $\varphi \geqslant 1{,}5$ ниже критической и в закритической области.

В качестве приближения к уравнению (20) Казавчинский предложил полуэмпирический метод его представления через элементарные функции [54]:

$$\frac{Pv}{RT_{кр}} = \alpha_0 + \alpha_1\vartheta + \beta\psi + \gamma\psi^2; \qquad (26)$$

α_0, α_1, β и γ зависят только от плотности $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$, а ψ — от ϑ. Функции α_0, α_1, β и γ определяют на основе опытных данных уравнения для четырех изотерм (базовых), если известна температурная функция ψ. Например, для воздуха $\psi = \frac{1}{\vartheta}$ [55], для ф-13 $\psi = \frac{1}{\vartheta^3}$ [56]. Функции α_0, α_1, β и γ выражаются в виде длиннотных полиномов от ω в восьмой степени.

Уравнение (26) при наличии большого числа достоверных опытных данных и уточнённых значений $v_{кр}$ дает очень точные результаты во всей газообразной области (включая критическую) до $\varphi \geqslant \geqslant 0{,}6$. Оно соответствует опытным данным для воды, аммиака, воздуха и различных фреонов.

Несколько более простым, но менее точным является уравнение Альбрихта и Мартина [57].

$$P = A + BT + \frac{C}{T^4}. \qquad (27)$$

Коэффициенты A, B и C имеют более короткие полиномы со степенями до γ^4 для A и B и до γ^6 для C.

Значительный интерес представляют критериальное уравнение Ромбуша [58]

$$\pi = A + B(\vartheta - 1) + C\frac{(\vartheta-1)^2}{\vartheta}, \qquad (28)$$

а также новые работы [59] и [60].

В уравнении (28) коэффициенты A и C являются функциями от $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$ и $\frac{1}{\varphi}$, а коэффициент B зависит от $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$ и $\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}$.

Уравнение достаточно точно отражает опытные данные нормальных веществ во всем интервале от идеально газового состояния до $T \approx 2T_{кр}$ при $v \geqslant 0{,}5v_{кр}$, причем среднее максимальное отклонение от опытных данных не превышает 1,5% (по давлениям).

В холодильной практике часто пользуются упрощенным уравнением (23) или (24) при коэффициенте $c = 0$:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2}, \tag{29}$$

или

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{C_1 - C_2T}{v^2} + \frac{C_3 - C_4T}{v^3}, \tag{30}$$

где $C_1 = A_0$; $C_2 = RB_0$; $C_3 = A_0a$; $C_4 = RB_0b$.

Уравнение (30) хорошо отражает свойства веществ для области перегретого пара, ограниченной температурой на кривой насыщения до $\frac{T_{кр}}{T} \geqslant 1{,}10$.

В уравнении (24) значения v в его правой части при первом приближении можно заменить через RT/P и ограничиться первыми двумя коэффициентами:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{P}{RT}B + \frac{P^2}{R^2T^2}C \tag{31}$$

или при

$$C' = \frac{C}{RT}$$

$$v = \frac{RT}{P} - \Delta v = \frac{RT}{P} - (B - C'P) = \frac{RT}{P} - f(T, P). \tag{32}$$

Для области перегрева, ограниченной температурой на кривой насыщения до $\frac{T_{кр}}{T} \geqslant 1{,}15$, это уравнение вполне согласуется с опытными данными, если

$$f(T, P) = \Delta v = \frac{C_1}{\left(\frac{T}{100}\right)^n} + \frac{C_2}{\left(\frac{T}{100}\right)^m}P^2, \tag{33}$$

где C_1, C_2, n и m — индивидуальные коэффициенты.

Для $\frac{T_{кр}}{T} \geqslant 1{,}2$:

$$f(T, P) = \Delta v = \frac{C_1 + C_2P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}. \tag{34}$$

Наконец, для низких давлений ($\pi < 0{,}1$) можно в уравнении (34) принять $C_2 = 0$ и

$$f(T, P) \cong f_0(T) = \Delta v = \frac{C}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}. \tag{35}$$

Уравнение (35) совпадает с уравнением Вукаловича и Новикова [61]

$$Pv = RT\left[1 - \frac{C'P}{\left(\frac{T}{100}\right)^{\frac{5+2m}{2}}}\right],$$

причем $C' = 100RC$ и $n = \frac{5+2m}{2} - 1$.

Постоянная m, учитывающая число потерянных вращений простых молекул при образовании пары молекул, может быть ориентировочно определена на основании их структуры с последующим корригированием по опытным данным.

В табл. 7—9 приводятся значения коэффициентов по указанным уравнениям на основании опытных данных.

Таблица 7

Коэффициенты C_1; C_2; n; m **в уравнении** (33)
P, $кГ/м^2$; v, $м^3/кГ$.

Холодильный агент	C_1	C_2	n	m	Область перегрева, ограниченная температурой на кривой насыщения до (° С)
ф-30 [62]	1,6000	4,3000	4,54	1,77	40
ф-170 [63] . . .	0,089	$0{,}0279 \cdot 10^{-8}$	2,4	9,0	10
фс-318 [64] . . .	0,13443	$0{,}046288 \cdot 10^{-8}$	3,0	8,0	80

У ф-30 в третьем члене уравнения вместо P^2 необходимо принимать $\frac{1}{\sqrt{P}}$.

Таблица 8

Коэффициенты C_1; C_2; n **в уравнении** (34)
P, $кГ/м^2$; v, $м^3/кГ$

Холодильный агент	C_1	C_2	n	Область перегрева, ограниченная температурой на кривой насыщения до (°С)
H_2O [65]	2,13	—	10/3	215
CO_2 [66]	0,0825	$1{,}225 \cdot 10^{-7}$	10/3	0
ф-11 [67]	0,0058	—	0,0	50
ф-13 [68]	23,1	—	2,1	—50
ф-113 [69]	0,1057	—	2,5	60
SO_2 [70]	0,1620	$0{,}710 \cdot 10^{-6}$	3,0	50
C_2H_3Br [71]	0,0050	—	0,0	40
CH_3Br [72]	0,1913	—	4	50
CH_3NH_2 [73]	2,800	—	5	50
$C_2H_5NH_2$ [73] . . .	70,01	—	7,7	50
$H \cdot COOCH_3$ [74] . .	111,9	—	8,34	50
C_2H_6O [74]	0,566518	$4{,}82745 \cdot 10^{-6}$	4,0	50

Таблица 9

Коэффициенты A_0, a, B_0, b ($c = 0$)* в уравнении (23)

Холодильный агент	A_0	a	B_0	b	Размерность
ф-12 [75]	16,75	0,00252	0,00487	0,00514	v, $м^3/кГ$; P, $кГ/м^2$; T, °К
ф-113 [74]	37,56	—0,062	0,534	—0,223	v, $л/моль$; P, $атм$; T, °К
ф-152 [74]	24,60	0,1406	0,5375	0,1762	
NH_3*[76]	2,3930	0,17031	0,03415	0,19112	
$CH_2{=}CF_2$ [74]	9,661	0,05639	0,1976	0,04839	
$CHCl{=}CF_2$ [77]	17,76	—0,024	0,0286	—0,126	
SF_6 [43]	7,5275	$0{,}6952 \cdot 10^{-3}$	$2{,}50685 \cdot 10^{-3}$	0,8466	v, $м^3/кГ$; P, $кГ/м^2$; T, °К

* Для NH_3 $c = 476{,}87 \cdot 10^{-4}$.

При размерности v, $л/моль$ $R = 0{,}08206$ (универсальная постоянная).

Для шестифтористой серы (SF_6) значения коэффициентов распространяются на область кривой насыщения от —50 до +40°, а перегретого пара — до 100°. Диапазоны давлений 2,31—32 *ата*.

Значения для аммиака распространяются на всю область температур вплоть до удельного объема около 12 $л/кГ$ (115° и 85 *ата* на кривой насыщения).

Для температур аммиака от —50 до +200° и давлений до 21 *ата* [78]:

$$v = \frac{AT}{p} - \left(\frac{B}{T^3} + \frac{C + Dp}{T^{11}} + \frac{Ep^5}{T^{19}}\right) - F + T \cdot f(p), \qquad (36)$$

где $A = 0{,}6301952$; $B = 3{,}18228 \cdot 10^7$; $C = 3{,}80226 \cdot 10^{27}$;
$D = 2{,}29909 \cdot 10^{26}$; $F = 1{,}778 \cdot 10^{38}$; $F = 0{,}041648$;
$f(p) = (5300 - 32p + 0{,}10132\ p^2 - 0{,}0000992\ p^3) \cdot 10^{-8}$.

$$p,\ \frac{lb}{sq \cdot in};\ T,\ °K;\ v,\ \frac{cuft}{lb}.$$

На основании этих данных составлены таблицы паров аммиака.

Для температур на кривой насыщения от —50 до —77,9° (тройной точки) предложено уравнение [79]:

$$v = \frac{RT}{P} - 0{,}003 - \frac{0{,}34}{\left(\frac{T}{100}\right)^3} - \frac{60}{\left(\frac{T}{100}\right)^{11}}, \qquad (37)$$

причем $R = 49{,}789$; P, $кГ/см^2$; v, $м^3/кГ$.

Значения коэффициентов для ф-12 (см. табл. 9) действительны для температур на кривой насыщения от —40 до +50°.

Для области от —80 до —40° [80]

$$v = 7{,}0113\,\frac{T}{P} - \frac{2{,}389}{T} + 0{,}00487, \qquad (38)$$

где v, $м^3/кГ$; P, $кГ/м^2$; T, °K.

Для температур в интервале —100 ÷ 210°, давлений от 0,011—140 *ата* и плотности 0,052—1,5150 от критической предложено для ф-12 уравнение типа (19) [81]:

$$p = \frac{0{,}088734T}{v-b} - \frac{3{,}409727134 - 1.59434848\cdot 10^{-3}T}{(v-b)^2} +$$

$$+ \frac{56{,}7627671e^{k\vartheta}}{(v-b)^2} + \frac{0{,}06023944654 - 1{,}879618431\cdot 10^{-5}T}{(v-b)^3} +$$

$$+ \frac{1{,}311399084e^{k\vartheta}}{(v-b)^3} - \frac{5{,}48737004\cdot 10^{-4}}{(v-b)^4} + \frac{3{,}46883400\cdot 10^{-9}T}{(v-b)^5} -$$

$$- \frac{2{,}54390678\cdot 10^{-5}e^{k\vartheta}}{(v-b)^5}, \qquad (39)$$

где $k = -5{,}475$, $b = 0{,}0065093886$, $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$ при $T_{кр} = 693{,}3$, причем v, $\frac{cuft}{lb}$; p, $\frac{lb}{sq\cdot in}$; T, °Ф.

Отклонения по давлениям от опытных данных составляют ниже критической плотности 0,95% и выше ее — 2,2% (в среднем).

По этому уравнению Мартина и Хоу v'' для ф-12 меньше получаемых по табл. 9 на величину:

$t°$, С . . .	—30	—10	10	30	50
% . . .	—1,3	2,0	2,45	3,3	3,5

Одновременно Лиманом [82] использовано уравнение типа (25)

$$p = RTd + d^2\left[RTB - A - \frac{C}{T^2}\right], \qquad (40)$$

где $B = 0{,}10681 + 0{,}0078595\ d$;

$A = 7{,}47149 + 0{,}188393\ d\ (1 - 6{,}0\cdot 10^{-4}\ d^3)$;

$C = 6{,}528837\cdot 10^5 - 1{,}131515\cdot 10^5[d\ (1 + 0{,}024d^2)\ e^{-0{,}024d^2}]$,

причем d, *моль/л*; p, *атм*; $R = 0{,}082054$.

Для некоторых фреонов определены значения коэффициентов C_1; C_2; C_3; C_4 (табл. 10).

Коэффициенты C_1; C_2; C_3; C_4 по уравнению (30) [83]
v, л/моль; p, атм; R = 0,082054

Холодильный агент	C_1	C_2	C_3	C_4
ф-11 . . .	32,95	0,04694	—6,392	—0,013471
ф-21 . . .	20,54	0,02347	3,677	0,011666
ф-22 . . .	12,69	0,015044	3,794	0,013796
ф-114 . . .	37,56	0,04382	2,329	0,009772

В целях приближения к опытным данным для ф-22 принято $R = 0{,}08132$. Более точное уравнение для ф-22 дано Ландсбергом и Зейбальдом [84]

$$v = \frac{RT}{p} - C_1 \frac{p}{\left(\frac{T}{100}\right)^2} - D_1 \frac{p^{0,4}}{\left(\frac{T}{100}\right)^4} + E_1 \frac{1}{\frac{T}{100}} - \frac{F}{p} + G, \qquad (41)$$

где $C_1 = 4{,}93 \cdot 10^{-3}$; $D_1 = 4{,}75$; $E_1 = 0{,}3985$; $F = 3{,}54$; $G = 56{,}1 \cdot 10^{-3}$; $R = \frac{17{,}847}{144}$, причем p, $\frac{lb}{sq\ in\ abs}$; v, $\frac{cu\ ft}{lb}$; T, °Ф.

Для ф-13 предложены уравнения, охватывающие критическую область:

1) по типу (19) [68]

$$p = \frac{0{,}8116T}{v-b} - \frac{1}{(v-b)^2\left(\frac{T}{100}\right)^{0,75}} \times$$

$$\times \left[1399 - \frac{1744}{v-b} + \frac{1086}{(v-b)^2} - \frac{271}{(v-b)^3} + \frac{(v-b-c)^3}{0{,}01\,(v-b-c)^3 + 3{,}5}\right], \qquad (42)$$

где $b = 0{,}475$ *л/кГ*; $c = 1{,}246$ *л/кГ*; p, *ата*;

2) по типу (27) [57]

$$p = A + BT + \frac{C}{T^4}, \qquad (43)$$

где $A = 2{,}847\left(\frac{1}{v}\right)^2 + 0{,}01594\left(\frac{1}{v}\right)^3 - 0{,}0003964\left(\frac{1}{v}\right)^4$;

$$B = 0{,}1027\left(\frac{1}{v}\right) + 2{,}328 \cdot 10^{-3}\left(\frac{1}{v}\right)^2 + 4{,}944 \cdot 10^{-7}\left(\frac{1}{v}\right)^4;$$

$$C = \left[-23{,}55\left(\frac{1}{v}\right)^2 + 0{,}0287\left(\frac{1}{v}\right)^4 - 5{,}816 \cdot 10^{-6}\left(\frac{1}{v}\right)^6\right] \cdot 10^9,$$

при этом v, $\frac{cu\ ft}{lb}$; p, *атм*.

Значения, получаемые по этому уравнению, достаточно согласуются с предыдущим;

3) по типу (26) [56]

$$\frac{P_v}{RT_{кр}} = \alpha_0 + \alpha_1\vartheta + \beta\psi, \qquad (44)$$

где $\alpha_0 = -1{,}779831\ \omega + 0{,}920045\ \omega^2 - 1{,}452580\ \omega^4 + 0{,}455931\ \omega^6 + 0{,}013177\ \omega^8$;

$\alpha_1 = 1{,}0 + 0{,}822260\ \omega - 0{,}396844\ \omega^2 + 0{,}921798\ \omega^4 - 0{,}25942\ \omega^6 - 0{,}016440\ \omega^8$;

$\beta = -0{,}236459\ \omega - 0{,}102516\ \omega^2 + 0{,}726430\ \omega^4 - 0{,}402883\ \omega^6 + 0{,}65641\ \omega^8$;

при этом $\psi = \frac{1}{\vartheta^3}$; $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$; $\omega = \frac{v_{кр}}{v}$; P, *кГ/м²*; v, *м³/кГ*.

Это уравнение хорошо удовлетворяет опытным данным во всем интервале плотностей $\omega = 0{,}0$—$1{,}2$, включая и кривую насыщения. На изохоре $\omega = 1{,}232$ отклонение по давлениям от опытных данных составляет 0,68%, а по уравнению (43) оно достигает 8%.

Для ф-40 дано уравнение [85]

$$P = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4}\right), \qquad (45)$$

где

$$B = b_0 + \frac{b_1}{T} + \frac{b_2}{T^2} + \frac{b_3}{T^4} + \frac{b_4}{T^6} + [2{,}765\cdot 10^{-17}(T_{кр} - T)^{6{,}3} - 0{,}00008];$$

$$C = C_0 + \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^4} + \frac{C_4}{T^6};$$

$$D = d_0 + \frac{d_1}{T} + \frac{d_2}{T^2} + \frac{d_3}{T^4} + \frac{d_4}{T^6};$$

$b_0 = 0{,}0027235$; $b_1 = -2{,}1938$; $b_2 = -6{,}9212\cdot 10^2$;
$b_3 = -5{,}0435\cdot 10^7$; $b_4 = -3{,}7992\cdot 10^{11}$;
$C_0 = 7{,}2482\cdot 10^{-6}$; $C_1 = -3{,}0206\cdot 10^{-3}$; $C_2 = 2{,}7389$;
$C_3 = 2{,}5794\cdot 10^5$; $C_4 = 1{,}4154\cdot 10^{10}$;
$d_0 = 1{,}8863\cdot 10^{-10}$; $d_1 = -2{,}3738\cdot 10^{-8}$; $d_2 = -6{,}7885\cdot 10^{-5}$;
$d_3 = 4{,}7833$; $d_4 = -4{,}0140\cdot 10^5$.

Уравнение действительно вплоть до значений, близких к критической точке, с отклонениями ± 0,2% от опытных данных.

Для перфторбутана (C_4F_{10}) использовано уравнение типа (19) [86]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{A_2}{(v-b)^2} + \frac{A_3}{(v-b)^3} - \frac{A_4}{(v-b)^4} + \frac{A_5}{(v-b)^5}, \qquad (46)$$

где $A_2 = 21{,}286787 - 0{,}01653905\ T + 636{,}4126e^{-0{,}014170\,72T}$;
$A_3 = 4{,}506756 - 1{,}1137337\cdot 10^{-3}\ T + 191{,}63593\ e^{-0{,}014170\,72T}$;
$A_4 = 0{,}680732$; $A_5 = 9{,}8951\cdot 10^{-5}\ T$; $b = 0{,}095741$;
при этом $R = 0{,}082054$; v, *л/моль*; p, *атм*; T, °К.

Уравнение вполне пригодно для давлений до 56 *ата* и 170° С с отклонением от опытных данных в пределах ± 0,3%.

Применение в холодильной технике $\left(\frac{T_{кр}}{T} > 1{,}10\right.$, диапазон — см. рис. 2) сложных уравнений состояния не вызывается практической необходимостью: они очень громоздки и перегружены различными экспериментальными коэффициентами. Еще более трудоемким является определение термодинамических функций— i и s.

По исследованиям лаборатории технической физики ВНИХИ, наиболее простым и достаточно точным является уравнение (34), если Δv вычислять по локальным участкам *1*, *2*, *3*, расположенным на кривой насыщения во всем диапазоне $\frac{T_{кр}}{T} \geqslant 1{,}10$:

$$\Delta v_1 = \frac{C_1 + C_2 P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}; \qquad \Delta v_2 = \frac{C_3 + C_4 P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}; \qquad \Delta v_3 = \frac{C_5 + C_6 P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}.$$

Тогда уравнение (34) кроме R будет иметь шесть индивидуальных коэффициентов вместо четырех по уравнению (30). Уравнение (34) как более точное обеспечивает возможность весьма простого определения термодинамических функций i и s.

Для ликвидации стыков между тремя температурными участками можно использовать следующие соотношения.

На стыке между первым и вторым участками должно соблюдаться равенство

$$C_1 + C_2 P = C_3 + C_4 P. \tag{47}$$

Кроме того, необходимо создать гладкость протекания кривых энтальпии и энтропии, определяемых точными термодинамическими зависимостями (см. стр. 80 и 85):

$$i'' = \int c_p^{id}\, dT - AT^2 \int \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_p dP; \tag{48}$$

$$s'' = \int c_p^{id} \frac{dT}{T} - A \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP. \tag{49}$$

Из уравнения (34) имеем на стыке:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{(n+1)(C_1 + C_2 P)}{T^2\left(\frac{T}{100}\right)^n} = \frac{(n+1)(C_3 + C_4 P)}{T^2\left(\frac{T}{100}\right)^n}; \tag{50}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = T\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \frac{(n+1)(C_1 + C_2 P)}{T} = \frac{(n+1)(C_3 + C_4 P)}{T}. \tag{51}$$

Таким образом, при соблюдении равенства (47) выполняется также и условие гладкости протекания i и s.

В промежуточной точке второго участка при T_2 и P_2 имеем

$$\Delta v_2 = v_2 - \frac{RT_2}{P_2} = \frac{C_3 + C_4 P_2}{\left(\frac{T_2}{100}\right)^n}. \tag{52}$$

С другой стороны, в точке T и P на стыке

$$\Delta v = v - \frac{RT}{P} = \frac{C_3 + C_4 P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}. \tag{53}$$

Из уравнений (52) и (53) находим

$$C_4 = \frac{\Delta v \left[\frac{T}{100}\right]^n - \Delta v_2 \left[\frac{T_2}{100}\right]^n}{P - P_2} \tag{54}$$

и отсюда

$$C_3 = \Delta v \left[\frac{T}{100}\right]^n - C_4 P. \tag{55}$$

Взяв теперь промежуточную точку на первом участке, получим

$$\Delta v_1 = v_1 - \frac{RT_1}{P_1} = \frac{C_1 + C_2 P_1}{\left(\frac{T_1}{100}\right)^n}. \tag{56}$$

Используя теперь равенство (47), в результате найдем

$$C_2 = \frac{C_3 + C_4 P - \Delta v_1 \left[\frac{T_1}{100}\right]^n}{P - P_1}; \tag{57}$$

$$C_1 = C_3 + P\,(C_4 - C_2). \tag{58}$$

Значения v, v_1 и v_2 берутся из экспериментальных данных на кривой насыщения.

Аналогичные расчеты проводятся для определения коэффициентов C_5 и C_6 третьего участка.

Так, для ф-142 при использовании уравнения (34) получены значения коэффициентов для области перегрева, ограниченной следующими температурами на кривой насыщения [87]:

$-30 \div 20°$	$C_1 = 74{,}8646;$	$C_2 = 0{,}0142750$
$20 - 50°$	$C_3 = 89{,}0825;$	$C_4 = 0{,}0137937$
$50 - 85°$	$C_5 = -26{,}0939;$	$C_6 = 0{,}015240$

при $n = 10{,}25$; P, $кГ/м^2$; v, $м^3/кГ$.

При наличии на каждом из трех локальных участков различных значений коэффициентов C_m и C_{m+1} ($m_{max}=5$) уравнение (34) может быть выражено так:

$$\Delta v = \frac{C_m + C_{m+1} P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}. \tag{34а}$$

КРИВАЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА

Величины давлений насыщенного пара холодильных агентов при одинаковых температурах подвержены резким изменениям (табл. 11).

Таблица 11

Давления насыщенного пара холодильных агентов

Холодильный агент	p, ата	
	$t = -10°$	$t = 25°$
ф-113	0,0923	0,4557
ф-12	2,234	7,581
ф-13	15,45	36,24
SF_6	6,94	23,92
CO_2	26,99	65,59

Опытные значения давлений для всех веществ грубо приближенно характеризуются прямолинейной зависимостью (рис. 15) и поэтому

$$\ln p \approx a - \frac{b}{T}, \qquad (59)$$

где a, b — индивидуальные коэффициенты.

Для уточнения характера течения кривой давления пара предлагались различные эмпирические зависимости с тремя индивидуальными коэффициентами:

Бертран [88]

$$p = a\left(\frac{T-b}{T}\right)^n; \qquad (60)$$

Юнг [89]

$$p = a\left(\frac{T}{100} - b\right)^n; \qquad (61)$$

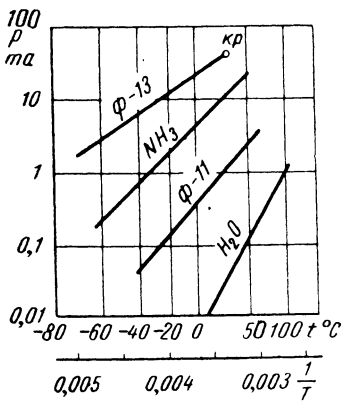


Рис. 15. $\leftarrow \frac{1}{T}$, lg p-диаграмма

Хенглейн [90]

$$\lg p = a - \frac{b}{T^n}; \qquad (62)$$

Антуан [91]

$$\lg p = a - \frac{b}{T+c}; \qquad (63)$$

Ренкин [88]

$$\lg p = a - \frac{b}{T} - \frac{c}{T^2}; \qquad (64)$$

Кирхгоф [89]

$$\lg p = a - \frac{b}{T} + c \lg T; \tag{65}$$

Фейлсом и Шапиро [92]

$$\frac{\ln p_{кр}}{p} = k \frac{(1 - \vartheta^2)^m}{\vartheta^n}. \tag{66}$$

Лукомский [93] предложил уравнение с одним эмпирическим коэффициентом

$$\lg p = \frac{b}{\vartheta_s} \left(1 - \frac{T_s}{T}\right). \tag{67}$$

Однако коэффициент b изменяется в пределах 2,9—3,2, а иногда и более.

По Левину [27], для фреонов (p, *ата*):

$$\lg p = (5{,}255 T_s - 168) \left(1 - \frac{T_s}{T}\right) T_s. \tag{68}$$

Предложен также и относительный метод расчета (по свойствам хорошо изученного вещества-эталона), например, правило Дюринга, [94]:

$$\frac{T_1 - T_1'}{T_2 - T_2'} = \frac{t_1 - t_1'}{t_2 - t_2'} = \text{const} = C, \tag{69}$$

где T_1 и T_2 — нормальные температуры кипения вещества-эталона *1* и малоисследованного вещества *2*.

Равным давлениям p соответствуют температуры T_1' и T_2'. Для данной пары веществ при постоянном коэффициенте C можно определить искомое значение T_2'. Уравнение Киреева [95]:

$$\ln p_2 = a \ln p_1 + C_0, \tag{70}$$

или при одинаковых температурах логарифм давления насыщенного пара исследуемого вещества является линейной функцией от логарифма давления вещества-эталона.

Уточненное уравнение Бадылькеса [35]:

$$\frac{\ln p_2}{\ln p_1} = \text{const}_1 \quad \text{при} \quad \frac{T_2}{T_{s_2}} = \frac{T_1}{T_{s_1}}, \tag{71}$$

где p, *атм*.

Искомое давление исследуемого вещества p_2 при температуре T_2 можно определить по давлению вещества-эталона p_1, которому соответствует температура $T_1 = T_2 \frac{T_{s_1}}{T_{s_2}}$. Проверим, например, давление паров ф-11, взяв в качестве эталона ф-12 (табл. 12).

Таблица 12

Давление ф-11

$const_1 = 1{,}0145$

T_2	T_1	опытные p, *ата*	расчетные
254,19	208,8	0,16953	0,16955
263,11	215,69	0,26183	0,26173
273,16	223,93	0,41100	0,41150
293,15	240,32	0,90500	0,90420
303,14	248,51	1,28590	1,28490
313,13	256,70	1,77881	1,77896
323,42	265,13	2,42800	2,42740
328,46	269,26	2,80730	2,80370

Значение $const_1$ можно найти из соотношения

$$\frac{\ln p_2}{\ln p_1} = \frac{\ln p_{2_{кр}}}{\ln p_1'} = const_1, \qquad (71а)$$

где $p_{2_{кр}}$ — критическое давление исследуемого вещества;

p_1' — давление вещества-эталона, соответствующее температуре

$$T_1' = T_{2_{кр}} \frac{T_{s_1}}{T_{s_2}}.$$

Следовательно, для определения кривой давления пара малоисследованного вещества необходимо иметь значения T_s, $T_{кр}$ и $p_{кр}$.

Среднее относительное отклонение расчетных значений от опытных приведено в табл. 13.

Таблица 13

Среднее относительное отклонение по давлениям [96]

Холодильный агент	Среднее относительное отклонение, %	Холодильный агент	Среднее относительное отклонение, %
NH_3	0,6	ф-40	0,80
SO_2	0,4	ф-50	1,00
ф-11	1,35	ф-113	0,70
ф-12	1,30	ф-170	0,40
ф-13	1,50	ф-290	0,60
ф-20	0,80	C_2H_4	0,70
ф-21	0,70	C_6H_{12}	0,70
ф-22	0,80	$H \cdot COOCH_3$	0,70

В качестве вещества-эталона принята вода. Диапазон давлений от 100 *мм* рт. ст. до давления, близкого к критическому.

По Бадылькесу [35] при равных давлениях:

$$\frac{1-\frac{T_{s_2}}{T_2}}{1-\frac{T_{s_1}}{T_1}}=\text{const}_2; \tag{72}$$

$$\text{const}_2=\frac{1-\frac{T_{s_2}}{T_{кр_2}}}{1-\frac{T_{s_1}}{T_1'}}, \tag{73}$$

где T_1' — вещества-эталона соответствует критическому давлению вещества *2*.

Результаты расчета ф-113 и ф-22 по воде приведены в табл. 14 и 15.

Таблица 14

Опытные и расчетные значения T °К для ф-113

p, *ата*	T, °К		Отклонение температуры
	опытные	расчетные	
0,05	255,55	251,52	1,03
1,80	338,20	338,42	0,22
5,10	378,28	378,25	0,03
11,9	419,50	419,18	0,32
25,2	464,50	464,46	0,04

В области очень низких давлений опытные значения Т °К для ф-113 разноречивы [74, 97].

Таблица 15

Опытные и расчетные значения T °К для ф-22 [74, 97]

p, *ата*	T, °К		Отклонения температуры
	опытные	расчетные	
0,136	196,8	196,6	0,2
0,272	207,4	207,3	0,1
0,544	219,6	219,5	0,1
2,0664	248,5	248,4	0,1
5,166	273,5	273,2	0,3
30,996	343,5	343,2	0,3

Достигнутая степень точности в сравнительно широком интервале температур объясняется тем, что по приближенному уравнению (59) течение кривой давления пара должно быть прямолинейным, между тем как метод Бадылькеса учитывает ее кривизну.

Вернемся к уравнению (59) и найдем средние значения коэффициентов a и b в широкой области температур.

Принимая $p_1 = 1$ *атм* и $p_2 = p_{кр}$, находим:

$$a = \frac{\ln p_{кр}}{1 - \frac{T_{кр}}{T_s}}; \quad b = \frac{T_s \ln p_{кр}}{1 - \frac{T_{кр}}{T_s}};$$

$$\ln p = \left(1 - \frac{T_s}{T}\right) \frac{\ln p_{кр}}{1 - \frac{T_{кр}}{T_s}}. \tag{74}$$

По этому уравнению, например для аммиака, погрешность доходит до 8% [96].

Уравнение (59) дает более точный количественный результат лишь вблизи нормальной температуры кипения. В некоторых случаях, например у октафторциклобутана, отклонения не превышают 0,1% даже в интервале $t = t_s \pm 25$ [64].

В табл. 16 приведены коэффициенты a и b для фреонов метановой группы, которые характеризуют кривые давления пара в области, близкой к нормальной температуре кипения (логарифмы приняты десятичные).

Таблица 16

Коэффициенты a, b в уравнении (59) [23]
p, ата

Холодильный агент	a	b	Холодильный агент	a	b
ф-10 . . .	5,0193	1751,08	ф-22 . . .	4,5027	1046,54
ф-11 . . .	4,7721	1413,85	ф-23 . . .	4,9275	939,0
ф-12 . . .	4,5436	1102,28	ф-31 . . .	4,6293	1219,13
ф-13 . . .	4,3474	834,82	ф-32 . . .	4,2247	940,15
ф-14 . . .	7,307	632,3	ф-40 . . .	4,5684	1136,10
ф-20 . . .	4,9440	1648,31	ф-41 . . .	4,3568	847,51
ф-21 . . .	4,7061	1323,87	ф-50 . . .	4,0678	453,15

Значения a и b даны с учетом новых данных для ф-14 и ф-23 [74].

Для изучения физической природы коэффициентов a и b лучше всего использовать точное уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$r = AT(v'' - v')\frac{dP}{dT}. \tag{75}$$

Так как

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P}{T^2} \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{r}{AT(v'' - v')}, \tag{76}$$

то

$$\frac{d\ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{rT}{AP(v''-v')} = \alpha T = b_0; \tag{77}$$

при этом

$$\alpha = \frac{r}{AP(v''-v')} = \frac{b_0}{T} = \frac{1}{T}\frac{d\ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{dP}{dT}\frac{T}{P} = \frac{d\ln P}{d\ln T}, \tag{78}$$

где $AP(v''-v')$ — внешняя теплота испарения.

Обозначив

$$\frac{v_s^{id}}{v_s''-v_s'} = \psi,$$

где

$$v_s^{id} = \frac{RT_s}{P_s}, \tag{79}$$

находим из уравнения (77) для 1 физ. *атм*

$$\frac{d\ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{\psi r_s T_s}{Av_s^{id}P_s} = \frac{\psi r_s T_s}{ART_s} = \frac{\psi r_s}{AR} = \alpha_s T_s = b_{0s}. \tag{80}$$

Интегрирование уравнения (80) приводит к двучленной зависимости (59):

$$\ln p_{T\to T_s} = a - \frac{b}{T},$$

где

$$b = \alpha_s T_s = b_{0s}. \tag{81}$$

При $T = T_s$, $\ln p = 0$, а отсюда постоянная интегрирования

$$a = \frac{\psi r_s}{ART_s}. \tag{82}$$

В таком случае

$$\ln p_{T\to T_s} = \frac{\psi r_s}{ART_s}\left(1-\frac{T_s}{T}\right) = \frac{b_{0s}}{T_s}\left(1-\frac{T_s}{T}\right) = \alpha_s\left(1-\frac{T_s}{T}\right). \tag{83}$$

Так как

$$\frac{r_s}{ART_s} = \frac{426.94}{847,83}\cdot\frac{\mu r_s}{T_s}, \tag{84}$$

то уравнение (84) представляет собой число Трутона $\left(\frac{\mu r_s}{T_s}\right)$, выраженное в безразмерной форме (критерий Трутона). Итак, безразмерные критерии α_s, $\frac{r_s}{ART_s}$ и ψ взаимосвязаны соотношением

$$\frac{\psi r_s}{ART_s} = \alpha_s = \left[\frac{d\ln P}{d\ln T}\right]_{T=T_s}. \tag{85}$$

Безразмерные величины α_s подвержены колебаниям: для нормальных веществ —10—11, а для ассоциированных — значительно выше.

Вещества с одной молекулой (He, Ar) имеют наиболее низкие значения. Значение ψ варьирует в узких пределах (1,02—1,08).

При большем удалении от нормальной температуры кипения b_0 не является постоянной, а функцией температуры:

$$b_0 = b - cT, \tag{86}$$

тогда

$$\frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = b - cT. \tag{87}$$

Интегрируя, получим

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T, \tag{88}$$

где a — постоянная интегрирования.

Уравнение (88) по форме совпадает с уравнением (65). Если принять

$$b_0 = b \frac{T^2}{T + c}, \tag{89}$$

то

$$\frac{d \ln p}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = b \frac{T^2}{T + c} \tag{90}$$

и

$$\ln p = a + \frac{b}{T + c}, \tag{91}$$

что приводит к эмпирическому уравнению Антуана.

В очень большом диапазоне температур — от тройной точки до области, близкой к критической, — у большинства веществ величина b_0 является параболической функцией от температуры:

$$b_0 = \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = b - cT - dT^2. \tag{92}$$

Путем интегрирования находим

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T + dT. \tag{93}$$

Однако функция $b_0 = f(T)$ может быть различной и поэтому уравнение для $\ln p$ имеет также вид:

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + \frac{h}{T^2} + \frac{i}{T^3}; \tag{94}$$

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + dT + g(T - T_0)^n. \tag{95}$$

Универсальной формой функции $b_0 = f(T)$, охватывающей всю область кривой давления пара от тройной до критической точки, является

$$b_0 = \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = b - cT - dT^2 - 2lT^3 - 3fT^4 + \cdots, \qquad (96)$$

так как при интегрировании получим уравнение

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T + dT + eT^2 + fT^3 + \cdots, \qquad (97)$$

неограниченное число членов которого должно обеспечить предельную точность.

В ряде случаев вполне достаточно ограничиться пятью членами.

В табл. 17—20 приведены опытные значения коэффициентов для ряда холодильных агентов (логарифмы приняты десятичные).

Таблица 17

Коэффициенты в уравнении (94) [74]
p, ата

Холодильный агент	*a*	*b*	*h*	*i*	Диапазон температур, °С
ф-30	4,9041	1788,6	$15{,}51 \cdot 10^4$	$-23{,}43 \cdot 10^6$	$-30 \div +100$
$CHCl\text{-}CF_2$	4,1047	873,31	—42,78	—	$-35 \div +127{,}4$
N_2, *атм*	5,7638	853,5	$5{,}43723 \cdot 10^4$	$-1{,}7835 \cdot 10^6$	$-196 \div -148$

В табл. 18 даны коэффициенты для этана.

Таблица 18

Коэффициенты для этана [74]

p, ата	*a*	*в*	*d*	*g*	T_0	*n*
0,5— 9,3	4,2704	780,24	—0,000103	$-9{,}3 \cdot 10^{-10}$	238	4
9,3—50,3	4,2704	780,24	—0,000103	$1{,}4 \cdot 10^{-11}$	238	5

Постоянные по уравнениям (93) и (97) взяты из работы [74] и даны в табл. 19. Коэффициенты для ф-142, SF_6 и C_4F_{10} уточнены на основании новых экспериментальных работ [87, 43, 98, 86].

Для воды в интервале от 0 до 100° (*p, атм*) [99]

$$\lg p = -3{,}142305\left[\frac{10^3}{T} - \frac{10^3}{373{,}16}\right] + 8{,}21\lg\left(\frac{373{,}16}{T}\right) -$$

$$- 0{,}0024804\,(373{,}16 - T).$$

Таблица 19

Постоянные по уравнениям (93) и (97)

p, ата

Холодильный агент	*a*	*b*	*c*	$10^2 d$	$10^4 l$	$10^6 f$	Диапазон температур, °С
NH_3	9,5987704	1648,6068	—	—1,638646	0,2403267	0,01168708	—80÷70
CO_2 (сухой лед)	55,49437	2206,455	—21,431	2,527	—	—	—56,6÷100
CO_2 (газ)	24,63348	1353,202	—8,1425537	0,6259156	—	—	—56,6÷3,6
CO_2 (сухой лед)	2,98579	1279,1	1,75	0,2076	—	—	—113÷78
SO_2	41,01859	2378,72	—14,11350	0,83319	—	—	—60÷50,0
ф-11	10,446	1995,8	—	—1,7697	0,1753	—	—50÷55,0
ф-12	31,6457	1816,5	—10,859	0,7175	—	—	—70÷115,5
ф-13	7,8172	1109,12	—	—1,4127	0,1883	—	—139÷25,0
ф-14	7,307	632,3	—	—	—	—	—160÷45,5
ф-21	38,3115	2367,41	—13,0295	0,7173	—	—	—40÷50,0
ф-22	25,1285	1638,82	—8,1418	0,51838	—	—	—61÷93,0
ф-23	4,9275	939,0	—	—	—	—	—140÷70,0
ф-40	21,45514	1687,57	—6,41725	0,2839	—	—	—40÷70,0
ф-113	9,6842	2099	—	—1,3505	0,1171	—	—25÷35,0
ф-114	5,6270	1419,72	—	—0,1746	—	—	—40÷60,0
цис-ф-130	8,36982	1702,5468	—1,25137	0,023807	—	—	—40÷48,5
транс-ф-130	8,59847	1711,9275	—1,4394	0,05690	—	—	—40÷50,0
ф-142	48,99744	2432,578	—17,70521	1,177246	—	—	—60÷96,6
ф-290	4,813161	1018,502	—0,16646	—	—	—	—80÷96,0
C_2H_4	30,484925	1243,766	—11,213927	1,102331	—	—	—125÷8,0
C_2H_6O	54,7323	2445,74	—20,2387	1,4503	—	—	—138÷126,0
CH_3NH_2	—78,56963	138,60647	38,730167	0,3870056	—	—	—92,5÷156,9
$C_2H_5NH_2$	18,68687	2093,686	—4,61703	—0,0274	—	—	—81,0÷183,0
$H{\cdot}COOCH_3$	14,78	1966,49	—3,348	—	—	—	—20÷50,0
SF_6	167,704	4900,88	—66,922	0,052679	—	—	—31,0÷40,0
C_4F_{10}	51,5363	2589,94	—18,5852	0,011856	—	—	—40,0÷113,2

Уравнение Антуана с переменными значениями a, b и c используют на практике главным образом для углеводородных соединений (табл. 20).

Таблица 20

Коэффициенты a, b, c [100]
p, *атм*

Холодильный агент	a	b	c	Диапазон температур, °С	Степень точности по давлениям, %
ф-170	3,93801	661,018	256,504	—182,81÷—88,63	0,05—0,5
	4,09549	722,955	265,155	— 88,63÷—30,00	0,05—0,5
	4,67281	1030,628	312,233	—30÷32,27	0,05—0,5
ф-290	3,94973	813,864	248,116	—188,6÷—42,06	0,5—2,5
	4,4312	1048,90	278,76	—42,066÷28,77	0,5—2,5
	5,7331	1578,21	360,648	28,77÷96,88	0,5—2,5
н-C_4H_{10}	3,99951	968,098	242,555	—138,3÷0,5	0,05—0,5
	4,11248	1030,34	251,041	—0,5÷75	0,5—2,5
	4,76902	1513,20	321,493	75÷150	0,5—2,5
изо-C_4H_{10}	3,94744	316,054	243,783	—159,4÷—11,72	0,05—0,5
	4,30613	1120,165	271,853	—11,72÷134,4	0,5—2,5
C_2H_4 . .	3,88422	590,338	255,684	—169,19÷—103,70	0,05—0,5
	3,99396	624,240	260,007	—103,7÷—70,0	0,05—0,5
	4,3250	768,26	282,43	—70,0÷9,5	0,5—2,5
C_3H_6 .	3,87577	798,456	248,581	—182,5÷—47,75	0,5—2,5
	3,76727	712,188	236,796	—47,75÷0,00	0,5—2,5
	4,69877	1220,33	309,800	0,00÷91,4	0,5—2,5

Коэффициенты a, b и c рассчитаны по уравнению

$$\lg p = a - \frac{b}{t + c}.$$

Из произведенного анализа опытных данных видно, что уравнение (93), состоящее из четырех коэффициентов, не отражает в полной мере истинного течения кривой давления пара вплоть до критической точки. Пределом является: ф-12—40,2 *ата* ($p_{кр}$ = = 41,97 *ата*); ф-22—93° ($t_{кр}$ = 96°); ф-13 — 25° ($t_{кр}$ = 28,78°); SF_6 — 40° ($t_{кр}$ = 45,55°).

Между тем уравнение (97) охватывает всю область температур. В большинстве случаев можно ограничиться пятью членами. При $c \leqslant 0$ значения d — положительные, при $c \geqslant 0$ —отрицательные. Пятый член — $e > 0$.

Планк и Ридель [101] установили, что уравнение (97) практически адекватно уравнению

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T + dT^6. \qquad (98)$$

Дифференцируя, находим

$$\frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = b_0 = b - cT + 6dT^7. \qquad (99)$$

Уравнение (98) вполне отражает результаты новейших экспериментальных исследований. Так, кривая давления пара октафторциклобутана (C_4F_8, ф-318) во всей температурной области протекает (начиная с тройной точки) в соответствии с уравнением [64]:

$$\ln p = 17{,}2042 - \frac{3151{,}8}{T} - 0{,}9567 \ln T - 1{,}10103 \cdot 10^{-17} T^6 \quad (ama).$$

Дальнейшее обобщение опыта возможно путем анализа критерия

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{d \ln P}{d \ln T} = \frac{dP}{dT} \frac{T}{P} =$$

$$= \frac{d(\pi P_{кр})}{d(\vartheta T_{кр})} \frac{\vartheta T_{кр}}{\pi P_{кр}} = \frac{\vartheta}{\pi} \frac{d\pi}{d\vartheta}. \qquad (100)$$

Из уравнения (100) должно быть в критической точке

$$\alpha_{кр} = \alpha_{T = T_{кр}} =$$

$$= \frac{b_0}{T_{кр}} = \frac{1}{T_{кр}} \left[\frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} \right]_{T = T_{кр}} = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta} \right)_{T = T_{кр}}. \qquad (101)$$

Этот критерий впервые изучался Столетовым [102] и впоследствии Р. Планком и Риделем [101].

Критерий $\alpha_{кр}$ подвержен резким изменениям: наименьшие значения — у низкотемпературных веществ, наибольшие — у сильно ассоциированных [103, 104].

	$\alpha_{кр}$		$\alpha_{кр}$
He	3,1	ф-11	6,72
Hg	4,1	ф-10	6,75
H_2	4,3	C_2H_6O	6,77
Ne	5,4	ф-30	6,79
Ar	5,79	ф-21	6,82
CH_4	5,84	ф-22	6,87
O_2	5,92	$CHCl—CF_2$	6,88
CO	6,0	CO_2	6,91
C_2H_4	6,21	$CH_3—CF_3$	6,96
ф-170	6,27	ф-142	6,96
C_3H_6	6,50	ф-23	6,97
ф-290	6,54	ф-114	7,04
ф-13B1	6,59	ф-113	7,06
N_2O	6,60	ф-115	7,07
ф-13	6,65	NH_3	7,1
ф-14	6,67	H_2O	7,7
ф-12	6,67	$C_{12}H_{10}$	8,0
		Уксусная кислота	8,2

Таким образом, критерий $\alpha_{кр}$ характеризует существенные отклонения от классического закона соответственных состояний $f(\pi, \vartheta) = 0$, согласно которому $\alpha_{кр} = \text{idem}$.

Дальнейший анализ критерия $\alpha_{кр}$ показал, что в критической точке (а также расположенной вблизи нее температурной области) [74, 89]

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\substack{T = T_{кр} \\ T \to T_{кр}}} = 0. \tag{102}$$

Это подтверждается опытными данными для самых различных веществ (рис. 16 и 17), а также воды, обладающей огромным диапазоном температур и исследованной наиболее точно [105].

Так как $\alpha = \frac{b_0}{T}$, то с учетом уравнения (99)

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T = T_{кр}} = -\frac{b}{T_{кр}^2} + 36dT_{кр}^5 = 0, \tag{103}$$

откуда

$$\frac{b}{d} = 36T_{кр}^7. \tag{104}$$

Подставляя значение $\frac{b}{d}$ в уравнение (98), получим

$$\ln \pi = c \ln \vartheta + dT_{кр}^6 \left(\vartheta^6 - \frac{36}{\vartheta} + 35\right). \tag{105}$$

При 1 физ. *атм*

$$\ln \pi_s = c \ln \vartheta_s + dT_{кр}^6 \left(\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35\right) \tag{106}$$

и поэтому

$$dT_{кр}^6 = \frac{\ln \pi_s - c \ln \vartheta_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35},$$

где

$$\pi_s = \frac{1}{P_{кр}}, \quad \vartheta_s = \frac{T_s}{T_{кр}}.$$

Введя значение $dT_{кр}^6$ в уравнение (105), находим в безразмерных координатах

$$\ln \pi = c \ln \vartheta - \frac{c \ln \vartheta_s - \ln \pi_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}\left(\vartheta^6 - \frac{36}{\vartheta} + 35\right), \tag{107}$$

следовательно,

$$f(\pi, \vartheta; \pi_s, \vartheta_s, c) = 0.$$

В соответственных состояниях, т. е. при равных π и ϑ, для групп веществ с очень близкими значениями π_s и ϑ_s коэффициент c должен быть одинаковым и поэтому

$$f_0(\pi, \vartheta; \pi_s, \vartheta_s) = 0. \tag{108}$$

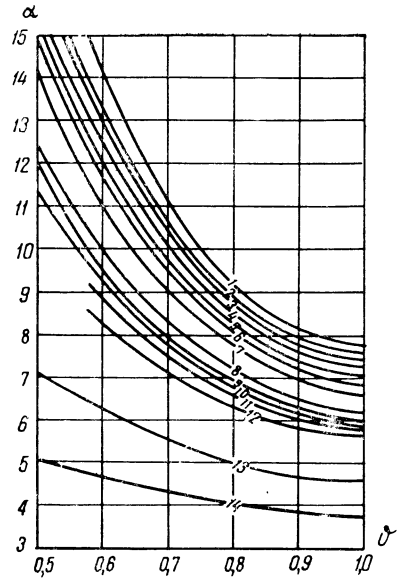


Рис. 16. Зависимость α от ϑ для различных веществ:

1 — $C_2H_5OOO{\cdot}C_2H_5$; *2* — C_7H_{16}; *3* — $CH_3COO{\cdot}CH_3$; *4* — $C_2H_5OC_2H_5$; *5* — C_6H_5F; *6* — iC_5H_{12}; *7* — CF_3Cl; *8* — C_2H_4; *9* — CO; *10* — O_2; *11* — Ar; *12* — Ne; *13* — H_2; *14* — He

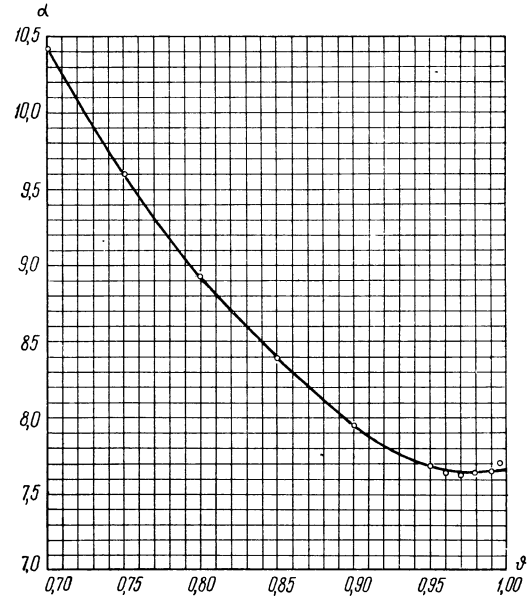


Рис. 17. Зависимость α от ϑ для воды

Ридель для нормальных и слабо ассоциированных веществ дает эмпирическую зависимость [103]

$$\lg \frac{1}{\pi} = \Phi(\vartheta) + (\alpha_{кр} - 7) \cdot \psi(\vartheta), \qquad (109)$$

где $\Phi(\vartheta) = 3{,}25 \cdot 0{,}0364 \cdot \varphi(\vartheta) - 7 \cdot \lg \vartheta$;

$\psi(\vartheta) = 0{,}0364 \cdot \varphi(\vartheta) - \lg \vartheta$;

$\varphi(\vartheta) = \frac{36}{\vartheta} + 42 \cdot \lg \vartheta - 35 - \vartheta^6$.

Уравнение (109) может быть представлено в виде функции

$$f(\pi, \vartheta; \alpha_{кр}) = 0.$$

Его принципиальная неточность очевидна, так как согласно уравнению (108) должны быть не один, а два критерия (π_s и ϑ_s). Поэтому у ассоциированных веществ наблюдаются значительные погрешности.

На основе уравнения (109) Ромбуш [106] разработал номограмму (рис. 18), при помощи которой можно определять кривую давления для нормальных веществ при наличии минимальных опытных данных — T_s, $T_{кр}$ и $p_{кр}$.

Номограмма имеет пять шкал. На шкале *1* нанесены $\alpha_{кр}$, на шкалах *2* и *3* — $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$ и, наконец, на шкалах *4* и *5* — $\frac{p_{кр}}{p}$.

Определим, например, давление н-гексана при $t = -83°$, у которого $p_{кр} = 29{,}24$ *атм*, $T_{кр} = 507{,}86°$ и $T_s = 341{,}9°$.

Вначале находим на шкале *3* точку *a*, где $\vartheta_s = \frac{T_s}{T_{кр}} = 0{,}6732$. Затем на шкале *4* определяем точку *b*, при которой $\frac{p_{кр}}{1} = \frac{29{,}24}{1}$. Если соединить точку *a* с точкой *b*, то линия *ab* пересечет шкалу *1* в точке *c*. Отсюда находим $\alpha_{кр} = 7{,}27$. Каждая прямая из точки *c* дает парные значения на взаимно между собой связанных шкалах *3* и *4* или *2* и *5*. Так, для $t = 83°$:

$$\vartheta = \frac{273{,}16 - 83{,}0}{507{,}86} = 0{,}3744 \text{ (точка } d \text{ на шкале 2).}$$

Прямая линия *cd*, направленная через *d* к шкале *5*, определяет точку *e*, при которой $p_{кр} = 4{,}52 \cdot 10^5$. В таком случае давление, соответствующее температуре —83°, будет

$$p = \frac{29{,}24}{4{,}52 \cdot 10^5} 760 = 0{,}0504 \text{ } мм \text{ рт. ст.}$$

(по опытным данным $p = 0{,}0500$).

Тщательная проверка уравнения (109) показывает, что у нормальных веществ отклонения от опытных данных в среднем составляют 1,5%.

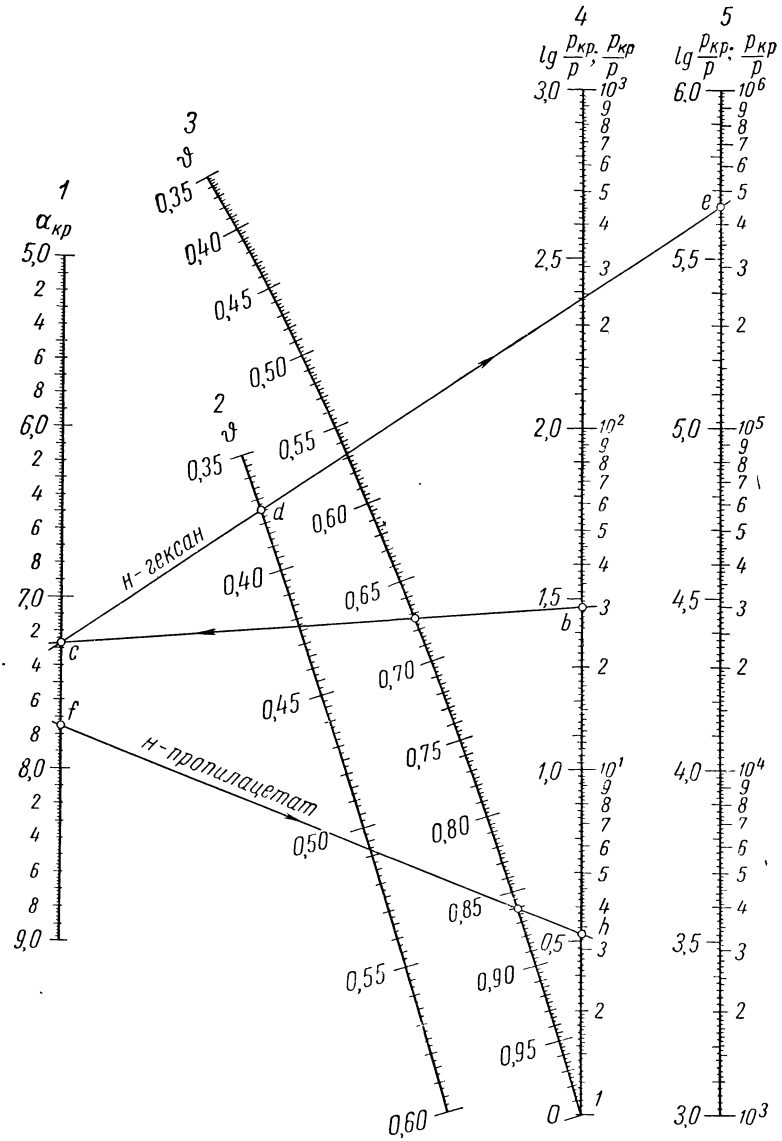


Рис. 18. Номограмма для определения кривой давления пара

УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ КИПЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ И НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Если перегретый пар с состоянием в точке a (рис. 19) подвергнуть сжатию при постоянной температуре T, то процесс может быть представлен кривой, возрастающей до точки $в$. По достижении этой точки линия начинает проходить параллельно абсциссе. Следовательно, дальнейшее уменьшение объема не приводит к увеличению давления, и в любых точках горизонтального участка bd вещество находится в двух равновесных фазах — жидкости и пара. При дальнейшем сжатии масса пара уменьшается, а жидкости — возрастает. В точке d заканчивается процесс конденсации, и вещество снова становится однородным.

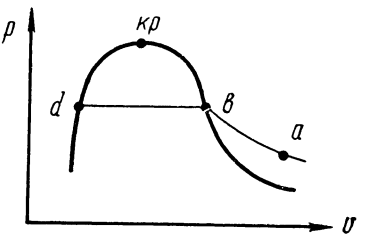


Рис. 19. Изотермы в p, v-диаграмме

Обозначив относительное весовое содержание пара в смеси через x, получим

$$x = \frac{g''}{g' + g''}, \qquad (110)$$

где g' — вес жидкости;

g'' — вес пара.

Исходя из аддитивности объема, находим для смеси

$$v = (1 - x)\, v' + xv'', \qquad (111)$$

где v', v'' — удельные объемы кипящей жидкости (точка d) и сухого насыщенного пара v'' (точка b).

При $x = 1$, $v = v''$, а при $x = 0$, $v = v'$.

Отсутствие прямолинейной части у критической изотермы ($\overline{bd} = 0$) свидетельствует о том, что при температуре выше критической распадения вещества на две фазы не происходит. Следовательно, критическая изотерма является естественной границей, отделяющей область двухфазного состояния от однофазного.

При $T = T_{кр}$

$$\gamma' = \gamma'' = \gamma_{кр}; \quad \left(\frac{d\gamma'}{dT}\right)_{кр} = -\infty; \quad \left(\frac{d\gamma''}{dT}\right)_{кр} = \infty.$$

Этим условиям удовлетворяют зависимости

$$\gamma' = \gamma_{кр} + b'\,(T_{кр} - T) + c'\,(T_{кр} - T)^n; \qquad (112)$$

$$\gamma'' = \gamma_{кр} + b''\,(T_{кр} - T) - c''\,(T_{кр} - T)^n, \qquad (113)$$

где $n < 1$; b', b'', c', c'' — индивидуальные коэффициенты.

Установим связь между коэффициентами b' и b'' и c' и c''. Производная

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right]_{кр} = 0$$

вблизи критической точки (как это следует из разложения в ряд) является линейной функцией температуры T и квадратичной функцией объема v [107]:

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)\right]_{T \to T_{кр}} = A\,(T - T_{кр}) + B\,(v - v_{кр})^2. \qquad (114)$$

Проинтегрировав, получим уравнение

$$P - P_{кр} = A\,(T - T_{кр})(v - v_{кр}) + \frac{B}{3}(v - v_{кр})^3, \qquad (115)$$

которое в соединении с правилом Максвелла

$$\int_{v'}^{v''} v \cdot dP = 0$$

приводит к соотношению

$$v'' - v_{кр} = -\,v' + v_{кр}.$$

Отсюда следует, что вблизи критической области правая и левая пограничные кривые располагаются симметрично относительно оси, проходящей через критическую точку.

Поэтому в уравнениях (112) и (113)

$$b' = b'' = b \text{ и } c' = c'' = c. \qquad (116)$$

Из уравнений (112) и (113)

$$\gamma' - \gamma'' = 2c\,(T_{кр} - T)^n. \qquad (117)$$

Обозначив $2c = d$ и приняв $n = 1/3$, приходим к эмпирическому уравнению Юнга [108]:

$$\gamma' - \gamma'' = d\sqrt[3]{T_{кр} - T}. \qquad (118)$$

Уравнения (112) и (113) можно упростить:

$$\gamma' = \gamma_{кр} + e\,(T_{кр} - T)^n; \qquad (119)$$

$$\gamma'' = \gamma_{кр} - f\,(T_{кр} - T)^n, \qquad (120)$$

где $e + f = 2c = d$.

В уравнении (119) имеется всего лишь два коэффициента. Поэтому у веществ значения n подвержены бо́льшим колебаниям, чем в уравнении (112). По Пфаффу [109] $n = 0{,}36 - 0{,}42$. Ввиду малых значений γ'' по сравнению с $\gamma_{кр}$ уравнение (120) для низких и умеренных температур мало пригодно и необходимо пользоваться уравнениями состояния.

Из уравнения (117)

$$\gamma' - \gamma'' = 2cT_{кр}\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n = C\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n. \qquad (121)$$

При $T = 0°$ К

$$\gamma' - \gamma'' = \gamma_0' = C, \tag{122}$$

следовательно,

$$\gamma' - \gamma'' = \gamma_0' \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n, \tag{123}$$

где γ_0' — удельный вес жидкости, переохлажденной до 0° К. Значения γ_0' могут быть приближенно найдены по атомным и структурным константам, предложенным Зугденом [110].

По Риделю [103]

$$\gamma_0' = \gamma_{кр} [3{,}78 + 0{,}2 (\alpha_{кр} - 7)], \tag{124}$$

где $\alpha_{кр} = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}$.

Согласно видоизмененному Риделем закону соответственных состояний [103]

$$\left.\begin{aligned} \frac{\gamma'}{\gamma_{кр}} &= f_1(\vartheta, \alpha_{кр}) \\ \frac{\gamma''}{\gamma_{кр}} &= f_2(\vartheta, \alpha_{кр}) \end{aligned}\right\} \gamma' - \gamma'' = f_3(\vartheta, \gamma_{кр}, \alpha_{кр}). \tag{125}$$

Из уравнений (121) и (122)

$$\gamma' - \gamma'' = f_4(\vartheta, C, n) = f_5(\vartheta, \gamma_0', n). \tag{126}$$

Согласно уравнению (124)

$$\gamma_0' = f_6(\gamma_{кр}, \alpha_{кр}), \tag{127}$$

поэтому $$\gamma' - \gamma'' = f_7(\vartheta, \gamma_{кр}, n). \tag{128}$$

Уравнение (123) полностью согласуется с фундаментальными зависимостями Ван-дер-Ваальса

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{6/5} \tag{129}$$

и Бачинского

$$\sigma = D (\gamma' - \gamma'')^4, \tag{130}$$

где σ и σ_0 — поверхностное натяжение при температурах T и $T = 0°$,

а D — индивидуальный коэффициент.

При $T = 0$

$$\sigma_0 = D\gamma_0'^4 \quad \text{или} \quad \frac{\sigma_0}{D} = \gamma_0'^4.$$

Тогда из уравнений (129) и (130)

$$\gamma' - \gamma'' = \gamma_0' \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{3/10}.$$

Коэффициент $n = 3/10$ — универсальный, так как по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса значение $\alpha_{кр}$ одинаково для всех веществ.

По уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b}$$

и при $b = \frac{v_{кр}}{3}$

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]_{кр} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{кр} = \frac{R}{v_{кр} - b} = \frac{3R}{2v_{кр}}.$$

Умножая обе части уравнения на $\frac{T_{кр}}{P_{кр}}$, получим

$$\frac{T_{кр}}{P_{кр}}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]_{кр} = \alpha_{кр} = \frac{3}{2}\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{8}{3} = 4.$$

Действительные значения $\alpha_{кр}$ подвержены существенным колебаниям (см. стр. 50).

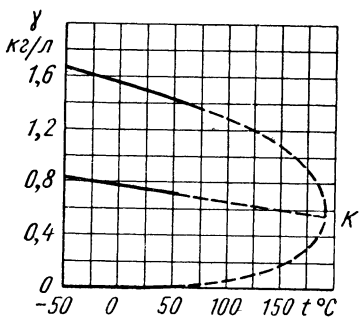


Рис. 20. Парабола ф-11

Из основных уравнений (112) и (113)

$$\frac{\gamma' + \gamma''}{2} = \gamma_{кр} + b(T_{кр} - T) = m - nt. \qquad (131)$$

Следовательно, если на плоскости t, γ (рис. 20) отложить значения удельных весов кипящей жидкости и находящегося с ней в равновесии сухого насыщенного пара, то при соединении этих точек получается кривая, имеющая форму параболы. При нанесении на график значений $\frac{\gamma' + \gamma''}{2}$ получается прямая, которую называют прямолинейным диаметром.

Уравнение (131), впервые предложенное Кальете—Матиасом [111], может быть предоставлено в безразмерных координатах

$$\varphi' = \frac{v'}{v_{кр}}, \quad \varphi'' = \frac{v''}{v_{кр}} \text{ и } \vartheta = \frac{T}{T_{кр}},$$

тогда

$$0{,}5\left(\frac{1}{\varphi'}+\frac{1}{\varphi''}\right)=1+K(1-\vartheta), \tag{132}$$

$$K=b\frac{T_{кр}}{\gamma_{кр}}\cdot$$

В критической точке $\gamma_{кр}=\gamma'=\gamma''$, отсюда можно определить критический удельный вес путем экстраполяции, если известна критическая температура.

В критической точке вещество может находиться под таким давлением, при котором оно будет бесконечно близко как к жидкой, так и газообразной фазе. Бесконечно малое увеличение давления переводит его в жидкое состояние и, наоборот, бесконечно малое уменьшение — в газообразное состояние.

Поэтому по правилу Кальете—Матиаса критический объем можно определить со значительно большей точностью, чем опытным путем.

Из произведенного анализа видно, что эмпирическое правило Кальете—Матиаса получает теоретическое обоснование. Вблизи критической точки его несомненно следует считать абсолютно точным. Линия прямолинейного диаметра во всем практически применяемом диапазоне температур мало отклоняется от прямой.

Критический удельный вес $\gamma_{кр}$ (или удельный объем $v_{кр}=\frac{1}{\gamma_{кр}}$) можно также определить из точного уравнения М. Планка—Гиббса

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{кр}=\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]_{кр}, \tag{133}$$

следовательно, в критической точке нет никакого различия между производной на кривой давления пара и изохоре $v=\text{const}$.

Вдали от критической точки γ'' очень мало по сравнению с γ', следовательно, для этих условий

$$\gamma'\cong 2\gamma_{кр}+2b\,(T_{кр}-T)=m'-n't. \tag{134}$$

Для охвата более широкого диапазона температур необходимо учитывать еще третий член, характеризующий параболическую кривизну,

$$\gamma'=m_0-n_0t-l_0t^2, \tag{135}$$

или

$$\gamma'=m_1-n_1t-l_1t^2-dt^3-ft^4. \tag{136}$$

Значения коэффициентов для ряда веществ по различным уравнениям приведены в табл. 21—24.

Таблица 21

Коэффициенты m_0, n_0, l_0 в уравнении (135)
γ', *кГ/л*

Холодильный агент	m_0	$10^2 \cdot n_0$	$10^4 \cdot l_0$	Диапазон температур, °С
ф-30	1,3613	0,18	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$	—20÷40
цис-$C_2H_2Cl_2$	1,2968	0,168	0,0	—30÷50
транс-$C_2H_2Cl_2$	1,3144	0,1605	0,0	—30÷50
ф-11	1,5342	0,2288	0,023	—40÷60
ф-21	1,4236	0,2316	0,026	—40÷70
ф-22	1,2849	0,3450	0,073	—70÷25
ф-23	1,1804	0,3370	0,0	—110÷284
ф-113	1,6212	0,2172	0,033	—30÷120
CH_3NH_2	0,93249	$6{,}09221 \cdot 10^{-2}$	$1{,}06443 \cdot 10^{-4}$	—80÷20

Таблица 22

Коэффициенты m, n в уравнении (131)
γ', *кГ/л*

Холодильный агент	m	$10^2 \cdot n$
CO_2	0,51056	0,1506
NH_3	0,321	0,0654
ф-11	0,7684	0,1083
ф-12	0,7060	0,134
ф-13	0,627	0,160
ф-21	0,7142	0,1078
ф-22	0,6534	0,1337
ф-113	0,8106	0,1095
ф-143	0,539	0,137
ф-152	0,480	0,0996
C_4F_{10}	0,8016	0,1524
C_2H_4	0,22179	0,061277
$C_2H_2F_2$	0,455	0,126
C_2HF_2Cl	0,655	0,122
фс-318	0,8141	0,15828
$C_2H_5NH_2$	0,3535	0,05736
SF_6	1,34797	0,19045

Таблица 23

Коэффициенты b', c', n в уравнении (112)
γ', *кГ/м*^{3}

Холодильный агент	b	c	n
NH_3	0,654	62,77	$^1/_3$
CH_3Br	1,1132	153,72	$^1/_3$
ф-13	1,57	161,0	$^1/_3$

Таблица 24

Коэффициент d в уравнении (118); γ', кГ/л

Холодильный агент	d
NH_3	0,12554
CO_2	0,2620

Для SO_2 по уравнению (136) в пределах от —50 до 90°:

$$m_1 = 1{,}434;\ n_1 = 2{,}486 \cdot 10^{-3};\ l_1 = 2{,}63 \cdot 10^{-6};$$
$$d = 5{,}591 \cdot 10^{-8};\ f = 0{,}81 \cdot 10^{-10}.$$

По новейшим исследованиям, ф-12 от —120 до 107° С

$$\gamma' = 34{,}84 + 0{,}02696\,(693{,}3 - T) + 0{,}83492\,(693{,}3 - T)^{1/2} + 6{,}02683\,(693{,}3 - T)^{1/3} - 6{,}55549 \cdot 10^{-6}\,(693{,}3 - T)^2,$$

где T°Ф; $\gamma' = \frac{lb}{cuft}$; $T_{кр} = 693{,}3$; $\gamma_{кр} = 34{,}84$.

Для расчета удельных объемов v'' мало исследованных веществ часто используется относительный метод.

Например, по правилу Бадылькеса [35], у веществ при равных давлениях в области до $\frac{T_{кр}}{T} \leqslant 1{,}20$:

$$\frac{\mu v''}{T_s\left(1 - \frac{1}{p_{кр}}\right)} = \text{idem}. \qquad (137)$$

Опытные и расчетные значения v'' приведены в табл. 25.

Таблица 25

Значения v''; эталон NH3

p, ата	v'', м³/кГ	
	опытные	расчетные
	ф-40	
0,159	2,262	2,262
0,979	0,412	0,412
2,180	0,195	0,195
11,4	0,0408	0,0410
	SO_2	
0,163	1,843	1,841
2,347	0,152	0,152
4,710	0,079	0,079
8,583	0,0446	0,0442

Для определения удельного веса в твердом состоянии следует исходить из уравнения Клапейрона—Клаузиуса:

$$r_f = AT\,(v' - v_f)\left(\frac{dP}{dT}\right)_f, \qquad (138)$$

где r_f — теплота плавления;

v_f — удельный объем твердой фазы.

В зависимости от того, увеличивается ли теплота плавления с возрастанием давления

$$\left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_f > 0\right]$$

или уменьшается

$$\left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_f < 0\right],$$

значения v' будут больше или меньше по сравнению с v_f.

Первый случай является нормальным и при плавлении происходит увеличение объема. Например, для CO_2 в тройной точке ($p_{тр} = 5{,}28$ *ата*, $t_{тр} = -56{,}6°$ С) $v_f = 0{,}661$ и $v' = 0{,}849$ *л/кГ*. Следовательно, вблизи от тройной точки необходимо увеличить давление почти в 52 раза для того, чтобы повысить температуру плавления на 1°. Давлению 1000 *ата* соответствует точка плавления 37,3°, а 10000 *ата* 75,4° ($t_{кр} = 31{,}0°$).

У воды происходит обратное явление. При нормальной точке плавления ($t = 0°$) $v_f = 1{,}099$ и $v' = 1$ *л/кГ*, а $\left(\frac{dP}{dT}\right)_f = -135$ *ата*/°К.

Под давлением 590 *ата* водный лед затвердевает при —5°; 1090 *ата* соответствует температура плавления —10°.

Удельный вес водного льда при низких температурах [74]:

t, °С	—20	—40	—60	—80	—100
γ_f, *кГ/л*	0,920	0,922	0,924	0,926	0,928

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ

Переход из одной фазы в другую у веществ, за исключением большинства кристаллов и гелия (вблизи абсолютного нуля), сопровождается поглощением или выделением скрытой теплоты. В зависимости от типа фазового превращения различают теплоту испарения (парообразования) и конденсации, плавления и затвердевания.

Значения теплоты испарения r (*ккал/кГ*) различны: при 0° у воды — 597,3, аммиака — 301,52, метиламина — 197,13, метилформиата — 120,0, октафторцилобутана — 26,29.

Фазовый переход совершается при постоянной температуре и постоянном давлении.

Поэтому

$$r = i'' - i'; \tag{139}$$

$$r = \int_{s'}^{s''} T \cdot ds = T\,(s'' - s'), \tag{140}$$

где i и s — энтальпия и энтропия обеих фаз.

Вдали от критической точки теплота испарения относительно мало зависит от температуры. Поэтому у веществ большое различие в значениях r можно объяснить путем анализа числа Трутона (см. стр. 12)

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = \frac{\mu T_s \left(s_s'' - s_s'\right)}{T_s} = \mu \left(s_s'' - s_s'\right). \tag{141}$$

У большинства холодильных агентов числа Трутона и T_s изменяются в таких пределах, что теплота испарения в значительной степени зависит от молекулярного веса μ. Действительно, у высокомолекулярных холодильных агентов ее значения малы.

Для определения числа Трутона было предложено много различных эмпирических зависимостей. Наиболее теоретически обоснованы уравнения Кистяковского [16]

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = 8{,}75 + 4{,}571 \lg T_s \tag{142}$$

и Цедерберга [15]

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = \frac{1{,}987 \left(1 - \frac{1}{p_{кр}}\right) \ln p_{кр}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}}. \tag{143}$$

Уравнение (143) может быть применимо и для расчета ассоциированных веществ. Получаемая при этом погрешность вытекает из следующего анализа:

По уравнению (83)

$$\ln p_{T \to T_s} = \frac{\psi r_s}{ART_s}\left(1 - \frac{T_s}{T}\right).$$

С известным только приближением можно принять

$$\ln p_{кр} = \frac{\psi r_s}{ART_s}\left(1 - \frac{T_s}{T_{кр}}\right), \tag{144}$$

отсюда

$$\frac{\psi r_s}{ART_s} = \psi \frac{847{,}83}{426{,}94} \frac{\mu r_s}{T_s} = \frac{\ln p_{кр}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}} \tag{145}$$

или

$$\frac{\mu r_s}{T_s} = \frac{1{,}987}{\psi} \frac{\ln p_{кр}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}}. \tag{146}$$

Далее из приближенного уравнения Нернста [35]

$$p(v'' - v') \simeq RT\left(1 - \frac{p}{p_{кр}}\right), \tag{147}$$

откуда

$$\frac{1}{\psi} = \frac{v_s'' - v_s'}{v_s^{id}} = 1 - \frac{1}{p_{кр}},$$

и уравнение (146) будет адекватно уравнению (143).

Точное определение теплоты испарения во всем интервале температур от тройной до критической точки возможно путем использования соотношений между P, T, v'', v', которые взаимосвязаны с критерием α (уравнение 78),

$$\frac{r}{AP(v'' - v')} = \frac{b_0}{T} = \alpha = \frac{1}{T} \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)}$$

и, следовательно,

$$r = \alpha AP(v'' - v') = \frac{b_0}{T} AP(v'' - v'). \tag{148}$$

Из уравнения (99)

$$b_0 = b - cT + 6dT^7,$$

причем индивидуальные коэффициенты b, c, d определяют из зависимости для кривой давления пара

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T + dT^6.$$

Так как

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{T} \frac{d \ln \pi}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{T} \frac{T_{кр}^2 \vartheta^3}{T} \frac{d \ln \pi}{d(\vartheta)} =$$

$$= \vartheta \frac{d \ln \pi}{d\vartheta}, \tag{149}$$

то дифференцированием уравнения (107) находим

$$\alpha = c - \frac{c \ln \vartheta_s - \ln \pi_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}\left(6\vartheta^6 + \frac{36}{\vartheta}\right), \tag{150}$$

и отсюда

$$r = AP\,(v'' - v')\left[c - \nu\left(6\vartheta^6 + \frac{36}{\vartheta}\right)\right], \qquad (151)$$

где

$$\nu = \frac{c \ln \vartheta_s - \ln \pi_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}; \qquad -\ln \pi_s = -\ln \frac{1}{p_{кр}} = \ln p_{кр}.$$

Значения r по уравнениям (151) и (139) должны совпадать.

Для расчета веществ по немногим опытным данным предложены эмпирические интерполяционные уравнения:

$$r = (r_0 + aT - bT^2)\left(1 - \frac{p}{p_{кр}}\right) \text{ [112]}; \qquad (152)$$

$$r = a\,(T_{кр} - T) - b\,(T_{кр} - T)^2 \text{ [89]}; \qquad (153)$$

$$r = a\,(T_{кр} - T)^n \text{ [113]}; \qquad (154)$$

$$r = r_s\left(1 - 0{,}6\,\frac{T}{T_{кр}}\,\frac{T - T_s}{T_{кр} - T_s}\right) \text{ [114]}; \qquad (155)$$

$$r = a\left[1 - \left(\frac{T}{T_{кр}}\right)^2\right]^n \text{ [115]}; \qquad (156)$$

$$r = a\,(\gamma' - \gamma'')^n \text{ [111]}; \qquad (157)$$

$$r = a\,(T_{кр} - T)^{\frac{1}{n}} - b\,(T_{кр} - T) \text{ [116]}; \qquad (158)$$

$$r = a - bt - ct^2 \text{ [70]}; \qquad (159)$$

$$r = -6{,}7\,\frac{T_{кр}}{\mu}\lg \pi\,\frac{\vartheta}{(1 - \vartheta)^{0{,}62}} \text{ [117]}. \qquad (160)$$

Теоретически обоснованы только уравнения, удовлетворяющие условиям вблизи критической области:

$$r = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dr}{dT} = -\infty.$$

Первое условие вытекает из того, что

$$v'_{кр} = v''_{кр} = v_{кр},$$

следовательно, никакого фазового перехода не существует.

Второе условие согласуется с уравнением (стр. 73):

$$c''_x - c'_x = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T},$$

так как в критической точке теплоемкость кипящей жидкости $c'_x = \infty$, насыщенного пара $c''_x = -\infty$ и $r = 0$.

Этим условиям отвечает уравнение (154), при дифференцировании которого

$$\frac{dr}{dT} = -\frac{na}{(T_{кр} - T)^{1-n}} = -\frac{nr}{T_{кр} - T} \qquad (161)$$

и в критической точке
$r = 0$ и при $n < 1$ $\frac{dr}{dT} = -\infty$;

Уравнение (154) можно преобразовать:

$$r = aT_{кр}\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n = c\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n. \qquad (162)$$

При 1 физ. *атм*

$$r_s = c\left(1 - \frac{T_s}{T_{кр}}\right)^n, \qquad (163)$$

следовательно,

$$r = r_s\left(\frac{1 - \frac{T}{T_{кр}}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}}\right)^n. \qquad (164)$$

Значения коэффициентов a, b, c, n для различных холодильных агентов приведены в табл. 26—28.

Таблица 26

Коэффициенты a, n в уравнении (154)

Холодильный агент	a	n	Диапазон температур, °С
H_2O	82,8	1/3	До 220
CO_2	15,2	0,38	Вся область
CH_3Br	6,925	0,41	—50÷50
CH_4	24,95	3/8	Вся область
ф-11	6,31	3/8	» »
ф-12	6,29	3/8	» »
ф-13	6,11	3/8	» »
ф-21	8,45	3/8	» »
ф-22	8,83	3/8	» »
ф-216	5,47	1/3	—20÷40
C_2H_6O	13,883	0,415	—30÷50

Коэффициенты для фреонов метановой группы взяты по Зегеру [23].

У этана по уравнению (162) $c = 163$ и $n = 0{,}361$.

Таблица 27

Коэффициенты a, b, n в уравнении (158)

Холодильный агент	a	b	n	Диапазон температур, °С
NH_3	39,938	0,589	0,5	—45÷52
ф-12	4,633	0,1070	0,5	—40÷50
N_2O	0,526	0,3506	0,57	—90,8÷—35

Таблица 28

Коэффициенты a, b, c в уравнении (159)

Холодильный агент	a	b	$10^4 \cdot c$	Диапазон температур, °С
SO_2	91,02	0,215	2,22	—50÷50
ф-113	37,90	0,0675	0,7	—30÷80

Степень точности расчета по приведенным таблицам может быть оценена в среднем около 1% (по отношению к сглаженным графикам r, полученным из уравнения Клапейрона — Клаузиуса и разности $i'' - i'$).

Заслуживает внимания новое интерполяционное уравнение Воляка [118]

$$r = b_1 \cdot 10^{-c_1 v'} - b_2 \cdot 10^{-c_2 (v'' - v')}, \qquad (165)$$

где b_1, b_2, c_1, c_2 — индивидуальные коэффициенты;
r — *ккал/кГ*;
v — *см³/Г*.

Степень точности в среднем составляет около 1%.

При удалении на 20° от критической точки

$$r \approx B_1 \cdot 10^{-c_1 v'}. \qquad (166)$$

Необходимо также отметить эмпирическое правило Карапетьянца [119], согласно которому отношения мольных теплот испарения при температурах, равно удаленных от соответствующих им критических температур, для любой пары веществ должны быть постоянными:

$$\frac{\mu_2 r_2}{\mu_1 r_1} = \text{const}. \qquad (167)$$

при

$$t_{кр_2} - t_2 = t_{кр_1} - t_1.$$

Степень точности расчета по этому относительному методу для большинства веществ варьирует в пределах ±3%. Таким образом, для определения теплоты испарения малоисследованных

веществ достаточно располагать всего лишь двумя опытными значениями ($t_{кр}$ и r при любой температуре t).

При использовании уравнения (160) необходимы также две опорные точки ($p_{кр}$ и $T_{кр}$), но погрешность в отдельных случаях очень велика. Так, для CO_2 при $\vartheta = 0{,}64$ и $\pi = 0{,}014$ находим $\frac{\mu r}{T_{кр}} = 15{,}02$, между тем как по опытным данным 19,94.

При определении теплоты сублимации r_{sb}, состоящей из теплоты плавления r_f и теплоты испарения r,

$$r_{sb} = r_f + r \tag{168}$$

можно также исходить из уравнения Клапейрона—Клаузиуса

$$r_{sb} = AT\,(v'' - v_f)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sb} \tag{169}$$

$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sb}$ находят по кривой равновесия твердой фазы и пара.

У большинства холодильных агентов, за исключением CO_2 и SF_6, твердое состояние наступает при очень низком давлении.

Температура затвердевания N_2O только на 2° ниже нормальной температуры кипения, и его тройная точка соответствует 0,90 *ата*.

Уравнение (168) строго справедливо лишь в тройной точке.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Количество тепла, которое нужно сообщить веществу, чтобы при данных условиях изменить его температуру на 1°, выражено зависимостью

$$c = \frac{dQ}{dT}.$$

Теплоемкость измеряют обычно в *ккал/кг* °С, иногда ее выражают в единицах работы на градус стоградусной шкалы температур. В новой международной системе единиц в качестве единой меры энергии всех видов принят киловатт-час (860 *ккал*) [120].

Теплоемкости газов и паров при постоянных давлении c_p и объеме c_v существенно отличаются друг от друга.

Значения c_p^{id} и c_v^{id} идеального газа зависят только от температуры (табл. 29).

Для определения c_p^{id} в широком диапазоне температур могут служить интерполяционные уравнения:

$$c_p^{id} = a + bt + dt^2 \tag{170}$$

или

$$c_p^{id} = A + BT - \frac{C}{T^2}. \tag{171}$$

Теплоемкость идеального газа приведена в табл. 29.

Таблица 29

Значения c_p^{id} [74]

Холодильный агент	t, °C					
	—100	—50	0	25	75	100
ф-11	—	0,1190	0,1311	0,1362	0,145	0,1487
ф-12	0,1018	0,1170	0,1307	0,1370	0,1480	0,1530
ф-22	0,117	0,130	0,143	—	—	0,156
ф-23	—	—	—	0,182	—	0,209
ф-30	—	—	0,1404	—	—	0,166
ф-40	—	—	—	0,192	—	0,220
ф-160	—	—	0,222	0,234	—	0,258
ф-170	—	0,353	0,393	—	—	0,490
ф-290	—	—	0,3702	0,3985	—	0,4821
изо-C_4H_{10}	—	—	0,3864	0,3981	—	0,4831
C_2H_4	0,295	0,316	0,352	0,373	—	0,439
N_2O	—	—	0,213	0,218	—	0,228
CO_2	0,170	0,182	0,196	—	—	0,220
SO_2	—	0,140	0,145	—	—	0,159

Значения c_p^{id} для ф-12 получены с помощью спектроскопических измерений по данным Юсти и Лангера [121]. По последним данным она выше: при $t = 0°$, $c_p^{id} = 0{,}138$ [74].

Отдельные агенты изучены недостаточно и имеются только неполные данные для c_p^{id}. Например:

ф-14	0,132 ($t = -80°$)
$C_2H_2Cl_2$	0,162 ($t = 15°$)
CH_3NH_2	0,419 (в среднем)
$H{\cdot}COOCH_3$	0,309 (в среднем)

Для SF_6 [122]

$$c_p^{id} = 0{,}2185 + 2{,}88 \cdot 10^{-5} T - \frac{6{,}17 \cdot 10^3}{T^2}.$$

Постоянные a, b, d для ряда агентов приведены в табл. 30.

По новейшим данным на основании спектроскопических исследований И. Мази для ф-12 [74]

$$c_v^{id} = 0{,}0080993 + 3{,}32662 \cdot 10^{-4} T - 2{,}413896 \cdot 10^{-7} T^2 + 6{,}72363 \cdot 10^{-11} T^3,$$

где T выражено в °Ф.

Уравнение действительно для области от —100 до 370° С.

Таблица 30

Постоянные по уравнению (170)

Холодильный агент	a	$10^2 \cdot b$	$10^6 \cdot d$
NH_3	0,4212	0,0151	0,38051
SO_2	0,145	0,014135	0,0705
CO_2	0,1965	0,023	—
ф-13	0,1459	0,0304	—0,44
ф-21	0,1328	0,0159	—
ф-22	0,143	0,0257	—
ф-113	0,149	0,023	—
ф-114	0,1505	0,0225	—
ф-170	0,393	0,08292	0,3993
н-C_4F_{10}	0,208	0,036	—
CH_3Br	0,097	0,019	—
C_2H_6O	0,3224	0,0693	—

(для аммиака — температура в °К)

До тех пор, пока отклонения от идеально газового состояния невелики, теплоемкость очень мало зависит от давления. С увеличением давления теплоемкость газа сильно возрастает и в критической точке равна ∞

$$c_p = f(P, T);$$

$$c_p = c_p^{id} + \Delta c_p, \tag{172}$$

где Δc_p является корректирующим членом, учитывающим отклонения реального газа от идеального.

Согласно точному уравнению термодинамики

$$\Delta c_p = -AT \int \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dP; \tag{173}$$

$$\Delta c_v = AT \int \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v dv. \tag{174}$$

Корректирующие члены вычисляются с помощью производных $\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$ или $\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}$, определяемых по уравнениям состояния.

Термическое уравнение состояния должно отличаться высокой степенью точности, требуемой для определения Δc_p и Δc_v; близкие значения удельных объемов, вычисленные по этому уравнению и найденные опытным путем, не всегда достаточны. Необходимо, чтобы значения первых и вторых производных соответствовали их истинным величинам.

Для распространенного уравнения состояния в соответствии с (34а):

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{C_m + C_{m+1}P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n};$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P} + \frac{n\,(C_m + C_{m+1}P)}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}; \tag{175}$$

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{n\,(n+1)\,(C_m + C_{m+1}P)}{T^2\left(\frac{T}{100}\right)^n}; \tag{176}$$

$$AT\int_0^P \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dP = -AT\int_0^P \frac{n\,(n+1)\,(C_m + C_{m+1}P)}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n} dP =$$

$$= -\frac{An\,(n+1)}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}\left(C_m P + \frac{C_{m+1}P^2}{2}\right) =$$

$$= -\frac{An\,(n+1)\,P}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}\left(C_m + \frac{C_{m+1}P}{2}\right); \tag{177}$$

$$c_p = c_p^{id} + \frac{An\,(n+1)\,P}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}\left(C_m + \frac{C_{m+1}P}{2}\right); \tag{178}$$

$$\Delta c_p = \frac{An\,(n+1)\,P}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}\left(C_m + \frac{C_{m+1}P}{2}\right). \tag{179}$$

В табл. 31 даны значения c_p для аммиака и углекислоты.

$$c_p \cong c_p^{id} + p \cdot \Delta c_{p1}. \tag{178а}$$

Значения Δc_{p1} для фреонов при повышении давления на каждую физическую атмосферу приведены в табл. 32.

Вместо уравнения для идеального газа

$$c_p^{id} - c_v^{id} = AR \tag{180}$$

Таблица 31

Теплоемкость паров аммиака и углекислоты

c_p паров аммиака [123]

t, °C	p, *атм*								
	0	1	2	4	6	8	10	12	14
	температура насыщения, °C								
	−1	−33,35	−18,57	−1,54	9,67	18,27	25,34	31,40	36,74
—	—	0,5593	0,5935	0,6457	0,6878	0,7242	0,7575	0,7890	0,8199
−30	0,4829	0,5513	—	—	—	—	—	—	—
−20	0,4856	0,5344	—	—	—	—	—	—	—
−10	0,4885	0,5247	0,5704	—	—	—	—	—	—
0	0,4917	0,5194	0,5532	0,6392	—	—	—	—	—
20	0,4985	0,5161	0,5364	0,5848	0,6438	0,7142	—	—	—
40	0,5058	0,5181	0,5315	0,5619	0,5970	0,6371	0,6826	0,7346	0,7946
60	0,5137	0,5227	0,5322	0,5322	0,5529	0,5759	0,6012	0,6290	0,6932
80	0,5220	0,5288	0,5399	0,5510	0,5671	0,5844	0,6029	0,6227	0,6438
100	0,5036	0,5359	0,5414	0,5528	0,5648	0,5774	0,5905	0,6043	0,6188
120	0,5394	0,5437	0,5481	0,5570	0,5662	0,5758	0,5856	0,5958	0,6064
150	0,5532	0,5563	0,5595	0,5660	0,5725	0,5792	0,5860	0,5930	0,6001

c_p паров углекислоты [124]

t, °C	p, *ата*							
	20,5	24,5	27,3	54,1	61,7	68,2	75,8	85,4
−10	0,288	—	—	—	—	—	—	—
0	0,277	—	0,311	—	—	—	—	—
10	0,268	—	0,308	—	—	—	—	—
13,2	—	—	—	0,732	0,890	1,125	1,468	2,11
20	0,256	—	0,285	—	—	—	—	—
30	0,247	—	0,253	—	—	—	—	—
38	—	0,288	—	0,325	0,438	0,567	0,733	0,994
67,6	—	0,246	—	0,275	0,323	—	0,485	
98,1	—	—	—	—	0,320	—	0,462	0,597
114,9	—	—	—	—	0,313	—	0,384	0,532

Таблица 32

Δc_{p1} фреонов [121]

t, °C	−50	−25	0	25	50	75	100
ф-11	0,0088	0,0058	0,0042	0,0033	0,0026	0,0021	0,0017
ф-12	0,00538	0,0039	0,00293	0,00225	0,00177	0,00141	0,00115
ф-13	0,0031	0,0023	0,0017	0,0013	0,0011	0,00082	0,00067

действительно уравнение

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - AT \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} \tag{181}$$

или

$$c_p - c_v = - AT \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}. \tag{182}$$

Теплоемкость, соответствующая температурам и давлениям кривых насыщения, определяется исходя из $c = \frac{dQ}{dT}$.

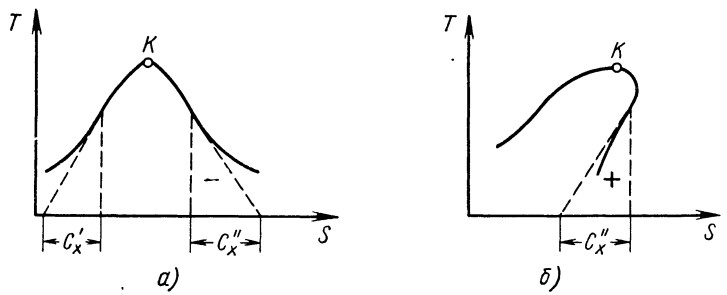


Рис. 21. Величина теплоемкости в s, T-диаграмме: $а$ — c_x'' отрицательная; $б$ — c_x'' положительная

Учитывая, что $dQ = T \cdot ds$,

$$c = T \frac{ds}{dT}. \tag{183}$$

Для кипящей жидкости вдоль левой пограничной кривой в s, T-диаграмме

$$c_x' = T \frac{ds'}{dT},$$

для сухого насыщенного пара

$$c_x'' = T \frac{ds''}{dT}, \tag{184}$$

следовательно, c_x' и c_x'' являются подкасательными (рис. 21)

и

$$c_x'' - c_x' = T \frac{d(s'' - s')}{dT} = T \frac{d\left(\frac{r}{T}\right)}{dT} = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}. \tag{185}$$

Из уравнения

$$\frac{dr}{dT} = -\frac{na}{(T_{кр} - T)^{1-n}} = -\frac{nr}{T_{кр} - T}$$

находим

$$c''_x - c'_x = -\frac{nr}{T_{кр} - T} - \frac{r}{T}. \qquad (186)$$

С учетом уравнения (182)

$$c_p - c_x = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x, \qquad (187)$$

где $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x = \frac{dP}{dT}$, т. е. соответствует производной на кривой давления пара. Это уравнение действительно для левой и правой пограничных кривых.

При достаточном удалении от критической точки значения c'_x практически не отличаются от c'_p при постоянном давлении. Это связано с тем, что в указанной области изобары жидкости практически совпадают с левой пограничной кривой. Действительно, из (187)

$$c'_p = c'_x + AT \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \frac{dP}{dT} \qquad (188)$$

и так как

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \simeq 0, \quad \text{то} \quad c'_p \simeq c'_x. \qquad (189)$$

Следовательно, c'_x соответствует также теплоемкости переохлажденной жидкости, поскольку $c'_p = c'_x \simeq f(T)$.

Между теплоемкостью c''_x и c''_p (теплоемкостью пара при постоянном давлении) существует точная зависимость

$$c''_x = c''_p - AT \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right] \frac{dP}{dT}. \qquad (190)$$

Так как

$$AT \frac{dP}{dT} = \frac{r}{v'' - v'},$$

то, подставляя его в уравнение (190), получим

$$c''_x = c''_p - \frac{r}{v'' - v'} \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right], \qquad (191)$$

или, использовав уравнение

$$c''_x - c'_x = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T},$$

находим

$$c'_x = c''_p - \frac{dr}{dT} + \frac{r}{T} - \frac{r}{v'' - v'} \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (192)$$

При очень низких давлениях ($p_V \simeq RT$)

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_x' = c_p'' - c_p'. \tag{193}$$

По Р. Планку,

$$c_x' = f(T) + \frac{b'}{(T_{кр} - T)^{1-n}}, \tag{194}$$

$$c_x'' = f(T) - \frac{b''}{(T_{кр} - T)^{1-n}} - \frac{r}{T}, \tag{195}$$

и тогда $b' + b'' = na$.

Принимая

$$f(T) = a_0 - b_0 T,$$

получим

$$c_x' = a_0 - b_0 t + \frac{b'}{(t_{кр} - t)^{1-n}}. \tag{196}$$

В критической точке $\frac{b'}{(t_{кр} - t)^{1-n}} = \infty$ и, следовательно, $c_x' = \infty$, что соответствует требованиям термодинамики.

В ограниченной области температур используют зависимость

$$c_x' = a_1 + b_1 t + d_1 t^2, \tag{197}$$

которая в узком диапазоне является линейной ($d_1 = 0$). Согласно уравнению (244), теплоемкость c_x' может быть определена по энтальпии i'.

В табл. 33 приведены значения коэффициентов a_1, b_1, d_1 согласно уравнению (197)

Таблица 33

Коэффициенты a_1, b_1, d_1 [74]

Холодильный агент	a_1	$10^3 \cdot b$	d_1	Диапазон температур, °С
SO_2	0,325	0,0	0,0	—50 ÷ 0
ф-11	0,210	0,15	0,0	—30 ÷ 50
ф-12	0,2232	0,35	0,0	—80 ÷ 20
	0,195881*	—0,118759*	0,361742*	—104 ÷ —20 (°Ф)
ф-21	0,2471	0,189	0,0	—12 ÷ 65
ф-22	0,2819	0,784	0,0	—17 ÷ 55
ф-113	0,2148	0,207	0,0	—30 ÷ 60
ф-216 [35]	0,235	0,364	0,0	—20 ÷ 50
C_4F_{10} [35]	0,254	0,500	0,0	—30 ÷ 30
C_2H_6O	0,572	0,667	0,0	—40 ÷ 40

* По новейшим данным университета штата Пенсильвания (США)

Для аммиака во всей области температур [74]

$$c_x' = 0{,}7491 - 0{,}000136t + \frac{4{,}0225}{(133-t)^{0{,}5}}.$$

Теплоемкость c_x' некоторых холодильных агентов:

пропан [125]

t, °C	—100	—30	—60	—40	—20	0	20
c_x'	0,488	0,503	0,513	0,537	0,56	0,58	0,60

этилен [126]:

t, °C	—110	—100	—90	—80	—70	—60	—50	—40	—30
c_x'	0,500	0,520	0,593	0,570	0,603	0,640	0,680	0,725	0,785

хлористый этил [127]:

t, °C	—80	—20	—10	0	10	20	30	40
c_x'	0,369	0,373	0,379	0,385	0,392	0,399	0,408	0,417

Значения c_x' отдельных холодильных агентов приведены ниже:

N_2O	0,563	(0° C)	[74]
ф-13B1	0,19	(0° C)	[128]
ф-115	0,29	(30° C)	[129]
CH_3NH_2	0,77	(15° C)	[130]
$(CH_3)_2NH$	0,62	(15° C)	[131]
$C_2H_5NH_2$	0,691	(20° C)	[73]
$H{\cdot}COOCH_3$	0,483	(15° C)	[124]

На основании данных опыта для всех фторхлорпроизводных от метана до бутана Бадылькес [35] установил простую закономерность для мольной теплоемкости $\mu c_x'$ при 1 *атм*:

$$\mu c_x' = \beta \mu^{\delta}, \qquad (198)$$

где $\delta = 0{,}4$; $\beta = 3{,}215 + 0{,}925\ m$, причем m — число углеродных атомов. Степень точности формулы (198) ±3%.

Теплоемкость c_f веществ в твердом состоянии (*ккал/кГ* °C):

Вода при $t = 0°$ C $c_f = 0{,}505$; при $t = -100°$ $c_f = 0{,}325$.

Общее уравнение при $t < 0$:

$$c_f = 0{,}505 + 4{,}18 \cdot 10^{-3} t + 23{,}8 \cdot 10^{-6} t^2.$$

Аммиак [74] при $t = -103 \div -188°$ C $c_f = 0{,}5$.

Сернистый ангидрид [74] при $T = 160°$ K $c_f = 0{,}224$; при $T = 190°$ C $c_f = 0{,}250$.

Сухой лед (CO_2) при t —56° ÷ —110° C $c_f = 0{,}400 - 0{,}00283\,T + 0{,}0000125T^2$ [74].

Шестифтористая сера [122]:

$T°$ K	100	110	120	130	140	150	160	180	200
c_f	0,0955	0,100	0,105	0,111	0,117	0,123	0,129	1,147	0,170

В соответствии с уравнением (193) для твердой фазы

$$\frac{dr}{dT} = c_p'' - c_f'. \tag{199}$$

ПОКАЗАТЕЛЬ АДИАБАТЫ

По закону Пуассона линия адиабаты ($s = \text{const}$) для паров и газов в P, v-диаграмме характеризуется зависимостью

$$Pv^k = \text{const}. \tag{200}$$

Дифференцируя уравнение (200), находим показатель адиабаты

$$k = -\frac{v}{P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad}}. \tag{201}$$

Исходя из правил дифференцирования,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{ad}. \tag{202}$$

С другой стороны, согласно точному термодинамическому соотношению [74]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{ad} = \frac{A}{c_p} T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \tag{203}$$

следовательно,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \frac{A}{c_p} T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2; \tag{204}$$

Р. Планк [74], используя уравнение (181), находит

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T - \frac{c_p - c_v}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{c_v}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T. \tag{205}$$

Для идеального газа

$$v = \frac{RT}{P}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2};$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad} = -\frac{c_v}{c_p}\frac{RT}{P^2}. \tag{206}$$

Подставляя теперь $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad}$ в уравнение (201), получим

$$k^{id} = \frac{Pv}{RT\frac{c_v}{c_p}} = \frac{c_p^{id}}{c_v^{id}}. \tag{207}$$

Таблица 34

k^{id} холодильных агентов

Холодильный агент	t, °C										
	−100	−75	−50	−25	0	25	47,5	50	75,0	100	200
SO_2	—	—	—	—	1,272	—	—	—	—	—	1,221
CO_2	—	1,370	—	—	1,307	1,293	—	—	—	1,27	1,217 (300°)
N_2O	—	—	—	—	1,285	1,274	—	—	—	1,246	1,226
C_2H_4	—	—	1,288	—	1,251	1,234	—	—	—	1,192	1,157
ф-11	—	—	1,138	1,131	1,124	1,119	—	1,114	1,111	1,108	—
ф-12	1,193	1,176	1,164	1,153	1,143	1,137	—	1,1355	1,124	1,120	—
ф-13	1,206	1,187	1,172	1,160	1,150	1,142	—	1,135	1,129	1,124	—
ф-113	—	—	—	—	—	—	—	1,080 (60°)	—	1,075	—
ф-40	—	—	—	—	1,266	—	1,165	—	1,153	—	—
ф-21	—	—	—	—	—	—	1,178	—	—	1,149	—
ф-22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,163	—
ф-23	—	—	—	—	—	1,185	—	—	—	1,157	1,673

Так как

$$c_p^{id} - c_v^{id} = AR = \frac{1{,}987}{\mu},$$

то из уравнений (206) и (207)

$$k^{id} = \frac{1}{1 - \frac{1{,}987}{\mu c_p^{id}}}. \qquad (208)$$

Для реального газа $k \neq \frac{c_p}{c_v}$ и показатель адиабаты определяется из уравнения

$$k = -\frac{v}{P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{ad}} =$$

$$= -\frac{v}{P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}\frac{c_p}{c_v}, \qquad (209)$$

причем $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ находят из уравнения состояния.

При очень малых давлениях $k \simeq k^{id}$

В общем случае

$$k = k^{id} + \Delta k, \qquad (210)$$

где Δk является корректирующим членом, учитывающим в соответствии с уравнением (209) влияние давления реального газа при равных температурах. С помощью методов квантовой механики по спектроскопическим данным определяют $c_p^{id} = f(T)$ и отсюда k^{id}.

В табл. 34 даны отдельные значения k^{id} [74].

На рис. 22 показана зависимость $\frac{c_p}{c_v}$ от температуры и давления для аммиака [132].

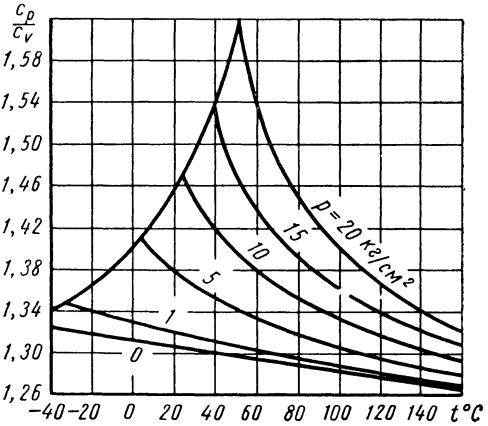


Рис. 22. Значения $\frac{c_p}{c_v}(\neq k)$ для аммиака

ЭНТАЛЬПИЯ

Исходя из выражения для элементарного изотермического дроссель-эффекта

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T = Av - AT\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_P = -AT^2\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$$

и интегрируя при $T = \text{const}$, находим

$$i = f(T) - AT^2\int\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP. \qquad (211)$$

В идеальногазовом состоянии ($p \to 0$; $v \to \infty$)

$$P = \frac{RT}{v} \quad \text{или} \quad v = \frac{RT}{P},$$

и между молекулами силовое взаимодействие отсутствует. Поэтому внутренняя энергия u зависит только от температуры, и ее связь с теплоемкостью при постоянном объеме c_v^{id}:

$$du = c_v^{id}dT; \; u = \int c_v^{id}dT = \varphi(T). \qquad (212)$$

С другой стороны энтальпия

$$i^{id} = u + APv = u + ART \qquad (213)$$

и, следовательно, также зависит от температуры

$$di = c_p^{id}dT; \; i^{id} = \int c_p^{id}dT = f(T). \qquad (214)$$

Для идеального газа

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{P},$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = 0, \tag{215}$$

отсюда

$$f(T) = i^{id} = \int c_p^{id} dT + \text{const}; \tag{216}$$

$$i = \int c_p^{id} dT - AT^2 \int\left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP. \tag{217}$$

Если за исходную точку принять $p = 0$ (бесконечно разреженный газ) и $t = 0°$ С,
то

$$i = \int_{273,16}^{T} c_p^{id} dT - AT^2 \int_0^P \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP + \text{const}. \tag{218}$$

Для определения постоянной принимают

$$i'_{t=0} = 100{,}00 \text{ при } t = 0° \text{ С},$$

следовательно,

$$i''_{t=0} = i'_{t=0} + r_{t=0} = 100{,}00 + r_{t=0}. \tag{219}$$

Отсюда, подставляя $i''_{t=0}$ в уравнение (218), получим

$$i''_{t=0} = 100{,}00 + r_{t=0} =$$

$$= -A \cdot 273{,}16 \left| \int_0^{P_{t=0}} \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP \right|_{T=273,16} + \text{const}. \tag{320}$$

Таким образом,

$$\text{const} = 100{,}00 + r_{t=0} +$$

$$+ A \cdot 273{,}16 \left| \int_0^{P_{t=0}} \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP \right|_{T=273,16}. \tag{221}$$

Подставим значение const в уравнение (218)

$$i = \int_{273,16}^{T} c_p^{id} dT + A \cdot 273,16^2 \left| \int_0^{P_{t=0}} \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P dP \right|_{T=273,16} -$$

$$- AT^2 \int_0^P \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} - \right] dP + 100,00 + r_{t=0}. \qquad (222)$$

Из уравнения состояния

$$v = \frac{RT}{P} - \Delta v$$

и тогда

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta v - T \frac{\partial (\Delta v)}{\partial T}}{T^2}. \qquad (223)$$

Как было отмечено, для большинства холодильных агентов в широком диапазоне температур

$$\Delta v = \frac{C_m + C_{m+1} P}{\left(\frac{T}{100} \right)^n},$$

поэтому

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{(n+1)(C_m + C_{m+1} P)}{T^2 \left(\frac{T}{100} \right)^n}, \qquad (224)$$

а так как по уравнению (170)

$$c_p^{id} = a + bt + dt^2,$$

то после подстановки в уравнение (222) находим

$$i = \left(a + \frac{bt}{2} + \frac{dt^2}{3} \right) t + A(n+1) \times$$

$$\times \left[\frac{C_m P_{t=0} + \frac{C_{m+1} P_{t=0}^2}{2}}{2,7316^n} - \frac{C_m P + \frac{C_{m+1} P^2}{2}}{\left(\frac{T}{100} \right)^n} \right] +$$

$$+ 100,00 + r_{t=0}. \qquad (225)$$

В тех случаях, когда уравнение состояния представлено в виде функциональной зависимости $P = f(v, T)$ (например, уравнение Битти—Бриджмена), используется точное термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - AP = AT^2\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_v, \qquad (226)$$

которое после интегрирования при $T = \text{const}$ приводит к выражению

$$u = f(T) + AT^2\int\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_v dv. \qquad (227)$$

Для идеального газа

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v}; \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_v = 0, \qquad (228)$$

отсюда

$$f(T) = u^{id} = \int c_v^{id}dT + \text{const}, \qquad (229)$$

$$u = \int c_v^{id}dT + AT^2\int\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_v dv + \text{const}. \qquad (230)$$

Так как $i = u + APv$,
то

$$i = \int c_v^{id}dT + AT^2\int\left[\frac{\partial\left(\frac{P}{T}\right)}{\partial T}\right]_v dv + APv + \text{const}. \qquad (231)$$

Взяв за исходную точку c_v^{id} и используя уравнение состояния Битти—Бриджмена, получим

$$i = \int c_v^{id}dT + \frac{A_0A}{v}\left(\frac{a}{2v} - 1\right) + \frac{3RcA}{vT^2}\left(1 + \frac{B_0}{2v} - \frac{B_0b}{3v^2}\right) +$$

$$+ APv + \text{const}, \qquad (232)$$

или для диапазона, охватывающего область температур и давлений, применяемых в холодильной технике ($c = 0$),

$$i = \int c_v^{id}dT + \frac{A_0A}{v}\left(\frac{a}{2v} - 1\right) + APv + \text{const}. \qquad (233)$$

Поскольку в технические расчеты всегда входит не абсолютное значение энтальпии, а только ее изменение, то можно так же, как и в уравнении (217), за исходную точку принять

$$i'_{t=0} = 100{,}00 \text{ при } t = 0^\circ \text{ C}.$$

Тогда из уравнения (233)

$$\text{const} = 100{,}00 + r_{t=0} - \frac{A_0 A}{v''_{t=0}}\left(\frac{a}{2v''_{t=0}} - 1\right) - AP_{t=0}v''_{t=0}. \quad (234)$$

Подставляя теперь значение const в уравнение (233), получим

$$i = 100{,}00 + r_{t=0} + \int_{273,16}^{T} c_v^{id}dT - \frac{A_0 A}{v''_{t=0}}\left(\frac{a}{2v''_{t=0}} - 1\right) +$$

$$+ \frac{A_0 A}{v}\left(\frac{a}{2v} - 1\right) + APv - AP_{t=0}v''_{t=0}. \quad (235)$$

Для определения c_v^{id} в широком диапазоне температур может служить интерполяционное уравнение

$$c_v^{id} = a' + b'T - \frac{c'}{T} \quad (236)$$

и поэтому

$$\int_{273,16}^{T} c_v^{id}dT = \left(a'T - \frac{b'T^2}{2} + \frac{c'}{T}\right) - \left(a' \cdot 273{,}16 + \right.$$

$$\left. + \frac{b' \cdot 273{,}16^2}{2} + \frac{c'}{273{,}16}\right). \quad (237)$$

Корректирующий член, учитывающий отклонение свойств реального газа, т. е. зависимость энтальпии от давления,

$$\Delta i = i - i^{id} = -AT^2 \int \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_P dP. \quad (238)$$

Зная величину i'' из уравнения (225), находим

$$i' = i'' - r \quad (239)$$

С другой стороны, на основании первого и второго законов термодинамики

$$Tds' = di' - Av'dP \quad (240)$$

или

$$c'_x = T\frac{ds'}{dT} = \frac{di'}{dT} - Av'\frac{dP}{dT}, \quad (241)$$

где $\frac{dP}{dT}$ определяется по кривой давления пара.

При некотором удалении от критической точки

$$Av' \frac{dP}{dT} \simeq 0 \tag{242}$$

и

$$i' = 100{,}00 + \int_{273{,}16}^{T} c'_x dT. \tag{243}$$

Так как

$$c'_x = a_1 + b_1 t + d_1 t^2,$$

то

$$i' = 100{,}00 + \left(a_1 + \frac{b_1}{2} t + \frac{d_1}{3} t^2\right) t. \tag{244}$$

Значения i', получаемые по уравнениям (239) и (244), должны совпадать.

Достигаемая обычно степень точности уравнения кривой давления пара $\ln p = f(T)$ в пределах 0,5% приводит к существенным погрешностям при расчете производной $\frac{dP}{dT}$. Вследствие этого значения $r_{кл}$, определяемые по уравнению Клапейрона—Клаузиуса, дают разброс точек до ∽3%. Это отражается и на величинах $i'_{кл} = i'' - r_{кл}$.

Если теплоемкость c'_x экспериментально найдена с помощью современных адиабатических калориметров, обеспечивающих степень точности 0,5—1%, то сглаженные значения $r_{сгл}$ можно получить по уравнению

$$r_{сгл} = i'' - i',$$

причем i' определяют по уравнению (243), а i'' по (225) (при наличии точных значений c_p^{id}, получаемых при помощи методов квантовой механики по спектроскопическим данным).

При недостаточной точности экспериментальных данных или их отсутствии можно использовать метод [43]:

$$r_{сгл} = i'' - i'_{сгл},$$

где i' находят по усредненной плавной кривой.

Зная величину $i'_{сгл}$, определяют

$$c'_x = \frac{di'_{сгл}}{dT}.$$

При отсутствии значений c_p^{id} и наличии довольно точных экспериментальных данных для c'_x можно воспользоваться следующим приемом:

$$i''_{сгл} = i' + r_{сгл},$$

где $i''_{сгл}$ — находят на усредненной плавной кривой.

Затем из уравнения (225) находят коэффициенты a, b и d и из зависимости (170) рассчитывают c_p^{id}.

Если известна теплота сублимации r_{sb}, то энтальпию твердого тела в состоянии сублимации i_f можно найти по формуле

$$i_f = i'' - r_{sb}. \tag{245}$$

С другой стороны

$$\Delta i_f = c_f \cdot \Delta t \tag{246}$$

ЭНТРОПИЯ

Так как

$$dQ = T \cdot ds,$$

то

$$ds = c_p^{id} \frac{dT}{T}; \quad s^{id} = \int c_p^{id} \frac{dT}{T}; \tag{247}$$

$$ds = c_v^{id} \frac{dT}{T}; \quad s^{id} = \int c_v^{id} \frac{dT}{T}. \tag{248}$$

Энтропию перегретого пара определяют с помощью точного термодинамического соотношения:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -A \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P; \tag{249}$$

$$s = \varphi(T) - A \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP; \tag{250}$$

$$\varphi(T) = \int c_p^{id} \frac{dT}{T} + \text{const}, \tag{251}$$

поэтому

$$s = \int c_p^{id} \frac{dT}{T} - A \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + \text{const}. \tag{252}$$

Если за исходную точку принять $p = 0$ (бесконечно разреженный газ) и $t = 0°$ С, то

$$s = \int_{273,16}^{T} c_p^{id} \frac{dT}{T} - A \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + \text{const}. \tag{253}$$

Для определения постоянной принимают $s' = 1{,}00$ при $t = 0°$ С, следовательно,

$$s'' = 1{,}00 + \frac{s_{t=0}}{273,16}. \tag{254}$$

Подставляя значение $s''_{t=0}$ в уравнение (253), получим

$$s''_{t=0} = 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16} = -A \left| \int_0^{P_{t=0}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right|_{T=273{,}16} + \text{const}. \quad (255)$$

Таким образом,

$$\text{const} = 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16} + A \left| \int_0^{P_{t=0}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right|_{T=273{,}16}. \quad (256)$$

Подставив значение const в уравнение (253), получим окончательно

$$s = \int_{273{,}16}^{T} c_p^{id} \frac{dT}{T} + A \left| \int_0^{P_{t=0}} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \right|_{T=273{,}16} -$$

$$- A \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP + 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16}. \quad (257)$$

Корректирующий член

$$\Delta s = s - s^{id} = -A \int \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP. \quad (258)$$

Используя уравнение (34а),

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{C_m + C_{m+1}P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n},$$

находим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{n\,(C_m + C_{m+1}P)}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n}. \quad (259)$$

Учитывая, что

$$c_p^{id} = a + bt + dt^2,$$

уравнение (257) может быть преобразовано:

$$s = (a - 273{,}16b + 273{,}16^2 d)\,[\ln(273{,}16 + t) - \ln 273{,}16] +$$

$$+ bt + \frac{d}{2}[(t - 273{,}16)^2 - 273{,}16^2] + AR \ln \frac{P_{t=0}}{P} +$$

$$+ A \frac{n}{273{,}16^{n+1}} \left(C_m P_{t=0} + \frac{C_{m+1} P_{t=0}^2}{2} \right) - A \frac{n}{T\left(\frac{T}{100}\right)^n} \times$$

$$\times \left(C_m P + \frac{C_{m+1} P^2}{2} \right) + 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16}. \quad (260)$$

Определяя s'' по уравнению (247), можно найти энтропию кипящей жидкости

$$s' = s'' - \frac{r}{T}. \tag{261}$$

С другой стороны

$$s' = 1{,}00 + \int_{273{,}16}^{T} c'_x \frac{dT}{T}. \tag{262}$$

Получаемые по уравнениям (261) и (262) значения s' должны совпадать.

В тех случаях, когда уравнение состояния представлено в виде функциональной зависимости $P = f(v, T)$, как уравнение Битти-Бриджмена, используют точное термодинамическое соотношение:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \tag{263}$$

которое после интегрирования при $T = \text{const}$ приводит к выражению

$$s = f(T) + A\int\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv + \text{const}. \tag{264}$$

Для идеального газа

$$P = \frac{RT}{v}$$

и поэтому

$$f(T) = s^{id} = \int c_v^{id}\frac{dT}{T} + AR\ln v + \text{const}; \tag{265}$$

$$s = \int c_v^{id}\frac{dT}{T} + AR\ln v + A\int\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv + \text{const}. \tag{266}$$

Взяв за исходную точку v^{id} $(p \to 0)$, из уравнения Битти-Бриджмена получим

$$s = \int c_v^{id}\frac{dT}{T} + AR\ln v - \frac{ARB_0}{v}\left(1 - \frac{b}{2v}\right) - \\ - \frac{2ARc}{vT^3}\left(1 + \frac{B_0}{2v} - \frac{B_0 b}{3v^2}\right) + \text{const}, \tag{267}$$

или для диапазона, охватывающего область температур и давлений, применяемых в холодильной технике $(c = 0)$,

$$s = \int c_v^{id}\frac{dT}{T} + AR\ln v - \frac{ARB_0}{v}\left(1 - \frac{b}{2v}\right) + \text{const}. \tag{268}$$

Для определения const принимаем

$$s' = 1{,}00 \text{ при } t = 0^\circ \text{ C},$$

тогда $s''_{t=0} = 1{,}00 \frac{r_{t=0}}{273{,}16}$ и из уравнения (268)

$$\text{const} = 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16} - AR \ln v''_{t=0} + \frac{ARB_0}{v''_{t=0}} \left(1 - \frac{b}{2v''_{t=0}}\right).$$

Подставляя теперь полученное значение const, имеем

$$s = \int_{273,16}^{T} c_v^{id} \frac{dT}{T} + 1{,}00 + \frac{r_{t=0}}{273{,}16} + AR \times$$

$$\times \left[\ln v - \frac{B_0}{b}\left(1 - \frac{b}{2v}\right)\right] - AR\left[\ln v''_{t=0} - \frac{B_0}{v''_{t=0}}\left(1 - \frac{b}{2v''_{t=0}}\right)\right]. \quad (269)$$

При этом согласно уравнению (236)

$$\int_{273,16}^{T} c_v^{id} \frac{dT}{T} = \left(a' \ln T + b'T + \frac{c'}{2T^2}\right) -$$

$$- \left(a' \ln 273{,}16 + b' \cdot 273{,}16 + \frac{c'}{2 \cdot 273{,}16^2}\right). \quad (270)$$

Энтропия твердого тела в состоянии сублимации

$$s_f = s'' - \frac{r_{sb}}{T}. \quad (271)$$

В области влажного пара

$$s = (1 - x)\, s' + xs'', \quad (272)$$

соответственно

$$i = (1 - x)\, i' + xi''. \quad (273)$$

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ

В холодильной технике применяют азеотропные и неазеотропные растворы из двух рабочих веществ.

При постоянном давлении кипение и конденсация азеотропного раствора происходят при той же температуре. Состав азеотропных растворов дан в табл. 35.

Все растворы, за исключением растворов 73,8% ф-12 + + 26,2% ф-152 и 60% ф-124 + 40% фс-318 (см. стр. 247) не изучены. Эти растворы можно применять в паровых компрессионных холодильных машинах.

Таблица 35

Азеотропные растворы [133]

Весовой состав	Нормальная температура кипения t_s, °С
48,8% ф-22 + 51,2% ф-115	—45,6
68% ф-22 + 32% ф-290	—45,0
75% ф-22 + 25% ф-12	—41,4
69% ф-115 + 31% $CH_3 - CF_3$	—41,3
72,5% ф-12 + 27,5% ф-40	—35,0
73,8% ф-12 + 26,2% ф-152	—31,0
42% ф-12 + 58% гексафторпропилена	—33,0
66% ф-12 + 34% $CH_3 - CF_3$	—32,8
60% ф-124 + 40% фс-318 [234]	—12,3
59% ф-114 + 41% н-C_4H_{10}	— 2,2
55% ф-11 + 45% ацетальдегида	15,6
82% ф-11 + 18% $H \cdot COOCH_3$	20,0

При применении фреонов с неограниченным их растворением в смазочном масле цикл теоретически совершается в условиях работы с неазеотропным раствором.

Различные неазеотропные растворы (например, смесь бутана и пропана) могут быть целесообразно использованы в компрессионных машинах лишь для охлаждения сред при значительном понижении температуры, главным образом при охлаждении жидкости и газов (гл. 8).

В абсорбционных холодильных машинах применяются неазеотропные растворы.

При наличии раствора из двух компонентов 1 и 2 парциальные давления P_1 и P_2 могут быть выражены зависимостью [89]:

$$\frac{d \ln P_2}{d \ln P_1} = \frac{1}{z'} - 1, \tag{274}$$

где $z' = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — молярная концентрация в жидкой фазе $\left(\text{число молей } n_1 = \frac{G_1}{\mu_1} \text{ и } n_2 = \frac{G_2}{\mu_2}\right)$.

Если ξ_2 — весовая доля компонента в растворе, то

$$\xi_2 = \frac{G_2}{G_1 + G_2} = \frac{z'}{\frac{\mu_1}{\mu_2}(1 - z') + z'}. \tag{275}$$

Термодинамическая эффективность цикла абсорбционных машин определяется количеством калорий холода, получаемым от 1 *кал* затраченного извне греющего тепла

$$\zeta = \frac{q_0}{q_h}, \tag{276}$$

где q_0 — холодопроизводительность 1 *кг* холодильного агента;
q_h — количество калорий внешнего греющего тепла, приходящееся на кругооборот раствора f, необходимый для выпаривания 1 *кг* холодильного агента из кипятильника.

Определение этого теплового соотношения производят с помощью ξ, i-диаграммы [35], в которой i — энтальпия раствора, а ξ — весовой состав холодильного агента в растворе.

Для растворов, у которых при выпаривании в кипятильнике парциальное давление абсорбента практически отсутствует (разность между нормальными температурами кипения холодильного агента и абсорбента велика), свойства паровой фазы соответствуют свойствам холодильного агента. Поэтому холодопроизводительность q_0 можно определять по имеющимся термодинамическим таблицам. Таким образом, построение ξ, i-диаграммы может быть ограничено жидкой фазой раствора.

Для этого необходимо располагать экспериментальными данными $p = (t, \xi)$, а также значениями интегральной теплоты смешения $Q_{см}$, полученной в результате смешения двух компонентов и отнесенной к 1 *кг* раствора

$$i = \xi i_x + (1 - \xi)\, i_a - Q_{см}, \qquad (277)$$

где i_x — энтальпия холодильного агента;
i_a — энтальпия абсорбента.

Интегральная теплота смешения может быть определена с помощью дифференциальных теплот смешения компонентов, выделяемых при смешении 1 *кг* холодильного агента или абсорбента $q_{см}$ в большом количестве раствора:

$$Q_{см} = \xi q_{см} + (1 - \xi)\, q_{a_{см}}. \qquad (278)$$

Если имеются экспериментальные данные только $q_{см}$ для холодильного агента, то расчет можно произвести аналитическим методом, базируясь на известных теоретических положениях Г. Лоренца [134].

Процесс смешения 1 *кг* пара холодильного агента при его абсорбции в растворе с весовым составом ξ, давлении p_0 и температуре t проходит четыре последовательных этапа:

1) перегретый пар охлаждается от температуры раствора t до температуры t_0, соответствующей кривой насыщения при давлении p_0. При этом у перегретого пара отнимается тепло $c_p\,(t - t_0)$, где c_p — средняя теплоемкость пара между t и t_0 при давлении p_0;

2) сухой насыщенный пар конденсируется при давлении p_0 и отнимается теплота конденсации r_0;

3) образовавшийся жидкий холодильный агент должен быть нагрет от температуры t_0 до температуры раствора t. Для этого необходимо тепло $c'\,(t - t_0)$, где c' — средняя теплоемкость жидкого холодильного агента между температурами t и t_0 при давлении p_0;

4) жидкий холодильный агент смешивается с раствором и образуется теплота смешения $q_{см}$.

Таким образом, теплота абсорбции

$$q_а = c_р (t - t_0) + r_0 + q_{см} - c' (t - t_0), \qquad (279)$$

или

$$q_а = r_0 + q_{см} - (c' - c_р) (t - t_0). \qquad (280)$$

В кипятильнике осуществляется обратный процесс, т. е. десорбция, и поэтому теплота выпаривания (при отсутствии парциального давления абсорбента) составит

$$q_h = r_к + q_{см} - (c' - c_р) (t - t_к) \qquad (281)$$

c' — средняя теплоемкость жидкого агента между t и $t_к$.

Полученный баланс справедлив, когда состав раствора ξ и его температура t в процессе абсорбции и выпаривания остаются неизменными. Тогда разность в весовом составе раствора должна быть бесконечно мала, что равносильно процессу с бесконечно большой его циркуляцией между абсорбером и кипятильником.

В действительном процессе кругооборот раствора для выпаривания 1 *кг* агента является конечным [35]:

$$f = \frac{1 - \xi_{сл}}{\xi_{кр} - \xi_{сл}}, \qquad (282)$$

где $\xi_{сл}$ — весовой состав холодильного агента в слабом растворе;

$\xi_{кр}$ — то же, в крепком растворе.

Так как в интервале практических значений зоны дегазации $(\xi_{кр} - \xi_{сл})$ изменение температуры раствора в процессе кипения протекает почти линейно, можно принять за $t_{ср}$ температуру, которая при давлении $p_к$ отвечает условию:

$$\xi_{ср} = \frac{\xi_{сл} + \xi_{кр}}{2}. \qquad (283)$$

При этом количество циркулирующего раствора в действительном процессе

$$f_{ср} = \frac{f + f - 1}{2} = f - 0{,}5. \qquad (284)$$

В действительном процессе необходимо тепло для нагрева раствора от начальной температуры кипения t_2 до конечной t_3

$$f_{ср} c'_{см} (t_3 - t_2), \qquad (285)$$

где $c'_{см}$ — средняя теплоемкость жидкого раствора между температурами t_2 и t_3:

$$c'_{см} = \xi c'_х + (1 - \xi) c'_а. \qquad (286)$$

Таким образом, для действительного процесса

$$q_h = r_к + q_{см} + f_{ср}c'_{см}(t_з - t_2) - (c' - c_р)(t_{ср} - t_к), \quad (287)$$

где $r_к$ — теплота испарения холодильного агента при давлении конденсации $p_к$;

$q_{см}$ — дифференциальная теплота смешения холодильного агента, отнесенная к

$$\xi_{ср} = \frac{\xi_{сл} + \xi_{кр}}{2};$$

c' и $c_р$ — средние теплоемкости холодильного агента между $t_{ср}$ и $t_к$ при давлении $p_к$.

Аналогичным путем рассчитывают также и теплоту абсорбции.

Как видно из уравнения (287), у холодильных агентов с малой теплотой испарения (при большом молекулярном весе) значительная доля расхода внешнего греющего тепла падает на нагрев раствора. Поэтому целесообразно осуществлять процесс с обратным отводом горячего слабого раствора t_3 через кипятильник (см. стр. 270).

В этом случае слабый раствор отдает обратно тепло в кипятильник, охлаждаясь от температуры t_3 до t_6, и поступает в теплообменник растворов. Из теплообменника слабый раствор выходит с температурой t_4, которая должна быть выше температуры крепкого раствора t_1. В теплообменнике крепкий раствор нагревается до точки кипения t_2. Весовой состав раствора в точках от t_1 до t_2 соответствует $\xi_{кр}$, а в точках от t_3 до t_4 — $\xi_{сл}$.

Таким образом, расход внешнего греющего тепла на обогрев кипятильника при обратном отводе слабого раствора

$$q_h = r_к + q_{см} + f_{ср}c'_{см}(t_з - t_2) - (c' - c_р)(t_{ср} - t_к) - \\ - (f - 1)\, c'_{см_а}(t_з - t_6), \quad (288)$$

где $c'_{см_а}$ — теплоемкость слабого раствора.

Более подробно свойства растворов даны в работах [27], [35], [89] и гл. 7.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ ОСНОВНЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

Термодинамические таблицы холодильных агентов опубликованы в Энциклопедическом справочнике «Холодильная техника», кн. 1 (Госторгиздат, 1960 г.). Ниже приведены таблицы свойств основных холодильных агентов: аммиака, ф-12 и ф-22 (табл. 36).

Термодинамическая таблица ф-12 в соответствии с новыми уравнениями [74, 81] в метрической системе единиц еще не разработана.

Свойства насыщенных паров основных холодильных агентов

Температура, t °С	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
					Аммиак					
—75	0,1765	1,368	12,89	0,7310	0,0775	20,9	373,5	352,6	0,6633	2,4431
—70	0,1114	1,3788	9,009	0,7253	0,1110	25,9	375,7	349,8	0,6878	2,4101
—68	0,1287	1,3832	7,870	0,7230	0,1271	27,9	376,6	348,7	0,6975	2,3976
—66	0,1485	1,3876	6,882	0,7207	0 1453	29,9	377,4	347,5	0,7074	2,3853
—64	0,1706	1,3920	6,044	0,7184	0,1655	32,0	378,3	346,3	0,7173	2,3734
—62	0,1954	1,3965	4,324	0,7161	0,1878	34,0	379,1	345,1	0,7270	2,3618
—60	0,2233	1,4010	4,699	0,7138	0,2128	36,0	380,0	344,0	0,7366	2,3507
—58	0,2543	1,4056	4,161	0,7114	0,2403	38,1	380,8	342,7	0,7461	2,3393
—56	0,2889	1,4103	3,693	0,7091	0,2708	40,2	381,7	341,5	0,7555	2,3285
—54	0,3272	1,4150	3,288	0,7067	0,3041	42,2	382,5	340,3	0,7648	2,3180
—52	0,3697	1,4197	2,933	0,7044	0,3409	44 2	383,3	339,1	0,7741	2,3078
—50	0,4168	1,4245	2,623	0,7020	0,3812	46,3	384,1	337,8	0,7882	2,2978
—48	0,4686	1,4293	2,351	0,6996	0,425	48.4	384,9	336,6	0,7931	2,2808
—46	0,5256	1,4342	2,112	0,6972	0,473	50,4	385,7	335,3	0,8021	2,2785
—44	0,5882	1,4392	1,901	0,6948	0,526	52,5	386,5	334,0	0,8112	2,2692
—42	0,6568	1,4442	1,715	0,6924	0,583	54,6	387,3	332,7	0,8203	2,2600
—40	0,7318	1,4493	1,550	0,6900	0,645	56,8	388,1	331,3	0,8295	2,2510
—39	0,7719	1,4519	1,4752	0,6888	0,678	57,82	388,49	330,67	0,8340	2,2465
—38	0,8137	1,4545	1,4045	0,6875	0,712	58,88	388,88	329,99	0,8485	2,2421
—37	0,8573	1,4571	1,3377	0,6863	0,748	59,94	389,27	329,31	0,8430	2,2378
—36	0,9028	1,4597	1,2746	0,6851	0,785	61,01	389,65	328,63	0,8475	2,2336
—35	0,9503	1,4623	1,2151	0,6839	0,823	62,08	390,03	327,95	0,8520	2,2294
—34	0,9999	1,4649	1,1589	0,6826	0,863	63,15	390,41	327,26	0,8565	2,2252
—33	1,0515	1,4676	1,1058	0,6814	0,905	64,21	390,79	326,57	0,8610	2,2211
—32	1,1052	1,4703	1,0555	0,6801	0,948	65,28	391,17	325,88	0,8654	2,2170
—31	1,1610	1,4730	1,0080	0,6789	0,992	66,35	391,54	325,19	0,8698	2,2130
—30	1,2190	1,4757	0,9630	0,6777	1,038	67,42	391,91	324,49	0,8742	2,2090
—29	1,279	1,4784	0,9204	0,6764	1,086	68,49	392,28	323,79	0,8786	2,2050
—28	1,342	1,4811	0,8801	0,6752	1,136	69,56	392,64	323,08	0,8880	2,2011
—27	1,407	1,4839	0,8418	0,6739	1,188	70,63	393,00	322,37	0,8874	2,1972
—26	1.475	1,4867	0,8056	0,6726	1,242	71,71	393,36	321,66	0,8817	2,1934
—25	1,546	1,4895	0,7712	0,6714	1,297	72,78	393,72	320,94	0,8960	2,1896
—24	1,619	1,4923	0,7386	0,6701	1,354	73,86	394,07	320,22	0,9003	2,1858
—23	1,695	1,4951	0,7076	0,6688	1,413	74,93	394,42	319,49	0,9046	2,1821
—22	1,774	1,4980	0,6782	0,6676	1,474	76,01	394,77	318,76	0,9089	2,1784
—21	1,856	1,5008	0,6502	0,6663	1,538	77,09	395,12	318,03	0,9132	2,1747
—20	1,940	1,5037	0,6236	0,6650	1,624	78,17	395,46	317,29	0,9175	2,1710
—19	2,027	1,5066	0,5983	0,6637	1,672	79,25	395,80	316,55	0,9217	2,1674
—18	2,117	1,5096	0,5742	0,6624	1,742	80,33	396,13	315,80	0,9259	2,1638
—17	2,211	11,5125	0,5513	0,6611	1,814	81,41	396,46	315,05	0,9301	2,1602
—16	2,309	1,5155	0,5295	0,6598	1,889	82,50	396,79	314,29	0,9343	2,1567
—15	2,410	1,5185	0,5087	0,6585	1,966	83,59	397,12	313,53	0,9385	2,1532
—14	2,514	1,5215	0,4889	0,6572	2,046	84,68	397,44	312,76	0,9427	2,1498
—13	2,621	1,5245	0,4700	0,6559	2,128	85,76	397,75	311,99	0,9469	2,1464
—12	2,732	1,5276	0,4520	0,6546	2,213	86,85	398,06	311,21	0,9511	2,1430
—11	2,847	1,5307	0,4348	0,6533	2,300	87,94	398,37	310,43	0,9552	2,1396
—10	2,966	1,5338	0,4184	0,6520	2,390	89,03	398,67	309,64	0,9593	2,1362
— 9	3,089	1,5369	0,4028	0,6507	2,483	90,12	398,97	308,85	0,9634	2,1329

Температура, t °C	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ° K	s'', ккал/кГ° K
—8	3,216	1,5400	0,3878	0,6493	2,579	91,21	399,27	308,06	0,0675	2,1296
—7	3,347	1,5432	0,3735	0,6480	2,678	92,30	399,56	307,25	0,0716	2,1263
—6	3,481	1,5464	0,3599	0,6467	2,779	93,40	399,85	306,45	0,0757	2,1231
—5	3,619	1,5496	0,3469	0,6453	2,883	94,50	400,14	305,64	0,0798	2,1199
—4	3,761	1,5528	0,3444	0,6440	2,991	95,59	400,42	304,82	0,0839	2,1167
—3	3,908	1,5561	0,3225	0,6426	3,102	96,69	400,70	304,01	0,0880	2,1135
—2	4,060	1,5594	0,3111	0,6413	3,216	97,79	400,98	303,19	0,9920	2,1103
—1	4,217	1,5627	0,3002	0,6309	3,332	98,89	401,25	302,36	0,9960	2,1072
0	4,379	1,5660	0,2897	0,6386	3,452	100,00	401,52	301,52	1,0000	2,1041
+1	4,545	1,5694	0,2797	0,6372	3,576	101,10	401,78	300,68	1,0040	2,1010
2	4,716	1,5727	0,2700	0,6358	3,703	102,21	402,04	299,84	1,0080	2,0979
3	4,892	1,5761	0,2608	0,6345	3,834	103,32	402,30	298,99	1,0120	2,0949
4	5,073	1,5796	0,2520	0,6331	3,969	104,43	402,55	298,13	1,0160	2,0919
5	5,259	1,5831	0,2435	0,6317	4,108	105,54	402,80	297,26	1,0200	2,0889
6	5,450	1,5866	0,2353	0,6303	4,250	106,65	403,04	296,39	1,0240	2,0859
7	5,647	1,5901	0,2275	0,6289	4,396	107,76	403,27	295,51	1,0280	2,0829
8	5,849	1,5936	0,2200	0,6275	4,546	108,87	403,50	294,63	1,0319	2,0799
9	6,057	1,5972	0,2128	0,6261	4,700	109,99	403,73	293,74	1,0358	2,0770
10	6,271	1,6008	0,2058	0,6247	4,859	111,11	403,95	292,84	1,0347	2,0741
11	6,490	1,6045	0,1992	0,6233	5,022	112,23	404,17	291,94	1,0436	2,0712
12	6,715	1,6081	0,1927	0,6218	5,189	113,35	404,38	291,03	1,0475	2,0712
13	6,946	1,6118	0,1866	0,6204	5,361	114,47	404,59	290,12	1,0514	2,0654
14	7,183	1,6156	0,1706	0,6190	5,537	115,59	404,79	289,20	1,0553	2,0626
15	7,427	1,6193	0,1749	0,6175	5,718	116,72	404,99	288,27	1,0592	2,0598
16	7,677	1,6231	0,1694	0,6161	5,904	117,85	405,19	287,34	1,0631	2,0570
17	7,933	1,6270	0,1642	0,6146	6,094	118,98	405,38	286,40	1,0670	2,0542
18	8,196	1,6307	0,1591	0,6132	6,289	120,11	405,57	285,46	1,0709	2,0514
19	8,465	1,6347	0,1542	0,6117	6,489	121,24	405,73	284,51	1,0747	2,0486
20	8,741	1,6386	0,1494	0,6103	6,694	122,38	405,95	283,55	1,0785	2,0459
21	9,024	1,6426	0,1449	0,6080	6,904	123,52	406,10	282,58	1,0824	2,0432
22	9,314	1,6466	0,1405	0,6073	7,119	124,66	406,27	281,61	1,0862	2,0405
23	9,611	1,6507	0,1364	0,6053	7,339	125,80	406,43	280,63	1,0900	2,0378
24	9,915	1,6546	0,1322	0,6043	7,594	126,94	406,59	279,65	1,0938	2,0351
25	10,225	1,6588	0,1284	0,6028	7,795	128,09	406,75	278,66	1,0976	2,0324
26	10,544	1,6630	0,1245	0,6013	8,031	129,24	406,89	277,66	1,1014	2,0297
27	10,870	1,6672	0,1209	0,5998	8,273	130,39	407,03	276,65	1,1052	2,0270
28	11,201	1,6710	0,1174	0,5983	8,521	131,54	407,17	275,64	1,1090	2,0243
29	11,546	1,6757	0,1140	0,5968	8 775	132,69	407,30	274,62	1,1128	2,0217
30	11,895	1,6800	0,1107	0,5952	9,034	134,84	407,43	273,59	1,1165	2,0191
31	12,252	1,6844	0,1075	0,5937	9,300	135,00	407,55	272,55	1,1203	2,0165
32	12,617	1,6888	0,1045	0,5921	9,573	136,16	407,67	271,50	1,1241	2,0139
33	12,991	1,6932	0,1015	0,5906	9,852	137,32	407,78	270,45	1,1278	2,0113
34	13,374	1,6977	0,0986	0,5890	10,138	138,48	407,88	269,39	1,1315	2,0087
35	13,765	1,7023	0,0959	0,5875	10,481	139,65	407,97	268,32	1,1352	2,0061
36	14,165	1,7069	0,0932	0,5859	10,731	140,82	408,06	267,24	1,1390	2,0035
37	14,573	1,7115	0,0906	0,5843	11,038	141,99	408,15	266,15	1,1427	1,0009
38	14,990	1,7162	0,0881	0,5827	11,353	143,16	408,23	265,06	1,1464	1,9984
39	15,155	1,7209	0,0857	0,5811	11,675	144,34	408,30	263,96	1,1501	1,9958
40	15,850	1,7257	0,0833	0,5795	12,005	145,52	408,37	262,85	1,1538	1,9933
41	16,294	1,7305	0,0810	0,5779	12,34	146,70	408,43	261,73	1,1575	1,9908
42	16,747	1,7354	0,0788	0,5762	12,69	147,88	408,49	260,60	1,1612	1,9882

Температура, t° C	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
43	17,200	1,7404	0,0767	0,5746	13,07	149,06	408,54	259,47	1,1649	1,9857
44	17,622	1,7454	0,0746	0,5729	13,40	150,24	408,58	258,33	1,1686	1,9832
45	18,155	1,7504	0,0726	0,5713	13,77	151,43	408,61	257,18	1,1722	1,9807
46	18,688	1,7555	0,0707	0,5696	14,15	152,62	408,64	256,02	1,1759	1,9781
47	19,111	1,7607	0,0688	0,5680	14,54	153,81	408,66	254,85	1,1796	1,9756
48	19,633	1,7659	0,0670	0,5663	14,94	155,00	408,68	253,67	1,1832	1,9731
49	20,155	1,7712	0,0652	0,5646	15,34	156,20	408,70	252,48	1,1868	1,9706
50	20,777	1,7775	0,0635	0,5628	15,75	157,38	408,72	251,34	1,1905	1,9683
52	21,83	1,788	0,0602	0,5591	16,59	159,8	408,7	258,9	1,1982	1,9638
54	22,97	1,800	0,0572	0,5554	17,47	162,2	408,8	246,6	1,2056	1,9590
56	24,15	1,812	0,0543	0,5516	18,39	164,6	408,8	244,2	1,2130	1,9542
58	25,37	1,825	0,0515	0,5478	19,35	167,1	408,7	241,6	1,2205	1,9494
60	26,66	1,838	0,0489	0,5440	20,35	169,6	408,6	238,0	1,2280	1,9445
62	27,98	1,851	0,0464	0,5402	21,41	172,2	408,5	236,3	1,2354	1,9396
64	29,36	1,864	0,0441	0,5364	22,53	174,8	408,3	233,5	1,2428	1,9347
66	30,77	1,877	0,0420	0,5326	23,73	177,4	408,0	230,6	1,2502	1,9297
68	32,25	1,891	0,0399	0,5288	25,01	180,0	407,7	227,7	1,2576	1,9247
70	33,77	1,905	0,0379	0,5248	26,36	182,7	407,3	224,6	1,2650	1,9196

Фреон-12

—70	0,1258	0,6234	1,1259	1,604	0,888	85,84	128,88	42,90	0,94050	1,15219
—69	0,1341	0,6246	1,0605	1,601	0,943	86,02	128,95	42,93	0,94139	1,15173
—68	0,1429	0,6258	0,9998	1,598	1,000	86,20	129,06	42,86	0,94230	1,15130
—67	0,1521	0,6270	0,9437	1,595	1,060	86,39	129,19	42,80	0,94322	1,15087
—66	0,1618	0,6281	0,8911	1,592	1,122	86,57	129,30	42,73	0,94411	1,15044
—65	0,1721	0,6289	0,8413	1,290	1,189	86,75	129,41	42,66	0,94500	1,15001
—64	0,1829	0,6301	0,7954	1,587	1,257	86,94	129,54	42,60	0,94589	1,14961
—63	0,1941	0,6313	0,7523	1,584	1,328	87,12	129,65	42,53	0,94678	1,14920
—62	0,2019	0,6325	0,7125	1,581	1,403	87,31	129,77	42,46	0,94769	1,14883
—61	0,2183	0,6337	0,6749	1,578	1,482	87,50	129,89	42,39	0,94858	1,14844
—60	0,2315	0,6349	0,6394	1,575	1,564	87,68	130,00	42,32	0,94946	1,14806
—59	0,2451	0,6361	0,6064	1,572	1,649	87,87	130,12	42,25	0,95034	1,14769
—58	0,2595	0,6373	0,5752	1,569	1,738	88,06	130,24	42,18	0,95122	1,14731
—57	0,2744	0,6386	0,5461	1,566	1,831	88,25	130,36	42,11	0,95212	1,14698
—56	0,2900	0,6394	0,5188	1,564	1,927	88,44	130,48	42,04	0,95300	1,14663
—55	0,3065	0,6406	0,4930	1,561	2,028	88,63	130,59	41,96	0,95387	1,14627
—54	0,3236	0,6418	0,4687	1,553	2,134	88,82	130,71	41,89	0,95474	1,14595
—53	0,3414	0,6431	0,4461	1,555	2,242	89,01	130,83	41,82	0,95561	1,14562
—52	0,3602	0,6443	0,4246	1,552	2,355	89,20	130,95	41,75	0,95650	1,14531
—51	0,3797	0,6456	0,4043	1,549	2,473	89,39	131,06	41,67	0,95737	1,14500
—50	0,3999	0,6468	0,3854	1,546	2,595	89,59	131,18	41,59	0,95824	1,14468
—49	0,4212	0,6481	0,3673	1,543	2,723	89,78	131,30	41,52	0,95910	1,14438
—48	0,4432	0,6493	0,3504	1,540	2,854	89,97	131,42	41,45	0,95997	1,14410
—47	0,4662	0,6502	0,3344	1,538	2,990	90,17	131,54	41,37	0,96084	1,14381
—46	0,4900	0,6515	0,3193	1,535	3,132	90,36	131,65	41,29	0,96170	1,14352
—45	0,5150	0,6527	0,3050	1,532	3,279	90,56	131,77	41,21	0,96256	1,14324
—44	0,5409	0,6540	0,2914	1,529	3,432	90,76	131,89	41,13	0,96342	1,14297
—43	0,5678	0,6553	0,2787	1,526	3,588	90,95	132,01	41,06	0,96428	1,14271
—42	0,5958	0,6566	0,2665	1,523	3,752	91,15	132,13	40,98	0,96515	1,14247
—41	0,6247	0,6579	0,2551	1,520	3,920	91,35	132,24	40,89	0,96600	1,14220
—40	0,6551	0,6592	0,2441	1,517	4,097	91,55	132,36	40,81	0,96685	1,14193

Температура, t °C	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
—39	0,6867	0,6605	0,2337	1,514	4,279	91,75	132,58	40,73	0,96770	1,14170
—38	0,7189	0,6618	0,2239	1,511	4,466	91,95	132,60	40,65	0,96855	1,14146
—37	0,7526	0,6631	0,2146	1,508	4,666	92,15	132,72	40,57	5,96941	1,14124
—36	0,7877	0,6645	0,2057	1,505	4,862	92,35	132,83	40,48	0,970026	1,14101
—35	0,8233	0,6658	0,1973	1,502	5,069	92,55	132,95	40,40	0 96110	1,14078
—34	0,8614	0,6671	0,1894	1,499	5,280	92,76	133,07	40,31	0,97194	1,14055
—33	0,9008	0,6684	0,1818	1,496	5,501	92,96	133,19	20,23	0,97278	1,14034
—32	0,9400	0,6698	0,1747	1,493	5,724	93,16	133,30	40,14	0,97364	1,14014
—31	0,9818	0,6711	0,1678	1,490	5,960	93,37	133,43	40,06	0,97448	1,13993
—30	1,0245	0,6725	0,1613	1,487	6,200	93,57	133,54	39,97	0,97532	1,13975
—28	1,0688	0,6739	0,1551	1,484	6,447	93,78	133,66	39,88	0,97616	1,13954
—29	1,1149	0,6752	0,1492	1,481	6,702	93,98	133,77	39,79	0,97699	1,13934
—27	1,1622	0,6766	0,1436	1,478	6,964	94,19	133,90	39,71	0,97783	1,13917
—26	1,2109	0,6780	0,1382	1,475	7,237	94,40	134,01	39,61	0,97867	1,13899
—25	1,2616	0,6793	0,1331	1,472	7,513	94,61	134,13	39,52	0,97950	1,13879
—24	1,3140	0,6807	0,1282	1,469	7,800	94,81	134,24	39,43	0,98033	1,13862
—23	1,3678	0,6821	0,1235	1,466	8,097	94,02	134,36	39,34	0,98116	1,13845
—22	1,4227	0,6835	0,1190	1,463	8,403	95,23	134,47	39,24	0,98200	1,13839
—21	1,4805	0,6854	0,1147	1,459	8,718	95,44	134,59	39,15	0,98283	1,13814
—20	1,5366	0,6868	0,1107	1,456	9,034	95,65	134,71	39,06	0,98365	1,13798
—19	1,6005	0,6882	0,1067	1,453	9,372	95,87	134,83	38,96	0,98488	1,13783
—18	1,6627	0,6897	0,1030	1,450	9,709	96,08	134,95	38,87	0,98531	1,13768
—17	1,7275	0,6911	0,09938	1,447	10,06	96,29	134,06	38,77	0,98614	1,13753
—16	1,7940	0,6925	0,09597	1,444	10,42	96,50	135,17	38,67	0,98696	1,13738
—15	1,8622	0,6940	0,09268	1,441	10,79	96,72	135,29	38,57	0,98778	1,13723
—14	1,9321	0,6954	0,08952	1,438	11,17	96,93	135,40	38,47	0,98860	1,13709
—13	2,0050	0,6973	0,08650	1,434	11,56	97,15	135,52	38,37	0,98942	1,13695
—12	2,0793	0,6998	0,08361	1,431	11,96	97,36	135,63	38,27	0,99025	1,13682
—11	2,1555	0,7003	0,08082	1,428	12,37	97,58	135,75	38,17	0,99107	1,13668
—10	2,2342	0,7018	0,07813	1,425	12,80	97,80	135,87	38,07	0,99188	1,13657
—9	2,3148	0,7032	0,07558	1,422	13,23	98,02	135,98	37,96	0,99270	1,13644
—8	2,3984	0,7047	0,07313	1,419	13,68	98,23	136,09	37,86	0,99351	1,13633
—7	2,4833	0,7062	0,07078	1,416	14,13	98,45	136,20	37,75	0,99432	1,13620
—6	2,5712	0,7077	0,06852	1,413	14,60	98,67	136,32	37,65	0,99514	1,13609
—5	2,6602	0,7092	0,06635	1,410	15,08	98,89	136,43	37,54	0,99595	1,13598
—4	2,7531	0,7107	0,06427	1,407	15,57	99,11	136,54	37,43	0,99676	1,13586
—3	2,8479	0,7127	0,06326	1,403	16,07	99,36	136,65	37,32	0,99757	1,13575
—2	2,9439	0,7143	0,06028	1,400	16,59	99,53	136,77	37,21	0,99839	1,13566
—1	3,0446	0,7158	0,05844	1,397	17,11	99,78	136,68	37,10	0,99919	1,13555
—0	3,1465	0,7173	0,05667	1,394	17,65	100,00	136,99	36,99	1,00000	1,13546
+1	3,2511	0,7189	0,05496	1,391	18,20	100,22	137,10	36,88	1,00081	1,13525
2	3,3583	0,7205	0,05330	1,388	18,76	100,45	137,21	36,76	1,00161	1,13535
3	3,4676	0,7220	0,05168	1,385	19,35	100,67	137,32	36,65	1,00242	1,13515
4	3,5804	0,7241	0,05012	1,381	19,95	100,90	137,43	36,53	1,00322	1,13506
5	3,6959	0,7257	0,04863	1,378	20,56	101,12	137,54	36,42	1,00402	1,13497
6	3,8135	0,7273	0,04721	1,375	21,18	101,35	137,65	36,30	1,00483	1,13488
7	3,9348	0,7289	0,04583	1,372	21,82	101,58	137,76	36,18	1,00563	1,13480
8	4,0582	0,7310	0,04450	1,368	22,47	101,80	137,86	36,06	1,00643	1,13471
9	4,1853	0,7326	0,04323	1,365	23,13	102,03	137,97	35,94	1,00723	1,13462
01	4,3135	0,7342	0,04204	1,362	23,79	102,26	138,08	35,82	1,00803	1,13455
11	4,4466	0,7358	0,04086	1,359	24,48	102,49	138,18	35,69	1,0883	1,13446

Температура, t °C	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
12	4,5828	0,7380	0,03970	1,355	25,19	102,72	138,29	35,57	1,00963	1,13439
13	4,7209	0,7396	0,03858	1,352	25,92	102,95	138,39	35,44	1,01042	1,13430
14	4,8621	0,7413	0,03751	1,349	26,66	103,18	138,49	35,31	1,01122	1,13422
15	5,0076	0,7435	0,03648	1,345	27,41	103,32	138,61	34,19	1,01201	1,13414
16	5,1550	0,7452	0,03547	1,242	28,19	103,65	138,70	35,05	1,01281	1,13407
17	5,3067	0,7468	0,03449	1,339	28,09	103,88	138,81	34,93	1,01361	1,13400
18	5,4605	0,7491	0,03454	1,435	28,87	104,12	138,91	34,79	1,01440	1,13392
19	5,6172	0,7507	0,04263	1,332	30,65	104,35	138,01	34,66	1,01519	1,13385
20	5,7788	0,7524	0,03175	1,329	31,50	104,59	139,12	34,53	1,01598	1,13378
21	5,9432	0,7547	0,04089	1,325	32,38	104,82	139,21	34,35	1,01678	1,13372
22	6,1112	0,7570	0,03005	1,321	33,28	104,06	139,31	34,29	1,01757	1,13364
23	6,2825	0,7587	0,02925	1,318	34,19	105,29	139.40	34,11	1,01835	1,13356
24	6,4584	0,7605	0,02848	1,315	35,11	105,53	139,50	33,97	1,01914	1,13350
25	6,6363	0,7628	0,02773	1,311	36,07	105,77	139,61	33,84	1,01993	1,13344
26	6,8175	0,7645	0,02700	1,308	37,04	106,01	139,70	33,69	1,02072	1,13337
27	7.0020	0,7669	0,02629	1,304	38,04	106,25	139,79	33,54	1,02151	1,13329
28	7,1933	0,7692	0,02560	1,300	39,06	106,49	139,89	33,40	1,02229	1,13322
29	7,3863	0,7710	0,02494	1,297	40,10	106,63	139,98	33,25	1,02307	1,13315
30	7,5810	0,7734	0,02433	1,293	41,11	106,97	140,08	33,11	1,02387	1,13310
31	7,7826	0,7758	0,02371	1,289	42,18	107,21	140,16	32,95	1,02465	1,13301
32	7,9897	0,7782	0,02309	1,285	43,31	107,45	140,25	32,80	1,02543	1,13294
33	8,2003	0,7800	0,02250	1,282	44,45	107,69	140,34	32,65	1,02620	1,13286
34	8,4087	0,7825	0,02192	1,278	45,62	107,94	140,43	32,49	1,02699	1,13280
35	8,6264	0,7849	0,02136	1,274	46,81	108,18	140,51	32,33	1,02778	1,13273
36	8,8475	0,7874	0,02083	1,270	48,01	108,43	140,61	32,18	0,02856	1,13266
37	9,0726	0,7893	0,02030	1,267	49,25	108,67	140,69	32,02	1,02934	1,13258
38	9,2989	0,7918	0,01980	1,263	50,51	108,92	140,77	31,85	1,03011	1,13250
39	9,5351	0,7943	0,01931	1,259	51,79	109,16	140,85	31,69	1,03089	1,13243
40	9,7707	0,7968	0,01882	1,255	53,13	109,41	140,94	31,53	1,03167	1,13236
41	10,014	0,7994	0,01835	1,251	54,49	109,66	141,02	31,36	1,03246	1,13299
42	10,257	0,8019	0,01289	1,247	44,90	109,91	141,10	31,19	1,03324	1,13222
43	10,511	0,8045	0,01744	1,243	57,34	110,16	141,18	31,02	1,03400	1,13212
44	10,763	0,8071	0,01700	1,239	58,83	110,41	141,25	30,84	1,03478	1,13204
45	11,023	0,8104	0,01656	1,234	60,38	110,66	141,33	30,67	1,03556	1,13197
46	11,283	0,8130	0,01614	1,230	61,95	110,91	141,40	30,49	1,03634	1,13188
47	11,553	0,8157	0,01573	1,226	63,57	111,16	141,47	30,31	1,03712	1,13180
48	11,828	0,8190	0,01533	1,221	65,24	111,41	141,54	30,13	1,03788	1,13170
49	12,108	0,8217	0,01494	1,217	66,94	111,66	141,60	29,94	1,03865	1,13161
50	12,386	0,8244	0,01459	1,213	68,56	111,91	141,66	29,75	1,03943	1,13151
35	13,868	0,8410	0,01316	1,189	75,98	113,25	142,13	28,88	1,04346	1,13148
40	15,481	0,8568	0,01167	1,167	85,69	114,57	142,49	26,92	1,04736	1,13177
55	17,216	0,8741	0,01036	1,114	96,52	115,92	142,82	26,90	1,05126	1,13082
60	19,096	0,8936	0,00919	1,102	108,81	117,29	143,09	25,80	1,05519	1,13028
75	21,125	0,9149	0,00814	1,093	122,85	118,69	143,31	24,62	1,05912	1,12984
80	23,290	0,9498	0,00724	1,064	138,31	120,13	143,46	23,33	1,06310	1,12917
85	25,620	0,9680	0,00649	1,033	156,49	121,61	143,51	21,90	1,06708	1,12823
90	28,107	1,0009	0,00564	0,999	177,30	123,12	143,41	20,29	1,07115	1,12702
95	30,771	1,0416	0,00497	0,960	201,20	124,69	143,11	18,42	1,07529	1,12533
100	33,614	1,0952	0,00437	0,914	228,83	126,36	142,51	16,15	1,07955	1,12282
105	36,654	1,1736	0,00359	0,852	278,48	128,13	141,51	13,38	1,08407	1,11945
110	39,874	1,3513	0,00266	0,742	374,93	131,44	138,89	7,45	1,09168	1,11112

Температура, °С	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
				Фреон-22						
—100	0,0210	0,1409	8,340	1,560	0,1199	74,12	137,92	63,80	0,8828	1,2912
—98	0,0243	0,6429	6,980	1,555	0,1433	74,63	138,16	63,53	0,8858	1,2485
—98	0,0292	0,6450	5,890	1,550	0,1868	75,14	138,40	63,26	0,8886	1,2457
—94	0,0358	0,6470	4,985	1,545	0,2006	75,63	138,62	62,99	0,8914	1,2430
—92	0,0410	0,6490	4,250	1,540	0,2353	76,12	138,84	62,72	0,8942	1,2404
—90	0,0489	0,6510	3,634	1,536	0,2752	76,64	139,10	62,46	0,8970	1,2380
—88	0,0575	0,6530	3,117	1,531	0,3208	77,14	139,34	62,20	0,8997	1,2356
—86	0,0607	0,6550	2,709	1,526	0,3691	77,65	139,58	61,93	0,9024	1,2333
—84	0,0781	0,6570	2,330	1,522	0,4292	78,15	139,81	61,66	0,9051	1,2311
—82	0,0910	0,6592	2,030	1,517	0,4926	78,65	140,05	61,40	0,9078	1,2290
—80	0,1050	0,6612	1,775	1,512	0,5634	79,14	140,29	61,15	0,9104	1,2270
—78	0,1213	0,6632	1,547	1,507	0,6464	79,65	140,54	60,89	0,9130	1,2250
—76	0,1400	0,6653	1,363	1,503	0,7337	80,14	140,77	60,63	0,9155	1,2230
—74	0,1605	0,6675	1,206	1,408	0,8292	80,64	141,01	60,67	0,9180	1,2211
—72	0,1832	0,6693	1,060	1,494	0,9434	81,15	141,26	60,11	0,9206	1,2194
—70	0,2088	0,6714	0,940	1,489	1,064	81,64	141,49	59,85	0,9230	1,2176
—68	0,2370	0,6735	0,885	1,484	1,130	82,15	141,74	59,59	0,9254	1,2159
—66	0,267	0,6756	0,746	1,480	1,341	82,64	141,96	59,32	0,9278	1,2141
—64	0,303	0,6778	0,661	1,475	1,513	83,15	142,21	59,06	0,9302	1,2126
—62	0,341	0,6801	0,592	1,470	1,689	83,65	142,44	58,70	0,9325	1,2109
—60	0,382	0,6824	0,535	1,465	1,869	84,15	142,68	58,53	0,9348	1,2094
—58	0,428	0,6849	0,481	1,460	2,079	84,65	142,91	58,26	0,9372	1,2080
—56	0,479	0,6874	0,434	1,455	2,304	85,16	142,16	58,00	0,9396	1,2067
—54	0,534	0,6897	0,393	1,450	2,545	85,67	142,50	57,73	0,9419	1,2053
—52	0,593	0,6923	0,355	1,444	2,817	86,18	143,65	57,47	0,9442	1,2041
—50	0,660	0,6950	0,323	1,439	3,096	86,70	143,90	57,20	0,9465	1,2028
—48	0,730	0,6977	0,293	1,433	3,413	87,21	144,15	56,94	0,9488	1,2017
—46	0,807	0,7005	0,267	1,427	3,745	86,72	144,39	56,67	0,9522	1,2007
—44	0,891	0,7030	0,244	1,422	4,098	88,25	144,83	56,38	0,9534	1,1994
—42	0,979	0,7058	0,223	1,416	4,484	88,75	144,65	56,10	0,9557	1,1984
—40	1,076	0,7086	0,205	1,411	4,878	89,27	145,12	55,85	0,9579	1,1974
—38	1,182	0,7113	0,188	1,405	5,319	89,77	145,29	55,52	0,9602	1,1963
—36	1,295	0,7142	0,173	1,400	5,780	90,32	145,56	55,24	0,9624	1,1953
—34	1,414	0,7173	0,158	1,394	6,329	90,85	145,79	54,94	0,9646	1,1943
—32	1,542	0,7205	0,145	1,388	6,849	91,37	146,02	54,65	0,9668	1,1934
—30	1,679	0,7235	0,133	1,382	6,407	91,90	146,25	54,35	0,9690	1,1925
—28	1,824	0,7370	0,125	1,375	9,000	92,45	146,48	54,03	0,9712	1,1916
—26	1,978	0,7304	0,116	1,369	9,621	93,00	146,71	53,71	0,9733	1,1906
—24	2,14	0,7337	0,108	1,363	9,259	93,51	146,91	53,40	0,9754	1,1897
—22	2,32	0,7370	0,100	1,356	10,00	94,04	147,12	53,08	0,9765	1,1888
—20	2,51	0,7405	0,0929	1,350	10,76	94,58	147,35	52,77	0,9796	1,1880
—18	2,70	0,7437	0,0864	1,344	11,57	95,12	147,58	52,46	0,9617	1,1873
—16	2,92	0,7472	0,0805	1,338	12,42	95,65	147,80	52,15	0,9837	1,1865
—14	3,14	0,7508	0,0751	1,331	13,32	96,18	148,02	51,84	0,9857	1,1857
—12	3,37	0,7545	0,0700	1,325	14,289	96,70	148,23	51,53	0,9878	1,1851
—10	3,63	0,7582	0,0654	1,318	15,29	97,25	148,45	51,20	0,9898	1,1844
—8	3,89	0,7620	0,0611	1,312	16,367	97,78	148,63	50,85	0,9918	1,1836
—6	4,17	0,7658	0,0572	1,305	17,48	98,31	148,83	50,52	0,9938	1,1829
—4	4,46	0,7697	0,0536	1,299	18,656	98,87	149,03	50,16	0,9959	1,1828
—2	4,77	0,7739	0,0502	1,292	19,92	99,43	149,23	49,80	0,9979	1,1816

Температура, t °C	p, кГ/см²	v', л/кГ	v'', м³/кГ	γ', кГ/л	γ'', кГ/м³	i', ккал/кГ	i'', ккал/кГ	r, ккал/кГ	s', ккал/кГ°К	s'', ккал/кГ°К
0	5,10	0,7785	0,0471	1,285	2,123	100,00	149,43	49,43	1,0000	1,1810
+2	5,44	0,7823	0,0443	1,278	2,257	100,58	149,63	49,05	1,0022	1,1805
+4	5,82	0,7867	0,0416	1,271	2,404	101,16	149,81	48,65	1,0043	1,1798
+6	6,18	0,7912	0,0390	1,264	2,564	101,77	150,01	48,24	1,0064	1,1792
+8	6,57	0,7957	0,0367	1,257	2,725	102,40	150,20	47,80	1,0086	1,1786
10	6,99	0,8004	0,0346	1,249	2,890	103,00	150,36	47,36	1,0107	1,1780
12	7,42	0,8050	0,0326	1,242	30,67	103,60	150,52	46,92	1,0128	1,1773
14	7,87	0,8096	0,0307	1,235	32,57	104,25	150,72	46,47	1,0150	1,1768
16	8,34	0,8145	0,0289	1,228	34,60	104,87	150,87	46,00	1,0172	1,1763
18	8,63	0,8194	0,0273	1,220	36,63	105,50	151,00	45,50	1,0193	1,1756
20	9,35	0,8244	0,02558	1,213	38,76	106,13	151,13	45,00	1,0214	1,1749
22	9,89	0,8243	0,0243	1,206	41,15	106,78	151,27	44,49	1,0236	1,1743
24	10,45	0,8345	0,0230	1,198	43,48	107,42	151,38	43,96	1,0258	1,1737
26	11,03	0,8398	0,0217	1,190	46,08	108,10	151,54	43,44	1,0280	1,1732
28	11,63	0,8455	0,0206	1,183	48,54	108,75	151,65	42,90	1,0302	1,1726
30	12,26	0,8501	0,0194	1,176	51,55	109,44	151,78	42,34	1,0323	1,1720
32	12,92	0,8570	0,0184	1,167	54,34	110,10	151,87	41,77	1,0344	1,1713
34	13,60	0,8632	0,0174	1,158	57,47	110,77	151,97	41,20	1,0365	1,1706
36	14,30	0,8695	0,0165	1,150	60,61	111,43	152,03	40,60	1,0386	1,1699
38	15,02	0,8760	0,0156	1,141	94,10	112,10	152,07	39,97	1,0408	1,1693
40	15,79	0,8830	0,0148	1,132	67,57	112,77	152,12	39,35	1,0429	1,1686
42	16,58	0,8900	0,0140	1,123	71,43	114,45	152,19	38,74	1,0451	1,1680
44	17,39	0,8972	0,0133	1,114	75,19	114,13	152,23	38,10	1,0472	1,1673
46	18,23	0,9049	0,0126	1,105	79,37	114,82	152,26	37,44	1,0493	1,1666
48	19,10	0,9132	0,0120	1,095	83,33	115,51	152,29	36,78	1,0514	1,1659
50	20,03	0,9225	0,0113	1,084	88,50	116,23	152,33	36,10	1,0535	1,1652

Проведенные Михельсом (Амстердам) контрольные опыты подтвердили высокую степень точности указанных новых уравнений:

$$P = f(v,\ T) \pm 0{,}2\%\ \text{(макс. 0,6\%)};$$

$$p = f(T) \pm 0{,}3\%\ \text{(макс. 0,36\%)}$$

Отклонения новых значений от старых [116] составляют 4% (по удельным объемам при высоких давлениях).

В табл. 37 приводится расхождение между новыми и старыми данными при $t_0 = -15°$ и $t_к = 30°$.

Таблица 37

Расхождения между новыми и старыми значениями
(в %)

P_0 при $-15°$	$+0{,}1$
$P_к$ при $30°$	$-0{,}1$
$\frac{P_к}{P_0}$	$-0{,}2$
r_0 при $-15°$	$-1{,}85$
v' при $30°$	$0{,}00$
v'' при $-15°$	$-1{,}9$
v'' при $30°$	$-3{,}3$
V_h, *м³/час*	$-0{,}2$

ГЛАВА 3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВЯЗКОСТЬ

Внутреннее трение между двумя соседними слоями вызывается силой, пропорциональной изменению скорости в направлении, перпендикулярном движению,

$$F = \eta \frac{dw}{dz}, \qquad (1)$$

где dw — изменение скорости в двух слоях, находящихся на расстоянии dz.

Множитель пропорциональности η называют коэффициентом внутреннего трения или коэффициентом динамической вязкости.

Размерность коэффициента динамической вязкости в физической системе единиц — *г/см сек*, а в системе CGS — 1 пуаз (сокращенно *п*).

Отношение коэффициента динамической вязкости к плотности называется коэффициентом кинематической вязкости $\nu = \frac{\eta}{\varrho}$. Его размерность — *см²/сек*, а в системе CGS — стокс (сокращенно *с*). В сантистоксах

$$10^6 \nu = 7{,}32E - \frac{6{,}31}{E},$$

где E — градусы Энглера.

Соотношения между различными единицами вязкости приведены в табл. 38, 39.

Таблица 38

Вязкость динамическая

Наименование	Перевод в пуазы
Микропуаз	10^{-6}
Миллипуаз	10^{-3}
Сантипуаз	10^{-2}
Пуаз	1
кг·сек/м²	98,01
кг·час/м²	$3{,}5316 \cdot 10^5$

Таблица 39

Вязкость кинематическая

Наименование	Перевод в стоксы
Микростокс	10^{-6}
Миллистокс	10^{-3}
Сантистокс	10^{-2}
м²/сек	$1 \cdot 10^4$
м²/час	2,777

Коэффициенты динамической вязкости для многих агентов систематизированы в виде графиков (рис. 23—25) [17]. Коэффициенты вязкости шестифтористой серы указаны по последним данным [122].

По уравнению Зутерланда коэффициент динамической вязкости газа (в пуазах)

$$\eta_{p \leqslant 1\ атм} = B \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{C}{T}}. \qquad (2)$$

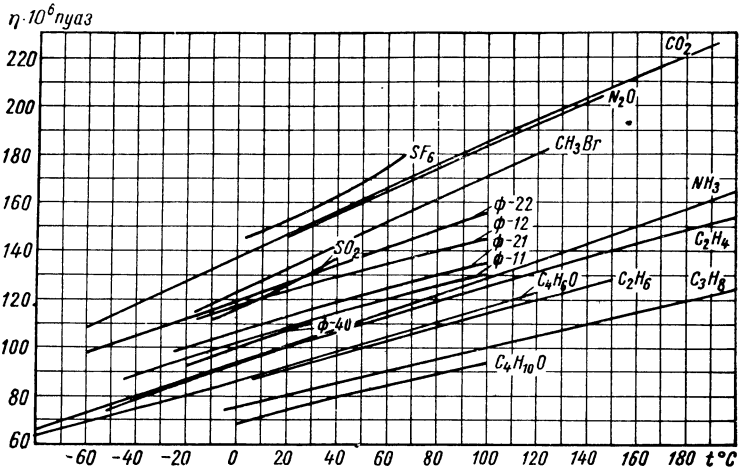


Рис. 23. Коэффициенты динамической вязкости пара при $p = 1$ *ата*

Зная две опытные точки, можно найти постоянные B и C и получить η в широкой области температур.

Постоянные B и C для некоторых агентов приведены в табл. 40.

Таблица 40

Постоянные по уравнению (2)

Холодильный агент	$B \cdot 10^7$	C
H_2O	182,3	673
NH_3	180,1	626
$C_4H_{10}O$	93,6	325
CO	165,5	274
ф-40	151,2	441
ф-30	140,3	425
ф-290	101,9	341
SO_2	178,4	416

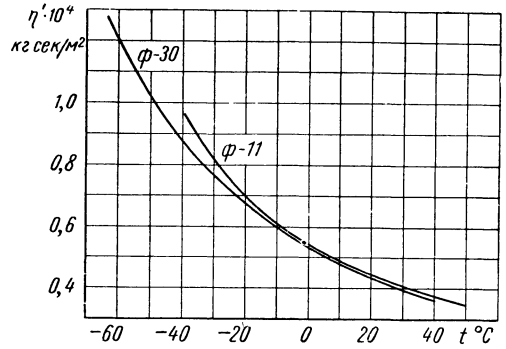


Рис. 24. Коэффициенты динамической вязкости кипящей жидкости (ф-30, ф-11)

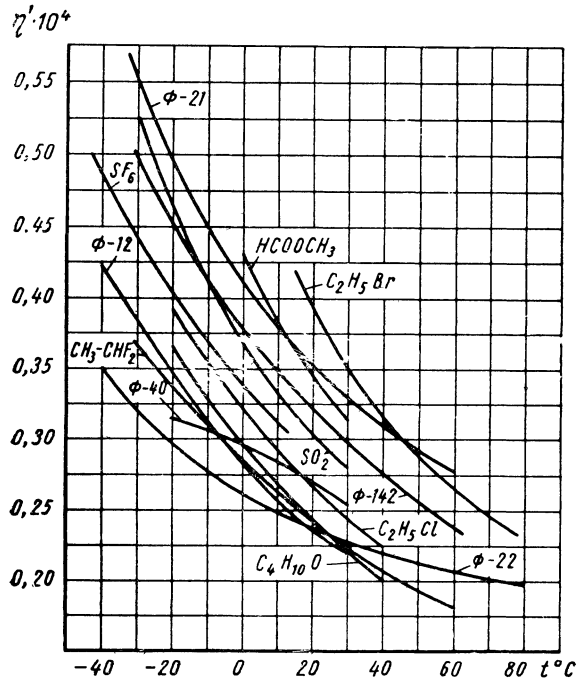


Рис. 25. Коэффициенты динамической вязкости $\eta' \cdot 10^4$ *кг/сек·м²* кипящей жидкости различных агентов

Для фреонов применима эмпирическая зависимость [74]

$$\eta_{p \leqslant 1\ атм} = (A\sqrt{T} - B)\cdot 10^{-4}\ сп. \qquad (3)$$

Значения коэффициентов приведены в табл. 41.

Таблица 41

Постоянные по уравнению (3)

Коэффициент	ф-11	ф-12	ф-21	ф-22	ф-40	ф-113
A	10,59	9,63	10,04	12,23	10,82	8,08
B	73,70	41,10	59,25	82,10	79,00	36,60

Коэффициенты динамической вязкости воды и водяного пара на кривой насыщения даны в табл. 42.

Таблица 42

η, *кг/сек·м*^{2} · 10^{-6} [135]

°C	Вода	Пар	C°	Вода	Пар
0	182,3	0,84	80	36,2	1,14
10	133,1	0,87	90	32,1	1,18
20	102,4	0,91	100	28,8	1,22
30	81,7	0,95	110	26,4	1,27
40	66,6	0,99	120	24,2	1,31
50	56,0	1,02	130	22,2	1,35
60	47,9	1,06	140	20,5	1,38
70	41,4	1,10	150	19,0	1,42

Коэффициенты динамической вязкости аммиака на кривой насыщения приведены в табл. 43.

Таблица 43

η, *г/см·сек* · 10^{-7}

°C	Жидкость	Пар	°C	Жидкость	Пар
30	13600	1075	70	9220	1245
40	12480	1115	80	8260	1290
50	11350	1155	90	7350	1335
60	10300	1200	100	6400	1395

Коэффициенты динамической вязкости CO_2 на кривой насыщения приведены в табл. 44.

Таблица 44

η, $г/см \cdot сек \cdot 10^{-7}$

°C	Жидкость	Пар	°C	Жидкость	Пар
0	10 280	1550	25	5160	2180
5	9 040	1620	30	4130	2670
10	7 938	1720	31	3709	2960
15	7 022	1830	31,35	3290	3220
20	6 116	1975			

В табл. 45 приведены наиболее точные значения коэффициентов динамической вязкости жидкого аммиака, совпадающие с данными Пиневича [136].

Таблица 45

η жидкого аммиака в пуазах [74]

Температура, °C	Давление, *ата*	$\eta \cdot 10^6$ пуаз
2,44	16,8	1881,9
	85,4	1904,0
	9,6	1573,4
21,11	12,9	1585,6
	68,9	1622,8
	15,7	1305,6
	17,1	1321,9
37,78	31,5	1339,9
	68,0	1347,3
	83,5	1355,7

Коэффициенты динамической вязкости кипящей жидкости η' ф-11, ф-12, ф-21, ф-22, ф-113 и ф-114 могут быть подсчитаны по эмпирической формуле [137]

$$\eta = \frac{c}{(a+t)^n}. \qquad (4)$$

Коэффициенты в уравнении (4) приведены в табл. 46.

Таблица 46

η (в сантипуазах) в уравнении (4)

Коэффициент	ф-11	ф-12	ф-21	ф-22	ф-113	ф-114
c	55,44	2,349	21,43	16,93	6,154	5,773
a	91,25	75,38	102,0	78,79	118,7	120,3
n	1,0252	0,4805	0,8548	0,4137	1,8401	0,6399

По Р. Планку [74] для жидких растворов холодильных агентов и смазочных масел

$$\eta = \eta_a (1 + a\xi_м + b\xi_м^2), \qquad (5)$$

где η_a — коэффициент динамической вязкости чистого холодильного агента;

$\xi_м$ — объемная концентрация масла в растворе;

a и b — индивидуальные константы.

Из уравнения (5) видно, что вязкость масел от растворения в них холодильного агента уменьшается. Для смеси ф-12 и парафинистого масла $a = 5{,}8$ и $b = 21$ ($\xi_м$ не выше 0,2).

На рис. 26—29 даны растворимость и вязкость маслофреоновых растворов ф-13 и ф-115 [138], на рис. 30 вязкость ф-22 [74].

При заданном давлении в картере содержание фреона в масле с понижением температуры увеличивается, и поэтому вязкость масла снижается [17]. При значительном повышении температуры содержание фреона в масле снижается настолько, что вязкость раствора приближается к вязкости чистого масла. Вследствие этого дальнейшее повышение температуры вызывает уменьшение вязкости масла. Температура в картерах современных многооборотных компрессоров высока (50° и выше), и поэтому снижение вязкости масла от растворения фреона при длительной работе можно не учитывать. Однако при большом перегреве компрессора (давление в картере, равное давлению в испарителе, повышается, а температура снижается до температуры окружающей среды) содержание фреона в масле может сильно возрасти.

Падение давления в картере, особенно при пуске с закрытым всасывающим вентилем, вызывает возгонку фреона с маслом, вспенивание его и унос из компрессора. Повышение температуры в подшипниках и возгонка фреона в зазоре между цапфой и вкладышем может привести к разрыву масляного слоя в подшипнике [17]. Для предупреждения вспенивания масла и облегчения пуска компрессора теперь часто применяют электроподогрев находящегося в картере масла при длительном перерыве в работе.

Электроподогрев перед пуском предусматривают в центробежных агрегатах, так как масляная пена попадает в камеры подшипников по сливным трубопроводам и затем к рабочим колесам [24].

Коэффициенты динамической вязкости водного раствора аммиака приведены на рис. 31 [139], кинематической вязкости (в сантистоксах) водного раствора бромистого лития — на рис. 32 [139].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Коэффициент теплопроводности λ в физических единицах имеет размерность *кал/см сек*° С, в технических — *ккал/м час*° С; $\lambda_{техн} = 360\ \lambda_{физ}$.

На основании данных Р. Планка [74], коэффициенты теплопроводности для многих агентов систематизированы (рис. 33).

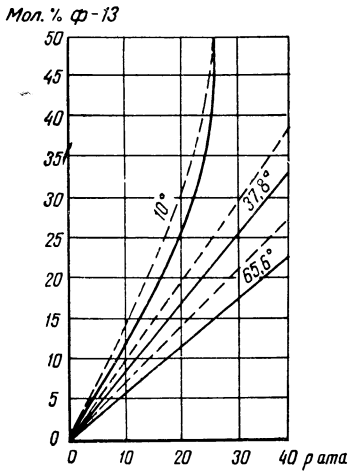


Рис. 26. Растворимость ф-13 в минеральных маслах в зависимости от давления и температуры (в молях):

— — — нафтеновое масло,
— парафиновое масло

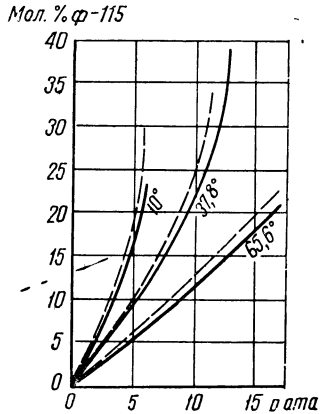


Рис. 27. Растворимость ф-115 в минеральных маслах в зависимости от давления и температуры (в молях):

— — — нафтеновое масло,
— парафиновое масло

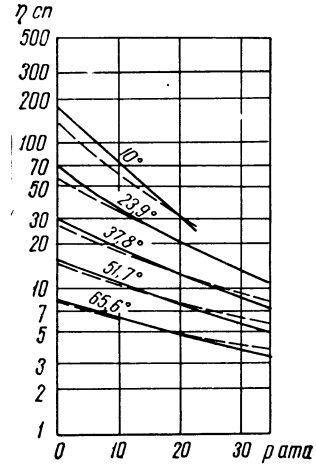


Рис. 28. Вязкость масло-фреонового раствора (ф-13) в зависимости от давления и температуры:

— — — нафтеновое масло,
— парафиновое масло

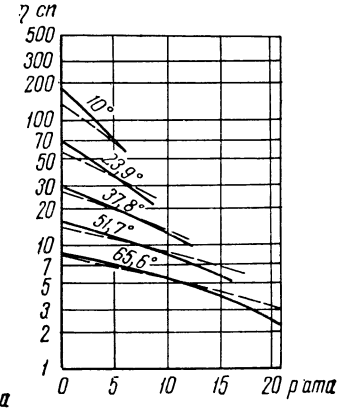


Рис. 29. Вязкость масло-фреонового раствора (ф-115) в зависимости от давления и температуры:

— — — нафтеновое масло,
— парафиновое масло

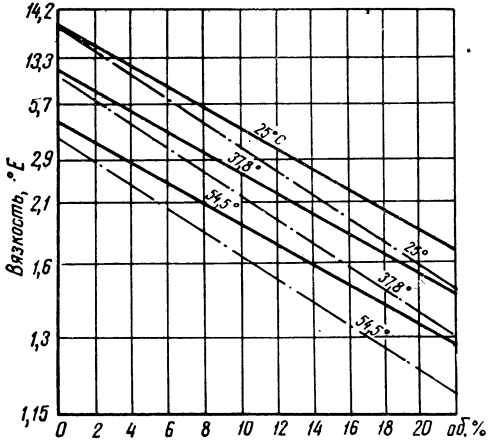


Рис. 30. Вязкость маслофреонового раствора (ф-22):

— — — нафтеновое масло, —парафиновое масло

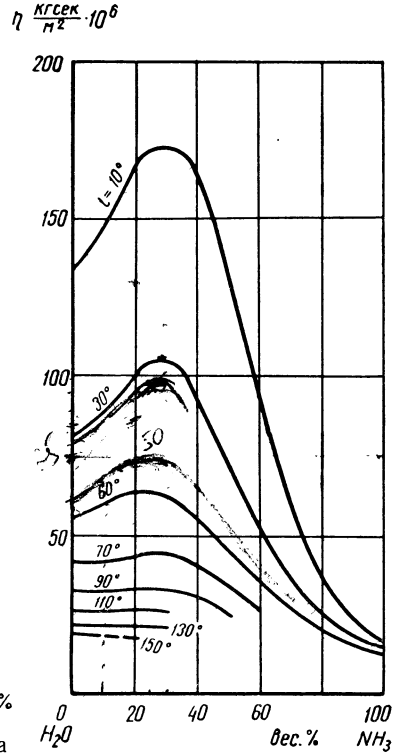


Рис. 31. Динамическая вязкость водного раствора аммиака

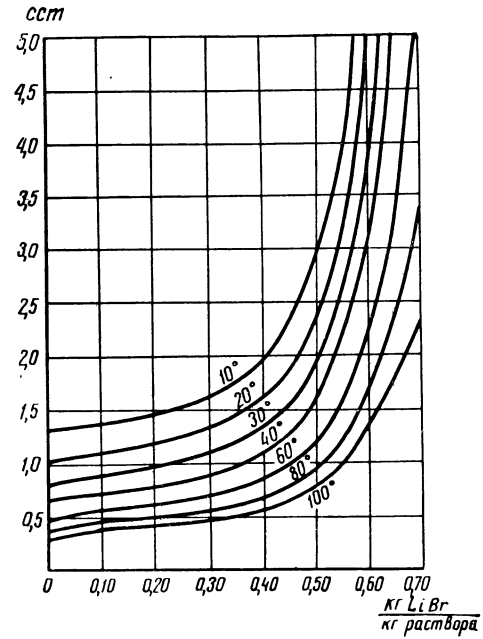


Рис. 32. Кинематическая вязкость водного раствора бромистого лития

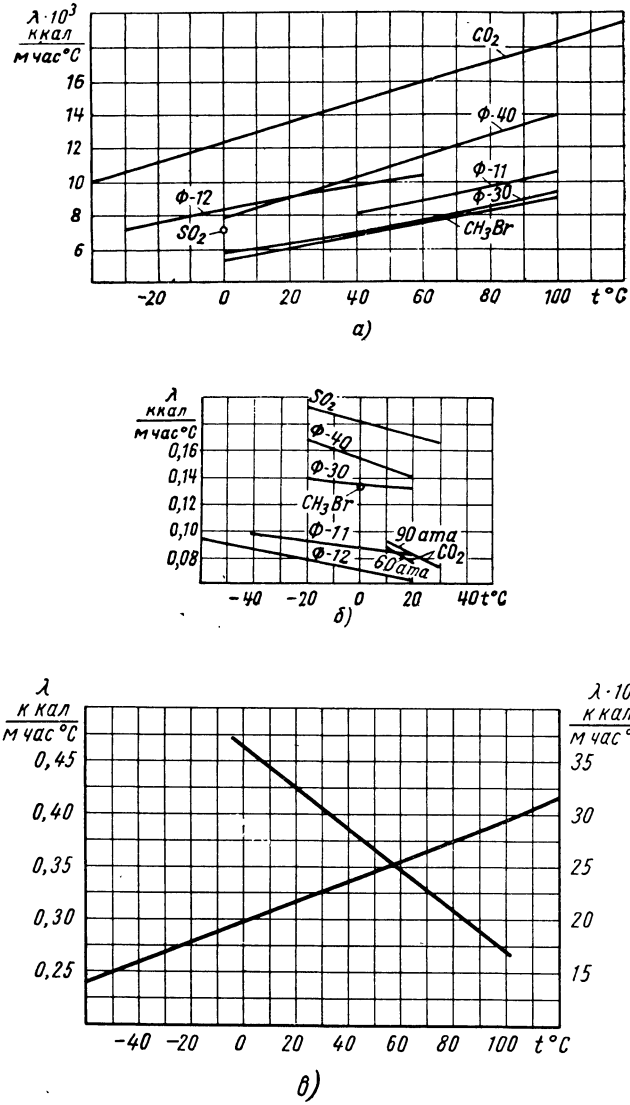


Рис. 33. Значение коэффициента теплопроводности:

а — пара при $p = 1$ *атм*; *б* — кипящей жидкости; *в* — аммиака (линия, соединяющая ординаты, — пар при 1 *атм*, вторая линия — кипящая жидкость)

Для ф-12, ф-22, ф-113 коэффициенты теплопроводности приняты по наиболее точным опытам ВНИХИ [67], которые по сравнению с другими данными [140] на $\sim$10% выше для газовой и ниже для жидкой фазы. Соответствующие коррективы сделаны для ф-21 и ф-40. При $t = 20°$ С для жидкой фазы фторхлорпроизводных метана $CH_nF_pCl_q$

$$\lambda = 0{,}097 + 0{,}012n - 0{,}017p \ \textit{ккал/м·час°} \text{ С}. \qquad (6)$$

Для аммиака при температуре 50° С и давлении 8,5 *ата* $\lambda \cdot 10^3 = 25{,}1$ *ккал/м·час°* С [74].

Коэффициенты теплопроводности углекислого газа и жидкой углекислоты $\lambda \cdot 10^3$ *ккал/м·час°* С при более высоких давлениях приведены в табл. 47.

Таблица 47

$\lambda \cdot 10^3$ [17]

p, *ата*	*t*, °С			
	10	20	30	40
	Углекислый газ			
25	14,7	15,0	15,3	16,3
50	21,0	20,0	19,0	19,0
	Жидкая углекислота			
60	87	76	—	—
90	92	81	71	—

Коэффициент теплопроводности твердой углекислоты при $\gamma_f = 1{,}56$ *кГ/л*, $p = 1$ *атм*.

$$\lambda = \frac{236{,}5}{T^{1{,}216}}.$$

В практических условиях $\gamma_{техн} < \gamma_f$. Р. Планк рекомендует принимать [74]

$$\lambda = \frac{0{,}778}{\dfrac{4{,}7}{\gamma_{техн}} - 1}. \qquad (7)$$

При $\gamma_{техн} = 1{,}4$ *кГ/л* находим $\lambda = 0{,}33$ *ккал/м·час°* С.

Коэффициент теплопроводности газообразной шестифтористой серы [122]

$$\lambda = 5{,}55 \cdot 10^{-5} \cdot T^{0{,}942} \ \textit{ккал/м·час°} \text{ С}.$$

Теплопроводность водных растворов аммиака и водных растворов солей лития дана на рис. 34 [139].

Электрическая пробивная прочность. Электрическая пробивная прочность газов при 1 *атм* и 0° С дана в табл. 48.

Таблица 48

Электрическая пробивная прочность [17]

Холодильный агент	Пробивная прочность, *кв/см*	Холодильный агент	Пробивная прочность, *кв/см*
NH_3	31	ф-290	170—180
CO_2	33	н-бутан	47,7
SO_2	72	Пентан	63,1
CH_4	22,3	ф-14	38
ф-40	45,6	ф-13	53
ф-30	226	ф-12	148
ф-10	204	ф-11	108
ф-170	26,2	ф-113	170—180
ф-160	100		
ф-22	170—180		

Возрастание электрической пробивной прочности почти пропорционально увеличению давления.

Для жидкой фазы найдено [17]:

Холодильный агент	ф-11	ф-12	ф-21	ф-22	ф-113	ф-114
Пробивная прочность, *кв/см*	111	148	122	120	126	126

Диэлектрическая постоянная. Диэлектрическая постоянная ε_0 представляет собой отношение емкости конденсатора с диэлектриком к его емкости при вакууме ($\varepsilon_0 = 1$).

В табл. 49 даны значения диэлектрической постоянной для различных агентов, находящихся в газовой фазе.

Таблица 49

Диэлектрическая постоянных некоторых холодильных агентов

Холодильный агент	ε_0	*p, атм*	*t*, °С
NH_3	1,0072	1,0	20
CO_2	1,00092	1,0	9
CO_2	1,004	5,0	66
SO_2	1,0085	1,0	20
ф-40	1,011	1,0	20
ф-12	1,0016	0,5	25—30
ф-14	1,0006	0,5	25—30
ф-21	1,0035	0,5	25—30
ф-22	1,0035	0,5	25—30

В табл. 50 даны значения диэлектрической постоянной фреонов при постоянной температуре и различных давлениях.

Таблица 50

Диэлектрическая постоянная фреонов [74]

ф-11, $t = 26$ °C		ф-12, $t = 23$ °C		ф-22, $t = 25{,}4$ °C		ф-114, $t = 26{,}8$ °C	
p, *мм* рт. ст.	$\frac{(\varepsilon_0 - 1)\cdot 10^6}{p}$	p, *мм* рт. ст.	$\frac{(\varepsilon_0 - 1)\cdot 10^6}{p}$	p, *мм* рт. ст.	$\frac{(\varepsilon_0 - 1)\cdot 10^6}{p}$	p, *мм* рт. ст.	$\frac{(\varepsilon_0 - 1)\cdot 10^6}{p}$
73	4,79	83	3,85	82	8,78	63	5,40
120	4,65	157	4,13	105	9,14	93	5,50
189	4,86	188	4,20	154	8,90	150	5,53
270	4,89	331	4,26	205	9,11	225	5,55
339	4,93	417	4,22	311	9,06	328	5,40
448	5,02	504	4,25	410	9,125	416	5,52
598	5,04	719	4,25	711	9,25	715	5,65

ε_0' и ε_0'' кипящей жидкости и сухого насыщенного пара для CO_2 следующие:

t, °C . . .	0	10	20	30
ε_0'	1,58	1,54	1,48	1,32
ε_0''	1,04	1,07	1,11	1,21

Значения диэлектрической постоянной для NH_3 и SO_2 при $p = 1$ *атм* и различных температурах приведены в табл. 51.

Таблица 51

Диэлектрическая постоянная аммиака и сернистого ангидрида

NH_3		SO_2	
t, °C	$(\varepsilon_0 - 1)\,T$	t, °C	$(\varepsilon_0 - 1)\,T$
—30	2,23	0	2,59
0	1,97	100	1,98
100	1,40	175	1,75
185	1,24		

При высоких давлениях значения ε_0 возрастают. Так, для аммиака при 20 *атм* и 100° $\varepsilon_0 = 1{,}095$, а при 50 *атм* $\varepsilon_0 = 1{,}386$

По данным Планка [74], значения диэлектрической постоянной для жидкой фазы систематизированы (табл. 52).

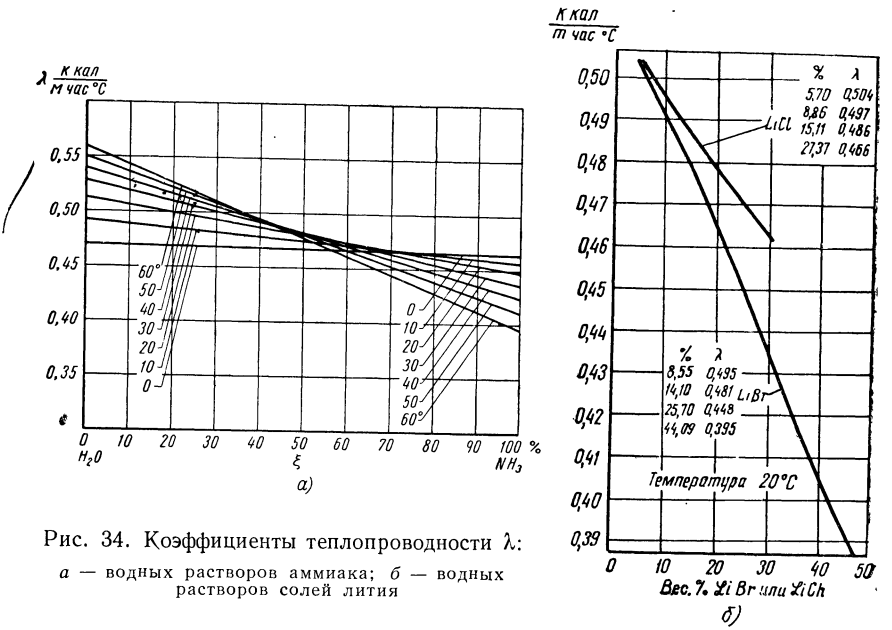


Рис. 34. Коэффициенты теплопроводности λ:
а — водных растворов аммиака; *б* — водных растворов солей лития

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение σ ($кГ/м$) — отношение затраченной работы ($кГм$) к величине вновь образующейся поверхности ($м^2$). Оно зависит от того, находится ли над поверхностью жидкости равновесный ей пар или воздух. Однако практически различие настолько мало, что им можно пренебречь. С повышением температуры поверхностное натяжение снижается и в критической точке становится равным нулю.

На основании данных Р. Планка [74] значения поверхностного натяжения для ряда холодильных агентов систематизированы (рис. 35).

Для определения поверхностного натяжения Р. Планк [74] рекомендует исходить из парахора [P]

$$[P] = \frac{\mu\sigma^{1/4}}{\gamma' - \gamma''} \simeq \frac{\mu\sigma^{1/4}}{\gamma'},$$

откуда

$$\sigma = \left\{ \frac{[P]\,\gamma'}{\mu} \right\}^4 дн/см. \qquad (8)$$

Для различных атомов значения [P] следующие (γ, $г/см^3$):

H	O	N	C	F	Cl	Br	S
17,1	20,0	12,5	4,8	25,7	54,3	68,0	48,2

Для аммиака

$$12{,}5 + 3 \cdot 17{,}1 = 63{,}8.$$

Для ф-12

$$4{,}8 + 2 \cdot 25{,}7 + 2 \cdot 54{,}3 = 164{,}8.$$

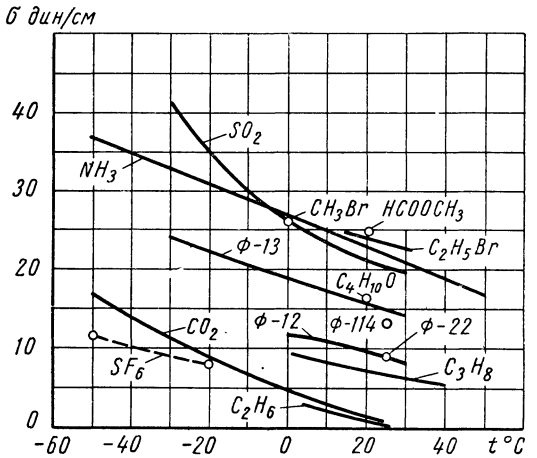


Рис. 35. Поверхностное натяжение холодильных агентов

Для аммиака при —29°:

$$\sigma = \left(\frac{63{,}8}{17} \cdot 0{,}676\right)^4 = 41{,}6 \ дн/см$$

(экспериментальное значение 41,2).

Для CF_2Cl_2 при 15°

$$\sigma = \left(\frac{164{,}8}{120{,}9} \cdot 1{,}345\right)^4 = 10{,}65 \ дн/см.$$

Наибольшее поверхностное натяжение наблюдается у воды:

$t°$ C . . .	0	20	50	100
σ $дн/см$ . .	75,63	72,58	67,80	58,80

Экспериментальные значения поверхностного натяжения кипящей жидкости чистых ф-12 и ф-22 и в смеси с различными маслами даны в работе [141].

Таблица 52

Диэлектрическая постоянная для жидкой фазы

Холодильный агент	—50	—30	24	30
NH_3	22,7	22,0	14,9	—
ф-11	—	—	—	1,93
ф-12	—	—	—	1,74
ф-21	—	—	—	4,88
ф-22	—	—	6,12	—
ф-113	—	—	—	1,68
ф-114	—	—	—	1,83
ф-40	15,0	13,22	—	—

Эти значения при насыщении водой или добавлении 1% масла не изменяются.

Электропроводность. Согласно закону Ома

$$R = \varrho_э \frac{l}{F} = \frac{l}{\psi_э F}, \qquad (9)$$

где R — электрическое сопротивление, *ом*;
l — длина провода, *см*;
F — сечение, $см^2$;
$\varrho_э$ — коэффициент электрического сопротивления, $ом \cdot см$;
Коэффициент электропроводности $\psi_э = 1/\varrho_э$.
Значения $\psi_э$ для ряда холодильных агентов следующие (табл. 53).

Таблица 53

Коэффициент электропроводности жидких агентов [17]

Холодильный агент	t, °C	$\psi_э$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
H_2O	0,0	$1 \cdot 10^{-10}$
	50,0	$17 \cdot 10^{-10}$
NH_3	18	$1 \cdot 10^{-7}$
SO_2	35	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
	25	$4 \cdot 10^{-13}$
	37,5	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$
ф-11	22	$1{,}6 \cdot 10^{-13}$
ф-12	22	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$
ф-21	22	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$
ф-22	22	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
ф-113	22	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$
ф-114	22	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$

Электрический дипольный момент. Дипольные моменты составляют (в $дн^{1/2} \times см^2 \cdot 10^{18}$): N_2O — 0,14; ф-11 — 0,45; ф-12 — 0,51; ф-21 — 1,29; ф-22 — 1,40; NH_3 — 1,46; ф-30 — 1,57; SO_2 — 1,70; H_2O — 1,84; ф-40 — 1,86.

Дипольный момент неполярных молекул равен нулю. К ним относятся C_4H_{10}, ф-14, этилен, ф-170, ф-290, н-бутан.

ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА

С точки зрения кинетической теории механизмы важнейших физических величин — вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения — аналогичны между собой.

Физическое подобие, характеризуемое постоянством безразмерных отношений (критериев) одноименных величин является одним из наиболее эффективных способов оценки общих закономерностей. При этом свойства изучаемых веществ определяются путем сопоставления с веществами, уже хорошо исследованными.

Вязкость. Вязкость газа так же, как и давление p, может быть представлена в виде «уравнения состояния» и является функцией от температуры T и удельного объема v [142]:

$$\eta = \eta^{id}\left(1 + \frac{A_1}{v} + \frac{A_2}{v^2} + \cdots\right), \qquad (10)$$

где η^{id} — зависит только от температуры;

A_1, A_2 — коэффициенты индивидуального порядка.

Например, для CO_2 в области давлений от 20 до 110 *ата* и при температуре 20, 30 и 40° [143]:

$$\eta = \eta_0\left(1 + \frac{1{,}75}{v} - \frac{3{,}32}{v^2} + \frac{9{,}65}{v^3}\right),$$

где v, *л/кГ*; η, *кГ сек/м*^{2}.

Значения для η_0:

t, °C	20	30	40
$\eta_0 \cdot 10^8$	148,7	153,4	158,1

Это уравнение с принципиальной стороны действительно также и для жидкости.

Газы при $p \leqslant 1$ *ата* приближаются к идеальному состоянию ($P_v \simeq RT$). В этих условиях динамическая вязкость не зависит от давления и $\eta^{id} \cong \eta_{1атм}$.

Голубев и Петров [144] для определения вязкости при атмосферном давлении использовали принцип соответственных состояний, т. е.

$$f\left(\frac{T}{T_{кр}}, \frac{\eta}{\eta_{кр}}\right) = 0. \qquad (11)$$

В этом уравнении значения $\eta_{кр}$ соответствуют критической температуре (но не критическому давлению). Физическое подобие выражается в том, что при нанесении на одну ось координат значения $\frac{T}{T_{кр}}$, а на другую — $\frac{\eta}{\eta_{кр}}$ последние располагаются для всех газов на одной общей кривой. Это вполне подтверждается графиком (рис. 36).

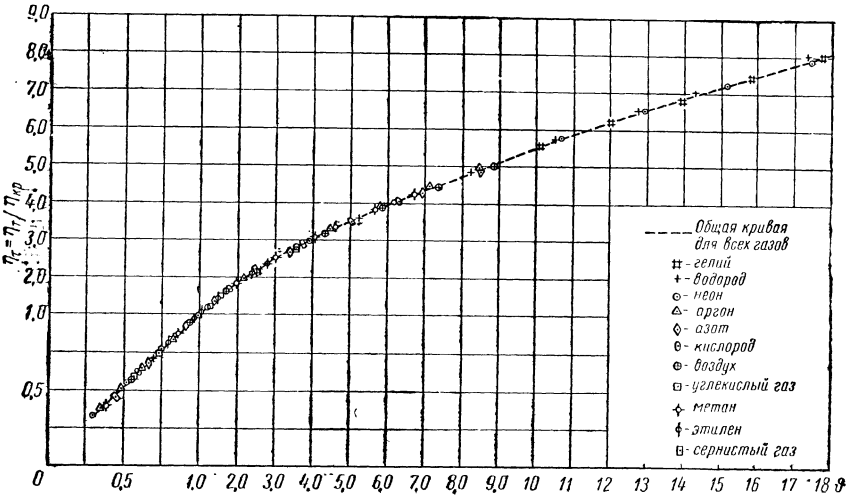


Рис. 36. Вязкость различных газов

На основе работ Трауца [145], Голубев [135] установил, что

$$\eta_{кр} = 3{,}5 \cdot 10^{-6} \sqrt{\mu}\, \frac{p_{кр}}{T_{кр}^{1/6}}, \qquad (12)$$

где μ — мол. вес;
$\eta_{кр}$ — пуазы;
$p_{кр}$ — физ. *атм*;
$T_{кр}$ — °К.

Значения $\eta_{кр}$, вычисленные по уравнению (12), соответствуют опытным данным (табл. 54).

Таким образом, если для решения уравнения (11) отсутствует экспериментальное значение $\eta_{кр}$, то с помощью уравнения (12) можно определять $\eta_{кр}$ неисследованных веществ.

Для определения вязкости газов при давлениях выше 1 *атм* можно исходить из того, что при равных $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$ и $\pi = \frac{p}{p_{кр}}$ величины $\frac{\eta}{\eta_{1атм}}$ для всех газов располагают на одной общей кривой (рис. 37) [74].

Как было отмечено, вязкость газа может быть представлена в виде «уравнения состояния», в которое входит удельный объем. Поэтому подобие осуществляется тем полнее, чем ближе у сравниваемых веществ критерии $\frac{T_s}{T_{кр}}$ и $-\ln \pi_s = \ln p_{кр}$ (см. гл. 6).

Для определения вязкости кипящих жидкостей обычно пользуются уравнением [35]

$$\eta = Ae^{\frac{u}{kT}}, \qquad (13)$$

где A — сложная постоянная;
u — энергия активации;
k — постоянная Больцмана.

Уравнение (13) можно записать в виде

$$\ln \eta = A + \frac{u}{kT} = A + \frac{B}{T}. \qquad (14)$$

Таблица 54

Значения $\eta_{кр}$

Холодильный агент	$\eta_{кр}$, $г/см \cdot сек \cdot 10^{-7}$	
	опытные	расчетные
N_2	860	859
O_2	1160	1155
CO_2	1520	1550
SO_2	1880	1860
ф-170	950	980
C_2H_4	975	994
ф-40	1502	1485
ф-290	999	1050
н-C_4H_{10}	1010	1060
C_3H_6	1053	1080

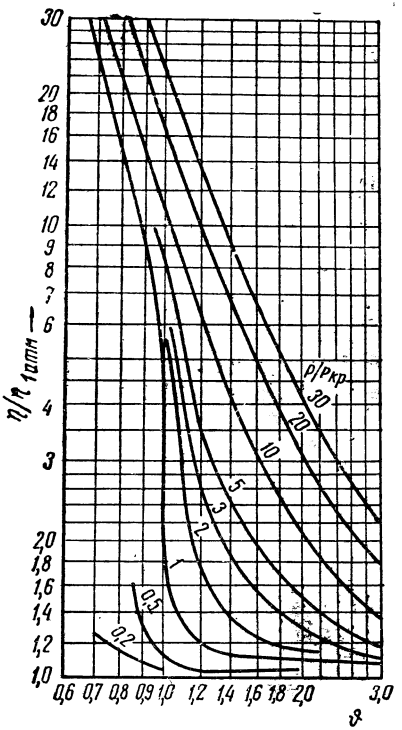


Рис. 37. Зависимость отношения $\frac{\eta}{\eta_{1атм}}$ от ϑ

Тогда под постоянной A следует понимать логарифм вязкости при $T = \infty$. Величина B, характеризующая энергию активации, зависит от степени ассоциации молекул.

Оно по своей форме совпадает с уравнением (59) (гл. 2) для кривой давления пара и по аналогии с уравнением (5) (стр. 13)

$$\ln \frac{\eta}{\eta_{кр}} = \beta \left(\frac{T_{кр}}{T} - 1 \right). \qquad (15)$$

Если принять, что коэффициент β не зависит от температуры, то

$$\frac{d \ln \eta}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \beta T_{кр}$$

или

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T},$$

что полностью соответствует зависимости (14).

В действительности β является функцией температуры, и поэтому в уравнение должны быть введены дополнительные коэффициенты. Так, уравнение (10) имеет ряд коэффициентов.

Такая аналогия не является формальной, поскольку уравнение (10), связанное с термическим параметром, действительно не только для газа, но и для жидкости.

Для кривой давления пара уже было установлено [уравнение (71), гл. 2], что при одинаковых $\frac{T}{T_s}$ числовое отношение логарифмов давлений (в физ. *атм*) у двух веществ является неизменным, т. е.

$$\left(\frac{\ln P}{\ln P_n}\right)_{\frac{T}{T_s}} = \text{idem}, \qquad (15а)$$

где индекс n относится к веществу-эталону.

По аналогии с уравнением (15а) можно принять

$$\left(\frac{\ln \frac{\eta}{\eta_s}}{\ln \frac{\eta_n}{\eta_{s_n}}}\right)_{\frac{T}{T_s}} = \text{idem}_в. \qquad (16)$$

Для веществ с относительно близкими значениями $\frac{T_s}{T_{кр}}$ и $\ln p_{кр}$ (см. гл. 6) $\text{idem}_b \simeq 1$ и тогда при равных $\frac{T}{T_s}$

$$\frac{\eta}{\eta_n} = \frac{\eta_s}{\eta_{s_n}}. \qquad (17)$$

Уравнение (17) соответствует экспериментальным данным (табл. 55—57).

Таблица 55

Значения $\frac{\eta}{\eta_n}$, η для ф-21; эталон ф-12

t, °C	t_n, °C	η, пуазы	η_n, пуазы	$\frac{\eta}{\eta_n}$
4,4	—34,7	39,7	39,8	1,00
15,6	—24,0	36,4	34,7	1,05
26,7	—14,7	33,7	33,0	1,02
37,8	—5,0	31,4	31,0	1,01
48,9	5,0	29,4	28,5	1,03
178 (кр)	100,0	24,8	23,7	1,04

В среднем . . . $\frac{\eta}{\eta_n} = 1{,}025 \pm 2{,}5\%$

Таблица 56

Значения $\frac{\eta}{\eta_n}$, η для ф-11; Эталон — ф-12

t, °C	t_n, °C	η пуазы,	η_n, пуазы	$\frac{\eta}{\eta_n}$
10,0	—41,0	49,0	42,5	1,15
30,0	—25,0	40,0	35,0	1,14
50,0	— 9,0	35,0	31,0	1,13
60,0	— 1,0	32,3	30,0	1,08
198,0	—112,0	26,3	23,7	1,11

В среднем . . . $\frac{\eta}{\eta_n} = 1{,}115 \pm 3{,}5\%$

Таблица 57

Определение вязкости аммиака по сернистому ангидриду

t, °C	t_n, °C	η	η_n	$\frac{\eta}{\eta_n}$
3,0	30,0	16,0	27,9	0,574
— 6,0	20,0	17,5	30,4	0,575
—24,0	0	22,5	36,8	0,611
—37,7	—15,0	26,9	43,4	0,620
—50,0	—29,0	31,7	52,0	0,598

В среднем . . . $\frac{\eta}{\eta_n} = 0{,}595 \pm 4\%$

Совершенно очевидно, что

$$\left(\frac{\eta}{\eta_n}\right)_{\frac{T}{T_s}} = \frac{\eta_{\text{кр}}}{\eta_n^*}, \tag{18}$$

где η_n^* вещества-эталона соответствует температуре

$$T_n^* = T_{\text{кр}} \frac{T_{s_n}}{T_s}.$$

По Томасу [146], для нормальных и слабо ассоциированных веществ

$$\eta_{\text{кр}} \sqrt{v_{\text{кр}}} \simeq \text{idem}_{\text{кр}}, \tag{19}$$

где $v_{\text{кр}}$ — критический объем.

Опытные значения $\text{idem}_{\text{кр}}$ приведены ниже:

ф-11	35,2
ф-12	31,8
ф-21	34,3
ф-22	31,05
ф-40	34,05

Таким образом, зная только значение $v_{\text{кр}}$, можно ориентировочно определять значения коэффициентов вязкости на всей кривой насыщения.

Теплопроводность. Вязкость газов непосредственно связана с диффузией и теплопроводностью. Эти три явления отражают процессы молекулярного переноса: вязкость — количества движения; диффузия — массы; теплопроводность — тепла.

Исходя из упрощенной молекулярно-кинетической теории, Максвелл установил зависимость для вязкости (в физических единицах)

$$\eta = \frac{1}{3}\varrho\bar{c}\bar{l}, \tag{20}$$

где ϱ — плотность газа;

$\bar{c}$ — средняя скорость молекул газа;

$\bar{l}$ — среднее расстояние, пробегаемое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Для теплопроводности (в физических единицах)

$$\lambda = \frac{1}{3}c_v\varrho\bar{c}\bar{l}. \tag{21}$$

Голубев [135] заменил 1/3 другой численной постоянной

$$\frac{\lambda}{\eta} = \varphi c_v, \tag{22}$$

где

$$\varphi = \frac{1}{4}\left(9\frac{c_p}{c_v} - 5\right), \tag{23}$$

тогда

$$\frac{\lambda}{\eta c_v} = \left[\frac{кал \cdot см \cdot сек \cdot г\,^\circ C}{см \cdot сек\,^\circ C\, г \cdot кал}\right] = f\left(\frac{c_p}{c_v}\right) \tag{24}$$

(значения η и λ — в физических единицах).

Таким образом, если нанести на одну ось координат значения $\frac{c_p}{c_v}$, а на другую — $\frac{\lambda}{\eta c_v}$, то последние должны для всех газов располагаться на общей кривой.

Проверка критериального уравнения (24) показывает, что в диапазоне применяемых в холодильной технике давлений ($\pi < 0{,}5$) опытные данные для газов соответствуют расчетным (если расхождение в значениях $\frac{T_s}{T_{кр}}$ и $\ln p_{кр}$ не слишком большое).

На основании анализа уравнения Р. Планка [74] можно придти к выводу, что критерий Прандля однозначно характеризуется критериальной зависимостью:

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{a} = f\left(\frac{c_p}{c_v}\right), \tag{25}$$

где ν — кинематическая вязкость, $м^2/сек$.

Коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{\lambda}{c_p\gamma}\ (м^2/сек).$$

Откладывая на ординате значения критерия Прандля для изученных веществ, а на абсциссе — $\frac{c_p}{c_v}$ определяют коэффициент температуропроводности неисследованного вещества и отсюда находят λ.

По аналогии с уравнением (17) можно принять коэффициент теплопроводности кипящей жидкости

$$\left[\frac{\lambda}{\lambda_n}\right]_{\frac{T}{T_s}} \simeq \text{idem}_c. \tag{26}$$

При сравнении веществ с относительно близкими значениями $\frac{T_s}{T_{кр}}$ и $\ln p_{кр}$ уравнение хорошо отражает данные эксперимента (табл. 58).

Таблица 58

Значения $\frac{\lambda}{\lambda_n}$; λ для ф-22; эталон ф-12

t, °C	t_n, °C	$10^3 \cdot \lambda$	$10^3 \cdot \lambda_n$	$\frac{\lambda}{\lambda_n}$
—60,0	—50,0	103,0	90,0	1,15
—28,9	—17,8	92,1	77,1	1,20
—17,8	— 7,0	88,2	72,8	1,21

В среднем 1,18±2,5%

Поверхностное натяжение. Из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{6/5},$$

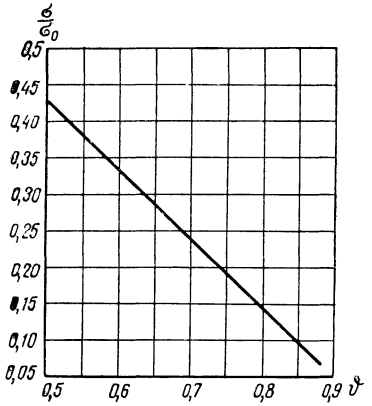


Рис. 38. Зависимость $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ от $\frac{T}{T_{кр}}$

где σ_0 соответствует поверхностному натяжению при $T = 0$. Таким образом,

$$f\left(\frac{T}{T_{кр}}, \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = 0. \tag{27}$$

На рис. 38 дана кривая, характеризующая зависимость $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ от $\frac{T}{T_{кр}}$. Она составлена по данным Л. Риделя [103], полученным на основании анализа экспериментальных исследований — поверхностного натяжения для многочисленного ряда веществ.

Таким образом, если известно одно какое-либо значение σ при температуре T, то можно для данного изучаемого вещества определить σ_0. Тогда, зная σ_0 (см. рис. 38), находят все искомые σ вплоть до критической точки ($\sigma_{кр} = 0$). Если экспериментальных данных не имеется, значение σ находят по уравнению (8) и затем вычисляют σ_0.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Температура разложения

Углекислота термически очень стабильна и разлагается при температуре выше 1500°.

Аммиак начинает распадаться на азот и водород при температуре выше 250°.

Сернистый ангидрид в чистом виде разлагается при температуре не ниже 1100°. При соприкосновении SO_2 с металлами эта граница значительно снижается, так как происходит распад SO_2 с образованием серы и ее триокиси. Реакция начинается в газовой фазе при температуре 100° и выше.

Хлористый метил в чистом виде начинает распадаться при температуре 425°. В присутствии металлов он становится термически менее стабильным. Образует продукты разложения при температуре около 200°.

Дихлорметан заметно распадается при температуре выше 400° (следы распада при 120°).

Пропан в присутствии кислорода начинает разлагаться при температуре 460°. При 660° распад составляет 43%, при 830° — 100%.

Изобутан термически стабилен до 260°.

Этилен, как все олефины, склонен к полимеризации; быстрая реакция в присутствии катализаторов возможна при 100° [74].

Фреон-12 в присутствии различных материалов начинает разлагаться при следующих температурах [74]:

	°C		°C
Железо	430	Свинец	330
Цинк	420—435	Стекло	560
Дюралюминий	410—430	Окись алюминия	430
Медь	410—430	Хлористый кальций	430

Разложение сопровождается образованием хлористого водорода, фтористого водорода и следов фосгена.

Фреон-22 в присутствии железа начинает распадаться при 550°.

Фторуглероды (CF_4, C_4F_{10} и др.) термически очень устойчивы. Не разлагаются до температуры 400—500° даже в присутствии возможных катализаторов, например тонко измельченного CaF_2 [147, 148]. Распадаются только при температуре красного каления. Шестифтористая сера разлагается при температуре около 800° С [149].

Таким образом, температуры разложения холодильных агентов значительно выше рабочих температур, применяемых в холодильных циклах. Температура конца адиабатического сжатия при $t_0 = -15°$ и $t_к = 30°$ приведена ниже [17]:

NH_3	99	ф-12	39	ф-114	30
CO_2	71	ф-21	60	ф-160	41
SO_2	91	ф-22	55	ф-290	36
изо-C_4H_{10}	30	ф-30	96	фс-318	30
ф-11	45	ф-40	81	C_4F_{10}	30
		ф-113	30		

Наибольшая температура конца сжатия наблюдается у аммиака. Это объясняется высокой величиной показателя адиабаты ($k = 1{,}30$) и малым молекулярным весом (17,03). Максимальная температура конца сжатия не должна превышать 140°. Для этих температурных условий при водяном охлаждении крышек и цилиндров компрессора возможна работа одноступенчатых машин при отношении давлений до $P_к/P_0 = 9$.

При применении фреонов осуществляется перегрев всасываемого компрессором пара путем переохлаждения жидкости, уходящей из конденсатора. При этом температура конца сжатия не превышает 70—100°.

Воспламеняемость, взрывоопасность

Воспламеняемость и взрывоопасность агентов весьма различны. Аммиак в соединении с воздухом при определенных концентрациях воспламеняем и взрывоопасен.

Одной из основных причин взрывов на аммиачных установках является наличие свободного водорода и посторонних не конденсирующих газов, циркулирующих в системе [150].

При проверке возможных утечек с помощью тлеющего серного шнура, несмотря на низкую температуру, происходят взрывы аммиака (температура воспламенения 651°) в местах разрывов трубопроводов, хотя открытого пламени нет.

В условиях повышенных давлений растворимость водорода в жидком аммиаке вдвое больше, чем в азоте. Кроме того, он абсорбируется смазочным маслом. При падении давления в регулирующем вентиле водород снова становится свободным и вместе с парами аммиака и масла поступает в компрессор.

Таблица 59

Взрывоопасность холодильных агентов [17]

Холодильный агент	Границы взрывоопасности в воздухе, об. %	Границы взрывоопасности в воздухе, *г/м³*	Максимальное давление, *ата*	Время, необходимое для достижения максимального давления, сек.
NH_3	16—25	—	3,5	0,175
ф-170	3,1—12,5	30—156	—	—
C_2H_4	3,0—34,0	35—308	—	—
ф-290	2,3—9,5	42—174	—	—
н-C_4H_{10}	1,6—6,5	—	7,4	0,027
ф-40	8,1—17,2	—	4,85	0,110
CH_3Br	13,5—14,5	533—572	—	—
ф-160	3,7—12,0	—	6,1	0,028
C_2H_5Br	6,0—11,0	305—510	—	—
$C_2H_2Cl_2$	5,6—11,4	—	5,4	0,095
ф-142	10,6—15,1	—	—	—

При значительных количествах такие смеси с воздухом являются взрывоопасными.

Наряду с ограничением давлений нагнетания и особенно температур конца сжатия, необходимо из аммиачных холодильных установок тщательно удалять воздух, неконденсаты и масло.

Таблица 60

Допустимое содержание в воздухе воспламеняющихся холодильных агентов [17]

Холодильный агент	Содержание, *кг/м³*
ф-170	0,040
ф-290	0,040
н-C_4H_{10}	0,040
C_2H_4	0,032
ф-40	0,160
ф-30	0,096
ф-160	0,096
$H{\cdot}COOCH_3$	0,112

Наибольшей взрывоопасностью отличаются этан, этилен, пропан и бутан. Она заметно снижается у фреоновых соединений с возрастанием атомов хлора и фтора и уменьшением атомов водорода.

Совершенно не воспламеняются и не взрывоопасны: углекислота, сернистый ангидрид, дихлорметан, окись азота, шестифтористая сера, галогенизированные фреоны, фторуглероды, а также ф-22 и ф-23. Галогенизированные фреоны при замене атомов хлора атомами брома (CF_3Br; CF_2ClBr; $CFClBr—CF_2Br_2$; $CF_2Br—CF_2Br$) служат прекрасным огнетушительным средством [74].

На основе систематизации литературных данных в табл. 59 приведена характеристика взрывоопасности ряда агентов.

В табл. 60 дано допустимое содержание в воздухе воспламеняющихся агентов [17].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОЙ И РАЗЛИЧНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Чистота холодильных агентов

Для холодильных установок степень чистоты агента (присутствие воды, неконденсирующихся газов и нерастворимых примесей и загрязнений) имеет особое значение.

В табл. 61 даны нормы предельного содержания влаги и загрязнений в холодильных агентах, установленные в СССР и других странах [17].

Таблица 61

Нормы предельного содержания влаги и загрязнений в холодильных агентах

Холодильный агент	Предельное содержание влаги и загрязнений	Примечание
NH_3 (жидкий синтетический)	$H_2O \leqslant 0{,}2\%$	СССР (ГОСТ 6221—52)
CO_2	$H_2O < 0{,}1\%$; $CO \leqslant 0{,}05$ об. % (для пищевой CO — отсутствие) Полное отсутствие минеральных масел, сероводорода, соляной кислоты, сернистой и азотной кислот и органических соединений, аммиака и моноэтаноламина	СССР (ГОСТ 8050—56)
SO_2	$H_2O \leqslant 0{,}01\%$; $H_2SO_4 < 0{,}001\%$; посторонние газы до 0,01 об. %	Дженерал электрик (США)
	$H_2O \leqslant 0{,}002\%$; $H_2SO_4 < 0{,}001\%$; посторонние газы в 100 *г* жидкой фазы $\leqslant 3$ *см*^{3}	Бош (ФРГ)
ф-40	$H_2O \leqslant 0{,}008\%$; $HCl \leqslant 0{,}001\%$; остатки $\leqslant 0{,}0001\%$; посторонние газы в жидкости $\leqslant 0{,}3$ об. %;	Рослер Хазляшер (США)
	$H_2O < 0{,}005\%$; $HCl \leqslant 0{,}0001\%$; посторонние газы $\leqslant 0{,}13\%$	Фарбверке (ФРГ)
ф-11	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; высококипящие примеси $\leqslant 0{,}05$ об. %; полное отсутствие HCl и хлоридов	Кинетик Кемикелз (США)
ф-12	$H_2O \leqslant 0{,}0006\%$; кислород в газовой фазе $\leqslant 0{,}3$ об. %; температура кипения при давлении 760 *мм* рт. ст. — 29,8 ± 0,5°; нелетучий осадок $\leqslant 0{,}03\%$, отсутствие кислотности	СССР (ГОСТ 8501—57)
	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; ф-11 $\leqslant 1{,}5$ об. %; нелетучий остаток $\leqslant 0{,}1\%$; отсутствие кислотности	СССР (ТУ 3084—52)
	$H_2O \leqslant 0{,}001\%$; посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 2$ об.%; высококипящие примеси $\leqslant 0{,}05$ об. %; полное отсутствие HCl и хлоридов (посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 0{,}3$ об. % — фирма Фарбверке)	Кинетик Кемкиелз (США) Фарбверке (ФРГ) Империал (Великобритания)

Холодильный агент	Предельное содержание влаги и загрязнений	Примечание
ф-13	$H_2O \leqslant 0{,}002\%$;	СССР ТУ 47-54
	$H_2O \leqslant 0{,}001\%$; нелетучий остаток $\leqslant 0{,}005\%$; отсутствие HCl и хлоридов	Кинетик Кемикелз (США)
ф-21	$H_2O \leqslant 0{,}005\%$; нерастворимые остатки $\leqslant 0{,}05\%$; отсутствие HCl и хлоридов	Кинетик Кемикелз (США)
ф-22	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; кислород в газовой фазе $\leqslant 0{,}08$ об. %; температура кипения при 760 *мм* рт. ст. — $40{,}8 \pm 0{,}5°$; нелетучий остаток $\leqslant 0{,}01\%$	СССР ГОСТ 8502—57
ф-22	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; высококипящие примеси $\leqslant 0{,}05$ об. %; посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 2$ об. %; нелетучий остаток $\leqslant 0{,}005\%$; отсутствие HCl и хлоридов	Кинетик Кемикелз (США) Фарбверке (ФРГ)
ф-23	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; отсутствие кислот; высококипящие примеси $\leqslant 0{,}05$ об. %; посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 2$ об. %	Кинетик Кемикелз (США)
ф-113	$H_2O \leqslant 0{,}002\%$; посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 2$ об. %; высококипящие примеси (в основном $C_2F_2Cl_4$) $< 0{,}03$ об. %; отсутствие кислот и хлоридов	То же
ф-114	$H_2O \leqslant 0{,}0025\%$; посторонние газы в паровой фазе $\leqslant 5$ об. %; высококипящие примеси $\leqslant 0{,}05$ об. %; отсутствие HCl и хлоридов	» »
ф-142	$H_2O \leqslant 0{,}004\%$	СССР ВТУП 25-57
ф-143	$H_2O \leqslant 0{,}004\%$	ВТУП 54-58

Степень чистоты холодильного агента наиболее просто определяют по нормальной температуре кипения [17]. Двустенный стеклянный сосуд заполняют 100 *см*³ агента (рис. 39). В нижнюю часть его (объемом 3 *см*³) опускают термометр с ценой деления 0,1° С. Термометр не должен касаться стенок сосуда. В процессе кипения (20—30 мин.) температуру отсчитывают при испарении 5 и 97% пробы. Одновременно измеряют барометрическое давление и определяют температуру кипения с учетом действительного давления воздуха.

Изменение нормальной температуры кипения при испарении от 5 до 97% пробы приведено в табл. 62 [74].

Степень чистоты холодильного агента значительно влияет на его термодинамические свойства при низких давлениях кипения.

Таблица 62

Изменение нормальной температуры кипения

Показатели	NH_3	CO_2	SO_2	ф-11	ф-12	ф-40
Δt_s °С, не более . .	0,9	—	0,5	0,5	0,5	0,4
Неиспарившийся осадок, *мг/кГ*, не более	—	1000	50	50	50	100

Так, по исследованиям ВНИХИ, между давлениями (в *мм* рт. ст.) чистого и имеющего примеси ф-11 ($\Delta t_s = 0{,}4°$) обнаружилось заметное расхождение (рис. 40) [67]:

ф-11 чистый	ф-11 с примесями
30	50
75	100
125	150
175	200
225	250

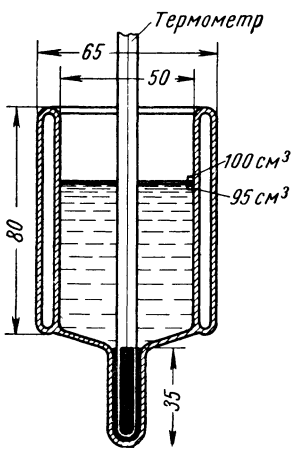


Рис. 39. Сосуд для определения нормальной температуры кипения агентов (760 *мм* рт. ст.)

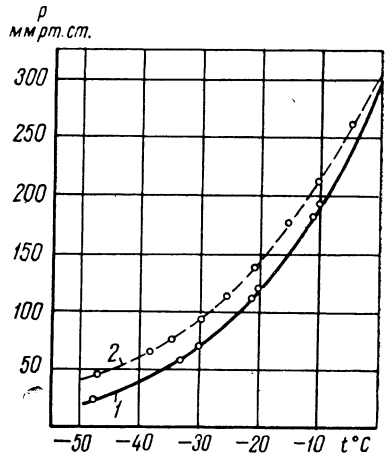


Рис. 40. Кривая зависимости p, t для ф-11:

1 — чистого, *2* — технического

Таким образом, между 75 и 225 *мм* рт. ст. (0,1—0,3 физ. *атм*) увеличение давления у фреона с примесями при тех же температурах кипения составляет 25 *мм* рт. ст. (≈0,03 *атм*). Отсюда величина отклонений:

p, *атм*	отклонение, %
0,3	10
0,2	15
0,1	30

При давлениях 30 *мм* рт. ст. и ниже отклонение достигает еще бо́льших размеров.

Если даже $\Delta t_s = 0{,}05°$, то можно приближенно принять, что для $p = 0{,}3$ *атм* отклонение будет составлять примерно 1%, при $p = 0{,}1$ *атм* — 3,5%.

Между тем нормальные температуры кипения некоторых чистых веществ точно не установлены и противоречивы:

ф-142	—9,21 [68]; —9,25 [151]; —9,8 [77]
ф-290	между —42,1 и 42,6
изо-C_4H_{10}	—10,2 [152]; —11,7 [153]
CH_2-CF_2	—84 [154]; —85,7 [77]
$CHCl$-CF_2	—17,7 [154]; —18,6 [77]
ФС-318	—6,1 [64]; —6,42 [64]; —5,99 [155]

Особое значение приобретает определение степени чистоты с помощью применяемого в последнее время хроматографического и инфракрасного масс-спектрографического анализа [156, 157, 158].

Растворимость воды, гидролиз и коррозия

В холодильных установках возможно проникновение в систему воды, растворенной в холодильном агенте и смазочном масле, адсорбированной на поверхности материалов и связанной (в химических соединениях и электрических изоляционных материалах).

При наличии свободной растворенной воды присутствие водяных паров в газовой фазе холодильного агента определяют соответствующим парциальным давлением.

Для оценки распределения воды в различных частях холодильной установки необходимо иметь данные о ее растворимости в жидкой и паровой фазах агента (рис. 41 и 42).

Опасность возникновения льда в дроссельных органах уменьшается с увеличением растворимости воды в холодильном агенте. Наименьшая растворимость наблюдается у ф-12 и других фреонов. Обмерзание дроссельных органов в малых холодильных установках (при обычных температурах кипения и конденсации) возникает при наличии 10 *мг* воды в 1 *кг* ф-12 и 50 *мг* воды в 1 *кг* ф-40 [159]. Однако литературные данные противоречивы.

Воздействие холодильных агентов на металлы зависит от содержания растворенной воды. Вследствие непосредственного воздействия воды на металлы может возникнуть коррозия. Только чистые углеводороды (этан, пропан и изобутан) не реагируют с водой, так как гидролиз здесь отсутствует. Галогенизированные углеводороды дают с водой галогенные кислоты. Особенно это характерно для хлорированных углеводородов, которые под действием тепла и света, а также в присутствии действующих каталитически металлов образуют с водой соляную кислоту.

Соединения углерода и фтора являются очень стойкими, поэтому труднее дают галогенные кислоты.

Как правило, содержание воды во фреонах, при котором возможны гидролиз и коррозия, выше по сравнению с ее растворимостью в агентах. Растворимость воды уменьшается с увеличением числа атомов фтора, например в таких агентах, как ф-115, октафторциклобутан.

Предельное содержание воды в холодильных агентах (в *мг/кг*) с учетом коррозии следующее [160]:

ф-12	27	(установки промышленного назначения)
	37	(домашние холодильники)
	20—30	(малые установки)
ф-40	50—70	

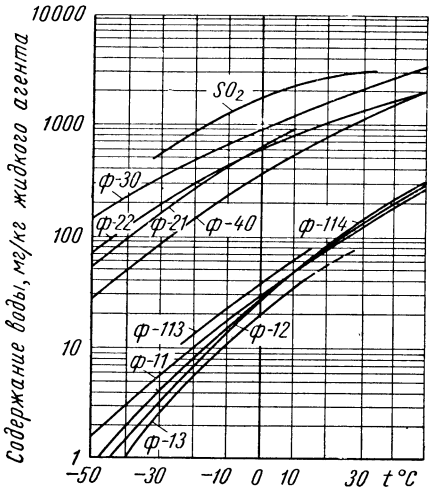


Рис. 41. Растворимость воды в жидком холодильном агенте

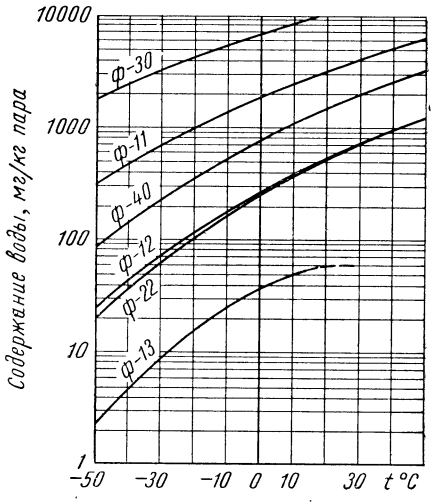


Рис. 42. Растворимость воды в парах холодильного агента

По Штейнле [74], нарушения в работе герметичных электрохолодильников при содержании 60 *мг* воды в 1 *кг* ф-12 происходили не из-за коррозии, а вследствие образования льда в дроссельных органах.

Для нормальных условий работы фреоновых установок рекомендуется содержание воды не более 15 *мг/кг* для ф-12 и 45 *мг/кг* для ф-22 [161].

Методы осушки

Для удаления влаги из фреонов применяют осушители с патронами, содержащими различные абсорбирующие вещества, главным образом SiO_2 и Al_2O_3. В настоящее время много внимания уделяют изысканию веществ, поглощающих не только воду, но и различные кислоты.

Большое применение получил силикагель (SiO_2), периодически устанавливаемый на всасывающей линии. Он химически совершенно нейтрален и не превращается в мелкий порошок, который может быть увлечен в систему.

Значительной поглощающей способностью обладает окись алюминия (Al_2O_3). Во избежание перехода Al_2O_3 в порошкообразное состояние устанавливают надежные фильтры. При замасливании фильтров активность Al_2O_3 значительно понижается.

Фирма Ансул Кемикелз (США) применяет сильно активированную Al_2O_3 под названием Andrite. При насыщении водой она может одновременно поглощать соляную кислоту (до 4,5% собственного веса). Количество воды в системе может легко поддерживаться ниже 5 *мг/кг*.

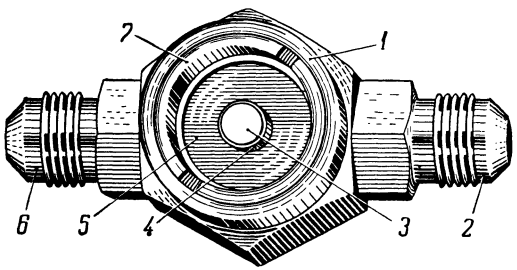


Рис. 43. Смотровое стекло для определения степени осушки холодильного агента:

1 — корпус, *2* — штуцер, *3* — бумажный фильтр, *4* — цилиндр из войлока, *5* — стекло, *6* — штуцер, *7* — кольцо с резьбой

Фирма Линде эа продуктс (США) в качестве поглощающего вещества применяет молекулярные сита (на базе синтетического цеолита) [162]. Эти сита обладают высокой пористостью и очень малым размером пор (около $4 \cdot 10^{-7}$ *мм*). При этом поры не забиваются частицами масла и загрязнений.

Поглотительная способность молекулярного сита почти в 19 раз больше, чем силикагеля. Оно абсорбирует не только воду, но и кислоты. Холодильный агент не впитывается. Присутствие масла не снижает его активности. Габариты осушительных патронов очень малы.

Молекулярные сита в последнее время находят все большее применение. Они способны осушать ф-12 до содержания воды 10 *мг* на 1 *кг* фреона. Состав сита: SiO_2, Al_2O_3 и NaO.

Заслуживают внимания новые методы определения степени увлажнения холодильного агента. Фирма Ансул Кемикелз использует для этой цели цветной индикатор путем добавления к осушителю бромистого кобальта ($CoBr_2$). Не влияя на фреоны и масла, $CoBr_2$ образует следующие цвета: $CoBr_2$ — зеленый, $CoBr_2 \cdot H_2O$ — синий, $CoBr_2 \cdot 2H_2O$ — синий, $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ — розовый.

Кривые равновесия увлажненных и сухих ф-11, ф-12, ф-22, ф-40 и бромистого кобальта в зависимости от температуры даны в работе [161].

Для определения степени осушки применяют также небольшие смотровые стекла, вмонтированные в трубопровод жидкого фреона (рис. 43). В углубление стекла помещают нарезанную полосками

фильтровальную бумагу, пропитанную солью. При достаточно сухом состоянии она принимает зеленый цвет, а при увлажнении — желтый. Переход из зеленого цвета в желтый осуществляется в зависимости от содержания влаги в жидком фреоне [163].

Наряду с применением эффективных осушителей и указателей степени увлажнения холодильного агента в настоящее время ведется изучение различных жидкостей, добавка которых во фреоновую систему понижает температуру замерзания воды. Эти жидкости должны обладать следующими свойствами: не влиять на нормальную температуру кипения, не реагировать с холодильными агентами и маслами, не кристаллизоваться при низких температурах и иметь низкую влажность. Для этой цели предложены моноэтиловый эфир этиленгликоля, а также ацетаты и лактаты с метилэтил- и бутиловыми группами. Данных о результатах их практического применения не имеется.

Заполнение машин и аппаратов фреоном

Перед заполнением установки фреоном необходимы не только тщательная осушка системы, но и очистка ее от загрязнений. Фреоны растворяют органические вещества и смывают с частей машин и аппаратов окалину, ржавчину и песок.

Домашние холодильники и малые фреоновые агрегаты поставляются заводами-изготовителями хорошо промытыми, вакуумированными, просушенными и заполненными фреоном.

На заводах-изготовителях производят осушку деталей малых холодильных агрегатов в сушильных шкафах в течение 8—10 час. при температуре 60—80° с одновременным удалением воздуха и водяного пара из системы при помощи вакуум-насосов до абсолютного давления 0,05—0,20 *мм* рт. ст. (этому давлению соответствует точка росы —50 ÷ —35°). Значительно быстрее и проще осушают аппараты в печах при температуре около 140° с пропусканием сухого воздуха, нагреваемого до 100° при давлении 4 $кГ/см^2$. Сжатый воздух осушается до точки росы около —50° с помощью алюмогеля [164].

В случае ремонта машин осушку можно произвести путем отсасывания воздуха и водяного пара вакуум-насосом до давления 0,5—1 *мм* рт. ст. При этом давлении выдерживают систему под вакуумом в течение 24 час. Для освобождения от оставшейся влаги применяется осушка при помощи адсорбентов — силикагеля или алюмогеля. На 1 *кг* заряженного ф-12 в осушителе должно содержаться до 10 $см^3$ силикагеля. Осушитель может быть постоянно включен в работу. Для предохранения от замерзания воды в регулирующем вентиле добавление метилового спирта не рекомендуется, так как он способствует загрязнению системы и коррозии.

Подробные данные о заполнении и ремонте малых фреоновых агрегатов освещены в работах [165—169].

Для заполнения фреоном малых установок в эксплуатационных условиях после ремонта применяют стационарные и передвижные автоматические станции, снабженные вакуум-насосами и дозирующими устройствами для подачи фреона и масла [161].

Более крупные машины заполняют фреоном непосредственно на местах монтажа. На заводе-изготовителе их тщательно осушают вакуумированием при подогреве до 110—130°.

Во избежание попадания влаги с воздухом при перевозке оборудования компрессоры и аппараты необходимо под небольшим давлением наполнить азотом, предохраняющим от коррозии внутренние поверхности. При этом их закрывают заглушками.

Поступившее на место монтажа оборудование должно быть дополнительно проверено на присутствие инертных газов. Перед наполнением фреоном вакуумируют и осушают систему. Для этого выпускают азот, и в системе создается максимально достижимый вакуум (остаточное давление не более 10 *мм* рт. ст.), после чего продолжают вакуумировать систему в течение 18 час. Затем снова включают вакуум-насос на 2—3 часа непосредственно перед заполнением фреоном.

Для зарядки машины фреоном монтируют временную линию из медной отожженной трубы и подсоединяют к наполнительному вентилю на регулирующей станции. К другому концу этой линии подключают баллон с фреоном. Заполнение системы фреоном производят через фильтр и осушитель путем отсасывания паров фреона компрессором из испарителя. Затем производят пробный пуск с ручным регулированием и в течение 2—3 суток снова осушают систему путем циркуляции жидкого фреона через осушитель.

Перед сборкой фреоновых коммуникаций из готовых частей (стальных труб, фланцев, муфт, тройников и т. д.) каждую из них тщательно проверяют на отсутствие загрязнений, в особенности неразъемные соединения на сварке, разъемные фланцевые соединения и разъемные соединения с накидной гайкой. При наличии даже незначительных загрязнений производятся очистка металлическими ершами, продувка сжатым воздухом и промывка труб и фасонных частей четыреххлористым углеродом или уайт-спиритом с последующей просушкой. Сварку медных частей трубопровода производят припоем ПМЦ-54 ГОСТ 1534—49 или латунью Л-62. После промывки гайки, штуцера и отбортовки трубы их просушивают и слегка смазывают резьбу глицерином [170].

Внутренние поверхности изготовленных стальных трубопроводов специально очищают от окалины и загрязнений. Их закрывают с одного конца деревянной пробкой и заливают 5%-ным раствором серной кислоты на $1^1/_2$—2 часа, после чего действие кислоты нейтрализуется 10%-ным раствором кальцинированной соды. Затем трубы промывают водой и после продувки сухим воздухом или азотом пассивируют в 20%-ном растворе нитрита

натрия. При установке штуцеров и угловых вентилей необходимо смазывать резьбовые соединения пастой из свинцового глета на глицерине. Во избежание ее попадания внутрь трубопровода рекомендуется накладывать пасту на резьбу тонким слоем [170].

Удаление воздуха из системы в эксплуатационных условиях

Несмотря на большую герметичность фреоновых установок, при эксплуатации возможно попадание в систему воздуха, а вместе с ним и влаги, в особенности при кипении фреона под вакуумом.

Удаление воздуха во фреоновой установке значительно труднее по сравнению с аммиачной, так как из-за высокого молекулярного веса неизбежны значительные потери фреона.

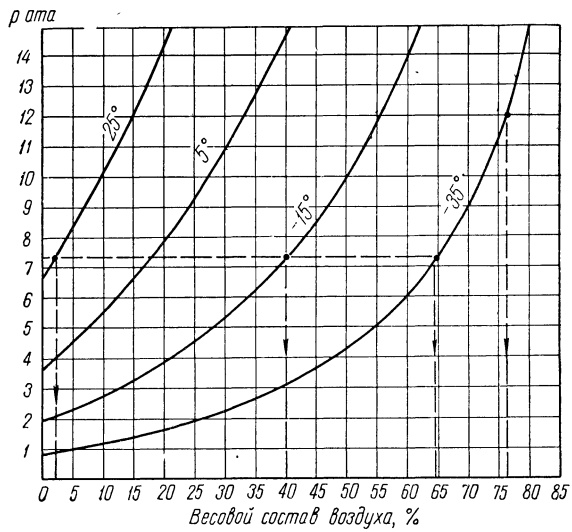


Рис. 44. Зависимость давления воздушно-фреоновой смеси ф-12 от ее состава и температуры

На рис. 44 показана зависимость давления воздушно-фреоновой смеси ф-12 от ее состава и температуры [171].

При температуре конденсации 25° и отсутствии воздуха давление в конденсаторе равно 6,644 *ата*. Если в результате накапливания воздуха давление повысилось на 10% и станет около 7,3 *ата*, то смесь будет содержать 2% воздуха и 98% фреона. Таким образом, при выпуске такой смеси непосредственно из конденсатора с 1 *кг* воздуха теряется 48 *кг* фреона.

Для уменьшения потерь фреона выпуск воздуха можно было бы производить через воздухоотделитель, обеспечивающий охлаждение смеси до наиболее низкой температуры. Однако даже при

охлаждении до —35° смесь содержит 64,5% воздуха и 35,5% фреона. Потеря в этом случае составляет 0,55 *кг* на 1 *кг* воздуха.

По этой причине на практике в большинстве случаев воздухоотделители не устанавливают. Они необходимы в низкотемпературных системах при работе под глубоким вакуумом, при котором неизбежно попадание воздуха и возможно охлаждение воздушно-фреоновой смеси до очень низких температур. В центробежных агрегатах (ф-11 и ф-113), в которых происходит циркуляция агента под вакуумом, предусмотрен специальный компрессор, повышающий давление выше атмосферного с устройством автоматического удаления воздуха.

Попадание воздуха в ступень низкого давления двухступенчатых установок не происходит при применении пароструйных приборов в качестве бустер-компрессоров [44].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО СМАЗОЧНЫМИ МАСЛАМИ

Общие сведения

Смазочные масла холодильных машин должны удовлетворять требованиям в отношении вязкости, маслянистости, стабильности при разных давлениях и температурах. Существенное значение имеют свойства растворов масел и холодильных агентов.

По условиям работы холодильных машин требуется, чтобы при низких температурах масло обладало достаточной текучестью и из него не выпадали тугоплавкие частицы парафина, а при высоких температурах не происходило коксования и образования асфальтов и смол.

В крейцкопфных поршневых компрессорах применяют две системы смазки и два сорта масла для механизма движения и для цилиндра и уплотнения штока (сальника); в бескрейцкопфных компрессорах — одну систему смазки для механизма движения, цилиндров и уплотнения вала; в центробежных компрессорах — смазку только коренных подшипников и вспомогательных механизмов [17].

В аммиачных бескрейцкопфных машинах унос масла приблизительно составляет $G = 20 + 0{,}00025\ Q_{0ст}$ *г/час*. При равной холодопроизводительности увеличенный унос во фреоновых установках в основном происходит из-за большего часового объема компрессора и вспенивания масла в картере. Количество содержащегося в системе масла в условиях нормальной работы компрессора составляет примерно 5% от циркулирующего фреона в час в малых герметичных агрегатах — около 15%. При этом очень важно обеспечить надежный возврат масла в картер компрессора.

Равновесная концентрация минерального масла в паровой фазе даже при высоких температурах ф-12 и высоких концентрациях масла в жидкости составляет малые доли процента. Паро-

образный фреон растворяется в масле в значительных количествах, что приводит к снижению вязкости масла. Поэтому применяют масла с повышенной вязкостью.

Взаимодействуя с различными холодильными агентами при различных температурах и давлениях, масло резко изменяет свои физические свойства, а в ряде случаев и химический состав. Поэтому вместо одного универсального масла применяют специализированные.

Наибольшее распространение получили минеральные масла, получаемые от переработки нефти. Минеральные масла подразделяют на нефтеновые, парафинистые и нафтеново-парафинистые. Содержание парафина сильно сказывается на вязкости и способности масла абсорбировать и растворять фреоны. Большое количество парафина в масле увеличивает его начальную вязкость и снижает способность растворять фреоны. С другой стороны, с ростом содержания парафина повышается температура, при которой из него начинают выпадать парафиновые частицы.

Смазочные масла холодильных машин должны быть тщательно осушены. Для этой цели применяют различные методы: фильтрацию через бумагу, центрифугирование и испарение под вакуумом из масляных пленок. Последний способ наиболее эффективен, так как достигается деаэрация масла.

Обезвоженное масло чрезвычайно гигроскопично и поглощает влагу до 1% по весу. Поэтому оно обязательно должно содержаться в герметической таре и возможно меньше соприкасаться с наружным воздухом.

Характеристика смазочных масел

Для компрессоров холодильных машин (ГОСТ 5546—59) предусмотрены три марки масел: ХА — для аммиачных бескрейцкопфных и цилиндров компрессоров двойного действия; ХФ-12 и ХФ-22 — для машин, работающих на ф-12 и ф-22. Масло марки ХА равноценно маслу марки «Фригус». Для смазки аммиачных бескрейцкопфных компрессоров используют также масло индустриальное 12 (ГОСТ 1707—51) и веретенное АУ (ГОСТ 1642—50). Смазка механизма движения компрессоров двойного действия осуществляется маслом (ГОСТ 1707—51) марки индустриальное 50 (машинное СУ) [17].

Характеристика смазочных масел приведена в табл. 63.

При температуре помутнения начинают выпадать частицы парафина с высокими температурами плавления. Парафин обладает ограниченной растворимостью в масле и всплывает на поверхность кипящего агента. Вследствие этого ухудшается теплопередача в испарителе и создается опасность выпадения парафинов в узких проходных сечениях дроссельных вентилей и капиллярных трубок.

Таблица 63

Характеристика смазочных масел [17]

Показатели	ХА	ХФ-12	ХФ-22	Индустриальное-12	Индустриальное-50
Вязкость кинематическая при 50°, *сст*	11,5—14,5	⩾18	24,5—28,4	10—14	42—58
Вязкость условная при 50° Е	—	—	3,5—4	1,86—2,26	5,76—7,86
Температуры вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	160	160	125	165	200
Температура застывания, °С, не выше	—40	—40	—58	—30	—20
Температура помутнения в смеси с ф-12, °С, не выше	—	—28	—76	—	—
Цвет по стеклу № 2, *мм*, не менее	—	25	—	—	—
Кислотное число, *мг* КОН на 1 *г* масла, не более	0,14	0,03	0,05	—	—
Осадок после окисления, не более	—	0,005	—	—	—
Кислотное число после окисления, не более	—	0,05	—	—	—
Испытание на коррозию	Выдерживает	Выдерживает	Выдерживает	—	—

Весьма существенна температура застывания, при которой масло теряет текучесть под действием силы тяжести. Согласно ГОСТу 1533—42 при температуре застывания уровень масла в пробирке диаметром 20 *см*, установленный под углом 45°, должен оставаться неподвижным в течение 1 мин. Наиболее низкой температурой застывания обладают очищенные и депарафинированные масла с низкой начальной влажностью. Минеральные масла с низкой температурой застывания имеют обычно невысокую вязкость и пониженную температуру вспышки.

В герметичных установках при длительной работе и сравнительно высоких температурах (до 110°) образуются лаковые осадки и смолистые вещества. Эти явления вызываются, по-видимому, полимеризацией несатурированных углеводородов в присутствии меди. Эффективные меры для их предотвращения еще не найдены [172].

Удаление масла из нестабильных компонентов производят путем его обработки серной кислотой. При этом наиболее чистые масла получают селективной очисткой с помощью специальных растворителей (дуосол, фурфурол, фенолы и др.). Кроме того, используют также антиокислительные и антикоррозийные присадки. Прозрачные масла являются наиболее стабильными. ГОСТом 2667-52 предусмотрены нормативы по цвету масла.

Химическую стойкость масел определяют обычно по способу Сляя: масло нагревают в течение $2^1/_2$ час. при температуре 200° в колбе, наполненной кислородом. Под «числом Сляя» понимают количество миллиграммов продуктов окисления, полученных из 10 *г* масла. Для автоматических фреоновых машин применяют масло «с числом Сляя» не более 10.

Следует отметить большое значение неизменности состава, т. е. химической стабильности масла. Минеральные масла имеют примеси сложных органических соединений, к которым следует отнести также серу и кислород. При окислительных процессах в ароматических углеводородах образуются темные, нерастворимые в масле продукты окисления. При высокой температуре и в присутствии веществ, встречающихся в прокладочных материалах, агенте, воздухе, воде и металле, в масле могут происходить реакции разложения, полимеризация, окисление, в результате чего появляются осадки смол, асфальтов и даже частиц кокса. Эти осадки способны полностью вывести из строя машину или нарушить ее работу [17].

Свойства маслофреоновых растворов

При работе холодильной установки из-за смещения и абсорбции происходит взаимная растворимость масла и холодильного агента, и образующийся раствор выполняет функции рабочего вещества и смазывающей жидкости. При этом свойства раствора в зависимости от концентрации в ряде случаев значительно отличаются от свойств чистых компонентов. В разных частях установки концентрация различна: наибольшая — в картере компрессора, наименьшая — в аппаратах, заполненных жидким фреоном. В этих крайних пределах при циркуляции раствора в системе неизбежно периодическое изменение концентрации, следовательно свойств раствора.

Из-за нерастворимости парафинов во фреонах температура помутнения маслофреонового раствора значительно выше по сравнению с чистым маслом.

Температура помутнения маслофреонового раствора должна быть возможна более низкой. При содержании парафинов в масле около 0,4% температура помутнения маслофреонового раствора ф-12 —20° С. Если содержание парафинов уменьшается в 8 раз, температура помутнения понижается примерно на 10°. В ГОСТе 5546-54 приведена методика проверки на помутнение смеси масла с ф-12 при концентрации масла в количестве 10% по объему.

Чем меньше концентрация масла во фреоне, тем ниже температура помутнения. Так, например, при уменьшении содержания масла во фреоне-12 от 10 до 2% температура помутнения снижается на 10—15°. Эта одна из причин обязательной установки маслоотделителей в низкотемпературных холодильных машинах.

Температура застывания чистого масла сильно понижается при растворении в нем фреонов. Для фреона-12 в состоянии насыщения это понижение составляет 15—35°. Кривая рассоления ф-22 и масла приведена на рис. 45 [17]. Левая и средняя ветви кривой определяют состав слоев холодильного агента и масла в испарителе, правая ветвь — температуру застывания масла в растворе с фреоном. При кипении фреона в промежуточном испарителе, слой фреона состава A будет уменьшаться, а слой масла состава B увеличивается до тех пор, пока A не исчезнет. В дальнейшем при возгонке фреона из раствора масло может застыть (точка C), если изобара, проходящая через точку B, пересечет кривую застывания масла DE [17]. Если $t_0 \leqslant t_E$, то слой масла застывает в испарителе при растворении раствора.

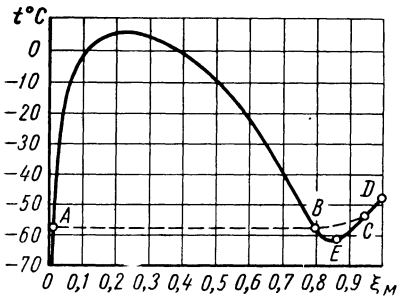


Рис. 45. Температура застывания масла в испарителе

Температура застывания маслофреоновых растворов, обладающих неограниченной растворимостью в маслах, при увеличении содержания фреона постепенно понижается до температуры застывания чистого агента.

Степень растворимости холодильных агентов в смазочных маслах

По степени взаимной растворимости с минеральными маслами в области температур и давлений, применяемых в холодильных машинах, холодильные агенты могут быть разделены на три группы [17]: 1) с ограниченной растворимостью; 2) с неограниченной растворимостью; 3) промежуточные — с ограниченной растворимостью в определенном диапазоне температур.

Холодильные агенты первой группы в состоянии насыщения (равновесия с парами агента над раствором) растворяются в масле в небольшом количестве. При добавлении масла в заметных размерах (или наоборот) смесь разделяется на два слоя: в одном находится в основном масло, в другом — агент. В холодильных агентах с большим удельным весом слой масла всплывает, а с малым — осаждается в нижней части аппаратов и сосудов (аммиак).

Холодильные агенты второй группы в переохлажденном состоянии взаимно растворяются в неограниченных количествах. Эти растворы однородны и не расслаиваются. В состоянии насыщения (кипения) количество агента, растворяющегося в масле, зависит от температуры раствора и давления пара над ним. При этом с повышением давления и снижением температуры состав фреона в масле увеличивается.

При постоянном давлении снижение температуры вызывает поглощение фреона, а повышение — его возгонку.

Холодильные агенты третьей группы при высоких температурах растворяются в масле неограниченно. Ниже некоторой критической температуры растворения $t_{Р\,кр}$ происходит разделение раствора на два слоя. Холодильный агент и масло (рис. 46), смешиваясь в весовых количествах, соответствующих точке A, разделяются на слои состава B и C [17]. При этом их веса относятся как отрезки AC и AB.

Весовой состав смеси будет

$$\xi_м = \frac{G_{масла}}{G_{масла} + G_{агента}}.$$

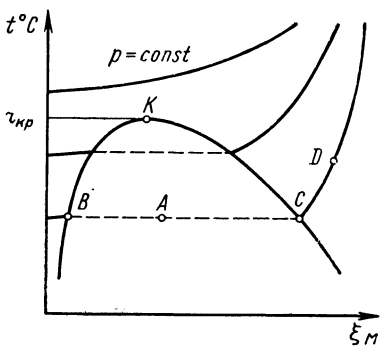


Рис. 46. Кривая расслоения и зона несмесимости раствора ф-22 и масла

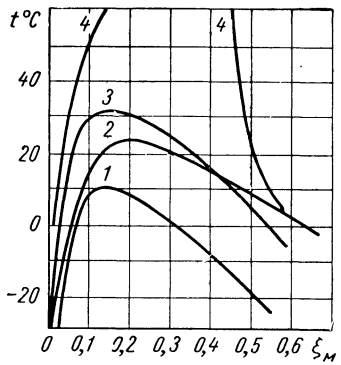


Рис. 47. Кривые расслоения и зоны несмесимости раствора ф-22 и различных масел:

1, *2* — нафтеновое, *3* — нафтеново-парафиновое, *4* — парафиновое

При добавлении масла точка перемещается вправо, состав слоев не изменяется, однако увеличивается толщина слоя масла (с растворенным в нем агентом) и уменьшается толщина слоя агента (с растворенным в нем маслом) [17]. При совпадении точки A с точкой C остается один лишь слой масла с растворенным в нем агентом. Дальнейшее увеличение количества масла (точка D) не влияет на структуру раствора. Аналогично протекают процессы и при добавлении агента к раствору.

Область, лежащая под кривой расслоения холодильного агента и масла ВКС, называется «зоной несмесимости». Значение критической температуры растворения для различных сортов масел неодинаково. Необходимо выбирать масла с возможно более низкой критической температурой растворения. Как правило, эти значения для нафтеновых масел ниже, чем для парафиновых (рис. 47).

При температуре выше критической в зоне неограниченной растворимости (так же, как для агентов второй группы) в состоянии насыщения при заданных температуре и давлении растворимость фреона зависит от сорта масла.

Отнесение холодильных агентов к той или иной группе условно, поскольку взаимная растворимость с маслами зависит от типа масла и температуры.

Для многих холодильных агентов пределы растворимости определены экспериментально.

Аммиак растворяется в минеральном масле незначительно (табл. 64).

Таблица 64

Растворимость аммиака в масле в вес. % (по И. Фридману)

p, *ата*	*t*, °C				
	0	20	40	65	100
1	0,246	0,180	0,139	0,105	0,072
2	0,500	0,360	0,278	0,198	0,144
3	0,800	0,540	0,417	0,304	0,228
10	—	—	1,390	1-050	0,720

Углекислота в минеральных маслах не растворяется.

Сернистый ангидрид растворяется частично. При низких температурах в испарителе происходит разделение на два слоя — масла и агента.

Хлористый метил и дихлорметан неограниченно растворяются в маслах и сильно уменьшают их вязкость.

Нерастворимость фреонов с возрастанием атомов фтора увеличивается. В минеральных маслах ф-13, ф-14 и ф-115 практически не растворяются, а ф-22, ф-114 и азеотропная смесь из ф-152 и ф-12 — частично, так как имеют зону несмесимости; ф-11, ф-12, ф-21, ф-113 растворяются неограниченно.

При давлении 1,34 *ата* и температурах 0—30° в масле растворяется всего 0,03—0,07, а при 3,79 *ата* и 30—50° — 2—2,6 вес. % C_4F_8.

Малой растворимостью обладают все фторированные углеводороды — C_3F_8, C_4F_{10} и пр. Очень незначительна растворимость шестифтористой серы SF_6. При 20° и 1 *атм* в 1 $см^3$ трансформаторного масла растворяется только 0,297 $см^3$ SF_6 в газовой фазе (ф-12 — 9,29 $см^3$) [122].

На рис. 48, 49 даны кривые растворимости в маслах ф-22 [17], и ф-12 [74]. Кривые растворимости в минеральных маслах ф-13 и ф-115 были даны на рис. 26 и 27.

На рис. 50 приведена растворимость смеси из ф-142 и масла ХФ-12 [172]. Эта смесь имеет критическую температуру растворения около —20° при $\xi_м = 0{,}25—0{,}28$ в критической точке.

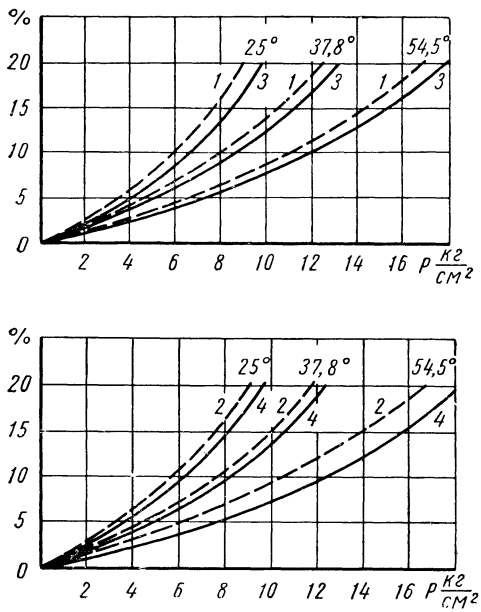


Рис. 48. Растворимость ф-22 в маслах (об. %):

1 — нафтеновом 2,5° Е, *2* — нафтеновом 3,8° Е, *3* — парафиновом 2,5° Е, *4* — парафиновом 4,6° Е (вязкость указана при температуре 54,5° С)

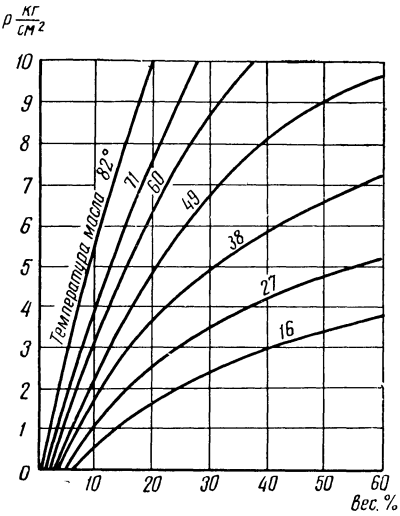


Рис. 49. Растворимость ф-12 в минеральном масле

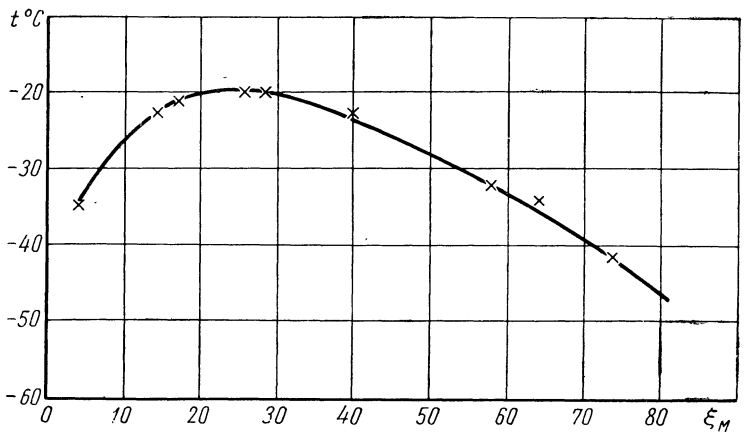


Рис. 50. Пограничные кривые растворимости раствора ф-142 и масла ХФ-12

Растворимость ф-21, ф-22, ф-30, ф-31, ф-124, ф-131 и ф-134 в диметиловом эфире тетраэтиленгликоля дана в работе [173].

У агентов второй группы при использовании тяжелых масел и при низких температурах также обнаруживается зона несмесимости. Агенты третьей группы (ф-22) переходят во вторую группу при использовании легких или синтетических масел.

Как отмечает Л. Мельцер [172], растворимость в основном зависит от соотношения внутренних (лапласовых) давлений жидкостей. Например, ф-12 смешивается в любых пропорциях со всеми жидкостями, внутреннее давление которых меньше 4400 мегабар. Это объясняется тем, что величины внутреннего давления ф-12 (2100 мегабар) и минерального масла (3600 мегабар) одного порядка и они неограниченно смешиваются. По мере увеличения расхождения в значениях внутреннего давления степень их взаимной растворимости уменьшается (вода, имеющая внутреннее давление около 20000 мегабар, практически в ф-12 нерастворима).

Удаление масла на аммиачных холодильных установках

Аммиак практически почти не растворяется в масле. Поэтому оно загрязняет коммуникационные трубопроводы и соединения, осаждается на поверхности конденсатора и приборов охлаждения, уменьшая теплопередачу.

При температурах нагнетания выше 140° возможно нарушение смазки компрессора в результате образования толстого слоя нагара на клапанах. Смесь из свободного водорода, аммиака и воздуха может вызвать вспышку масла и взрыв.

Для удаления масла из системы на аммиачных холодильных установках применяют интенсифицированные схемы непосредственного охлаждения. В схемах предусмотрены циркуляция жидкого аммиака без замасливания и эффективные устройства для отделения и удаления масла. Кроме того, установлены автоматические приборы: дифференциальное реле давления масла (РКС1К) — для регулирования работы системы смазки компрессора; электроконтактный термометр (ЭКТ) — для защиты от недопустимого перегрева на стороне нагнетания [174].

Маслоотделители, установленные на нагнетательной стороне компрессора, выпускаются двух типов [175]:

барботажные с отмывкой паров аммиака от масла и охлаждения их в слое жидкого аммиака;

с водяным охлаждением и отбойным слоем керамических колец для улавливания уносимых паром мельчайших частиц и пленок масла.

В барботажном маслоотделителе осаждается примерно 95—97% масла. Вследствие частичного испарения и уноса жидкости он должен непрерывно пополняться жидким аммиаком из линейного ресивера. Для регулирования подачи жидкого аммиака устанавливают реле уровня (РУ-4) или электронные сигнализаторы

уровня (ЭСУ), воздействующие на соленоидные вентили. Обратные клапаны должны устанавливаться на нагнетательных линиях до входа паров в маслоотделитель.

Маслоотделители второго типа также высокоэффективны. Рекомендуется в них охлаждать пар до температуры, превышающей примерно на 10—20° температуру конденсации.

Выпуск масла непосредственно из маслоотделителя опасен; кроме того, оно стекает вместе с некоторым количеством растворенного аммиака. Вследствие этого предусматривается маслосборатель, в котором понижается давление перед выпуском масла наружу почти до атмосферного. При таком низком давлении уменьшается растворимость аммиака в масле.

В крупных холодильных установках во избежание возможного сообщения аппаратов с разными давлениями в маслоспускной линии применяют отдельные маслосборатели для сторон низкого и высокого давлений.

При нижней разводке всасывающих магистралей в машинном отделении предусматривают дренажные линии. Линии присоединяют к дренажному ресиверу, который обязательно устанавливают для слива аммиака с маслом из приборов охлаждения при оттаивании снеговой шубы. Благодаря дренажным линиям магистрали освобождаются от скопляющегося в них масла.

Классификация и описание аммиачных схем даны в работе [175]. Подробный анализ схем изложен в трудах [164] и [176].

В схемах с циркуляционными насосами количество протекающего аммиака в 3—6 раз больше количества жидкости, испаряющейся в батареях. При движении в них жидкости сверху вниз обеспечивается интенсивное смывание масла с поверхности батарей. При нижней подаче жидкости как в насосных, так и безнасосных схемах предусматриваются надежные отстойники масла, устанавливаемые поэтажно на жидкостных распределительных коллекторах к батареям холодильных камер. Жидкостные коллекторы соединены с дренажным трубопроводом.

В аммиачных схемах двухступенчатого сжатия применяют одноступенчатое дросселирование с переохлаждением жидкого аммиака в теплообменнике промежуточного сосуда.

Благодаря этому исключается загрязнение труб батарей маслом, попадающим в промежуточный сосуд с парами, нагнетаемыми цилиндром низкого давления.

Циркуляция масла на фреоновых холодильных установках

При эксплуатации фреоновых установок необходимо применение надежных устройств, обеспечивающих непрерывный возврат масла в картер компрессора.

Во фреоновых автоматизированных машинах перенос масла в виде пара ничтожен. Наиболее интенсивный унос масла в жидком виде (туман, капли) в конденсатор происходит в периоды пуска.

В этих установках переполнение картера вследствие абсорбции фреона приводит к тому, что к системе насосной смазки добавляется подача масла забрызгиванием [172]. Масло из испарителя возвращается в компрессор вместе с всасываемым паром, и в автоматизированных машинах его выпуск наружу невозможен.

В незатопленных испарителях, например змеевикового типа, фреон подается сверху вниз и таким путем осуществляется возврат масла. Увеличение перегрева ухудшает использование концевой части испарителя. Возврат масла из испарителей со свободной поверхностью может быть [164]:

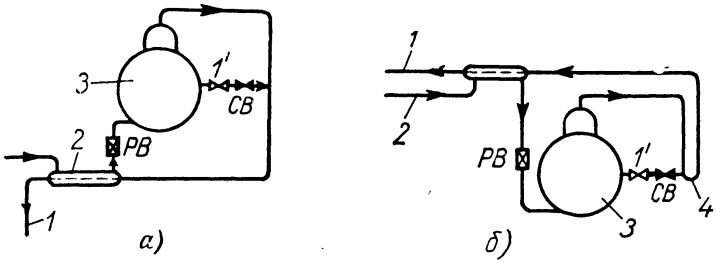


Рис. 51. Схема регулируемого отбора маслофреонового раствора:

а — при расположении испарителя выше компрессора, *б* — при расположении испарителя ниже компрессора

самодействующий (нерегулируемый) — удаление масла в виде пены или мелких капель происходит вместе с паром, всасываемым из испарителя; испаритель должен быть полностью заполнен жидкостью; принудительный (регулируемый) — отбор части жидкого маслофреонового раствора из испарителя.

На рис. 51, *а* дана схема регулируемого отбора маслофреонового раствора при расположении испарителя *3* выше компрессора. Раствор масла и фреона отводится непосредственно во всасывающий трудопровод. Степень открывания вентиля *1'* устанавливают в процессе работы. Соленоидный вентиль *СВ* блокируют с пускателем компрессора, и он закрывается при остановке компрессора. Отбор производят на уровне, более низком, чем уровень жидкости в испарителе, удерживаемый регулирующим устройством. Дальнейшее испарение фреона из отобранного раствора происходит при смешении с перегретым паром во всасывающем трубопроводе *1* и в теплообменнике *2*. При расположении испарителя ниже компрессора (рис. 51, *б*) следует устанавливать гидравлический затвор *4* на всасывающем трубопроводе.

При коротких нагнетательных трубопроводах передача масла в газовой струе не встречает никаких затруднений. В длинных вертикальных линиях предусматривают сифонные маслоуловители, препятствующие обратному стеканию масла в компрессор. Потеря напора не должна превышать 0,15 *ата*. Передача капель масла

по вертикальному трубопроводу обеспечивается при скорости пара не менее 7,5 *м/сек*, а для горизонтальных труб — около 3,5 *м/сек*.

В многокомпрессорных схемах разводка должна быть предусмотрена таким образом, чтобы в случае выключения одного из компрессоров часть разводки, к нему присоединенная, не превращалась в ловушку для масла — это может вызвать повреждение компрессора при пуске и нарушение циркуляции масла в работающей машине.

На рис. 52 изображены правильные и неправильные разводки трубопроводов при наличии одного или нескольких конденсаторов

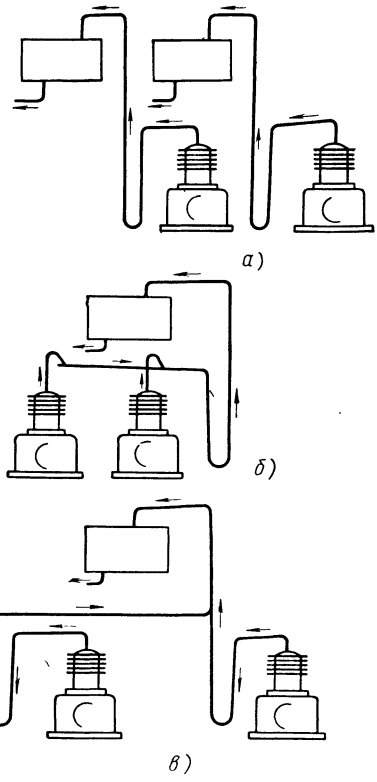


Рис. 52. Варианты присоединения нагнетательных трубопроводов к одному или нескольким компрессорам:

а — правильное, *б* — допустимое, *в* — неправильное

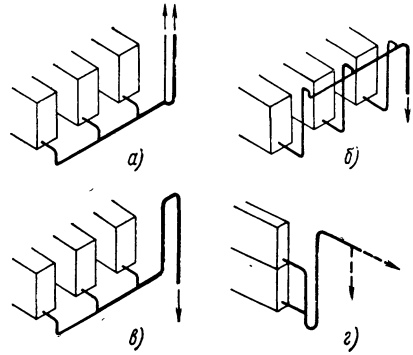


Рис. 53. Основные варианты разводки всасывающих трубопроводов во фреоновых установках:

а — для параллельно соединенных испарителей и изменяющихся тепловых нагрузок (двухтрубная система), *б*, *в* — для параллельно соединенных испарителей (компрессор ниже испарителей), *г* — для испарителей, расположенных один над другим (установка с несколькими компрессорами)

и спаренных компрессоров [172]. В неправильных разводках масло может находиться в трубопроводе и сифоне, присоединенном к компрессору, не работающему в данный период времени.

Наиболее надежными являются схемы с отдельными нагнетательными линиями для каждой машины.

Во всасывающих трубопроводах для горизонтальных участков при наличии соответствующих уклонов скорость пара доводят до 4,5, а в вертикальных — до 8 *м/сек*. Основные варианты разводки всасывающих трубопроводов даны на рис. 53 [172]. При

правильном устройстве всасывающих линий от двух расположенных один над другим проточных испарителей с верхней подачей агента исключено перетекание жидкости из одного испарителя в другой. Общий всасывающий трубопровод имеет внизу сифон для сбора жидкости.

Варианты правильных и неправильных присоединений всасывающих трубопроводов к компрессорам приведены на рис. 54. [172].

Одноступенчатые установки на ф-12 выполняют без маслоотделителей.

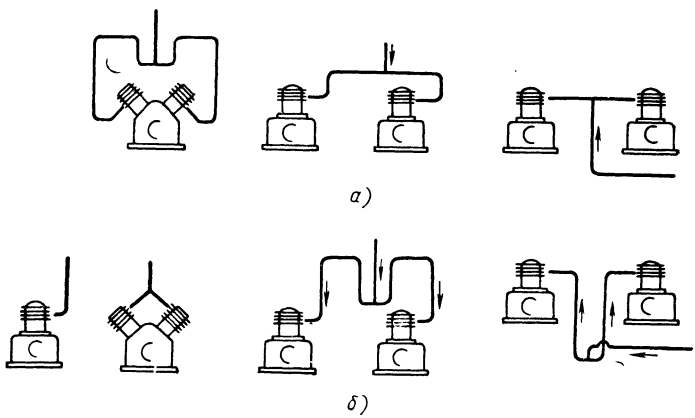


Рис. 54. Схемы присоединения всасывающих трубопроводов к компрессорам:

а — неправильное, *б* — правильное

Маслоотделители на стороне нагнетания необходимы для установок с холодильными агентами ограниченной растворимости, в особенности при низких температурах кипения. В данном случае надежный возврат масла из испарителя обеспечивается значительным сокращением поступления масла в систему. Особенно большое значение это имеет для кожухотрубных испарителей, так как значительное образование вязкой жидкости, плавающей на поверхности кипящего фреона, и выпадение парафина могут вывести установку из нормального режима циркуляции масла и привести к закупоркам и прекращению кипения.

При двухступенчатом сжатии маслоотделители устанавливают на стороне нагнетания каждой ступени. Маслоотделители имеют регуляторы уровня, обеспечивающие автоматический перепуск масла. Отделившееся в промсосуде масло спускают в сборник-распределитель, из которого можно отсасывать пар ступенью низкого давления.

В малых холодильных установках, работающих на ф-22 и предназначенных для относительно высоких температур кипения (кон-

дициoнирование воздуха), при наличии змеевиковых испарителей можно обойтись без маслоотделителя (зона несмесимости отсутствует).

Фреоновый маслоотделитель снабжен водяным змеевиком из медных накатных труб. Выпуск масла в картер компрессора производится автоматически с помощью поплавкового дроссельного вентиля, работа которого контролируется выносным мерным стеклом. Для улавливания уносимых паром мельчайших частиц

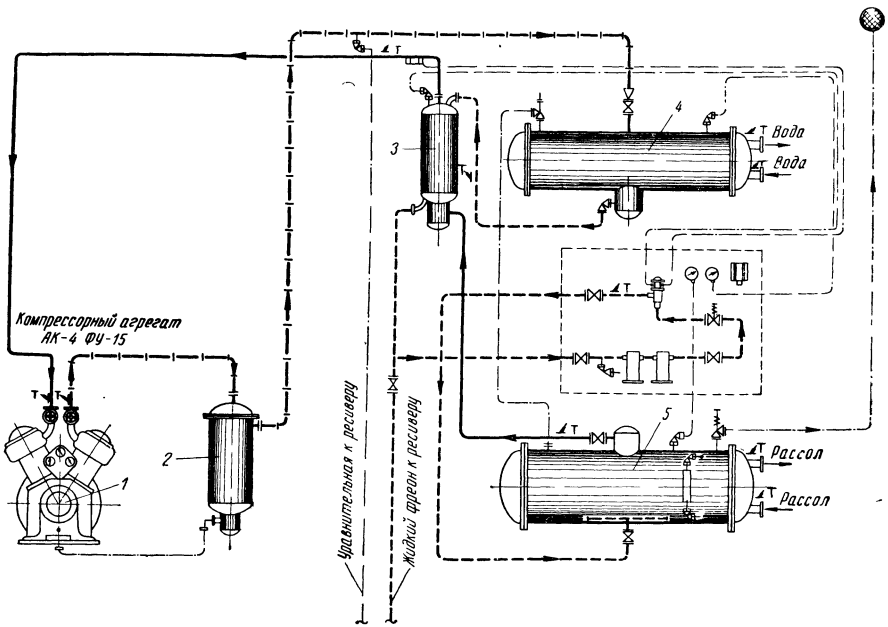


Рис. 55. Принципиальная схема крупной фреоновой установки (ф-22):
1 — компрессор, *2* — маслоотделитель, *3* — теплообменник, *4* — конденсатор, *5* — испаритель

и пленок масла предусмотрен отбойный слой из керамических колец.

На рис. 55 дана принципиальная схема крупной фреоновой установки (ф-22) холодильника в г. Владимире. Каждый компрессор работает по замкнутому кольцу.

Доиспарение из масла остатков фреона, обеспечивается с помощью регенеративного теплообменника, устанавливаемого перед всасывающем трубопроводом компрессора.

Наибольшая чистота пара достигается в маслоотделителях ректификационного типа. Простым и практичным оказался маслоотделитель, предложенный инженером Савковым [172].

Конструкция прибора позволяет использовать для процесса ректификации маслофреоновой смеси теплоту нагнетаемого перегретого пара. Рекфитикатор, находящийся под давлением всасывания, обеспечивает непрерывный возврат масла в картер компрессора. Непрерывную подачу смеси в ректификатор осуществляет поплавковый клапан, установленный в нижней части маслоотделителя. Он особенно эффективен для низкотемпературных установок, работающих на ф-22. В холодильной машине ФДС-1 (производительностью 1000 *ккал/час* при температуре кипения —80°) этот маслоотделитель позволил ликвидировать срывы работы масляного насоса.

Установка эффективных маслоотделителей в низкотемпературных холодильных машинах имеет большое значение. Так, уменьшение содержания масла в маслофреоновом растворе с 10 до 2% способствует понижению температуры помутнения на 10—15° [17].

Методы увеличения растворимости фреонов в смазочных маслах

В настоящее время изучаются два метода перехода холодильных агентов третьей группы во вторую: использование тройных смесей путем добавления к агентам с ограниченной растворимостью агентов, обладающих хорошей растворяющей способностью; применение новых синтетических масел.

Проведенные Лефлером опыты показали, что смешиваемость ф-22 с минеральными маслами значительно улучшается при добавлении ф-12 [178].

Растворимость минерального масла в смеси ф-22 и ф-12 показана на рис. 56. Необходимое снижение критической температуры растворения достигается при довольно значительных добавлениях ф-12, По Л. Мельцеру [172], практически имеет значение снижение не столько критической температуры, сколько вязкости циркулирующего раствора. Снижение вязкости способствует свободному испарению, вспениванию, уносу из испарителя и возврату в картер масла вместе с всасываемым паром.

При больших добавлениях, необходимых для достижения равных концентраций в жидкой и паровой фазах, ф-22 теряет преимущества как низкотемпературный агент. Так, при температуре кипения —80° для получения азеотропной смеси должно быть добавлено 25% ф-12.

В работе [178] также приведены исследования результатов добавлений ф-22 к ф-13 для увеличения зоны текучести и смесимости. Удовлетворительная смесимость во всем интервале концентрации масла достигается в тройной смеси только при высоком содержании ф-22 (до 60%), вследствие чего снижается ее практический эффект.

Для ф-22 наиболее подходящим из синтетических масел оказался бутиловый эфир поликремневой кислоты [179—181].

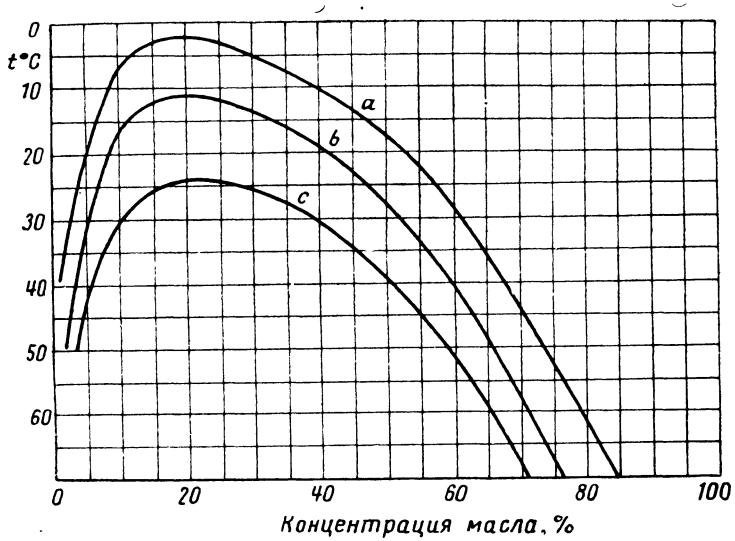


Рис. 56. Кривые растворимости смесей по Лефлеру:

a — масло и ф-22, *b* — масло и смесь 90% ф-22 и 10% ф-12, *c* — масло и смесь 85% ф-22 и 15% ф-12

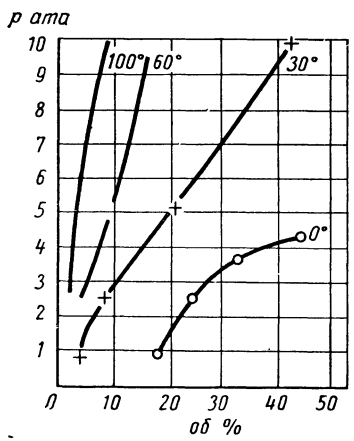


Рис. 57. Растворимость паров ф-22 в бутиловом эфире поликремневой кислоты

На рис. 57 показана растворимость с ним ф-22 в состоянии насыщения. Бутиловый эфир поликремневой кислоты смешивается во всех пропорциях с ф-22, так же как ф-12 в минеральном масле. Даже для температур —80° не наблюдается зоны несмесимости и выпадения нерастворимых осадков. В чистом виде бутиловый эфир поликремневой кислоты имеет температуру застывания ниже — 78°, а при растворении с агентом она значительно снижается. Это синтетическое масло исключительно стойко по отношению к металлу и чеметаллическим материалам; не вызывает переноса меди на стальные поверхности трения; не производит закупорок дроссельных вентилей и капиллярных трубок; при температурах до 140° не создает отстоев, твердых частиц и др. Благодаря большой растворимости и слабой зависимости вязкости от температуры бутиловый эфир является наиболее подходящим синтетическим маслом. Его недостаток — большая чувствительность к влаге, которая может привести к коррозии.

С 1961 г. широкое практическое применение для низкотемпературных установок, работающих на ф-22 и ф-13, получило масло «флюизил-55К» (бутиловый эфир поликремневой кислоты), выпускаемое заводами фирмы Байер (Леверкузен, ФРГ).

Техническая характеристика масла «флюизил-К55» [182]

Удельный вес при 20°, *кг/л*	1,01
Вязкость, °Е, при:	
—20	33
20	7,3
50	3,9
Температура замерзания, °С	—85
Потеря текучести, °С, ниже	—50
Температура воспламенения, °С, выше	150
Содержание воды, *мг/кг*, не более . .	30
Нерастворимые остатки, вес %, менее	0,02
Покрытие медью	Отсутствует
Растворимость с жидким ф-22 . . .	В любых пропорциях, при температуре —71° не наблюдалось никакого расслоения и отложения
Коррозия	Полностью отсутствует

По данным фирмы DWM (Берлин), применение этого масла для установок на ф-13 при температурах —100° и ниже обеспечило их безупречную работу.

Кроме того, для этих установок находит применение синтетическое масло «гостафлок», выпускаемое предприятиями Фарбверке.

Из синтетических масел также заслуживают внимания фторхлоруглеродистые масла, обладающие хорошей смазочной способностью, термоокислительной и химической стойкостью. Данных об их применении в холодильных установках не имеется.

ξ, *i*-диаграмма маслофреонового раствора

Раньше рассматривали рабочие циклы фреонов без учета влияния смазочных масел.

В работах Вейнберга (183, 184] отмечается особая роль растворимости фреона в смазочном масле во внутрицилиндровом процессе с частичной конденсацией фреона на стенках цилиндра и в период сжатия. Периодический процесс растворения и возгонки фреона во время сжатия и расширения в компрессоре характеризует цикличную растворимость. Общая теория поршневого компрессора дана в работе [185].

Вредные последствия циркуляции масла выявляются при изображении рабочих процессов в ξ, *i*-диаграмме.

Ввиду большой разности в нормальной температуре кипения между смазочным маслом и фреоном пары масла практически не обладают собственным парциальным давлением. Поэтому их соиспаряемость настолько мала, что при сравнительно низких температурах концентрация паровой фазы по фреону составляет 100%.

Значительные изменения происходят в жидкой фазе, определяемой тремя параметрами:

$$f(t,\ p,\ \xi) = 0.$$

По Р. Планку [74],

$$\frac{p_l}{p_a} = \xi - z',$$

где p_a — давление чистого агента;
p_l — давление над раствором;
z' — доля молей масла в растворе.

Бамбах [186] на основе опытов составил ξ, *i*-диаграмму для раствора ф-12 и минерального масла парафиновой базы (рис. 58, ξ — % ф-12 в смеси).

Значения теплоты растворения оказались небольшими по абсолютной величине, однако имеют разные знаки в зависимости от концентрации масла. При высоких концентрациях масла изотермическая реакция была эндотермической.

В газовой фазе находится практически чистый перегретый пар ф-12. Поэтому все точки, отвечающие состояниям газовой фазы при данном давлении и температуре, отсчитываются на вспомогательной диаграмме для чистого ф-12, расположенной в верхнем правом углу.

С помощью ξ, *i*-диаграммы можно провести расчет фреоновой холодильной машины. Однако диаграмма ограничена только одним сортом масла.

Ниже приведен пример теоретического расчета фреоновой холодильной машины с помощью ξ, *i*-диаграммы.

Д а н о: давление в испарителе $p_0 = 0{,}8$ *кГ/см*^{2} (температура кипения чистого ф-12—35,5° С); температура паров после выхода из регенеративного теплообменника $t_1 = -25°$; температура жидкой смеси после конденсатора (перед регулирующим вентилем) 25° с весовой концентрацией ф-12 $\xi_r = 92\%$ (80 *г* масла, 920 *г* ф-12).

Р е ш е н и е. Точка пересечения изобары $p_0 = 0{,}8$ *кГ/см*^{2} с изотермой $t_1 = -25°$ определяет конечную концентрацию жидкого раствора $\xi_a = 19\%$ в конце испарения.

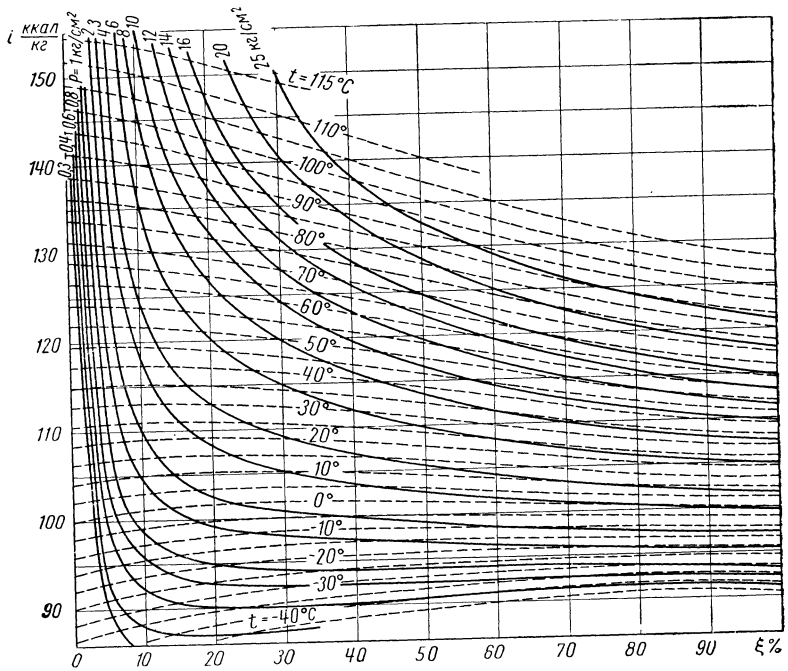


Рис. 58. ξ, i-диаграмма ф-12 и минерального масла

Состояние жидкого раствора с температурой 25° после конденсатора при концентрации $\xi_r = 92\%$ характеризуется значением $i = 105{,}9$ *ккал/кГ*.

Весовая холодопроизводительность [172];

$$q_0 = \frac{\xi_r - \xi_a}{1 - \xi_a}(i_3' - i_2) + i_2 - i_1 = 24 \text{ ккал/кг},$$

i_2 — энтальпия жидкого раствора при концентрации ξ_a и $p = p_0$;

i_3' — энтальпия паров ф-12 при $p = p_0$ и $t = -25°$ (определяется по термодинамическим таблицам ф-12).

Рассмотренный пример подтверждает необходимость учета влияния циркуляции масла на конструктивно-эксплуатационные показатели фреоновых машин.

В табл. 65 в соответствии с расчетами показано уменьшение холодопроизводительности маслофреонового раствора в зависимости от концентрации ξ и конечной температуры пара t_1 после выхода из теплообменника. При этом принято: холодопроизводительность чистого ф-12 100%, температура перед регулирующим вентилем 25°, давление в испарителе 0,8 $кГ/см^2$.

Таблица 65

Относительное уменьшение холодопроизводительности маслофреонового раствора

γ_r, %	t_1, °C						
	—35	—30	—20	—10	0	20	40
100	100	100	100	100	100	100	100
98	89,4	95,6	96,8	97,2	97,5	98,2	98,6
94	67,1	86,4	90,0	91,3	92,2	94,0	95,5
90	45,1	77,0	83,2	85,2	86,9	90,0	92,3
80	—	52,3	64,8	69,1	72,6	78,6	83,5

Указанные условия относятся к равновесным состояниям. Близким к равновесному состоянию будет раствор в масляной ванне картера компрессора, а также в емких испарителях со свободным испарением фреона. По-видимому, значительное отклонение от равновесного состояния будет в пленках на стенках цилиндров, поршней и клапанов, а также в испарителях проточного типа.

Приведенные в табл. 65 данные свидетельствуют о необходимости максимально уменьшить количество находящегося в системе масла и увеличить температуру перегрева пара t_1 за счет значительного переохлаждения жидкого раствора. Так, результаты испытаний фреоновых машин показали значительное увеличение эффективной удельной холодопроизводительности с возрастанием t_1 [17, 187, 188]. По данным американской фирмы Трэйн, перегрев всасываемого пара на 10° приводит к увеличению удельной холодопроизводительности в среднем на 4% [189].

Следует иметь в виду, что в регенеративном теплообменнике происходит не перегрев чистого пара, а процесс доиспарения при повышающейся температуре пара. Начало процесса регенеративного теплообмена не фиксируется правой пограничной кривой, как у чистого фреона, а зависит от интервала дегазации в испарителе. Возможная степень регенерации зависит от концентрации масла во фреоне перед регулирующим вентилем. По расчетам

Мельцера [172], даже при сравнительно небольших концентрациях масла оказывается возможным осуществить полное переохлаждение жидкости до начальной температуры кипения. При одинаковом переохлаждении жидкости температура пара, выходящего из регенеративного теплообменника, ниже, чем при работе на чистом агенте. Для расчетного определения этой температуры необходимо исходить из начальной концентрации раствора и допустимой высшей температуры кипения.

При использовании регенеративного теплообменника:

отсутствует возможность конденсации агента на стенках цилиндра в период сжатия;

уменьшается влияние цикличной растворимости фреона в масле;

сокращается величина вредного теплообмена между паром и стенками цилиндров компрессора;

уменьшается удельный вес всасываемого пара и снижаются гидравлические потери в каналах и клапанах;

снижается мощность трения ввиду общего повышения температурного режима работы компрессора;

ликвидируется бесполезное доиспарение фреона из остаточной жидкости;

уменьшается перегрев пара в испарителях и достигается более высокая разность температур в приборах охлаждения камер;

величины объемной и удельной холодопроизводительности маслофреонового раствора приближаются к значениям для чистого фреона.

Влияние масла на теплопередачу в аппаратах

Влияние масляной пленки на теплопередачу в аппаратах достаточно полно выявлено в аммиачных холодильных установках. Анализ условий термического сопротивления пленки масла при конденсации аммиака показал, что в кожухотрубных аппаратах могут применяться не гладкие, а накатные трубы. Опыты, проведенные по предложению Вейнберга, выявили возможность экономии в расходе труб до 30%.

Зависимости, используемые для расчета аммиачных аппаратов, могут быть распространены и для агентов с ограниченной растворимостью на стороне высокого и низкого давлений.

Ввиду того что при кипении таких фреонов в кожухотрубных испарителях масло всплывает, применение надежных маслоотделителей обязательно.

В аппаратах, работающих на ф-12, пленка масла отсутствует, однако масло оказывает влияние на теплопередачу: оно увеличивает вязкость фреонового конденсата, вследствие чего снижается теплопроводность. Следовательно, при значительных уносах масла из компрессора пленка образующегося конденсата будет иметь бóльшую толщину и меньшую теплопроводность. Таким образом, коэффициент теплоотдачи со стороны конденсирующе-

гося фреона должен уменьшиться [172]. Эти процессы в достаточной степени не изучены.

Согласно экспериментальным исследованиям коэффициента теплоотдачи при кипении ф-12 в большом объеме [190] увеличение концентрации масла выше 2—3% приводит к его значительному уменьшению: при $q_F = 3000$ *ккал/м² час* и концентрации масла 28% коэффициент теплоотдачи оказался вдвое меньше по сравнению с чистым фреоном.

Теплоотдача при кипении маслофреоновых растворов в горизонтальных трубах подробно была исследована в работе [191]. Изучались форма течения и процессы теплообмена (ф-12 и минерального масла нафтеновой группы) в четырех горизонтальных медных трубах диаметром 10,8 *мм* и длине 1000 *мм*. Расположенные одна под другой, трубы включались последовательно.

Результаты работы показывают, что добавление масла действует в двух противоположных направлениях [172]:

физические характеристики кипящего раствора ухудшаются из-за повышенной вязкости и пониженной теплопроводности;

форма потока улучшается; даже небольшая примесь масла в количестве до 1% создает условия для покрытия поверхности пленкой.

В начальной стадии концентрация масла в кипящем жидком растворе очень мала и влияние лучшей смачиваемости особенно заметно. В дальнейшем это влияние исчезает из-за отрицательных свойств растворов с повышенной концентрацией масла.

Следует иметь в виду, что в прямоточных испарителях температура кипения по мере движения жидкости повышается. Вследствие этого разность температур на выходе уменьшается, что приводит к необходимости увеличивать теплопередающую поверхность.

В низкотемпературных установках у агентов с ограниченной растворимостью возможно оседание и застывание масла.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Требования к материалам

Материалы, применяемые для изготовления компрессоров, аппаратов и трубопроводов, должны быть инертны к холодильным агентам и их смесям со смазочными маслами.

Кроме того, по отношению к фреонам материалы должны обладать высокой плотностью во избежание утечек, которые при равных давлениях обратно пропорциональны квадратному корню из молекулярных весов холодильных агентов [163].

Стальные детали центробежных компрессоров, находящиеся под вакуумом на стороне низкого давления, подвергаются коррозии вследствие подсасывания через неплотности влажного воздуха

и отсутствия масляной пленки на стенках, соприкасающихся с агентом. Рекомендуется поверхности стальных деталей центробежных компрессоров (колеса, валы, думмисы и др.) освинцовывать [17].

Во фреоновых рассольных испарителях со стальными решетками и медными теплообменными трубами необходима установка цинковых протекторов.

Корпуса фреоновых компрессоров отливаются из мелкозернистого чугуна с добавлением никеля.

Материалы для испарителей и воздухоохладителей не должны подвергаться структурным деформациям.

Теплообменные аппараты, работающие при температурах до —30°, выполняют из углеродистых сталей спокойной плавки (ГОСТ 380-57); при температурах от —30 до —80° допускается применение углеродистых качественных машиностроительных сталей — ГОСТ 1050-56 (Ст. 10, Ст. 20 и др.), так как в аммиачных и фреоновых (ф-12 и ф-22) машинах при температуре кипения ниже —40° С эти аппараты находятся под давлением менее 1 *ата*. Воздухоохладители или испарители, работающие при температурах ниже —80°, выполняют из меди М3 или нержавеющей стали 1Х18Н9Т.

Для устранения неплотностей, образовавшихся в трубах алюминиевых испарителей и воздухоохладителей, сварку необходимо выполнять электродом из чистого вольфрама в атмосфере аргона. Можно также производить пайку мягким припоем с помощью ацетиленовых горелок, причем применяют присадочную проволоку из сплава, содержащего 95% цинка и 5% алюминия [192].

Фторхлорпроизводные являются хорошими растворителями многих органических веществ, поэтому вызывают набухание уплотняющих прокладок, а затем диффузию холодильного агента и его потери. Обычная резина, гуттаперча и жировые соединения для изготовления прокладок непригодны. Должны применяться специальная стойкая резина, а в качестве склеивающих и вяжущих веществ и изоляционных лаков — поливинилацетаты и полиамиды.

Реакционноспособность к металлам и их износоустойчивость

Ниже приведены данные по реакционноспособности к металлам наиболее известных холодильных агентов.

А м м и а к не корродирует стали, но разъедает в присутствии влаги цинк, медь, бронзу и другие медные сплавы. Для деталей, подверженных интенсивной смазке (верхние втулки шатунов, уплотнительные кольца сальников), допускается применение высокооловянистых фосфористых бронз ОФ-10-1 или ОФ-6,5-0,15[17].

У г л е к и с л о т а химически инертна ко всем металлам.

Сернистый ангидрид (обезвоженный) инертен к большинству металлов, за исключением цинка, серебра, кадмия. При наличии влаги быстро образуется коррозия — от 90 до 100 *мг/м*^{2} в сутки. Лишь при содержании H_2O в 1 *кг* $SO_2 \leqslant$ $\leqslant$ 300 *мг* коррозия не наступает.

Хлористый метил инертен почти ко всем металлам, за исключением алюминия, магния, цинка, свинца и их сплавов.

Дихлорметан как в сухом, так и во влажном состоянии инертен по отношению к алюминию, меди, свинцу и железу. При большом избытке влаги и высоких температурах коордирует железо и бронзу.

Хлористый этил в обезвоженном состоянии инертен к большинству металлов, за исключением ртути.

Бромистый этил в обезвоженном состоянии на металлы не действует.

Пропан нейтрален к воде и инертен ко всем металлам.

Изобутан в присутствии воды металлы не корродирует.

Фреоны в обезвоженном состоянии инертны ко всем металлам в диапазоне температур, применяемых в холодильной технике (исключение — сплавы, содержащие более 2% Mg).

Для ф-14, ф-22, ф-114 могут применяться алюминий и его сплавы только без твердометаллических присадок. Обезвоженные ф-11, ф-21 и ф-113 по отношению к алюминию и его сплавам реакционноспособны [74].

фс-318, как и все полностью фторированные органические соединения (включая SF_6), химически стоек. Исследование действия жидкого C_4F_8 (в присутствии воды и масла) на медные и стальные трубы в течение 14 дней при температуре 100° показало, что медь не подвергается коррозии.

Нормальный перфторбутан наименее реакционноспособен. На него не действуют даже азотная и серная кислоты [35]. Также совершенно инертна к металлам шестифтористая сера SF_6 [122].

Маслофреоновые растворы вызывают «покрытие медью». В результате сложной химической реакции медь (из медных частей трубопроводов или обмоток электродвигателя) переходит в маслофреоновый раствор, а затем покрывает тонким слоем стальные шлифованные поверхности трения. Покрытие медью препятствует плотной присадке деталей, вызывая задиры и повреждения. Для устранения явлений покрытия медью необходима тщательная осушка фреона и масла, а также всех частей холодильной машины.

Кроме того, для борьбы с покрытием медью в маслофреоновый раствор вводят различные твердые и жидкие присадки, например около 1% B_2O_3 [163]. Фирма Кинетик Кемикелз рекомендует добавлять в масло пиколиновую кислоту в количествах от 0,05 до 1% по весу.

У полностью фторированных соединений (CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_8, C_4F_{10}) маслофреоновые растворы наиболее стабильны.

Так, у C_4F_8 (фс-318) даже при содержании в маслофреоновом растворе 1900 *мг* H_2O/*л* не было обнаружено никакого влияния на медь [64].

По инициативе Мельцера проводились исследования величины износов при работе с различными холодильными агентами и маслами. Изучалась трущаяся пара кольцо — цилиндр. Для подвижных образцов был выбран чугун, идущий на изготовление гильз компрессоров. Для неподвижных образцов применялся материал поршневых колец Одесского завода «Запчасть». Испытания были проведены в газовой среде воздуха, ф-12 и ф-22, а также аммиака. Результаты опытов [172] показали, что

1) присутствие аммиака при работе с маслом веретенное 2 не влияет на износ образцов, что объясняется очень ограниченной растворимостью аммиака в минеральном масле;

2) насыщение масла ХФ-12 фреонами значительно увеличивает износ в сравнении с работой на чистом масле;

3) износы в машинах, работающих на ф-22, меньше, чем в машинах, применяющих ф-12 при использовании однотипного масла ХФ-12;

4) аммиачные машины быстрее изнашиваются, чем фреоновые.

По данным зарубежной техники для уменьшения износа многооборотных аммиачных компрессоров ($n > 950$ *об/мин*) следует применять масло повышенной вязкости (23—27 *сст*).

Материалы для изготовления компрессоров

Применяемые в холодильных компрессорах материалы подробно освещены в работе [17]. Характеристика некоторых из них приведена в табл. 66.

Таблица 66

Материалы

Наименование	Применение
Чугун	
Чугун серый СЧ18-36, ГОСТ 1412—54	Детали, работающие под давлением холодильного агента и корпусные: станины, рамы, картеры, блок-картеры (добавляется 1—2% никеля) и их крышки, поршни малооборотных горизонтальных машин. Маховики с окружной скоростью до 15 *м/сек*.
Чугун серый СЧ21-40, ГОСТ 1412—54	Детали ответственные, подвергающиеся износу и работающие под высоким давлением: цилиндры и поршни (с присадкой 1—2% никеля) бескрейцкопфных компрессоров со средней скоростью поршня до 3,0 *м/сек*, муфты и маховики с окружными скоростями до 25 *м/сек*, противовесы.

Наименование	Применение
Чугун серый СЧ24-44, ГОСТ 1412—54	Наиболее ответственные детали, подвергающиеся износам: поршни, цилиндры, цилиндровые гильзы высокооборотных компрессоров (средняя скорость поршня до 4 *м/сек*), муфты, корпусы центробежных компрессоров (с присадкой 1—2% никеля).
Ковкий чугун КЧ33-8, ГОСТ 1215—41	Корпусы и крышки аммиачных и фреоновых вентилей проходом более 20 *мм*
Стали углеродистые	
Ст. 35 (улучшаемая), ГОСТ 1050—57	Розетки клапанов, доски клапанов, шпильки и болты компрессоров
Ст. 40 (твердость 187—214 $H_Б$), ГОСТ 1050—57	Ответственные штуцеры, шпиндели вентилей запорных. Шатуны, коленчатые валы горизонтальных компрессоров
Ст. 45 ($H_Б$ 197—229), калящаяся, ГОСТ 1050—57	Седла клапанов, ложные крышки. Гайки корончатые для шатунных болтов, противовесов; болты, винты, шпиндели вентилей (термообрабатываемые), клапаны и седла предохранительных клапанов, шпонки. Коленчатые валы, валы центробежных компрессоров, штоки, шестерни и поводки масляных насосов, пальцы поршня
Ст. 65Г (марганцовистая рессорная, $H_Б$ 229—269), ГОСТ 1050—57	Мембраны сальников уплотнения
Проволока пружинная классов II и В 60С2, ГОСТы 5047—49 и 2052—53	Пружины клапанов всасывающих и нагнетательных, пружины сальников. Буферные пружины ложных крышек
А12 автоматная ($H_Б$ 167—217), ГОСТ 1414—54	Поршни, валы коленчатые и эксцентриковые герметичных компрессоров, диаметром цилиндра не более 50 *мм*
Стали легированные	
15Х, 20Х (хромистая, $H_Б$ 217) цементируемая, ГОСТ 4543—57	Пальцы поршня, пальцы крейцкопфов, подвижные кольца сальников
38ХА, 40Х (хромистая, $H_Б$ 217, калящаяся), ГОСТ 4543—57	Болты шатунов и противовесов
30ХГСА (хромокремнемарганцовая) термообрабатываемая, ГОСТ 4543—57	Пластины кольцевых клапанов
70С2Х, ГОСТ 2052—53, У10А, ГОСТ 1435—54	Пластины полосовых и пятачковых клапанов
Х9СА (хромокремнистая) калящаяся, ГОСТ 5632—51	Подвижные кольца сальников малых компрессоров
35ХГСА (хромокремнемарганцовая) или 30ХГСНА (хромоникелекремнемарганцовая) термообрабатываемая, ГОСТ 4543—57	Колеса и покрывающие диски колес центробежных компрессоров

Наименование	Применение
Цветные металлы	
Бронза ОФ6,5—0,15 ($H_Б$ 80—120), ГОСТ 5017—49	Втулки ответственных подшипников — верхних головок шатунов и коренных подшипников малых компрессоров, кольца трения сальников компрессоров
Бронза АЖН10-4-4	Шатуны малых компрессоров с эксцентриковым валом
Баббит Б83 (оловянный), ГОСТ 1320—55	Заливка шатунных подшипников быстроходных компрессоров ($K_{max} = 25$ *кг/см²*)
Баббит Б16 (свинцовый), ГОСТ 1320—55	Заливка коренных и шатунных подшипников ($K_{max} = 20$ *кг/см²*), поясков поршней и крейцкопфов
Баббит БН (свинцово-никелевый), ГОСТ 1320—55	Тонкостенные покрытия стальных вкладышей коренных и шатунных подшипников быстроходных компрессоров
Прокладочные и уплотнительные материалы	
Паронит, ГОСТ 481—58	Уплотнение разъемных соединений, работающих под давлением фреонов (толщина 0,3—0,5 *мм*) и аммиака (толщина 1—2 *мм*); давление до 50 *кГ/см²*, температура до 450°
Набивка асбестовая масло-бензостойкая для сальников, ГОСТ 5152—55	Сальники аммиачных вентилей; давление среды не более 30 *кГ/см²*, температура до 300°
Набивка хлопчатобумажная, пропитанная, для сальников, ГОСТ 5152—55	Сальники аммиачных вентилей; давление среды до 200 *кГ/см²*, температура до 100°
Резина группы 3, марок 3109 и 3063, ГОСТ ТУ МХП 1168—58	Прокладки толщиной 0,3—0,5 *мм*, кольца сальников компрессоров, кольца предохранительных клапанов; масло-бензостойкие, фреоно-аммиакостойкие для интервала температур —30÷130°
Резина группы 6, марок 1847 и 2969, ГОСТ ТУ МХП 1166—58	Уплотнение термокамер и термобарокамер прокладками и фасонными профилями. Морозостойкая, работающая в среде воды, воздуха, спиртоглицериновых смесей в интервале температур — 50÷80°
Шланги дюритовые, ГОСТ 2299—43	Эластичные соединения фреоновых трубопроводов (маслофреоностойкие) для транспорта; диаметр в свету 4—54 *мм*, толщина стенок соответственно 4—7,5 *мм*, давление до 13 *кГ/см²*, интервал температур—30÷130°
Графит марки 15ЕС и 6ЕС (с пропиткой свинцом), ВТУ Московского электродного завода	Подвижные и неподвижные кольца трения сальников аммиачных и фреоновых компрессоров

ГЛАВА 5

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изучение физиологических свойств холодильных агентов очень важно, так как даже при тщательном уходе за холодильной установкой неизбежны утечки через неплотности в сальниках, фланцевых соединениях и др.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ ПО СТЕПЕНИ ЯДОВИТОСТИ

Классификация составлена на основе опытного изучения физиологических изменений, происходящих у морских свинок под действием паров холодильного агента [193].

В табл. 67 показаны границы концентрации наиболее распространенных холодильных агентов.

Таблица 67

Концентрация холодильных агентов в воздухе (об. %)[74]

Пар или газ	Убивает большинство животных в течение короткого времени	Опасен спустя 30 — 40 мин.	Максимальная концентрация в течение 60 мин. пребывания и без серьезного поражения	Легкие симптомы спустя несколько часов
SO_2	0,2	0,04—0,05	0,005—0,02	0,001—0,005
NH_3	0,1—1,0	0,25—0,5	0,03	0,01
ф-11	—	10 (спустя 2 часа)	—	—
ф-12	—	80	2,85—30,4	20—40
ф-21	—	10,2	—	—
ф-30	—	5,1—5,3	—	—
ф-40	15—30	2—4	0,7	0,05—0,10
ф-114	—	21,5 (спустя 2 часа)	—	—
ф-160	15—30	6—10	4	2

Холодильные агенты подразделяют на следующие классы [194]:

класс 1 (сернистый ангидрид) — при концентрации 0,5—1 об. % через 5 мин. приводит к смертельному исходу;

класс 2 (аммиак, бромистый метил) — при концентрации 0,5—1 об.% через 60 мин. смертелен;

к л а с с 3 (ф-10, ф-20, метилформиат) — при концентрации 2—2,5 об.% через 60 мин. наступает серьезное поражение или смерть;

к л а с с 4 (дихлорэтилен, бромистый винил, ф-30, ф-160) — при концентрации 2—2,5% через 2 часа вызывает вредные действия;

к л а с с 5 (углекислота, ф-11, ф-113, этилен, этан, пропан, н-бутан, ф-22) — при концентрации до 20 об. % в течение 2 час. не вызывает вредного действия;

к л а с с 6 (ф-12, ф-114) — при концентрации свыше 20 об.% в течение 2 час. не вызывает вредного действия.

Новые фреоны с большим содержанием атомов фтора или полностью фторированные (ф-13, ф-14, ф-115, C_4F_8, SF_6) могут быть отнесены к еще более высокому классу безвредности.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

А м м и а к вызывает раздражение глаз и верхних дыхательных путей. При попадании в глаза наблюдаются резкая боль, жжение, слезоточение, светобоязнь, конъюнктивит. Возможны и более глубокие поражения. Вдыхание паров аммиака вызывает кашель, чихание, жжение в зеве и гортани, осиплость или потерю голоса, набухаемость слизистых оболочек, явления ринита, ларинготрахеита и бронхита, сухие хрипы в легких. Возможно воспаление типа крупозного, образование пленок на слизистых верхних путях, а также развитие отека гортани и сужение голосовой щели [195]. В тяжелых случаях наблюдаются отек легких и общие явления: головокружение, слабый пульс, понижение кровяного давления, похолодание конечностей, судороги, потеря сознания, кома.

Аммиак влияет на вкусовые качества большинства пищевых продуктов лишь при высоких концентрациях в воздухе. Порча яблок, груш, персиков и лука наблюдается при концентрации 0,1% через 1/2 часа.

С е р н и с т ы й а н г и д р и д уже при концентрации 0,003—0,004 об.% вызывает легкий кашель и раздражение глаз. При концентрации 0,02—0,03% возникает сильный кашель; большие концентрации приводят к удушью, воспалению легких и кровоизлиянию. При попадании SO_2 в кровь образуется SO_3 и происходит коагуляция белых кровяных шариков.

Сернистый ангидрид особенно вредно отражается на вкусовых качествах сливочного масла. Для некоторых пищевых продуктов может применяться в малых концентрациях как бактерицидное средство [74].

Х л о р и с т ы й м е т и л накапливается в организме очень долго. Кратковременное вдыхание хлорметила с высокой концентрацией менее опасно по сравнению с его длительным воздействием в малых концентрациях. Отравление сопровождается возрастаю-

щей сонливостью и сильным наркотическим действием, эквивалентным $\frac{1}{4}$ хлороформа [74].

Хлористый метил оказывает некоторое влияние на пищевые продукты лишь после длительного воздействия.

Углекислый газ, имеющий большую плотность, вначале накапливается над полом помещения, затем постепенно его заполняет. При концентрации свыше 2,5 об.% обнаруживаются симптомы отравления: головокружение, сонливость, покраснение и жжение кожи, головная боль. Кровь принимает темно-коричневую окраску.

При повышенном содержании в воздухе способствует более качественному сохранению ряда сортов яблок и груш [201].

Фреоны, содержащие атомы фтора (ф-12, ф-13, ф-14, ф-114, фс-318 и др.), практически не ядовиты. При содержании ф-12 в воздухе более 20 об.% появляются признаки отравления организма только в результате недостатка кислорода.

Для получения 20%-ной концентрации фреона в воздухе для кухни объемом около 30 $м^3$ необходимо иметь 34,5 *кг* ф-11; 30,5 *кг* ф-12; 25,5 *кг* ф-21, 45,8 *кг* ф-113 и 43 *кг* ф-114 [74]. Такие большие количества фреона в домашних холодильниках и в торгово-холодильном оборудовании совершенно исключаются.

При соприкосновении с горячими поверхностями или под действием открытого пламени происходит разложение фреонов с образованием хлористого водорода и следов ядовитого газа-фосгена. Хлористый и фтористый водород вызывает сильное раздражение слизистых оболочек. Однако присутствие этих соединений обнаруживается до того, как они начинают оказывать вредное действие.

ф - 12 физиологического действия на продукты не оказывает, хорошо растворяет жиры.

Этан, пропан и бутан физиологически мало токсичны. По Смиту [74], 6,3 об.% пропана вызывали сонливость у белых мышей в течение часа. Даже 5 об.% пропана не приводили к опасному исходу при пребывании в течение двух часов.

ПРЕДУПРЕДИТЕЛЬНЫЕ МЕРЫ И ПЕРВАЯ ДОВРАЧЕБНАЯ ПОМОЩЬ

Предупредительные меры от несчастных случаев на аммиачных холодильных установках приведены в работе [195].

В машинном отделении или компрессорном зале в специальном остекленном шкафу у выхода необходимо хранить противогазы (марки К), резиновые перчатки и аптечки. Снаружи машинного отделения (обязательно рядом с входной дверью) в шкафу должны находиться запасные противогазы.

Противогазы и перчатки должны быть в каждом шкафу в количестве, соответствующем количеству рабочих машинного отделения, занятых в одну смену. Каждый противогаз снабжен двумя

или более запасными фильтрами. Противогазы должны находиться также в коридоре (вестибюле), прилегающем к камерам, оборудованным приборами непосредственного охлаждения. Обслуживающий персонал машинного отделения обязан иметь также противогаз около рабочего места.

Противогазы необходимо проверять на газонепроницаемость в отношении аммиака не реже одного раза в шесть месяцев.

Два газонепроницаемых костюма вместе с двумя парами резиновых перчаток и бот следует хранить в специальном шкафу у входа в машинное отделение или компрессорный зал.

Первая доврачебная помощь при удушьи аммиаком: 1) немедленно вынести пострадавшего из зараженной атмосферы на свежий воздух; 2) срочно применить искусственное дыхание, если оно прекратилось; 3) произвести ингаляцию теплым паром 1—2%-ного раствора лимонной кислоты (из чайника через бумажную трубку); 4) дать лимонад или 3%-ный раствор молочной кислоты; 5) обеспечить покой, тепло, а также вдыхание кислорода.

На фреоновых установках не обязательно пользоваться противогазовой маской. Однако должны быть защитные приспособления для глаз. В машинном отделении в застекленном шкафу должны находиться не менее двух пар резиновых перчаток, теплые рукавицы, а также аптечка [196].

На фреоновых холодильных установках при удушье, вызванном недостатком кислорода в помещении, заполненном газообразным фреоном, необходимо: 1) немедленно вынести пострадавшего на свежий воздух; 2) желательно дать кислородную подушку; 3) при общей слабости дать крепкий чай и кофе; 4) в случае прекращения дыхания — произвести искусственное дыхание до прихода врача [196].

При отмораживании кожи в результате попадания жидкого аммиака или фреона следует осторожно растирать обмороженный участок стерильным ватным шариком или марлевой салфеткой до появления чувствительности и покраснения кожи. После восстановления кровообращения и чувствительности необходимо обтереть обмороженное место спиртом и положить повязку из чистого бинта. Если на теле образовались пузыри, то кожу не растирать, а накрыть обмороженное место повязкой из чистого бинта и направить пострадавшего к врачу. При серьезных поражениях нельзя трогать обмороженные места, а следует наложить антисептическую повязку.

При попадании аммиака или фреона в глаза необходимо промыть их струей воды комнатной температуры под небольшим давлением. Затем следует закапать в глаза 2—4%-ный раствор борной кислоты (при попадании аммиака) или протереть глаза стерильным вазелиновым маслом (при попадании фреона).

ЗАЩИТНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ И СПОСОБЫ ОБНАРУЖЕНИЯ УТЕЧЕК ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ ЧЕРЕЗ НЕПЛОТНОСТИ

Наличие аммиака в воздухе ощущается уже при концентрации 0,0005 об.%. Запах сернистого ангидрида в воздухе обнаруживается при концентрации 0,0012—0,0015 об.% [74]. Таким образом, запах является хорошим сигнализатором утечек до их появления в количествах, опасных для жизни. С этой точки зрения другие холодильные агенты (например, хлористый метил, имеющий слабый запах эфира) опаснее аммиака и сернистого ангидрида.

При проверке утечек с помощью тлеющего серного шнура, несмотря на низкую температуру, наблюдались взрывы аммиака (температура воспламенения 651°) в местах разрывов трубопроводов, хотя открытого пламени не было.

Для обнаружения утечек аммиака целесообразно использовать индикаторную бумагу высокой чувствительности [197]. Вначале необходимо отвесить 0,1 *г* фенолрота в фарфоровой чашке или кристаллизаторе и добавить 100 *см*³ спирта-ректификата (94—95%-ного) и 20 *см*³ чистого глицерина, помешать палочкой до полного растворения фенолрота. Нарезанную полосками 10× 1,5 *см* фильтровальную бумагу необходимо обмакнуть в приготовленный раствор, придерживая ее пинцетом, а затем для сушки развесить полоски на протянутой нитке. Высушенные полоски бумаги следует сложить в пачку, заворачивая ее в целлофан или парафинированную бумагу. По мере надобности отдельные полоски используют для определения утечки аммиака — при наличии аммиака в воздухе полоска должна покраснеть.

Для определения присутствия аммиака в рассоле или циркуляционной воде рекомендуются следующие способы [195]:

наливают в колбу 250 *см*³ рассола или циркуляционной воды (предварительно прибавив в рассол едкое кали или едкий натр или гашеную известь, если рассол кислый) и из перегонной колбы, соединенной с холодильником, отгоняют приблизительно 50 *см*³. Из отгонной части берут 5 *см*³ и прибавляют 1—2 *см*³ реактива Несслера.

Для приготовления раствора Несслера взбалтывают 4,4 *г* йодистого калия и 1,6 *г* сулемы (или 2,15 *г* бромной ртути) со 100 *см*³ свободной от аммиака дистиллированной воды и нагревают до кипения, пока не получится прозрачный раствор. Затем к нему по каплям прибавляют насыщенный на холоде раствор сулемы (или бромной ртути) до образования красного неисчезающего осадка, после чего прибавляют 20 *г* едкого кали (или 15 *г* едкого натра) и 125 *см*³ воды и еще несколько капель сулемы (или бромной ртути).

Затем жидкости дают отстояться 5—10 дней, осторожно сливают прозрачный раствор светло-желтого цвета. Если образовался значительный осадок, то раствор фильтруют. Раствор хранят

в хорошо закупоренной бутылке, защищенной от действия аммиака.

Наличие аммиака (даже при 0,1 *мг* в 100 *см*³) вызывает образование красно-бурого осадка.

При отсутствии реактива Несслера можно воспользоваться индикаторной бумагой. В случае наличия аммиака в отгоне происходит изменение окраски индикатора, как от щелочи (красная окраска).

Если циркулирующая вода или рассол некислые и в рассол не прибавляют щелочь, то присутствие аммиака также устанавливается индикаторной бумагой. При этом отгонку не производят, а рассол до определения предварительно отфильтровывают (индикаторная бумага при наличии аммиака окрасится в красный цвет).

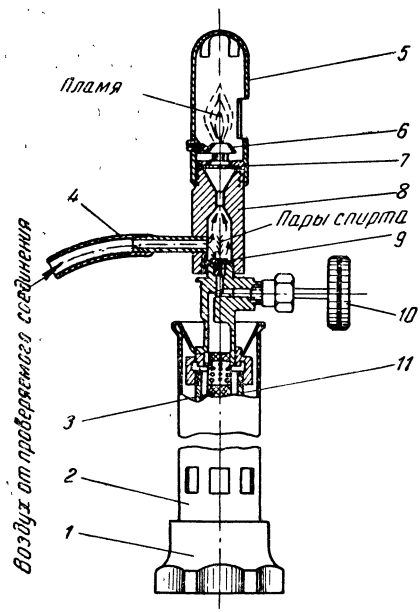


Рис. 59. Спиртовая галоидная лампа

Так как фторхлорпроизводные углеводородов весьма текучи и проникают через малейшие неплотности, то при изготовлении и монтаже холодильной установки должна производиться тщательная проверка герметичности системы.

Чистые фреоны, содержащие атомы фтора, не имеют запаха, поэтому утечки могут быть обнаружены предварительным обмазыванием сомнительных мест мыльной водой.

В местах, трудно доступных для наблюдения, следует пользоваться зеркалом, а для предохранения мыльной пены от высыхания — добавлять в нее глицерин. При обнаружении течи это место отмечают мылом; ее устранение в местах чеканки недопустимо.

Окончательная проверка неплотностей производится с помощью галоидных ламп или электронных течеискателей.

Принцип действия галоидной лампы и электронного течеискателя описан в работе [198]. Спиртовая галоидная лампа (рис. 59) состоит из корпуса и горелки. Корпус *11* снаружи защищен кожухом *2*, а снизу закрыт крышкой *1*. Внутри корпуса запрессована обойма с фитилем *3*, вверху установлен вентиль *10*. В вентиле помещается испарительная камера, а на выходе из него — капсюль *9*. В корпус заливают 95%-ный этиловый спирт.

Горелка состоит из смесительной камеры *8* с резиновым шлангом *4* и наконечника *5* с медной насадкой *6*. Между смесительной камерой и наконечником установлена латунная сетка *7*, которая предохраняет смесительную камеру от попадания в нее пламени.

Обнаружение утечки фреона с помощью галоидной лампы основано на свойстве соединений, содержащих галоиды (фтор, хлор, бром, йод), изменять цвет пламени в присутствии меди, раскаленной до температуры 600—700° (при этом медная насадка приобретает темно-красный цвет).

Перед пользованием лампу нагревают с помощью спирта, заливаемого в конусное углубление под вентилем. Спирт, находящийся в корпусе, начинает интенсивно испаряться, в результате возрастает давление внутри корпуса, и пар спирта через капсюль поступает в смесительную камеру. Подача пара спирта регулируется вентилем. При прохождении пара спирта через смесительную камеру в нее по шлангу подсасывается воздух.

Образующаяся смесь поступает в горелку и сгорает.

Если в подсасываемом через шланг воздухе содержится фреон, то пламя окрашивается в зелено-синий цвет. Чем выше концентрация фреона в воздухе, тем синее цвет пламени.

При больших утечках и открытом пламени фреон разлагается, образуя удушливый дым. В этом случае пламя может погаснуть.

Применение других горючих веществ в спиртовой лампе нежелательно, так как вследствие загрязнения фитиля и образования нагара в испарительной камере прибор может выйти из строя.

Характеристика галоидных спиртовых ламп (МРМК треста Росторгмонтаж)

Количество спирта, заряжаемое в лампу, *мл*	24
Продолжительность работы лампы, час.	1—1,1
Количество спирта, расходуемое на подогрев лампы, *мл*	5,5
Продолжительность прогрева лампы перед работой, мин.	4—6
Диаметр шланга, *мм*	12×1,5
Длина шланга, *мм*	360
Габаритные размеры (без шланга), *мм*:	
длина	80
ширина	52
высота	217
Вес лампы (без спирта), *кг*	0,45

Испытаниями, проведенными ВНИХИ, установлено, что галоидная лампа указывает на наличие фреона при концентрации его в воздухе до 0,01 % через 1—2 сек. после поднесения шланга к месту выхода фреоно-воздушной смеси.

В зависимости от содержания фреона в воздухе цвет пламени изменяется следующим образом: при концентрации более 1% он становится зелено-синим; 0,1 % — зелено-голубым, а при 0,01 % — темно-зеленым.

При недостаточном нагреве медной насадки и малых концентрациях фреона цвет пламени менее определенный.

Если увеличить диаметр отверстия медной насадки с 3 до 5 *мм*, лампа перестает работать.

При уменьшении диаметра шланга с 12 × 1,5 до 8 × 1,5 *мм* чувствительность лампы повышается до 0,001%, однако ее инерционность при этом увеличивается до 4—5 сек. Изменение длины шланга на ±50% от первоначальной на показания лампы существенно не влияет.

Однако галоидная лампа имеет недостаток. При работе свыше 30 мин. она нагревается так, что ее невозможно удержать в руках. При этом резиновый шланг размягчается и нередко соскакивает

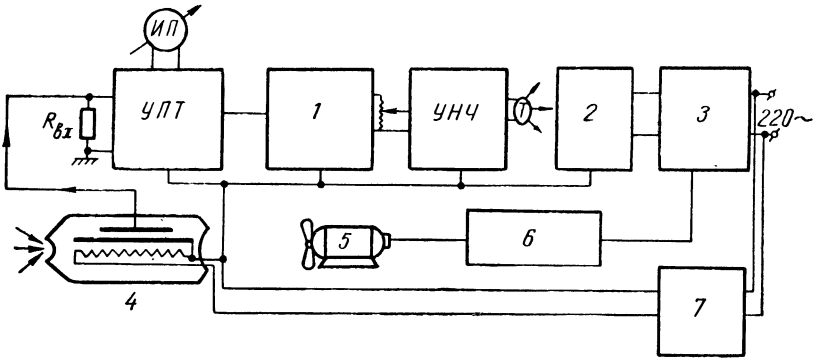


Рис. 60. Схема электронного галоидного течеискателя ГТИ-2:
1 — генератор звуковых колебаний; *2* — кенотронный выпрямитель с фильтром; *3* — феррорезонансный стабилизатор; *4* — датчик, *5* — вентилятор с электродвигателем; *6* — селеновый выпрямитель; *7* — феррорезонансный стабилизатор датчика

с наконечника, в результате лампа гаснет. Чрезмерный нагрев приводит также к быстрому износу медной насадки.

Спиртовые лампы при правильной эксплуатации могут указать на наличие неплотности при утечке через нее 15 *г* ф-12 в год (при 20° это соответствует утечке примерно 10 *мм*^{3}/*мин*). Во взрывоопасных помещениях (например, в угольных шахтах) применяют галоидные лампы с защитным устройством [199].

В системах, где утечка нескольких десятков граммов холодильного агента в год может вывести холодильную установку из строя, определять неплотности с помощью галоидной лампы нельзя из-за ее недостаточной чувствительности. В этих случаях необходимо применять электронные течеискатели, обладающие высокой чувствительностью.

Отечественной промышленностью выпускается электронный галоидный течеискатель ГТИ-2 (рис. 60). По данным завода-изготовителя, с помощью ГТИ-2 можно обнаружить неплотность, которая пропускает 0,5 *г* ф-12 в год (через 1—2 сек. после поднесения щупа к месту утечки).

Течеискатель ГТИ-2 состоит из измерительного блока и выносного щупа, соединенных между собой гибким кабелем длиной 3 *м*.

В измерительной блок входят усилитель тока, генератор звуковых колебаний с усилителем низкой частоты и телефоном, селеновый и электронный выпрямители, феррорезонансные стабилизаторы и измерительный прибор. Габаритные размеры измерительного блока 313 × 229 × 210 *мм*; вес 11,5 *кг*.

В выносном щупе помещаются датчик и вентиляционное устройство. На конце щупа находится насадка с пластмассовым наконечником. Для регулирования сечения отверстия на входе в датчик установлен винт-заглушка. Выносной щуп имеет форму пистолета размером 280 × 90 × 154 *мм*; вес щупа с кабелем 2 *кг*.

Чувствительный элемент ГТИ-2 — датчик представляет собой диод с платиновыми электродами, выполненными в виде цилиндров со стенками толщиной 0,1 *мм*. Электроды датчика подогреваются от платинового нагревателя (спираль из проволоки диаметром 0,5 *мм*).

Прибор питается от сети переменного тока напряжением 220 *в*. Выключать и настраивать его можно только в атмосфере чистого воздуха. Для этого помещение, где должно проводиться испытание, следует тщательно провентилировать [198].

Перед применением ГТИ-2 герметичность системы следует проверить более грубым способом (мылом, галоидной лампой и др.) Необходимо также произвести калибровку прибора и установить стрелку на нуль. Затем нужно прогреть течеискатель в течение 15—20 мин. так, чтобы через насадку щупа был виден нагретый до красного каления внутренний электрод датчика.

При работе ГТИ-2 через электроды датчика, нагретые до 800—900°, пропускается с помощью вентиляционного устройства воздух. В электродах датчика возникает ток. В случае содержания фреона в воздухе ток увеличивается, стрелка прибора отклоняется и частота щелчков в телефоне возрастает. При значительной утечке фреона стрелка толчком выходит за шкалу прибора, а щелчки переходят в звук одного тока.

Не следует подносить щуп к месту неплотности на длительное время (более 2—3 сек.), так как при большой утечке прибор может выйти из строя [198].

Течеискатель ГТИ-2 не указывает на величину утечки, он лишь сигнализирует о ней.

Уменьшить инерционность прибора можно увеличением сечения на входе в датчик прибора. Однако следует помнить, что при охлаждении электродов датчика воздухом чувствительность прибора уменьшается.

В настоящее время освоена новая модификация — электронный галоидный течеискатель ГТИ-3.

Принципиальным отличием ГТИ-3 от предыдущих модификаций является возможность регулирования чувствительности прибора путем изменения накала датчика.

Имеется 11 ступеней изменения накала. Первые четыре ступени можно использовать при установке переключателя чувствительности в положение «Грубая», а остальные — в положение «Чувствительная» [198].

При пользовании прибором необходимо последовательно изменять накал датчика путем перемещения рукоятки от положения 1 до 11.

В этом случае возможность выхода прибора из строя вследствие попадания датчика в большой поток фреона уменьшается. Кроме того, появляется возможность иметь некоторое представление о величине утечки. Вес нового прибора уменьшен до 10,6 *кг* (вес измерительного блока 9 *кг*, а выносного щупа с датчиком — 1,6 *кг*).

Применение течеискателей для определения утечек взрывоопасных галоидных соединений недопустимо. В этих случаях в холодильные агенты добавляют пахучие вещества. Так, в США добавляют в хлористый метил 1% акролеина [200] и выпускают его под названием «хлористый метил А». Наличие 1%-ного раствора в хлористом метиле является уже вполне достаточным, и его присутствие в воздухе в количестве от 0,05 до 0,1 об.% становится достаточно заметным. Акролеин нейтрален по отношению к металлам и мало влияет на термодинамические свойства. Недостаток его заключается в том, что он способствует полимеризации. В США для придания запаха также добавляют к хлористому метилу 3% SO_2. В ФРГ вводят в хлористый метил 0,3% ацетофенона, который хорошо растворяется как в самом агенте, так и в смазочном масле. Однако он понижает вязкость масла.

Для обнаружения утечек этана, пропана, бутана и этилена рукомендуется добавлять: 2—4% этилмеркаптана или 1—2% аммиака.

Углекислый газ не обладает запахом. Вследствие большого удельного веса он постепенно накапливается на полу, поэтому устанавливать углекислотное оборудование в подвальных помещениях нежелательно. Наилучшим защитным средством является хорошая вентиляция помещения. Рекомендуется устанавливать на полу контрольную лампу с горящим пламенем, которая затухает при наличии больших количеств углекислоты.

ДОПУСТИМЫЕ УСЛОВИЯ И НОРМЫ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ В ВОЗДУХЕ ПОМЕЩЕНИЙ

При выполнении всех правил техники безопасности [195] аммиак может применяться на холодильных установках общего промышленного назначения, за исключением установок кондиционирования воздуха.

Машинное отделение крупных аммиачных установок должно быть расположено только в специально выделенном помещении

на первом этаже. Для установок, содержащих в системе до 60 *кг* аммиака, разрешается помещать машинное отделение в подвале (высота не ниже 2,5 *м*). Аппаратное отделение может находиться на любом этаже здания и в подвале.

Машинное отделение или компрессорный зал должны иметь два выхода; аппаратное отделение, расположенное в подвале, — иметь запасный выход; двери — открываться наружу. Двери машинного отделения или компрессорного зала, а также аппаратного отделения не должны выходить в производственные помещения и на лестничные клетки.

Компрессорный зал и аппаратное отделение должны иметь искусственную приточную вентиляцию с подогревом приточного воздуха в холодное время года, обеспечивающую двукратный обмен воздуха в час, и вытяжную вентиляцию — на трехкратный обмен в час.

Кроме того, на случай аварии следует предусмотреть вытяжную вентиляцию для семикратного обмена воздуха в час.

Над машинным или аппаратным отделением и холодильными камерами, оборудованными аммиачными приборами непосредственного охлаждения, а также над ними или в прямом соседстве с ними не должны быть расположены жилые помещения, больницы, школы, детские сады, аудитории, зрительные и столовые залы, фойе, магазины и помещения с большим количеством людей.

По ГОСТу 1324—47 предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе составляет 0,02 *мг/л*.

Для ф-12 установлены следующие нормы [196].

В установках с объемом компрессоров свыше 150 $м^3/час$ все части холодильной установки, содержащие фреон, должны быть расположены только в специальном машинном отделении высотой не менее 3,25 *м*. При объеме компрессоров до 150 $м^3/час$ холодильную установку можно помещать и не в специальном машинном отделении. При этом количество фреона в установке должно быть не выше 0,5 *кг* на 1 $м^3$ объема помещения. При расположении частей установки, содержащих фреон, в нескольких или отдельных помещениях в расчет принимается объем наименьшего из них.

Машинное отделение должно иметь искусственную приточную вентиляцию с подогревом приточного воздуха в холодное время года, обеспечивающую двукратный обмен воздуха в час, и вытяжную вентиляцию не менее чем на пятикратный обмен воздуха в час. Всасывающее отверстие вытяжного вентилятора или воздуховода, ведущего к вентилятору, должно быть расположено внизу (у пола) вблизи холодильного оборудования.

Размещение испарителей в воздуховодах для непромышленного кондиционирования воздуха допускается также и для установок с объемом компрессоров свыше 150 $м^3/час$ при условии, что количество фреона в установке не выше 0,5 *кг* на 1 $м^3$ объема наименьшего из обслуживаемых помещений. Однако независимо от

часового объема компрессоров такое размещение не распространяется на установки кондиционирования воздуха для школ, детских садов, больниц, клиник, и санаториев.

Запрещается располагать фреоновые холодильные агрегаты в коридорах и вестибюлях общественных зданий, где находятся дети (школы, детские сады и др.) или больные (больницы, поликлиники, санатории).

В США для установок с непосредственным охлаждением приняты следующие нормы (в *кг/м*^{3} помещения) [74]: CO_2 — 0,176; ф-11 — 0,560; ф-12 — 0,496; ф-21 — 0,208; ф-22 — 0,352; ф-30 — 0,096; ф-113 — 0,384; ф-114 — 0,705. Для воспламеняющихся холодильных агентов соответственно установлено: C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} $(CH_3)_3CH$ — 0,04; C_2H_4 — 0,032; C_2H_5Cl — 0,096; CH_3Cl — 0,16; $H{\cdot}COOCH_3$ — 0,112.

Применение углеводородов (C_2H_6 и др.) разрешено только для лабораторных целей при условии, что холодильный агрегат заполнен заводом - изготовителем с содержанием агента не более 2,7 *кг*.

По данным исследователей, домашние шкафы, работающие на хлорметиле, допускаются при условии содержания хлорметила не более 0,094 *кг* на 1 *м*^{3} объема данного помещения [17].

Техника безопасности при монтаже и эксплуатации аммиачных и фреоновых холодильных установок изложена в работах [195] и [196].

ГЛАВА 6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Общие сведения

В настоящее время большинство новых рабочих веществ, перспективных для использования в холодильной технике, еще не изучено. Так, из 55 соединений этана исследованы всего лишь четыре (ф-113, ф-114, ф-142, ф-143), а из 332 соединений пропана — ни одно. В ряде случаев имеющиеся данные являются приближенными (ф-13В1, ф-114, ф-143 и др.).

Такое положение объясняется сложными методами определения термодинамических свойств, базирующихся в основном на эмпирических зависимостях. Нахождение этих зависимостей требует большой затраты средств, труда и времени.

Известно, что ни одно из имеющихся уравнений состояния (свыше 150) не может быть использовано без предварительной экспериментальной работы по выявлению всех входящих в них индивидуальных коэффициентов. При этом незначительная ошибка, которая зачастую в области параметров $p — v — T$ остается мало заметной, может резко сказаться на термодинамических функциях i и s, а также на калорических величинах.

Поэтому очень важной является разработка методов, позволяющим распространять эмпирические сведения, полученные для одного вещества на другие, еще не исследованные вещества.

В технических науках наиболее эффективным методом связи единства частного и множественности является теория подобия, определяющая безразмерные (критериальные) отношения, в которых индивидуальные характеристики становятся общими для различных явлений, свойств и процессов. Метод подобия в термодинамике не вышел пока из рамок исканий достоверных критериев и обобщенных уравнений. Развитие этого метода обеспечивает возможность не только быстрого исследования малоизученных веществ при помощи минимального числа опорных опытных точек, но и широкого обобщения термодинамических свойств, систематизации опытного материала, его критической оценки и научной обработки.

Подобие в термодинамике

Подобие впервые сформулировано в геометрии. В простейшем случае такие фигуры, как треугольники, подобны, если каждый из них можно перемещать так, чтобы в результате равномерной деформации они полностью совпали. Таким образом, при равных α

$$\frac{h_1}{M_1} = \frac{h_2}{M_2} = h_*, \tag{1}$$

где M_1, M_2 являются масштабами деформации (рис. 61), показывающими, во сколько раз необходимо изменить числовое значение h_1, h_2 . . ., чтобы оно совпало с h_* ($M = 1$).

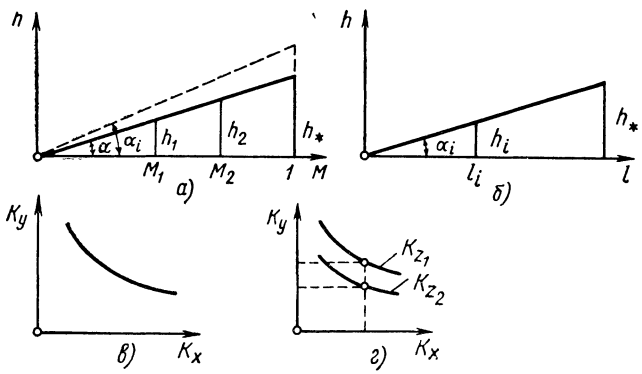


Рис. 61. Метод подобия

По рис. 61, *б* находим для любой высоты h_i:

$$M_i = \frac{l_i}{l_*} . \tag{2}$$

Подставляя теперь значение M_i в уравнение (1), получим

$$\left(\frac{h_i}{l_i}\right)_\alpha = \text{idem}. \tag{3}$$

Выражения (1) и (3) взаимно связаны и поэтому являются адекватными формулировками подобия.

Обозначив $\frac{h_i}{l_i} = K_y$ и $\alpha = K_x$, получим функцию, характеризующую универсальное подобие треугольников,

$$f(K_x, K_y) = 0. \tag{4}$$

Такое геометрическое подобие может быть распространено и на термодинамические величины, если вместо принятых единиц измерения, т. е. литров, атмосфер, градусов, принимать для

каждого вещества взятые из его свойств единицы с нулевой размерностью.

В начальной стадии учения о термодинамическом подобии форма уравнения связи (4) определяла универсальный закон соответственных состояний для параметров на кривых насыщения (рис. 61, *б*)

$$K_x = \frac{p}{p_{кр}} = \pi \text{ и } K_y = \frac{v''}{v_{кр}} = \varphi \left(\text{или } \frac{T}{T_{кр}} = \vartheta \right). \tag{5}$$

Связь параметров перегретого пара $P - v - T$ устанавливалась тремя критериями — K_x, K_y, $K_z = \vartheta$:

$$K_y = f(K_x, K_y, K_z) = 0. \tag{6}$$

В соответственных состояниях у веществ числовые значения критериев K_x, K_y, K_z одинаковы. В таком случае, если у веществ два из трех критериев равны, то и третий принимает то же значение

$$K_y = f(K_x, K_z) \tag{6а}$$

или (рис. 61, *г*)

$$(K_y)_{K_x,\ K_z} = \text{idem}. \tag{6б}$$

Итак, вместо изучения всего уравнения состояния можно было бы пользоваться постоянными соотношениями этой функции и они явились бы предельными законами жидкостей и газов.

Однако одни только критические параметры не отражают всего разнообразия свойств, зависящих от силового взаимодействия молекул реального газа. Молекулярно-кинетическое обоснование таких уравнений не объясняет в достаточной степени сложных явлений в реальных газах ($Pv \neq RT$), в особенности с ростом давления и температуры. Ярким примером несостоятельности функции (6) как универсальной может служить уравнение состояния Бертло

$$\left(\pi + \frac{16}{3}\frac{1}{\vartheta\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}\vartheta,$$

где в критической точке ($\pi = 1$, $\vartheta = 1$, $\varphi = 1$) правая часть равна 4,747, а левая — только 3,555.

Следовательно, закон соответственных состояний не обеспечивает для всех веществ равномерной геометрической деформации одноименных термических параметров, и поэтому полного подобия не существует.

Таким образом, с помощью этого закона можно определить меру отклонения от нормы и рационально классифицировать вещества на подобные группы. При таком методе главное затруднение заключается в выборе дополнительных критериев, которые бы наиболее точно определяли принадлежность данного вещества к той или иной группе.

Анализируя возможность применения закона соответственных состояний для двух различных веществ, Камерлинг-Оннес пришел к выводу о необходимости введения некоторых дополнительных постоянных коэффициентов. На эти коэффициенты необходимо умножить размеры и силы действия меньших молекул для того, чтобы они стали равными размерам и силам больших молекул. Отсюда следует, что закон соответственных состояний действителен для веществ, одинаковых по своему химическому строению.

У каждой химически родственной группы веществ значения $f(\pi, \vartheta) = 0$ достаточно точно располагаются на одной кривой (см. стр. 13). При еще большем дроблении производных метана и этана по признаку их химической принадлежности можно приблизиться к идеальному термодинамическому подобию.

При помощи феноменологической термодинамики можно для различных веществ найти дополнительные критерии, являющиеся аналогами постоянных коэффициентов Камерлинг-Оннеса. Степень их количественного несоответствия служила бы мерой отклонения от термодинамического подобия.

Критерии подобия предлагались в работах Филиппова [202—205].

Бадылькес [206] пришел к выводу, что термодинамически подобные группы веществ определяются количественным постоянством однозначно фиксированных дополнительных критериев

$$f(K_x;\ K_y;\ K_z;\ C_1 \ldots .C_m) = 0. \qquad (7)$$

Критерии в текущих координатах K_x, K_y, K_z выражаются в виде симплексов и комплексов, состоящих из безразмерных комбинаций термических и калорических параметров, а также калорических функций.

Рассмотрим термодинамическое подобие, выраженное в форме этого видоизмененного и расширенного закона соответственных состояний, а затем используем фиксированные критерии $C_1 \ldots C_m$ в качестве ключевых звеньев для составления аналитических критериальных уравнений универсального порядка, т. е. действительных для веществ с различными их значениями.

Критериальные связи

В настоящее время в качестве уравнения связи используется

$$f(\pi,\ \varphi,\ \vartheta;\ C) = 0. \qquad (8)$$

Это уравнение является частным случаем уравнения (7). При этом большинство исследователей ограничивается одним фиксированным критерием C (обозначение наше).

В качестве такого критерия Льюис [207] предложил критический коэффициент $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$. Действительно, если базироваться

на уравнениях, из которых вытекает классический закон соответственных состояний, то критический коэффициент должен быть одинаковым для всех без исключения веществ (по Ван-дер-Ваальсу — 2,67).

Тогда в уравнении связи 20а (см. стр. 29) аналитическое выражение для бесконечного степенного ряда a_i от φ должно оказаться одним и тем же для подобных веществ и быть адекватным уравнению (8). Однако опыт этого не подтверждает.

Столетов [102] и позднее Планк и Ридель [101] предложили уже упомянутый критерий $\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}$, который по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса для всех веществ равен 4, однако изменяется от 5 до 8. Он оказался в ряде случаев достаточным лишь для нормальных (неассоциированных) веществ. Сильно ассоциированные вещества обнаруживают заметное отклонение.

Р. Планк [89] в качестве критерия рекомендует также приведенную точку Бойля (при $P = 0$), т. е. $\frac{T_b}{T_{кр}}$, которая по уравнению Ван-дер-Ваальса должна быть равна $\frac{27}{8}$. Критерий также оказался недостаточным.

Если предположить, что на кривой насыщения $v = v_0 = b$ при $T = 0$, тогда из выведенного в уравнении Ван-дер-Ваальса отношения $v_{кр} = 3b$ вытекает, что для всех веществ $\frac{v_0}{v_{кр}} = 3$. Однако этот критерий варьирует от 3,5 до 4,0.

Непосредственно из уравнения для кривой давления пара $f(\pi, \vartheta, C) = 0$ можно получить однозначный критерий $\pi_{\vartheta = \vartheta_i}$, предлагаемый Питцером [208] в виде

$$\omega = \lg \pi_{\vartheta = 0,7} - 1. \tag{9}$$

Р. Планк [89] исходит также из критерия, базирующегося на использовании уравнения для кривой давления пара, предложенного Ван-дер-Ваальсом

$$\frac{\ln \pi}{1 - \frac{1}{\vartheta}}. \tag{10}$$

По Ван-дер-Ваальсу этот критерий равен 3, в действительности же он подвержен значительным колебаниям.

Далее, в качестве критерия предлагается характерное число Гульдберга $\frac{T_s}{T_{кр}}$ [89]. Гульдберг полагал, что для большинства веществ T_s равно $^2/_3$ критической температуры $T_{кр}$. Между тем значительные изменения $\frac{T_s}{T_{кр}}$ обусловливаются отличием в свойствах молекул.

Другим критерием может служить число Трутона $\frac{\mu r_s}{T_s}$, которое в безразмерной форме приобретает вид $\frac{r_s}{ART_s}$.

Наконец, заслуживает внимания выдвигаемый Р. Планком критерий [89]

$$\frac{0{,}5\left(\frac{1}{\varphi'}+\frac{1}{\varphi''}\right)-1}{1-\vartheta}, \tag{11}$$

являющийся в безразмерных координатах угловым коэффициентом уравнения «прямолинейного диаметра» Кальете-Матиаса [89].

В настоящее время установлено, что введение лишь одного критерия совершенно недостаточно.

Бадылькес [35] показал, что минимальное число критериев равно 2:

$$C_1 = \frac{T_s}{T_{кр}} \text{ и } C_2 = \frac{r_s}{ART_s}. \tag{12}$$

Новиков [29] считает, что закон соответственных состояний применим для веществ с близкими критическими коэффициентами при условии принадлежности к одному и тому же ряду химических соединений.

Ромбуш [58] отмечает необходимость введения для нормальных веществ двух критериев [см. уравнение (28), стр. 31],

$$C_1 = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} \text{ и } C_2 = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}. \tag{13}$$

Однако, по мнению Ромбуша, следует учитывать и критерии

$$\frac{T_s}{T_{кр}} \text{ и } \frac{r_s}{ART_s}.$$

Из аналитических уравнений Гиршфельдера [60], а также Мартина и Хоу [252] видно, что дополнительными критериями являются $\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{\vartheta=1}$ и $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}$.

Вопрос о минимальном числе критериев $C_1 \ldots C_m$ может быть рассмотрен и в свете толкований статистической термодинамики. Хотя точное аналитическое выражение для потенциала межмолекулярного взаимодействия не найдено, тем не менее с качественной стороны минимальное число констант, выраженных при помощи постоянной энергии взаимодействия, должно быть для термодинамически подобных групп веществ не менее 2 [209]. Поскольку критерии феноменологической термодинамики являются по существу их физическими аналогами, то в уравнении (7) $m = 2$.

ВИДОИЗМЕНЕННЫЙ И РАСШИРЕННЫЙ ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Теоретические основы

Анализируя критериальные связи при помощи феноменологической термодинамики, докажем, что

$$f(K_x,\ K_y,\ K_z;\ C_1 \ldots .C_m) = f_0(K_x,\ K_y,\ K_z;\ C_l,\ C_q) = 0, \quad (14)$$

причем физические особенности всего обширного ряда фиксированных критериев $C_1 \ldots . C_m$ объединяются любыми двумя C_l и C_q:

$$1 \leqslant l \leqslant m;\ 1 \leqslant q \leqslant m;\ l \neq q,$$

следовательно, каждый из критериев $i = m - 2$

$$C_i = f(C_l,\ C_q). \quad (15)$$

Итак, у веществ с одинаковыми C_l и C_q

$$C_i = \text{idem}. \quad (16)$$

В их число входят также и изодромные критерии (критические параметры отсутствуют).

В большинстве случаев фиксированные критерии являются частными характерными значениями критериев K, например:

$$C = K = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{\text{кр}}; \quad C = K = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}}. \quad (17)$$

Получаемая при этом обширная цепь взаимосвязанных между собой критериев K_x, K_y, K_z приводит к новым важным закономерностям.

При этом необходимо учитывать, что полное количественное совпадение значений $C_1 \ldots .C_m$ у веществ невозможно. В действительности незначительные расхождения $\Delta C_1 \ldots .\Delta C_m$ неизбежны. Тем не менее по аналогии, например, с идеальным газом ($p \to 0$, $v \to \infty$), экстраполируемым применительно к реальным условиям, можно для разработки теории исходить из идеального подобия $\Delta C = 0$, а затем на основе анализа экспериментальных данных устанавливать допустимую степень отклонений в соответствии с практической потребностью.

Термические параметры. Для пограничной кривой уравнение (14) принимает вид

$$f(\pi,\ \vartheta;\ C_l,\ C_q) = 0. \quad (18)$$

По Ван-дер-Ваальсу [18] кривая давления пара должна протекать в соответствии с зависимостью

$$\ln \pi = a\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right), \quad (19)$$

которая служит аналитическим выражением классического закона соответственных состояний. Действительно, при $a = \text{const}$ для всех веществ $f(\pi, \vartheta) = 0$. Как уже было отмечено (см. гл. 2), из-за силового взаимодействия молекул $a \neq \text{const}$. Из зависимости (19) находим при 1 физ. *атм*

$$\ln \pi_s = a_s \left(1 - \frac{1}{\vartheta_s}\right), \tag{20}$$

отсюда

$$a_s = \frac{-\ln \pi_s}{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}. \tag{21}$$

Дифференцируя уравнение (19), находим

$$\frac{d \ln \pi}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = \frac{d \ln p}{d\left(-\frac{1}{T}\right)} = aT_{кр} + \left(\frac{T_{кр}}{T} - 1\right) \frac{da}{d\left(-\frac{1}{T}\right)}. \tag{22}$$

С другой стороны, из точного соотношения между скрытой теплотой испарения и кривой давления пара, которое вытекает из дифференциального уравнения Клайпейрона — Клаузиуса [уравнение (80), стр. 45],

$$\left[\frac{d \ln P}{d\left(-\frac{1}{T}\right)}\right]_{T=T_s} = \left[\frac{d \ln \pi}{d\left(-\frac{1}{T}\right)}\right]_{T=T_s} = \frac{\psi r_s}{AR}; \tag{23}$$

$$\psi = \frac{v_s^{id}}{v_s'' - s_s'}; \quad v_s^{id} = \frac{RT_s}{10333}.$$

В таком случае из уравнений (22) и (23)

$$\frac{\psi r_s}{AR} = a_s T_{кр} + \left(\frac{1}{\vartheta_s} - 1\right) \left[\frac{da}{d\left(-\frac{1}{T}\right)}\right]_{T=T_s} = a_s T_{кр} + b_s. \tag{24}$$

Приведем уравнение (24) к критериальному виду, разделив обе его части на T_s:

$$\frac{\psi r_s}{ART_s} = \frac{a_s}{\vartheta_s} + \left(\frac{1}{\vartheta_s} - 1\right) \left[\frac{da}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)}\right]_{T=T_s} = \frac{a_s}{\vartheta_s} + b_s', \tag{25}$$

где $b_s' = \frac{b_s}{T_s}$.

Откладывая на ординате a, а на абсциссе $-\frac{T_s}{T}$, для каждого вещества можно найти такую температуру T_{min}, при которой

$$\frac{da}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)} = 0; \quad a = a_{min}; \tag{26}$$

По опытным данным $\frac{a_s}{\vartheta_s} < \frac{\psi r_s}{ART_s}$ и b'_s имеет положительные значения. Однако вследствие очень пологого протекания кривой

$$\left[\frac{da}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)}\right]_{T=T_s} \to 0, \tag{27}$$

а незначительное расхождение между a_s и a_{min} может учитываться введением индивидуального коэффициента λ

$$a_s = \lambda a_{min}. \tag{28}$$

Так как для данного вещества a_s является фиксированной величиной, то вместо $a = f\left(\frac{T_s}{T}\right)$ запишем

$$\frac{a_s}{a} = f_0\left(\frac{T_s}{T}\right) = f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right). \tag{29}$$

С учетом значения a_s по уравнению (21)

$$a = \frac{a_s}{f\left(\frac{T_s}{T}\right)} = \frac{-\ln \pi_s}{\left(\frac{1}{\vartheta_s} - 1\right) \cdot f_0\left(\frac{T_s}{T}\right)}. \tag{30}$$

Подставляя теперь полученное значение a в уравнение (19), находим

$$\ln \pi = -\ln \pi_s \frac{1 - \frac{1}{\vartheta}}{\frac{1}{\vartheta_s} - 1} \frac{1}{f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)}, \tag{31}$$

и отсюда

$$F\left[\pi, \vartheta; \pi_s, \vartheta_s, f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)\right] = 0. \tag{32}$$

Если у веществ в соответственных состояниях, т. е. при равных π и ϑ, критерии π_s и ϑ_s одинаковы, то и $f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)$ принимает то же значение. Следовательно, для термодинамических подобных веществ

$$F_0(\pi, \vartheta; \pi_s, \vartheta_s) = 0. \tag{33}$$

Таким образом, у веществ при равных π_s и ϑ_s

$$f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right) = \frac{a_s}{a} = \text{idem}. \tag{33а}$$

В частных случаях для термодинамически подобных веществ

$$\left[f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)\right]_{\vartheta=\vartheta_s} = \frac{a_s}{a_s} = \text{idem} = 1{,}0; \tag{33б}$$

$$\left[f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)\right]_{\vartheta=\frac{T_{\min}}{T_{\text{кр}}}} = \frac{a_s}{a_{\min}} = \text{idem} = \lambda. \tag{33в}$$

Из уравнения (31)

$$\frac{a_s}{a_{\text{кр}}} = \left[f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)\right]_{\text{кр}} = \frac{\ln\pi}{-\ln\pi_s}\,\frac{\frac{1}{\vartheta_s}-1}{1-\frac{1}{\vartheta}} = 0, \tag{33г}$$

независимо от значения ϑ_s и π_s, что подтверждается опытом.

Для термодинамически подобных веществ этой форме функции (33) соответствует уравнение (107) (см. стр. 51):

$$\ln\pi = c\cdot\ln\vartheta\,\frac{c\ln\vartheta_s - \ln\pi_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}\left(\vartheta^6 - \frac{36}{\vartheta} + 35\right).$$

Напомним, что вывод этого уравнения базировался на уравнении Р. Планка и Риделя

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c\ln T + dT^6$$

и установленном ими критериальном соотношении

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\text{кр}} = 0, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{r}{AP(v''-v')}. \tag{34}$$

Р. Планк и Ридель пришли к этим зависимостям чисто эмпирическим путем, анализируя имеющиеся многочисленные экспериментальные данные. Таким образом, можно установить полное согласие между теорией и экспериментом.

В соответствии с уравнением (14)

$$C_l = \vartheta_s; \quad C_q = -\ln\pi_s = -\ln\frac{1}{P_{\text{кр}}} = \ln p_{\text{кр}}.$$

Как известно, в учениях о подобии критерии именуют символами, состоящими из двух начальных букв фамилии ученых, работавших в соответствующей области науки. В дальнейшем обозначим символом Gu вместо C_l и заменим C_q символом Me (в честь шведского ученого Гульдберга и великого русского ученого Менделеева).

Из уравнения (33) находим, что при равных у веществ Gu и Me:

$$\pi = f(\vartheta) \text{ или } (\pi)_\vartheta = \text{idem}_1;$$

$$\vartheta = f(\pi) \text{ или } (\vartheta)_\pi = \text{idem}_2;$$

$$\frac{d\pi}{d\vartheta} = f(\vartheta) \text{ или } \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_\vartheta = \text{idem}_3;$$

$$C_1 = -\lg(\pi)_{\vartheta=0,7} - 1 = \text{idem}_{1a};$$

$$C_2 = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_s = \text{idem}_{2a};$$

$$C_3 = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{\text{кр}} = \text{idem}_{3a};$$

$$\frac{-\ln\pi}{\frac{1}{\vartheta}-1} = f(\vartheta) \text{ или } \left(\frac{-\ln\pi}{\frac{1}{\vartheta}-1}\right)_\vartheta = \text{idem}_4; \quad C_4 = \frac{-\ln\pi_s}{\frac{1}{\vartheta_s}-1} = \text{idem}_{4a}.$$

Далее, из уравнения (33) следует, что при равных Gu и Me

$$\frac{d\ln\pi}{d\left(-\frac{1}{\vartheta}\right)} = \frac{d\ln p}{d\left(-\frac{1}{\vartheta}\right)} = \text{Gu}\,\frac{d\ln p}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)} = \text{idem}$$

или

$$\frac{d\ln p}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)} = \text{idem}_5. \tag{35}$$

Интегрируя уравнение (35) и получая при $\ln p = 0$ const = = idem, находим (в физ. *атм*)

$$\ln p = \text{idem}\cdot\left(1 - \frac{T_s}{T}\right), \tag{36}$$

или при равных давлениях p

$$\left(1 - \frac{T_s}{T}\right)_p = \text{idem}; \tag{37}$$

$$\left(\frac{T_s}{T}\right)_p = \text{idem}_6. \tag{38}$$

Перейдем теперь к удельным объемам.

Из правила Максвелла в сочетании с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса

$$f(\pi,\ \varphi',\ \vartheta) = 0.$$

Если уравнение состояния приложить только к насыщенному пару или жидкости, то

$$f(\pi,\ \varphi'',\ \vartheta) = 0; \tag{39}$$

$$f(\pi,\ \varphi',\ \vartheta) = 0, \tag{40}$$

отсюда на кривой насыщения

$$f(\varphi'',\ \vartheta) = 0; \tag{41}$$

$$f(\varphi',\ \vartheta) = 0, \tag{42}$$

Они являются частными случаями закона соответственных состояний и поэтому

$$f(\varphi'',\ \vartheta;\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}) = 0; \tag{43}$$

$$f(\varphi',\ \vartheta;\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}) = 0. \tag{44}$$

тогда при равных Gu и Me

$$\begin{gathered}(\varphi'')_\vartheta = \mathrm{idem}_7;\\ C_5 = (\varphi'')_5 = \mathrm{idem}_{5a};\\ (\vartheta)_{\varphi''} = \mathrm{idem}_8;\\ (\varphi')_\vartheta = \mathrm{idem}_9;\\ C_6 = (\varphi')_s = \mathrm{idem}_{6a};\\ (\vartheta)_{\varphi'} = \mathrm{idem}_{10}.\end{gathered} \tag{45}$$

Далее,

$$\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_\vartheta = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}}\,\frac{\vartheta}{\pi\varphi''} = f\left(\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}};\ \pi;\ \varphi''\right)_\vartheta. \tag{46}$$

Так как

$$(\pi)_\vartheta = f(\mathrm{Gu};\ \mathrm{Me});\ (\varphi'')_\vartheta = f(\mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}),$$

то

$$\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_\vartheta = f\left(\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}};\quad \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}\right)_\vartheta. \tag{47}$$

В таком случае

$$C_7 = \left(\frac{RT}{Pv''}\right)_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}} = f\left(\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}};\quad \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}\right)_{\vartheta=1}$$

или

$$C_7 = \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}} = f(\mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}),$$

следовательно,

$$\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_\vartheta = f(\mathrm{Gu},\ \mathrm{Me})$$

и поэтому при равных Gu и Me

$$\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_{\vartheta} = \text{idem}_{11},$$

$$C_7 = \text{idem}_{7a}.$$

Из уравнения Кальете-Матиаса (см. стр. 54)

$$\frac{\gamma' + \gamma''}{2} = \gamma_{кр} + b\,(T_{кр} - T),$$

где b — угловой коэффициент прямой $\frac{\gamma' + \gamma''}{2}$.

Его можно преобразовать и привести к безразмерным координатам (стр. 55)

$$\frac{\gamma' + \gamma''}{2\gamma_{кр}} = 1 + \frac{bT_{кр}}{\gamma_{кр}}(1 - \vartheta)$$

или

$$0{,}5\left(\frac{1}{\varphi'} + \frac{1}{\varphi''}\right) = 1 + \beta\,(1 - \vartheta),$$

$$\beta = \frac{bT_{кр}}{\gamma_{кр}}.$$

Таким образом, безразмерный угловой коэффициент

$$\beta = \frac{0{,}5\left(\frac{1}{\varphi'} + \frac{1}{\varphi''}\right) - 1}{1 - \vartheta}.$$

Так как

$$(\varphi')_{\vartheta} = \text{idem}_{9} \text{ и } (\varphi'')_{\vartheta} = \text{idem}_{7},$$

то

$$C_8 = \beta = \text{idem}_{8a}.$$

Для анализа уравнения состояния 20а (см. стр. 29), отображающим свойства P, v, T во всем интервале сухого насыщенного и перегретого пара (включая околокритическую и закритическую область), учтем, что

$$\frac{Pv}{RT_{кр}} = \frac{p_{кр}v_{кр}}{RT_{кр}}\pi\varphi = \frac{\pi\varphi}{C_7}. \qquad (48)$$

Тогда, принимая во внимание правую часть этого уравнения (20а), получим

$$\frac{Pv}{RT_{кр}} = \frac{\pi\varphi}{C_7} = \frac{\pi\varphi}{f\,(\text{Gu, Me})} = \vartheta + \frac{a_1}{\varphi} + \frac{a_2}{\varphi^2} + \cdots \qquad (49)$$

Таким образом, у подобных веществ с одинаковыми значениями критериев Gu и Me коэффициенты бесконечного ряда $a_i = f(\vartheta)$ принимают одно и то же значение. Поэтому вполне достоверна связь

$$f(\pi,\ \varphi,\ \vartheta,\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}) = 0,$$

следовательно, на кривой насыщения при $\vartheta = 0$ и равных Gu и Me

$$C_9 = \frac{v_0}{v_{\text{кр}}} = \mathrm{idem}_{9a}.$$

Критический объем обычно определяют из уравнения Кальете-Матиаса. Однако можно найти критический объем и по критерию C предварительно вычислив значение удельного объема сухого насыщенного пара по критерию $\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_{\vartheta}$.

Наконец, представляется возможность определить критический объем из известного соотношения М. Планка — Гиббса:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\right)_{\varphi=1} = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{\vartheta=1}, \tag{50}$$

связывающего значение частной производной $\left(\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\right)_{\varphi=1}$ в критической точке с углом наклона кривой давления насыщенных паров при $\vartheta \to 1$.

Как было видно

$$C_{10} = \left(\frac{\partial\pi}{\partial\vartheta}\right)_{\varphi=1} = C_3 = \mathrm{idem}_{3a}.$$

Однако удельный объем перегретого пара можно найти и без знания критического объема.

Действительно,

$$\left(\frac{RT}{Pv}\right)_{\pi,\ \vartheta} = C_7 \frac{\vartheta}{\pi\varphi} \cdot f(\varphi,\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}). \tag{51}$$

Согласно уравнению (49) при одинаковых π, ϑ, Gu и Me $\varphi =$ $=$ idem и тогда

$$\left(\frac{RT}{Pv}\right)_{\pi,\ \vartheta} = \mathrm{idem}_{12}.$$

Произведем теперь анализ критерия

$$C_{11} = \frac{T_{\text{в}}}{T_{\text{кр}}}.$$

Как уже отмечалось (см. стр. 26), при нанесении Pv в виде функции от P, отклонение реального газа от идеального становится особенно заметным, поскольку закон Бойля-Мариотта совершенно не соблюдается. На каждой изотерме обнаруживается только одна точка, для которой Pv имеет минимум. Как известно, геометрическое место этих точек характеризуется так называемой «кривой Бойля». Под T_b здесь понимается точка Бойля на изотерме, соответствующей $p = 0$.

Так как эта точка в несколько раз превышает критическую, то газ подчиняется идеальному закону

$$Pv = RT.$$

В таком случае

$$C_{11} = \frac{T_в}{T_{кр}} = \frac{Pv}{RT_{кр}} = \frac{P_{кр}v_{кр}}{RT_{кр}}\pi\varphi = \frac{\pi\varphi}{C_7}. \qquad (52)$$

Поскольку в идеальногазовом состоянии (взаимодействие молекул отсутствует) действителен классический закон соответственных состояний $f(\pi, \varphi, \vartheta) = 0$, то при одинаковых π и φ значения $\vartheta = \frac{T_в}{T_{кр}}$ должны быть идентичны. Поэтому при $C_7 =$ $=$ idem

$$C_{11} = \text{idem}_{11a}.$$

Из критериального уравнения (52) вытекает

$$C_{11}C_7 = \text{const}. \qquad (53)$$

Наконец, отметим изодромный критерий (см. стр. 179), позволяющий непосредственно определять удельный объем сухого насыщенного пара v''.

Так как при равных Gu и Me

$$v'' = \text{idem}_{11} \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)_\vartheta = \text{idem}_{11} \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)_{\text{Gu}\cdot\frac{T}{T_s}},$$

или

$$\frac{v''}{RT_s} = \left(\frac{T}{T_s}\frac{1}{p}\right)_{\text{Gu}\cdot\frac{T}{T_s}} \cdot \text{idem}_{11}.$$

Ранее было установлено, что при одних и тех же давлениях

$$\left(\frac{T}{T_s}\right)_p = \text{idem},$$

поэтому

$$\left(\frac{pv''}{RT_s}\right)_p = \text{idem}_{13}.$$

Таким образом, при равных давлениях у термодинамически подобных веществ мольные удельные объемы сухого насыщенного пара пропорциональны их нормальным температурам кипения.

Из idem_{13} находим

$$C_{12} = \frac{v''_s}{RT_s} = \text{idem}_{12a}.$$

Калорические параметры. Исходя из уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{AT(v'' - v')}$$

и принимая во внимание, что

$$dT = T_{кр} \cdot d\vartheta \text{ и } dP = P_{кр}\, d\pi,$$

в результате получим

$$\frac{r}{ART_{кр}} = \frac{\vartheta}{C_7}(\varphi'' - \varphi')\frac{d\pi}{d\vartheta}.$$

При равных ϑ, Gu и Me

$$\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_\vartheta = \text{idem}_3; \quad (\varphi'')_\vartheta = \text{idem}_7;$$

$$(\varphi')_\vartheta = \text{idem}_9; \quad C_7 = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = \text{idem}_{11a},$$

поэтому

$$\left(\frac{r}{ART_{кр}}\right)_\vartheta = \text{idem}_{14}.$$

idem_{14} можно преобразить в виде

$$\text{idem}_{14} = \text{Gu}\left(\frac{r}{ART}\right)_\vartheta,$$

и, следовательно, при 1 физ. *атм*

$$C_{13} = \frac{r_s}{ART_s} = \text{idem}_{13a}.$$

Далее, из уравнения 100 (см. стр. 50)

$$\alpha = \frac{r}{AP(v'' - v')} = \frac{\vartheta}{\pi}\frac{d\pi}{d\vartheta}.$$

Так как $\pi = f(\vartheta)$ и $\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_\vartheta = \text{idem}_3$, то

$$\left[\frac{r}{AP(v'' - v')}\right]_\vartheta = \text{idem}_{15},$$

$$C_{14} = \alpha_s = \frac{\vartheta_s}{\pi_s}\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_s = \frac{\vartheta_s}{\pi_s}C_2 = \text{idem}_{14a},$$

и так как согласно уравнению (85) (см. стр. 45)

$$C_{14} = \alpha_s = \frac{\psi r_s}{ART_s} = \psi C_{13},$$

то

$$C_{15} = \psi = \frac{C_{14}}{C_{13}} = \frac{v_s^{id}}{v_s'' - v_s'} = \text{idem}_{15a}.$$

Теперь проанализируем уравнение (163) (см. стр. 66)

$$r = c\,(1 - \vartheta)^n.$$

Здесь c и n — эмпирические коэффициенты ($n < 1$).

Уравнение отвечает общим требованиям термодинамики, так как в критической точке r обращается в нуль, а $\left(\frac{dr}{dT}\right)_{\text{кр}} = \infty$.

Опыт показывает, что в этом уравнении показатель n для данного вещества остается постоянным в относительно широком интервале температур. Однако для различных веществ его значения подвержены заметным колебаниям.

Для установления закономерности изменения показателя n учтем, что при 1 физ. *атм*

$$c = \frac{r_s}{\left(1 - \frac{1}{\text{Gu}}\right)^n};$$

$$r = r_s \left(\frac{1 - \vartheta}{1 - \frac{1}{\text{Gu}}}\right)^n;$$

$$r_s = ART_s \cdot f(\text{Gu},\ \text{Me}) = \frac{f(\text{Gu},\ \text{Me})}{\text{Gu}}\, ART_{\text{кр}}.$$

В таком случае

$$r = ART_{\text{кр}}\,(1 - \vartheta)^n \cdot f_1\,(\text{Gu},\ \text{Me}),$$

или

$$\frac{r}{ART_{\text{кр}}} = (1 - \vartheta)^n \cdot f_1\,(\text{Gu},\ \text{Me}).$$

Так как

$$\left(\frac{r}{ART_{\text{кр}}}\right)_{\vartheta} = \text{idem},$$

то показатель n одинаков для термодинамически подобных веществ.

Для вычисления теплоемкости (см. гл. 2) необходимо иметь значения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\vartheta},\quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p} \quad \text{и} \quad \frac{dP}{dT}.$$

Определение этих производных и в особенности второго порядка $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$ с высокой степенью точности является

очень трудным. Многие уравнения состояния могут давать хорошее соответствие удельных объемов и вместе с тем существенные погрешности при расчете этих производных. Действительно, незначительное отклонение теоретической изобары или изохоры данного вещества от истинных значений не приводит к большим ошибкам в определении удельного объема, но часто дает весьма грубые искажения в вычислении

$$\Delta c_p \text{ и } \Delta c_v.$$

Поэтому использование термодинамического подобия приобретает важную роль.

Для этой цели уравнение (173) (см. стр. 70) можно представить в виде

$$\Delta c_p = c_p - c_p^{id} = -A T \int \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dP =$$

$$= -A\vartheta \frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2}\right)_\pi d\pi.$$

Так как

$$\frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} = \frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{R T_{\text{кр}}} R = \frac{R}{C_7},$$

$$\vartheta \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2}\right)_\pi d\pi = f(\pi, \vartheta, \varphi),$$

то

$$\frac{c_p - c_p^{id}}{AR} = f(\pi, \vartheta, \varphi; C_7) = f(\pi, \vartheta, \varphi; \text{Gu}, \text{Me}).$$

Итак, у веществ с равными Gu и Me

$$\frac{c_p - c_p^{ia}}{AR} = f(\pi, \vartheta, \varphi).$$

В соответственных состояниях, т. е. при равных π, ϑ, значения φ должны быть те же. В результате

$$\frac{c_p - c_p^{id}}{AR} = f(\pi, \vartheta)$$

или

$$\left(\frac{c_p - c_p^{id}}{AR}\right)_{\pi, \vartheta} = \left(\frac{\Delta c_p}{AR}\right)_{\pi, \vartheta} = \text{idem}_{16}.$$

Уравнение (181) (см. стр. 73) преобразуем так:

$$c_p - c_v = AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = A \frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_\varphi \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_\pi$$

или

$$\frac{c_p - c_v}{AR} = f(\pi,\ \vartheta,\ \varphi;\ C_7) = f(\pi,\ \vartheta,\ \varphi;\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}),$$

следовательно, при равных Gu и Me:

$$\left(\frac{c_p - c_v}{AR}\right)_{\pi,\ \vartheta} = \mathrm{idem}_{17}.$$

Для идеального газа

$$\frac{c_p^{id} - c_v^{id}}{AR} = \mathrm{idem} = 1$$

или

$$c_p^{id} - c_v^{id} = AR,$$

что соответствует теории термодинамики.

Уравнение (188) (см. стр. 74) запишем в виде

$$c_p' - c_x' = AT\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_p \frac{dP}{dT} = A\frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}}\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta}\right)_\pi \frac{d\pi}{d\vartheta}$$

и аналогичным путем найдем из уравнения 187 (см. стр. 74).

$$\frac{c_p'' - c_x''}{AR} = f(\pi,\ \vartheta,\ \varphi;\ C_7) = f(\pi,\ \vartheta,\ \varphi,\ \mathrm{Gu},\ \mathrm{Me}),$$

следовательно, у веществ с равными Gu и Me

$$\left(\frac{c_p' - c_x'}{AR}\right)_\vartheta = \mathrm{idem}_{18};$$

$$\left(\frac{c_p'' - c_x''}{AR}\right)_\vartheta = \mathrm{idem}_{19}.$$

Далее,

$$\left(\frac{c_x''}{c_p''}\right)_\vartheta = 1 - \mathrm{idem}_{19} \cdot \frac{AR}{c_p''}.$$

Однако из idem_{16}

$$(c_p'')_\vartheta = C_p^{id} - \mathrm{idem}_{16} \cdot AR,$$

тогда

$$\left(\frac{c_x''}{c_p''}\right)_\vartheta = 1 - \frac{\mathrm{idem}_{19} \cdot AR}{c_p^{id} - \mathrm{idem}_{16} \cdot AR} = 1 - \frac{\mathrm{idem}_{19}}{\frac{c_p^{id}}{AR} - \mathrm{idem}_{16}}. \qquad (53a)$$

В дальнейшем, показано, что

$$\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\vartheta} = f\left(\frac{1}{T_{кр}}\right),$$

поэтому при равных Gu и Me

$$\left(\mu c_p^{id}\right)_{\frac{1}{T_{кр}},\ \vartheta} = \text{idem}_{20}.$$

Наконец, из уравнения (185) (см. стр. 73)

$$c_x'' - c_x' = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = \frac{1}{T_{кр}}\left(\frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}\right).$$

При равных Gu и Me

$$\frac{r}{ART_{кр}} = f(\vartheta); \quad r = ART_{кр} f(\vartheta),$$

следовательно,

$$\frac{dr}{d\vartheta} = ART_{кр}\frac{df(\vartheta)}{d\vartheta};$$

$$\frac{r}{\vartheta} = ART_{кр}\frac{f(\vartheta)}{\vartheta};$$

$$\frac{c_x' - c_x''}{AR} = \frac{f(\vartheta)}{\vartheta} - \frac{df(\vartheta)}{d\vartheta} = f_1(\vartheta)$$

или

$$\left(\frac{c_x' - c_x''}{AR}\right)_{\vartheta} = \text{idem}_{21}.$$

Таким образом, не прибегая к сложным дифференциальным уравнениям и уравнениям состояния и располагая только двумя опытными значениями на кривой давления пара (T_s, $T_{кр}$, $P_{кр}$), можно определять все теплоемкости, если на основе квантовой теории и данных спектрального анализа известны c_p^{id}.

Попытки математического определения c_p^{id} с помощью статистической механики или классической термодинамики оказались до настоящего времени безуспешными.

Ниже приводится решение этой задачи с помощью теории подобия [206]

Из рис. 62 видно, что работа

$$Al = \text{пл. } (abfe) + \text{пл. } (efh) = i_3 - i_e = i_3 - i''. \qquad (54)$$

Так как в ограниченном участке температур теплота испарения изменяется в линейной зависимости, то, исходя из площади трапеции,

$$\text{пл. } (abfe) = \overline{a'b'}\,(T_1 - T) = \frac{r_m}{T_m}(T_1 - T), \tag{55}$$

причем $T_m = \frac{T_1 + T}{2}$, а r_m — соответствующая ей теплота испарения.

Далее,

$$\text{пл. } (efh) = 0{,}5\,(T_3 - T)\cdot\overline{fd}. \tag{55а}$$

Так как

$$dQ_x = Tds_x = c''_x dT,$$

то

$$ds_x = c''_x \frac{dT}{T};$$

$$\overline{fd} = s_2 - s_1 = -\int_{T}^{T_1} c''_x \frac{dT}{T} =$$

$$= -\overline{c''_x} \ln \frac{T_1}{T}, \tag{56}$$

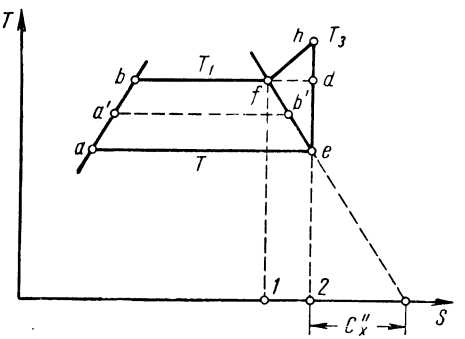


Рис. 62. Соотношения между работой Al и r

где $\overline{c''_x}$ — среднее значение в интервале температур T_1 и T.

Теперь учтем, что

$$Al = \overline{c_p}\,(T_3 - T), \tag{57}$$

где c_p — средняя теплоемкость перегретого пара в интервале температур T_1, T и соответствующих давлений p_1 и p.

Из уравнения (57)

$$T_3 - T = \frac{Al}{\overline{c_p}}. \tag{58}$$

Подставляя теперь значения отрезка $\overline{fd}$ по уравнению (56) и $T_3 - T$ по уравнению (58), находим

$$\text{пл. } (efh) = -0{,}5\,\frac{Al}{\overline{c_p}}\,\overline{c''_x} \ln \frac{T_1}{T}. \tag{59}$$

Тогда из уравнения (54)

$$Al = \frac{r_m}{T_m}(T_1 - T) - 0{,}5\,Al\,\frac{\overline{c''_x}}{\overline{c_p}} \ln \frac{T_1}{T} \tag{59а}$$

или

$$Al = i_3 - i'' = \frac{r_m}{\tau \bar{T}_m}(T_1 - T); \tag{60}$$

$$\tau = 1 + 0{,}5\,\frac{\bar{c}''_x}{\bar{c}_p}\ln\frac{T_1}{T} \tag{61}$$

Уравнения (60) и (61) являются приближенными, однако они становятся точными, если рассматривать бесконечно малый (элементарный) участок, когда $T_1 - T = dT$.
Тогда

при $\lim_{T_1 \to T}$

$$\frac{r \cdot dT}{T} = \bar{c}_p\,(T_3 - T) = \bar{c}_p T\left(\frac{T_3}{T} - 1\right)\tau. \tag{62}$$

Представим уравнение (62) в безразмерных ϑ

$$(T = T_{кр}\vartheta;\ T_1 = T_{кр}\vartheta_1;\ T_3 = T_{кр}\vartheta_3),$$

$$\frac{rT_{кр}}{T_{кр}^2}\frac{d\vartheta}{\vartheta^2} = c_p\left(\frac{\vartheta_3}{\vartheta} - 1\right)\tau. \tag{63}$$

Разделив обе части уравнения на AR, получим

$$\frac{r \cdot d\vartheta}{ART_{кр}\vartheta^2} = \frac{c_p}{AR}\left(\frac{\vartheta_3}{\vartheta} - 1\right)\tau. \tag{64}$$

Из предыдущего при равных Gu и Me

$$\left(\frac{r}{ART_{кр}}\right)_\vartheta = \text{idem}_{14}$$

или

$$\left(\frac{r}{ART_{кр}\vartheta}\right)_\vartheta = \text{idem}'_{14}.$$

В таком случае

$$\text{idem}'_{14} \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{c_p}{AR}\left(\frac{\vartheta_3}{\vartheta} - 1\right)\tau. \tag{65}$$

Так как

$$\left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T} \text{ или } \left(\frac{\pi_1}{\pi}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{\vartheta_3}{\vartheta},$$

то

$$\text{idem}'_{14} \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{c_p}{AR}\left[\left(\frac{\pi_1}{\pi}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]\tau. \tag{66}$$

При равных Gu и Me:

$$\pi_1 = f(\vartheta_1),$$

$$\pi = f(\vartheta).$$

Итак, для веществ с одинаковыми ϑ_1 и ϑ

$$\frac{\pi_1}{\pi} = \text{idem}',$$

поэтому

$$\text{idem}'_{14} \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{c_p}{AR}\left[(\text{idem}')^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]\tau. \qquad (67)$$

При равных ϑ

$$\frac{k-1}{k} = \frac{k^{id}-1}{k^{id}} \cdot f\pi = \frac{k^{id}-1}{k^{id}} \cdot \text{idem}'';$$

$$\frac{k^{id}-1}{k^{id}} = \frac{AR}{c_p^{id}}.$$

Так как

$$d\vartheta = \frac{T_1 - T}{T_{\text{кр}}} = \frac{dT}{T_{\text{кр}}},$$

то

$$\text{idem}'_{14} \cdot \frac{dT}{T_{\text{кр}}}\frac{1}{\vartheta} = \frac{c_p}{AR}\left[(\text{idem}')^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]\tau. \qquad (68)$$

При равных Gu и Me

$$\left(\frac{c_p - c_p^{id}}{AR}\right)_{\pi,\,\vartheta} = \text{idem}_{16} \quad \text{или} \quad \frac{c_p}{AR} = \text{idem}_{16} + \frac{c_p^{id}}{AR}.$$

Подставляя полученное значение $\frac{c_p}{AR}$ в уравнение (68) и принимая во внимание, что $\frac{k-1}{k} = \frac{AR}{c_p^{id}} \cdot \text{idem}''$, находим

$$\text{idem}'_{14} \cdot \frac{dT}{T_{\text{кр}}}\frac{1}{\vartheta} = \left(\text{idem}_{16} + \frac{c_p^{id}}{AR}\right)\left[(\text{idem}')^{\frac{AR}{c_p^{id}}\cdot\text{idem}''} - 1\right]\tau. \qquad (69)$$

В таком случае при равных Gu и Me и τ по (53а)

$$\frac{c_p^{id}}{AR} = f\left(\frac{1}{T_{\text{кр}}},\ \vartheta\right) \text{ или } \left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\frac{1}{T_{\text{кр}}},\ \vartheta} = \text{idem}_{22}.$$

Критерий $\frac{c_p^{id}}{AR}$ можно также определить на основании кинетической теории газов:

$$c_p^{id} = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} AR + E_{кол}, \tag{70}$$

где $\delta_{вр}$ — число вращательных степеней свободы молекулы данного газа;

$E_{кол}$ — колебательная (вибрационная) составляющая, отсюда

$$\frac{c_p^{id}}{AR} = 0{,}5036\mu c_p^{id} = \frac{5 + \delta_{вр}}{2} + 1{,}986 \frac{E_{кол}}{\mu} \tag{71}$$

или

$$f\left(\frac{c_p^{id}}{AR},\ \mu,\ \delta_{вр},\ E_{кол}\right) = 0. \tag{72}$$

Так как $E_{кол}$ является функцией температуры T, то

$$f\left[\frac{c_p^{id}}{AR},\ \mu,\ \delta_{вр},\ \psi(T)\right] = 0. \tag{73}$$

У веществ в холодильных циклах течением функции $\psi(T)$ можно практически пренебречь. Поэтому у них при одинаковой температуре T

$$F\left(\frac{c_p^{id}}{AR},\ \mu,\ \delta_{вр}\right) = 0 \tag{74}$$

или

$$\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\mu,\ \delta_{вр}} = \text{idem}.$$

У одноатомных газов $\delta_{вр} = 0$, двухатомных $\delta_{вр} = 2$, отсюда для каждого из них

$$\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\mu} = \text{idem}.$$

У многоатомных газов, близких по своему химическому строению, при одинаковом числе атомов z значения $\delta_{вр}$ практически одинаковы.

Принимая во внимание, что химически сходные вещества термодинамически подобны, имеем при равных Gu и Me

$$\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\mu,\ z} = \text{idem}_{z3}.$$

Найдя таким образом 3—4 значения c_p^{id} для малоисследованного вещества, остальные значения определяют по наиболее распространенным уравнениям:

$$c_p^{id} = a + bT + dT^2,$$

$$c_p^{id} = a' + b'T + \frac{d'}{T^2}.$$

В соответствии с idem_{21} при равных ϑ

$$c_x' = c_x'' + \text{idem}_{21} \cdot AR,$$

а с учетом idem_{19}

$$c_x'' = c_p'' - \text{idem}_{19} \cdot AR.$$

Тогда

$$c_x' = c_p'' + (\text{idem}_{21} - \text{idem}_{19})\, AR.$$

Так как

$$c_p'' = c_p^{id} + \text{idem}_{16} \cdot AR,$$

то

$$c_x' = c_p^{id} + (\text{idem}_{16} + \text{idem}_{21} - \text{idem}_{19})\, AR = c_p^{id} + \text{idem} \cdot AR$$

или

$$\left(\frac{c_x'}{AR}\right)_{\vartheta} = \frac{c_p^{id}}{AR} + \text{idem} = f\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right),$$

$$\left(\frac{c_x'}{AR}\right)_{\frac{1}{T_{\text{кр}}},\ \vartheta} = \text{idem}_{24}.$$

Термодинамические функции. Разность энтальпий идеального и реального газов определяется уравнением

$$\Delta i = i^{id} - i = AT^2 \int_0^P \left[\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right]_p dP.$$

В безразмерных координатах с учетом, что $P = P_{\text{кр}}\,\pi_1$, $T = T_{\text{кр}}\,\vartheta$ и принимая во внимание idem_{12}, из которого при равных Gu и Me

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{P} \cdot f(\pi,\ \vartheta),$$

уравнение для Δi можно записать так:

$$AT^2 \int_0^p \left[\frac{\partial \left(\frac{v}{T} \right)}{\partial T} \right]_p dP = AR\vartheta^2 \frac{R}{\pi} \int_0^\pi \left[\frac{\partial f(\pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right]_\pi d\pi =$$

$$= ART_{\text{кр}}\vartheta^2 \int_0^\pi \left[\frac{\partial f(\pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right]_\pi \frac{d\pi}{\pi} =$$

$$= ART_{\text{кр}}\vartheta^2 \int_0^\pi \left[\frac{\partial f(\pi, \vartheta)}{\partial \vartheta} \right]_\pi d \ln \pi.$$

При равных Gu и Me

$$\left(\frac{i^{id} - i}{ART_{\text{кр}}} \right)_\vartheta = f(\pi)$$

или

$$\left(\frac{i^{id} - i}{ART_{\text{кр}}} \right)_{\pi, \vartheta} = \text{idem}_{2_5}.$$

Согласно уравнению (258) (стр. 86),

$$\Delta s = s^{id} - s = A \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP.$$

В безразмерных координатах

$$A \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP = A \frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{T_{\text{кр}}} \int_0^\pi \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_\pi d\pi.$$

Так как при равных Gu и Me

$$\frac{P_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} R = \frac{R}{c_7} = \frac{R}{\text{idem}_{7a}},$$

то

$$\left(\frac{s^{id} - s}{AR} \right)_{\pi, \vartheta} = \text{idem}_{26},$$

$$\left(\frac{s^{id} - s}{AR} \right)_\vartheta = f_1(\varphi, \pi) = f(\pi).$$

На основании произведенного теоретического анализа критериальных связей установлено, что у веществ при одинаковых фиксированных критериях

$$C_l = \frac{T_s}{T_{\text{кр}}} = \text{Gu} \quad \text{и} \quad C_q = -\ln \pi_s = \ln p_{\text{кр}} = \text{Me}$$

$$C_i = \text{idem}_i:$$

$$C_1 = -\lg(\pi)_{\vartheta=0,7} - 1; \qquad C_8 = \frac{0{,}5\left(\frac{1}{\varphi'} + \frac{1}{\varphi''}\right) - 1}{1 - \vartheta};$$

$$C_2 = \left[\frac{d\pi}{d\vartheta}\right]_s; \qquad C_9 = \frac{v''_{T=0}}{v_{кр}};$$

$$C_3 = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}; \qquad C_{10} = \left[\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{\varphi}\right]_{кр};$$

$$C_4 = \frac{-\ln \pi_s}{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}; \qquad C_{11} = \frac{T_b}{T_{кр}};$$

$$C_5 = (\varphi'')_s; \qquad C_{12} = \frac{v''_s}{RT_s};$$

$$C_6 = (\varphi')_s; \qquad C_{13} = \frac{r_s}{ART_s};$$

$$C_7 = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}}; \qquad C_{14} = \frac{\vartheta_s}{\pi_s}\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_s;$$

$$C_{15} = \frac{v_s^{id}}{v''_s - v'_s}.$$

Итак, физические особенности критериев $C_1 \ldots C_m$ объединены двумя критериями — Gu и Me. Они взяты в качестве исходных, так как свойства малоисследованных веществ можно определять при помощи минимального числа опытных данных — двух значений на кривой давления пара (при 1 физ. *атм* и в критической точке). Таким же путем рассчитываются растворы [253].

Совершенно очевидно, что в качестве двух критериев C_l, C_q можно выбрать и другие, обладающие значительным диапазоном изменений, при условии, что $l \neq q$ (как, например, C_3 и C_{10}):

C_3 и C_7; Gu и C_7; Me и C_{13};

Gu и C_3; Gu и C_{13} и т. д.

Видоизмененный и расширенный закон соответственных состояний

$$f(K_x, K_y, K_z; \text{Gu}, \text{Me}) = 0$$

в текущих координатах (см. рис. 61) выражается критериями подобия (табл. 68).

Таблица 68

Критерии подобия

K_x	K_y	K_z	K_x	K_y	K_z
π	ϑ	—	ϑ	$\frac{c''_p - c'_p}{AR}$	—
ϑ	$\frac{RT}{Pv''}$	—	$\frac{1}{T_{кр}}$	$\frac{c''_x}{c''_p}$	ϑ
π	$\frac{RT}{Pv}$	ϑ	ϑ	$\frac{c'_x - c''_x}{AR}$	—
ϑ	φ'	—	$\frac{1}{T_{кр}}$	$\frac{c^{id}_p}{AR}$	ϑ
ϑ	φ''	—	$\frac{1}{T_{кр}}$	$\frac{c'_x}{AR}$	ϑ
ϑ	$\frac{r}{ART_{кр}}$	—	π	$\frac{i^{id} - i}{ART_{кр}}$	ϑ
π	$\frac{c_p - c^{id}_p}{AR}$	ϑ	π	$\frac{s^{id} - s}{AR}$	ϑ
π	$\frac{c_p - c_v}{AR}$	ϑ			

Сопоставление теории с экспериментальными данными

Достоверность опытных данных зависит от методов эксперимента, погрешностей в измерениях и чистоты холодильного агента. Степень точности основных опытных данных в среднем составляет: по давлениям на кривой насыщения 1%, удельным объемам сухого насыщенного пара 2%, кипящей жидкости 1%, теплоте испарения 2,5%. Данные по теплоемкостям менее точны, например c^{id}_p (*ккал/кГ* при $t = 0°$):

	1940 г. [121]	1941 г. [210]	1952 г. [74]	1954 г. [84]
ф-12	0,1307	—	0,138	—
ф-22	—	0,155	—	0,143

Особенное значение имеет степень точности исходных величин: нормальной температуры кипения и критических параметров.

На нормальную температуру кипения существенное влияние оказывает относительная чистота холодильного агента.

Критические давления большей частью определяют не прямым измерением, а с помощью интерполяционных уравнений при соответствующей подстановке значений критической температуры.

Критические объемы находят по правилу прямолинейного диаметра Кальете-Матиаса, что не вполне надежно.

Кривая давления пара. В табл. 69 дано сравнение величин ϑ и π для ф-11 и ф-12.

Такое же совпадение кривых $\vartheta = f(\pi)$ обнаруживается не только у холодильных агентов, но и у любых веществ при близких Gu и Me. Сравним, например, гексан (C_6H_{14}) с этилизобутиратом ($C_2H_{12}O_2$) (табл. 70). При этом значения Gu: у гексана 0,675, у этилизобутирата 0,700; значения $p_{кр}$ соответственно 30,58 и 30,99 *ama*.

Таблица 69

$\vartheta = f(\pi)$ [97]

π	ф-11	ф-12
0,007957	0,5730	0,5730
0,039626	0,6630	0,6630
0,315152	0,8478	0,8470
0,652228	0,9373	0,9370
0,743316	0,9558	0,9558
1,000000	1,0000	1,0000

Таблица 70

$\vartheta = f(\pi)$ [211]

π	$C_2H_{12}O_2$	C_6H_{14}
0,03333	0,6929	0,6929
0,06667	0,7389	0,7390
0,3333	0,8735	0,8740
0,6667	0,9512	0,9525
1,0000	1,0000	1,0000

Представляет значительный интерес сопоставление вблизи критической точки новейших экспериментальных исследований о свойствах тяжелой воды (D_2O) с данными о свойствах обычной воды (H_2O) (табл. 71).

Таблица 71

$\pi = f(\vartheta)$

ϑ	π		Отклонения, %
	D_2O [212]	H_2O [105]	
0,96702	0,77004	0,77337	0,4
0,98254	0,86960	0,87348	0,4
0,99651	0,97031	0,97314	0,3
0,99961	0,99300	0,99690	0,4

При сравнении этих данных приняты критические параметры: для D_2O $p_{кр} = 223$ *ama*, $T_{кр} = 644{,}41°$, для H_2O соответственно 225,65 и 647,31°.

На рис. 63 и 64 показана тождественность кривой $\lg p = f\left(\frac{T}{T_s}\right)$ для групп веществ с близкими значениями Gu и Me.

Удельные объемы. На рис. 65 дана кривая $\varphi' = f(\vartheta)$, тождественность которой сохраняется и для веществ с несколько

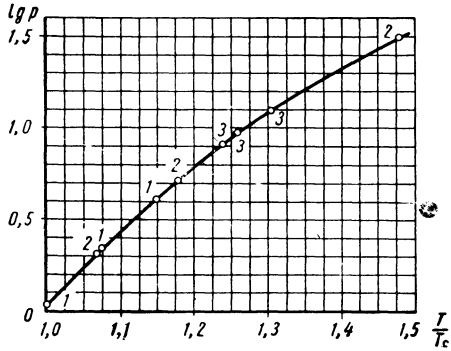


Рис. 63. Кривая давления пара:

1 — ф-21; *2* — бензол; *3* — ф-22

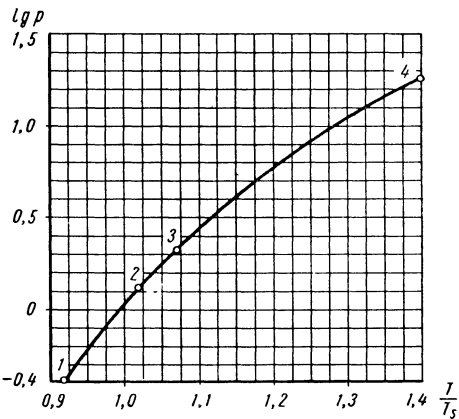


Рис. 64. Кривая давления пара:

1 — ф-12; *2* — ф-11; *3* — ф-142; *4* — ф-13

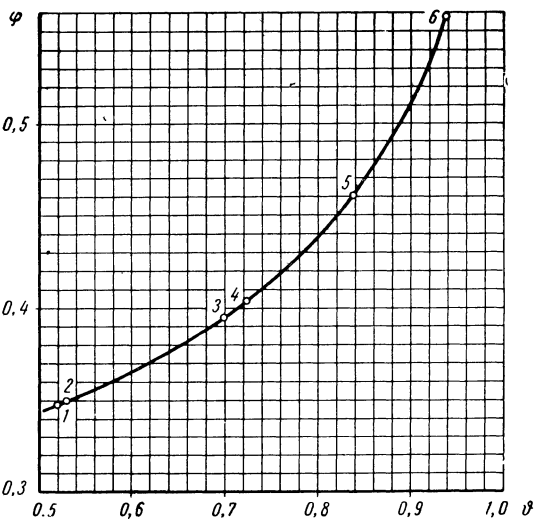


Рис. 65. Зависимость φ' от ϑ:

1 — ф-113; *2* — ф-11; *3* — ф-22; *4* — ф-114; *5* — ф-12; *6* — ф-13

бо́льшими расхождениями в значениях Gu и Me (для ф-113 Gu = = 0,658 и Me = 1,49).

Тождественность кривой $\frac{1}{\varphi''} = f(\vartheta)$ (рис. 66) подтверждается также и для таких низкотемпературных веществ, как аргон и кислород (у аргона Gu = 0,578, $p_{кр} = 48{,}0$ *атм*, $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = 3{,}43$; кислорода соответственно: 0,582; 49,7; 3,42).

Для определения критического объема можно исходить из того, что у веществ с близкими Gu и Me

$$\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} \simeq \text{idem}$$

или

$$\mu v_{кр} \frac{P_{кр}}{T_{кр}} = \text{idem}_0. \qquad (75)$$

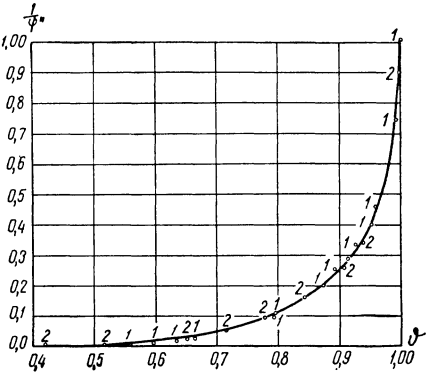


Рис. 66. Зависимость $\frac{1}{\varphi''}$ от ϑ:
1 — Ar, *2* — O_2

Возьмем три вещества-эталона: ф-12, ф-21 и ф-115:

$$\text{у ф-12 } \mu v_{кр} = 120,\ 92 \cdot 1{,}792 \frac{41{,}97}{385{,}2} = 23{,}604;$$

$$\text{у ф-21 } \mu v_{кр} = 102{,}92 \cdot 1{,}915 \frac{52{,}68}{451{,}66} = 22{,}981;$$

$$\text{у ф-115 } \mu\ v_{кр} = 23{,}233.$$

В табл. 72 дано сопоставление опытных и расчетных значений $\mu v_{кр}$.

Таблица 72

Значения $\mu v_{кр}$ по уравнению (75)

Эталон	Холодильный агент	Gu	Me = lg $p_{кр}$	$\mu v_{кр}$	
				опытные	расчетные
ф-12	ф-11	0,6301	1,6493	247,99	249,35
	ф-13	0,6347	1,5950	180,73	180,73
	ф-14	0,5376	1,5821	139,06	140,67
	ф-13B1	0,6295	1,6160	194,61	194,69
	ф-142	0,6443	1,6232	231,10	230,20
ф-21	ф-10	0,6289	1,6672	275,61	275,13
	ф-22	0,6294	1,7018	164,74	168,56
	$C_2H_2F_2$	0,6182	1,6547	153,70	154,36
	C_3H_3	0,6185	1,6712	180,10	178,63
ф-115	ф-113	0,6585	1,5418	325,12	325,12
	ф-114	0,6604	1,5237	293,11	291,43

Опытные значения $v_{кр}$ для ф-22, по-видимому, несколько низки, поскольку у ф-21 и ф-22 Gu и Me практически совпадают. Это подтверждается и тем, что у всех остальных веществ данной группы отклонение расчетных от опытных значений $v_{кр}$ не превышает 0,8%, что в общем и соответствует степени погрешности опыта.

На рис. 67 даны значения $\frac{RT}{Pv''}$ для термодинамически подобных групп веществ.

На рис. 68, 69 представлены значения $\frac{RT}{Pv}$ перегретого пара для $\vartheta = 0{,}9$ и критической изотермы.

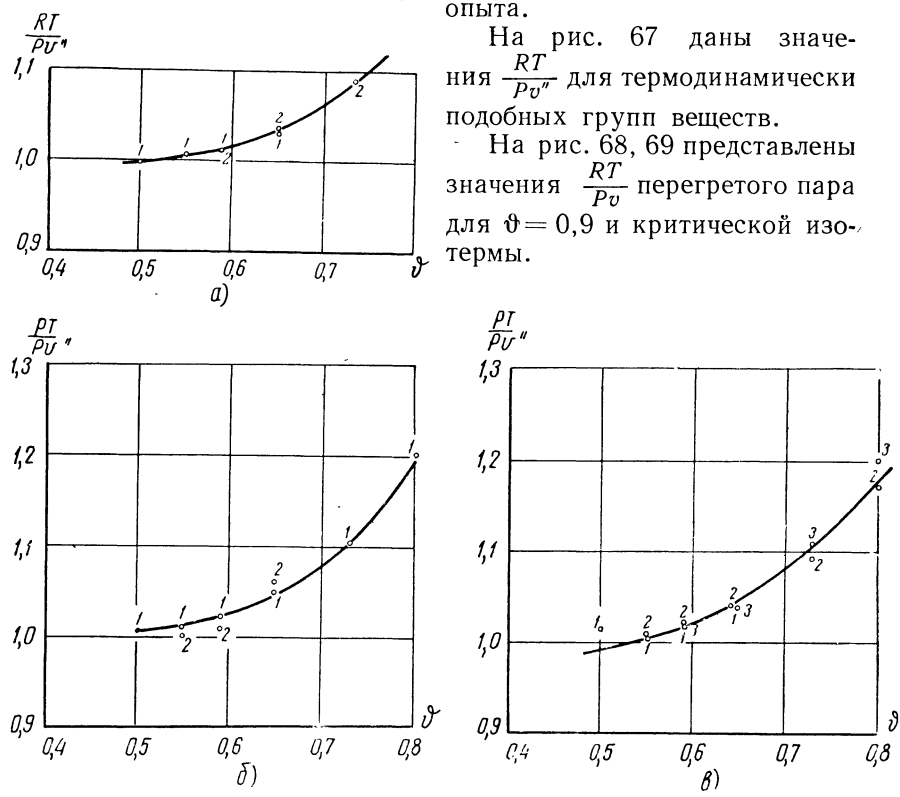


Рис. 67. Зависимость $\frac{RT}{pv''}$ от ϑ:

а: *1* — ф-113; *2* — ф-114; *б*: *1* — ф-22; *2* — ф-21; *в*: *1* — ф-11; *2* — ф-12; *3* — ф-13

Теплота испарения. Данными (рис. 70) подтверждается хорошая степень точности критерия $\left(\frac{r}{ART_{кр}}\right)_{\vartheta}$.

На рис. 71 приведены значения $\frac{r}{AP(v''-v')} = f\left(\frac{T_s}{T}\right)$ для термодинамических подобных веществ.

Теплоемкость. Из рис. 72 видно, что значения $\left(\frac{AR}{c_p^{id}}\right)_{\vartheta} = f\left(\frac{1}{T_{кр}}\right)$ действительно располагаются на одной прямой.

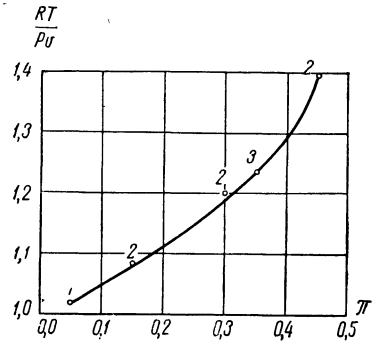


Рис. 68. Зависимость $\frac{RT}{pv}$ от π; $\vartheta = 0{,}9$:

1 — ф-11; *2* — ф-12; *3* — ф-13

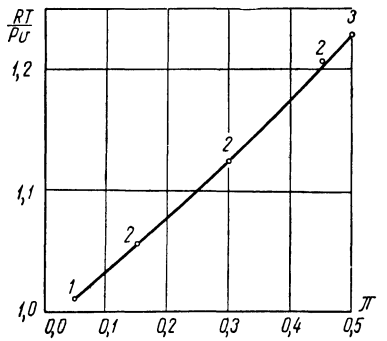


Рис. 69. Зависимость $\frac{RT}{pv}$ от π; $\vartheta = 1$:

1 — ф-11; *2* — ф-12; *3* — ф-13

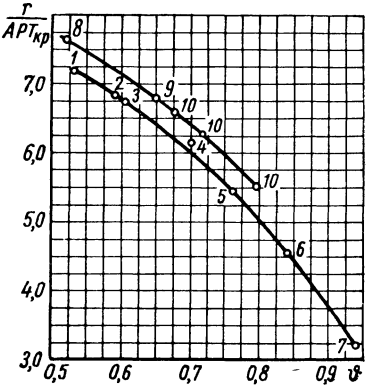
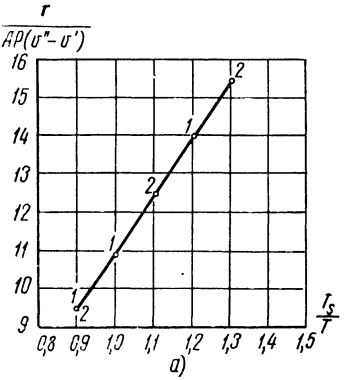


Рис. 70. Зависимость $\frac{r}{ART_{кр}}$ от ϑ:

1 — ф-11; *2* — ф-142; *3* — ф-21; *4* — ф-22; *5* — ф-14; *6* — ф-12; *7* — ф-13; *8* — ф-113; *9* — ф-143; *10* — ф-114



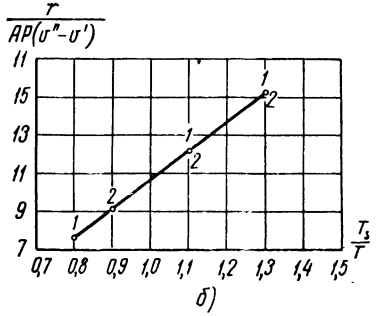


Рис. 71. Зависимость $\frac{r}{AP(v'' - v')}$ от $\frac{T_s}{T}$:

а: *1* — ф-21; *2* — ф-22; *б*: *1* — ф-113; *2* — ф-114

Опытные значения теплоемкостей взяты на основании следующих работ: [97] — для ф-11, ф-13; [97] — ф-12; [97] — ф-22; [74] — N_2O; [61] — CS_2; [74] — C_3H_8; [213] — C_2H_6O; [210] — CH_3Cl.

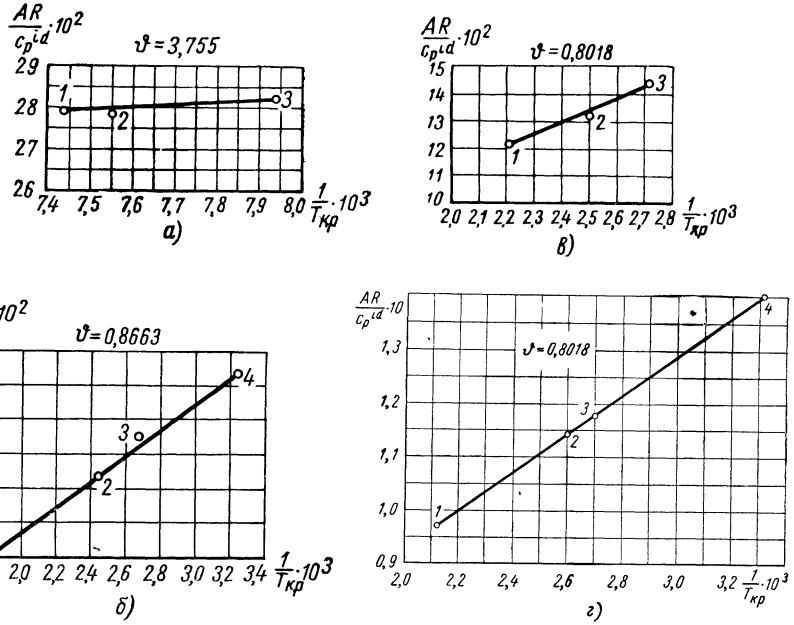


Рис. 72. Зависимость $\frac{AR}{c_p^{id}} = f\left(\vartheta, \frac{1}{T_{кр}}\right)$:

а: *1* — CO, *2* — воздух, *3* — азот; *б*: *1* — CS_2, *2* — CH_3Cl, *3* — COS; *4* — N_2O; *в*: *1* —ф-21; *2* — C_2H_6O, *3* — ф-22; *г*: *1* — ф-11; *2* — ф-12, *3* — ф-290; *4* — ф-13

По рис. 73 можно судить о достоверности критерия

$$\left(\frac{c'_x}{AR}\right)_\vartheta = f\left(\frac{1}{T_{кр}}\right).$$

Проверим степень точности критериального соотношения, согласно которому при равных Gu и Me

$$\left(\frac{c_p^{id}}{AR}\right)_{\mu,\ z} = \text{idem}_{23}.$$

При равных z и близких Gu и Me

$$K = \frac{c_p^{id}}{AR} = f(\mu).$$

В диапазоне небольших изменений и монотонном течении функции Gu и Me в зависимости от μ значение $\operatorname{tg}\alpha = \frac{K_i - K_0}{\mu_i - \mu_0}$

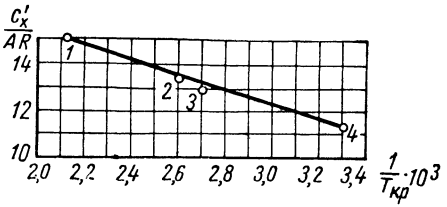


Рис. 73. Зависимость $\frac{C_x''}{AR}$ от $f\left(\frac{1}{T_{кр}}\right)$; $\vartheta = 0{,}709$:
1 — ф-11; *2* — ф-12; *3* —ф-290; *4* — ф-13

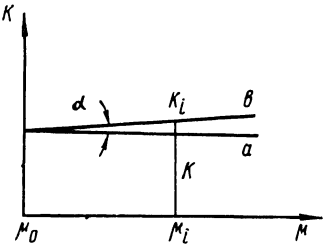


Рис. 74. Зависимость K от μ

(рис. 74) сохраняется практически постоянным, поэтому зависимость K от μ можно считать прямолинейной (табл. 73).

Таблица 73

Значения $K = \frac{c_p^{id}}{AR}$ $(t = 0°)$

Холодильный агент	$\frac{T_{кр}}{T_s}$	$\lg p_{кр}$	$10^2 \cdot \operatorname{tg}\alpha$	K	
				опытные	расчетные
N_2O	1,68	1,870	—	4,51	4,51
COS	1,69	1,829	—	4,85	4,93
CS_2	1,70	1,813	2,66	5,36	5,36
ф-14	1,57	1,582	—	6,97	6,98
ф-13	1,58	1,595	—	7,68	7,66
ф-12	1,58	1,623	4,4	8,39	8,39
ф-11	1,59	1,649	—	9,07	9,11
ф-10	1,59	1,667	—	9,94	9,84
ф-20	1,62	1,728	—	7,63	7,63
ф-21	1,60	1,722	4,3	6,92	6,93
ф-22	1,59	1,702	—	6,21	6,21
ф-20	1,62	1,728	—	7,63	7,63
ф-30	1,63	1,785	4,3	6,01	6,14
ф-40	1,67	1,833	—	4,66	4,66
CH_3Br	1,67	1,848	—	4,91	4,91
CH_2Br_2	1,63	1,744	2,21	6,80	6,66
$CHBr_3$	1,60	1,649	—	8,23	8,40
C_2H_4	1,66	1,713	—	4,96	4,96
$C_2H_2Cl_2$	1,61	1,748	4,05	7,77	7,80
C_2HCl_3	1,60	1,754	—	8,10	8,13
ф-143	1,55	1,620	—	9,63	9,63
ф-114	1,52	1,523	5,1	13,00	13,22
ф-113	1,52	1,540	—	14,06	14,06

Энтальпия и энтропия. На абсциссе (рис. 75) отложены значения π для $\vartheta = 0{,}923$. Сопоставлением величин $\frac{i^{id} - i}{ART_{кр}}$ по опытным

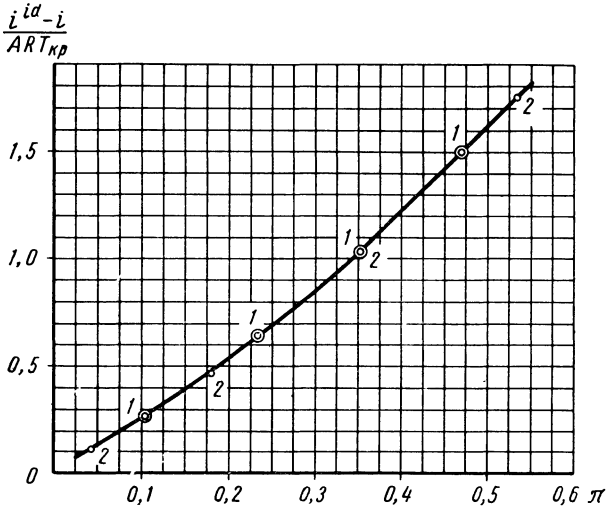


Рис. 75. Зависимость $\frac{i^{id} - i}{ART_{кр}} = f(\pi)$; $\vartheta = 0{,}923$:
1 — ф-12; *2* — ф-13

данным для ф-12 и ф-13 [97] подтверждается достоверность подобия во всем практически применяемом интервале давлений (табл. 74).

Таблица 74

Значения критерия $\frac{i^{id} - i}{ART_{кр}}$ $(\vartheta = 0{,}923)$

Холодильный агент	i^{id}	π	i	$\frac{i^{id} - i}{ART_{кр}}$
ф-12	105,032	0,1038	103,370	0,2628
		0,2345	101,003	0,6371
		0,3518	98,544	0,0260
ф-13	69,570	0,04456	68,940	0,1098
		0,1783	66,930	0,4599
		0,3565	63,770	1,7543

Аналогичные результаты получены и при расчете энтропии

$$\left(\frac{s^{id} - s}{AR}\right)_{\vartheta} = f(\pi).$$

Сопоставление разработанной теории с экспериментальными данными свидетельствует о достоверности нового видоизмененного и расширенного закона соответственных состояний при сравнении веществ, у которых $\Delta Gu \approx 0$ и $\Delta Me \approx 0$.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Критерии Gu и Me служат также ключевыми звеньями для составления уравнений подобия универсального порядка. Аналитическое выражение этих уравнений дает возможность использовать любой взятый для сравнения эталон. В качестве эталона целесообразно брать воду, так как она лучше всего изучена и обладает наибольшим диапазоном температур и давлений.

Кривая давления пара

Было установлено, что в условиях идеального подобия ($\Delta Gu = 0$ и $\Delta Me = 0$)

$$\left(1 - \frac{T_s}{T}\right)_p = \text{idem};$$

следовательно, для двух веществ *1* и *2* при любых давлениях p:

$$\left(\frac{1 - \frac{T_{s_1}}{T_1}}{1 - \frac{T_{s_2}}{T_2}}\right)_p = \cdots = \left(\frac{1 - \frac{T_{s_1}}{T_{кр_1}}}{1 - \frac{T_{s_2}}{T_{кр_2}}}\right)_{p_{кр_1} = p_{кр_2}} = 1.$$

Соответственно, у веществ *1* и *2* при близких Gu и Me:

$$\left(\frac{1 - \frac{T_{s_1}}{T_1}}{1 - \frac{T_{s_2}}{T_2}}\right)_p = \cdots = \left(\frac{1 - \frac{T_{s_1}}{T_{кр_1}}}{1 - \frac{T_{s_2}}{T'_2}}\right)_{p_{кр}} = \varrho, \qquad (76)$$

где T'_2 соответствует критическому давлению $p_{кр}$ вещества *1*.

При значениях ϱ вблизи 1 совпадение опытных и расчетных значений T при заданном p оказывается более точным по сравнению с $\vartheta = f(\pi)$ (табл. 75), где ϱ определено по T_{s_1}, $T_{кр_1}$ и $p_{кр_1}$.

Таблица 75

Значения T для ф-13; эталон ф-12 [97]; $\varrho = 1{,}008975$

p, *ата*	Опытные	Расчетные	Отклонения
0,0304	144,38	144,38	0,0
1,5628	199,84	199,74	0,14
12,4290	255,38	255,25	0,13
37,6456	299,78	299,80	0,02
		В среднем	0,072°

Уравнение 76 адекватно уравнению 72 (см. стр. 43) и служит его теоретическим обоснованием.

Анализ обширного экспериментального фонда показывает средние отклонения значений ΔT и p, приведенные в табл. 76.

При использовании воды в качестве эталона для холодильных агентов значение ϱ не превышает $\sim$1,35, и погрешность по давлениям ($\sim$1,5%) значительно ниже по сравнению с получаемой по двучленному уравнению 74 (см. стр. 44).

Таблица 76

Средние отклонения значений ΔT и p

ϱ	ΔT	p, %
0,99—1,01	0,2	0,6
0,97—1,03	0,25	0,7
До 1,35	0,4	1,0

Между тем при применении функции $f(\pi, \vartheta) = 0$ с использованием воды в качестве эталона погрешность становится очень большой.

Следовательно, критериальное уравнение (76) обладает значительно меньшей степенью чувствительности.

Обратимся теперь к исходным уравнениям (30) и (31), согласно которым

$$\frac{a_s}{a} = f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right) = f_0\left(\frac{T_s}{T}\right) = \frac{\ln \pi}{-\ln \pi_s} \cdot \frac{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}{1 - \frac{1}{\vartheta}}.$$

Если бы кривая $\frac{a_s}{a} = f\left(\frac{T_s}{T}\right)$ была общей для всех веществ, то тогда оказалось бы действительным критериальное уравнение

$$\left[\frac{\ln \pi}{-\ln \pi_s} \cdot \frac{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}{1 - \frac{1}{\vartheta}}\right]_{\frac{T_s}{T}} = \text{idem}. \qquad (77)$$

При применении воды в качестве эталона для многих веществ уравнение (77) дает практически удовлетворительные результаты (табл. 77, 78).

Однако уравнение (77) отнюдь не может быть распространено на все вещества. Например, у этана погрешность возрастает значительно.

Решение задачи возможно при использовании универсального уравнения 98 (стр. 49), действительного для всего диапазона кривой давления пара вплоть до критической точки:

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + c \ln T + dT^6$$

или в критериальном виде

$$\ln \pi = A_0 - \frac{B_0}{\vartheta} + C_0 \ln \vartheta + D_0 \vartheta^6.$$

Таблица 77

Значения p для NH_3

$T°$ К	p, атм		Отклонение, %
	опытные	расчетные	
223,16	0,40340	0,40300	0,1
243,16	1,17983	1,18042	0,05
263,16	2,87070	2,87651	0,19
283,16	6,0695	6,0887	0,14
303,16	11,5128	11,5741	0,53
323,16	20,061	20,121	0,30
333,16	25,803	25,874	0,29
343,16	32,685	32,747	0,19
363,16	50,561	50,488	0,14
383,16	74,835	74,626	0,28
403,16	106,920	106,930	0,01
		В среднем	0,2%

Таблица 78

Значения p для ф-12 [97]

$T°$ К	p, ата		Отклонение, %
	опытные	расчетные	
183,82	0,0304	0,0301	1,0
253,56	1,5628	1,5721	0,6
323,03	12,429	12,590	1,3
378,68	37,6456	37,6126	0,1
		В среднем	0,75%

Оно применимо и для веществ с очень низкой нормальной температурой кипения. Так, например, очень точное исследование кривой давления пара для окиси углерода привело к зависимости [214]:

$$\lg p_{атм} = 24{,}45338 - \frac{544{,}66}{T} - 10{,}217 \lg T + 0{,}02178T.$$

Обработка опытных данных по универсальному уравнению (98) позволила установить, что

$$\lg p_{атм} = 8{,}86774 - \frac{401{,}314}{T} - 2{,}06895 \lg T + 0{,}011524 \left(\frac{T}{100}\right)^6.$$

Если известны T_s и критические параметры $T_{кр}$ и $p_{кр}$, то для определения кривой давления пара необходимо знать две экспериментальные опорные точки p и T. Наиболее характерными

являются значения p вблизи 1 физ. *атм* и критической точки. $(\lg p)_{T \to T_s}$ определяет угловой коэффициент прямой

$$\ln p = f\left(\frac{T_s}{T}\right).$$

Вблизи $T_{кр}$ наблюдается у веществ наибольшее расхождение $\frac{d\pi}{d\vartheta}$ и $\left(\frac{d\pi}{d\vartheta}\right)_{кр}$ изменяется от 3,1 до 8 и более.

Для аналитического определения давления $(p)_{T \to T_s}$ и $(p)_{T \to T_{кр}}$ используем исходное уравнение (33г)

$$f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)_{кр} = \frac{\ln \pi}{-\ln \pi_s} \frac{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}{1 - \frac{1}{\vartheta}} = 0.$$

Согласно работе [215],

$$\alpha = \frac{\vartheta}{\pi} \frac{d\pi}{d\vartheta} = \alpha_{кр} + C(1 - \vartheta)^2,$$

где C — индивидуальный коэффициент.

Путем интегрирования от ϑ до $\vartheta = 1$ находим

$$\ln \pi = \alpha_{кр} \ln \vartheta = C\left(2\vartheta - \frac{\vartheta^2}{2} - \ln \vartheta - \frac{3}{2}\right). \qquad (78)$$

Р. Планк [74] установил, что при $\vartheta \geqslant 0{,}9$ значение второго члена уравнения (78) настолько мало, что им можно пренебречь, поэтому

$$\ln \pi = \alpha_{кр} (\ln \vartheta)_{\vartheta \geqslant 0{,}9}, \qquad (79)$$

тогда

$$f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)_{\vartheta \geqslant 0{,}9} = \frac{\alpha_{кр} (\ln \vartheta)_{\vartheta \geqslant 0{,}9}}{-\ln \pi_s} \frac{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}{\left(1 - \frac{1}{\vartheta}\right)_{\vartheta \geqslant 0{,}9}}. \qquad (80)$$

При $\vartheta \geqslant 0{,}9$

$$f_0\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)_{\vartheta \geqslant 0{,}9} - f\left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)_{кр} = (l)_{l \to 0} = \text{idem}'. \qquad (81)$$

Таким образом, определяя π для изучаемого вещества при характерной температуре $T \to T_{кр}$ можно ее настолько приблизить, что значения ϑ воды при равных $\frac{\vartheta_s}{\vartheta}$ всегда будут выше 0,9.

Следовательно,

$$\left[\frac{\ln \pi}{-\ln \pi_s} \frac{\frac{1}{\vartheta_s} - 1}{1 - \frac{1}{\vartheta}}\right]_{\substack{\vartheta \geqslant 0{,}9 \\ \frac{\vartheta_s}{\vartheta} = \left(\frac{\vartheta_s}{\vartheta}\right)_{H_2O}}} = \text{idem}''. \qquad (82)$$

Из уравнения (82) находят для равных $\frac{\vartheta_s}{\vartheta} = \frac{T_s}{T}$ соответствующие idem для воды и отсюда π при заданной температуре ϑ изучаемого вещества.

Степень точности уравнения (82) очень высока (табл. 79).

Таблица 79

Давление p по уравнению (82)

Холодильный агент	$T^{\circ}_{кр}$ К	T° К	p, *атм*		Отклонение, %
			опытные	расчетные	
NH_3	405,56	403,16	106,92	106,93	0,01
ф-12	385,16	378,68	36,45	36,41	0,09
ф-13	301,96	298,16	35,07	35,14	0,20
C_2H_6 [74]	305,26	303,16	46,45	46,38	0,16
C_2H_4 [211]	282,76	282,06	50,0	49,95	0,1
C_6H_6 [211]	563,66	563,46	50,0	49,98	0,04
CH_3OH [118]	513,16	510,16	74,70	74,94	0,3

Для определения $(p)_{T \to T_s}$ используем уравнение (25):

$$\frac{\psi r_s}{ART_s} = \frac{a_s}{\vartheta_s} + \left(\frac{1}{\vartheta_s} - 1\right)\left[\frac{da}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)}\right]_{T = T_s} = \frac{a_s}{\vartheta_s} + b_s'.$$

Величина b_s' мала, так как вследствие очень пологого протекания кривой $a = f\left(\frac{T_s}{T}\right)$

$$\left[\frac{da}{d\left(-\frac{T_s}{T}\right)}\right]_{T = T_s} \to 0.$$

Уравнение (25) можно записать и так:

$$\frac{\psi r_s}{ART_s}\frac{\vartheta_s}{a_s} = 1 + \beta, \tag{83}$$

где $\beta = b_s'\frac{\vartheta_s}{a_s}$.

У термодинамически подобных веществ значения ψ, $\frac{r_s}{ART_s}$, ϑ_s и a_s идентичны. В таком случае равны и β.

Однако значение b_s' настолько мало, что ϑ_s и a_s у веществ могут быть различными. Таким образом, $b_s' \to 0$ и поэтому $\beta \to 0$, отсюда

$$\frac{\psi r_s}{ART_s}\frac{\vartheta_s}{a_s} = (1 + \beta)_{\beta \to 0} = \text{idem}''', \tag{84}$$

а с учетом значения a_s и уравнения (19)

$$\frac{\psi r_s}{ART_s}\frac{1-\vartheta_s}{\ln p_{кр}} = \text{idem}_1, \qquad (85)$$

$$\ln p_{кр} = -\ln \pi_s.$$

Из уравнения (83) (стр. 45)

$$\frac{\psi r_s}{ART_s} = \frac{(\ln P)_{T \to T_s}}{1-\frac{T_s}{T}},$$

и поэтому

$$\frac{(\ln p)_{T \to T_s}}{\ln p_{кр}}\frac{1-\vartheta_s}{1-\frac{T_s}{T}} = \text{idem}. \qquad (86)$$

При одинаковых для различных веществ значениях $\frac{1-\vartheta_s}{1-\frac{T_s}{T}}$:

$$\frac{(\ln p)_{T \to T_s}}{\ln p_{кр}} = \text{idem}_2. \qquad (87)$$

Высокая степень точности уравнения (87) подтверждается опытными данными (табл. 80).

Таблица 80

Давления p

$\text{idem}_2 = \text{idem}_{H_2O} = 0{,}057119$

Холодильный агент	$\frac{T_s}{T}$	$\lg p_{кр}$	T °K	p, *атм*	
				опытные	расчетные
H_2O	0,97683	2,33925	382,01	1,36024	1,36024
NH_3	0,97766	2,04728	245,29	1,3066	1,3090
ф-11	0,97977	1,63518	302,99	1,2371	1,2399
ф-12	0,97987	1,60875	248,39	1,2320	1,2356
ф-13	0,98001	1,58173	195,57	1,2302	1,2312
ф-21	0,97948	1,70749	287,97	1,2524	1,2518
ф-40	0,97808	1,81889	255,01	1,2679	1,2703
ф-113	0,98131	1,52763	326,95	1,2224	1,2225
фс-318	0,98286	1,44217	271,39	1,2102	1,2088
C_2H_5OH	0,98253	1,80003	357,81	1,2684	1,2671
Додекан	0,98583	1,24304	294,67	1,1777	1,1777
Уксусная кислота	0,98129	1,75740	398,72	1,2610	1,2600

Получив таким образом одно значение p при $T \to T_s$, определяем коэффициент c из уравнения 107 (см. стр. 51):

$$c = \frac{\lg \pi + A \lg p_{кр}}{\lg \vartheta - A \lg \vartheta_s},$$

где

$$A = \frac{\vartheta^6 - \frac{36}{\vartheta} + 35}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}.$$

Зная величину c, можно по уравнению (107) найти кривую давления пара (табл. 81, 82).

Таблица 81

Давления p; агент H_2O; $c = -3{,}8462$; $\frac{T_s}{T} = 0{,}97683$

T °K	p, *атм*	
	опытные	расчетные
273,17	0,00603	0,00629
283,16	0,0121	0,0124
323,16	0,1217	0,1227
432,16	5,9466	5,9564
485,16	19,595	19,622
536,16	48,626	48,563
603,16	126,96	126,75
643,16	207,78	207,91

Таблица 82

Давления p; агент ф-12; $c = -3{,}36555$; $\frac{T_s}{T} = 0{,}97987$

T °K	p, *атм*	
	опытные	расчетные
183,82	0,0294	0,0304
205,38	0,1396	0,1403
335,38	15,800	15,715
380,34	37,439	37,394

Необходимо отметить, что при использованных оптических устройствах U-образный дифманометр обеспечивает степень точности отсчета разности уровней 0,3 *мм* рт. ст.

Следовательно, для водяного пара при $t = 0°$ и $p = 4{,}5$ *мм* рт. ст. относительная погрешность опыта может доходить до $\frac{0{,}3}{4{,}5} \cdot 100 \simeq 6{,}5\%$.

Удельный вес жидкости

Согласно уравнению 123 (см. стр. 57),

$$\gamma' - \gamma'' = \gamma_0' (1 - \vartheta)^n,$$

где γ_0' — удельный вес жидкости, переохлажденной до 0° К.

В широком диапазоне применяемых в холодильной технике температур $\vartheta = 0{,}52 - 0{,}85$ значения γ'' по сравнению с γ' малы; следовательно,

$$\frac{\gamma'}{\gamma_0'} = (1 - \vartheta)^n. \qquad (88)$$

У веществ с близкими критериями Gu и Me значения n должны быть те же.

В общем случае для веществ *1* и *2*

$$\frac{(1 - \vartheta)^{n_1}}{(1 - \vartheta)^{n_2}} = (1 - \vartheta)^{n_1 - n_2} = 1 + (n_1 - n_2) \ln (1 - \vartheta) + \cdots$$

Так как у веществ изменения n незначительны (0,3—0,32), то в диапазоне $\vartheta = 0{,}52—0{,}85$

$$(n_1 - n_2) \ln (1 - \vartheta) \to 0 = \text{idem}, \tag{89}$$

и тогда

$$\frac{\left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_1}{\left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_2} = (1 - \vartheta)^{\text{idem}_3} = f(\vartheta), \tag{90}$$

или при равных ϑ

$$\left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_1 = \left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_2.$$

Тогда для любого вещества

$$\left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_{\vartheta=0{,}52—0{,}85} = \text{idem}_4. \tag{91}$$

Взяв в качестве эталона воду, получаем (с точностью до 1%) простейшую линейную зависимость

$$\left(\frac{\gamma'}{\gamma_0'}\right)_{\substack{H_2O \\ \vartheta=0{,}52—0{,}85}} = \text{idem}_4 = 1{,}070 - 0{,}567\vartheta. \tag{92}$$

Высокая степень точности уравнения (92) подтверждается данными табл. 83.

Следовательно, зная одно опытное значение γ', можно найти γ_0' по уравнению (92). При отсутствии опытных данных можно γ_0' найти по уравнению 124 (стр. 57).

В соответствии с критериальным уравнением, вытекающим из правила Кальете—Матиаса

$$\frac{\gamma' + \gamma''}{2\gamma_{кр}} = 1 + \beta(1 - \vartheta),$$

можно определить всю кривую $\gamma' = f(\vartheta)$, включая и $\gamma_{кр}$, если известны экспериментальные значения γ' и γ'' во второй точке при $0{,}9 < \vartheta < 1$.

Для нормальных и слабоассоциированных веществ, у которых критический коэффициент изменяется всего лишь в пределах 3,75—3,55, значения $\gamma_{кр}$ могут быть получены с соответствующей степенью точности $\pm 2{,}5\%$ (гелий, водород и другие легкие газы исключаются).

Таблица 83

Значения idem_4

Холодильный агент	ϑ	T °K	γ', кг/л (опытные)	γ_0', кг/л (в среднем)	idem_4	
					опытные	расчетные
NH_3	0,52	210,89	0,7164	0,925	0,7745	0,7752
	0,60	243,34	0,6773		0,7322	0,7298
	0,80	324,45	0,5604		0,6058	0,6164
C_4F_8	0,61	237,02	1,740	2,41	0,7220	0,7241
	0,70	271,98	1,620		0,6722	0,6731
	0,80	310,84	1,466		0,6083	0,6164
C_2H_6O [74]	0,60	240,04	0,745	1,018	0,7318	0,7298
	0,733	293,16	0,666		0,6542	0,6544
	0,782	313,16	0,633		0,6218	0,6266
H_2O	0,60	388,39	0,947	1,30	0,7290	0,7290
CO_2	0,80	241,73	1,081	1,770	0,6107	0,6164
ф-11	0,52	244,89	1,596	2,067	0,7721	0,7752
ф-12	0,57	219,47	1,563	2,090	0,7478	0,7468
ф-13	0,59	178,14	1,577	2,142	0,7362	0,7353
ф-21	0,62	280,03	1,4096	1,957	0,7203	0,7185
ф-170	0,604	—	0,549	0,75	0,7320	0,7275
C_4F_{10}	0,70	270,52	1,599	2,360	0,6775	0,6731
CO	0,614	81,66	0,80	1,095	0,7306	0,7219
Ar	0,579	187,26	1,404	1,870	0,7508	0,7417

Удельный объем пара

Было отмечено, что для термодинамически подобных веществ, т. е. с близкими Gu и Me,

$$\left(\frac{RT}{Pv''}\right)_{\vartheta} = \text{idem}. \tag{93}$$

Так как критический коэффициент

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}} = f(\text{Gu},\ \text{Me}),$$

то

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}v_{\text{кр}}} = \text{idem}.$$

Определение кривой давления пара $p = f(T)$ для любых веществ оказалось возможным при помощи универсальных уравнений подобия, в которых учитывается влияние разных значений

Gu и Me. Ввиду их различия критические коэффициенты не могут быть тождественными. Тем не менее экспериментальный анализ коэффициента сжимаемости показал, что расхождение в значениях критических коэффициентов отражается лишь в очень узкой области, начиная с $\vartheta > 0{,}85$, и поэтому для веществ

$$\left(\frac{Pv''}{RT}\right)_{\substack{\vartheta \\ \vartheta \leqslant 0{,}85}} = \text{idem}_5. \tag{94}$$

Таким образом, вся область $v'' = f(T)$ за исключением незначительного ее отрезка может быть определена простейшим расчетом. При этом охватываются все вещества с $\frac{RT_{кр}}{P_{кр}v_{кр}} = 4{,}2$ до 3,57. Они являются крайними полюсами, за исключением сильно ассоциированных веществ (метиловый спирт — 4,55, уксусная кислота — 4,99) и легких газов (He, H_2, O_2 и др. — 3,2—3,45).

Для водяного пара в интервале от $\backsim$0,52 до 0,85 удалось установить зависимость

$$\frac{Pv''}{RT} = a - b\vartheta - m\vartheta^2 - n\vartheta^3, \tag{95}$$

где $a = 1{,}120745$;
$b = 1{,}02635$;
$m = -2{,}753052$;
$n = 2{,}396505$.

В соответствии с уравнением (95)

$$\left(\frac{Pv''}{RT}\right)_{\substack{H_2O \\ \vartheta \leqslant 0{,}85}} = \text{idem}.$$

Следовательно, по значениям водяного пара рассчитывают величины v'' для других веществ. Начиная с $\vartheta \backsim < 0{,}52$, действителен идеальный закон $pv = RT$.

В табл. 84 даны значения idem для ф-12.

Таблица 84

Значения idem для ф-12 [97]

T °K	p, кг/м²	ϑ	idem по уравнению (95)		Отклонение, %
			опытные	расчетные	
203,16	1251	0,52741	0,99011	0,99365	0,4
223,16	3992	0,57933	0,97749	0,98417	0,7
243,16	10238	0,63125	0,95728	0,96708	1,0
323,16	124320	0,83894	0,77753	0,782305	0,6
353,16	234980	0,91682	0,64744	0,64702	0,06
				В среднем . .	0,55%

Для других получены следующие средние отклонения (в %): ф-11 — 0,57; ф-13— 0,4; ф-21 — 0,3; ф-22 — 0,5; SO_2 — 0,1.

Таким образом

$$v''_{\vartheta=0,5\div0,85} = \text{idem} \cdot \frac{RT}{P} = \text{idem} v^{id}, \qquad (96)$$

или

$$\Delta v'' = v^{id} - v'' = v^{id}(1 - \text{idem}).$$

Индивидуальный корректирующий член $\Delta v = f(P, T)$ можно находить по уравнениям состояния (см. гл. 2).

Лучше всего использовать зависимость

$$\Delta v'' = \frac{C_m + C_{m+1}P}{\left(\frac{T}{100}\right)^n}.$$

Для этого необходимо определить шесть значений C и одно n для трех участков температур в диапазоне $\vartheta = 0,5$—$0,85$.

Коэффициенты C и n вычисляют исходя из расчетных данных по уравнению (96) для сухого насыщенного пара. Тогда можно определить все значения v перегретого пара вплоть до критической изотермы в области перегрева, ограниченной кривой насыщения $\vartheta = 0,5$—$0,85$.

В отдельных случаях при необходимости изучения параметров $P - v - T$ в околокритической или закритической области требуется определить критический объем или значение v'' при $0,9 < \vartheta < 1$. Для этой цели могут быть использованы уравнения состояния (см. гл. 2), позволяющие очень точно экстраполировать значения v''. Проще найти v до $\varphi = 0,6$ по критическим данным и одному значению p, например уравнение Мартина и Хоу.

Теплота испарения

Теплоту испарения определяют исходя из значений критерия α по уравнениям (148) или (151) (стр. 64):

$$\alpha = \frac{b_0}{T} = \frac{r}{AP(v'' - v')} = \frac{b}{T} - c + 6dT^6,$$

$$\alpha = c - \nu\left(6\vartheta^6 + \frac{36}{\vartheta}\right),$$

где

$$\nu = \frac{c \ln \vartheta_s - \ln \pi_s}{\vartheta_s^6 - \frac{36}{\vartheta_s} + 35}.$$

При этом значения b, c и d известны из уравнения

$$\ln p = a - \frac{b}{T} + c \ln T + dT^6,$$

которое определяют с помощью зависимостей (82) и (87). Можно ограничиться определением только одного коэффициента c по уравнению (87).

Так как в широком диапазоне температур значения $(v'' - v')$ могут быть вычислены с помощью уравнений (92) и (96), то для установления $r = f(T)$ необходимы опытные величины $p_{кр}$, $T_{кр}$ и величина одной опорной точки γ' в области $0{,}5 < \vartheta < 0{,}85$. Значения v' настолько малы, что ими можно пренебречь. В случае необходимости определения теплоты испарения вплоть до критической точки следует знать еще одну дополнительную величину v' для $0{,}9 < \vartheta < 1$.

Таблица 85

Теплота испарения воды

T °K	r, ккал/кг	
	опытные	расчетные
273,16	597,3	587,2
283,16	59,7	583,0
382,16	533,2	533,2
432,16	498,1	498,4
485,16	451,9	450,7
536,16	392,9	391,4
603,16	272,2	273,5
643,16	104,7	104,3

В табл. 85 даны расчетные и опытные значения теплоты испарения для воды. При этом расчетные значения

$$\alpha = \frac{r}{AP(v'' - v')} = c - \nu\left(6\vartheta^6 + \frac{36}{\vartheta}\right)$$

определены исходя из коэффициента $c = -3{,}8462$.

Согласно уравнению (85),

$$\frac{\psi r_s}{ART_s}\,\frac{1-\vartheta_s}{\ln p_{кр}} = \text{idem}_1.$$

Анализ большого числа хорошо изученных веществ показал, что

$$\text{idem}_1 = [\text{idem}_1]_{H_2O} \pm 2\%.$$

При этом $[\text{idem}_1]_{H_2O} = 1{,}0475$ [216].

Зная величину r_s, можно найти на основании уравнения 164 (см. стр. 66)

$$\frac{r}{r_s} = \omega^n,$$

где

$$\omega = \frac{1 - \dfrac{T}{T_{кр}}}{1 - \dfrac{T_s}{T_{кр}}}.$$

Для двух веществ — *1* и *2*

$$\frac{\left(\dfrac{r}{r_s}\right)_1}{\left(\dfrac{r}{r_s}\right)_2} = \omega^{n_1 - n_2}.$$

В диапазоне $\vartheta = 0{,}5—0{,}85$

$$\omega^{n_1-n_2} = 1 + (n_1 - n_2) \ln \omega \to 1 = \text{idem}_6.$$

В таком случае

$$\frac{\left(\frac{r}{r_s}\right)_1}{\left(\frac{r}{r_s}\right)_2} \cong \omega^{\text{idem}_6}.$$

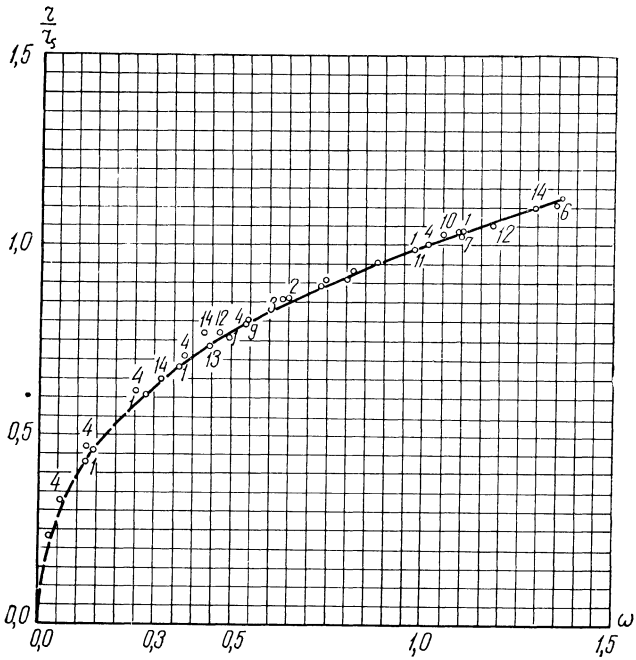


Рис. 76. Зависимость $\frac{r}{r_s} = f(\omega)$:

1 — NH_3; *2* — SO_2; *3* — C_4F_8; *4* — C_2H_6; *5* — ф-40; *6* — ф-11; *7* — ф-13; *8* — ф-21; *9* — ф-22; *10* — $CH_3 \cdot NH_2$; *11* — ф-152; *12* — H_2O; *13* — C_2H_6O; *14* — ф-12

или при равных ω

$$\frac{r}{r_s} = \text{idem}. \qquad (97)$$

что хорошо подтверждается диаграммой (рис. 76), на которой нанесена кривая $\frac{r}{r_s} = f(\omega)$ для ф-12.

ВЫВОДЫ

Термодинамическое подобие позволяет:

раскрыть природу сложного и разнообразного поведения рабочих веществ;

обобщить термодинамические свойства на рациональной физической основе;

классифицировать вещества по их подобию с выделением соответствующего вещества — образца;

распространить математические закономерности на целые классы подобных веществ вместо комбинаторики зависимостей, перегруженных эмпирическими соотношениями;

установить, как надо ставить наблюдения и обрабатывать их в дальнейшем;

обеспечить взаимное корригирование опытных данных с отбором наиболее достоверных;

производить исследование малоизученных веществ с помощью минимального числа опорных опытных точек.

При близких значениях критериев Gu и Me возникают отклонения вычисленных и экспериментальных данных хорошо изученных веществ в пределах погрешностей опыта.

Таким образом, распознавательным признаком термодинамического подобия является гармоническая связь критических температур $T_{кр}$ и давлений $p_{кр}$ с нормальными T_s, p_s.

Полученные результаты имеют важное значение для практики: свойства веществ могут быть с хорошей степенью точности определены только по двум экспериментальным значениям на кривой давления пара (T_s, $T_{кр}$, $p_{кр}$). При этом предложены такие универсальные зависимости, для решения которых в качестве вещества-эталона можно принимать любой взятый для сравнения эталон.

РАБОЧИЕ ПРОЦЕССЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

КОНСТРУКТИВНО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рабочие давления и холодопроизводительность

Отношение давлений. У веществ при равных Gu и Me

$$\frac{\ln p}{1-\frac{T_s}{T}} = \text{idem},$$

или

$$p = f\left(\frac{T_s}{T}\right). \qquad (1)$$

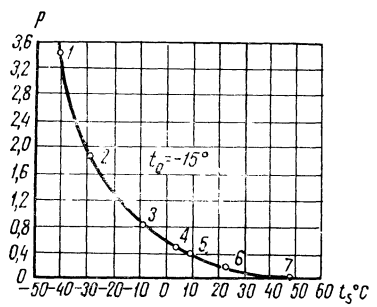


Рис. 77. Кривая давления пара:
1 — ф-22; *2* — ф-12; *3* — ф-142; *4* — ф-114; *5* — ф-21; *6* — ф-11; *7* — ф-113

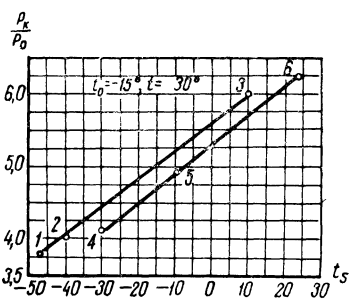


Рис. 78. Отношение давлений $\frac{p_к}{p_0}$:
1 — ф-143; *2* — ф-22; *3* — ф-21; *4* — ф-12; *5* — ф-142; *6* — ф-11

Итак, для одной и той же температуры T давление является функцией нормальной температуры кипения T_s.

При относительно близких значениях Gu и Me все точки располагаются на одной кривой (рис. 77).

Следовательно, отношение давления конденсации к давлению кипения $\frac{p_к}{p_0}$ при заданных T_0 и $T_к$ также является функцией T_s (рис. 78).

Таким образом, с понижением нормальной температуры кипения холодильного агента давления p_0 и $p_к$ при тех же рабочих температурах возрастают, а отношение $\frac{p_к}{p_0}$ уменьшается.

Объемная холодопроизводительность. У холодильных агентов при одинаковых температурах кипения и конденсации T_0 и $T_к$ объемная холодопроизводительность ($ккал/м^3$) пропорциональна $(p_к - p_0)$ [25]

$$\frac{q_v}{p_к - p_0} = \text{idem}. \tag{2}$$

Представим эту зависимость в безразмерных величинах

$$\frac{q_v}{AP_{кр}} = f(\pi_к - \pi_0), \tag{3}$$

где

$$A = \frac{1}{427}\ ккал/кГм.$$

Из уравнения (1) при равных Gu и Me

$$\pi_к = f\left(\frac{T_s}{T_к}\right); \quad \pi_0 = f\left(\frac{T_s}{T_0}\right)$$

или

$$\frac{q_v}{AP_{кр}} = f\left(\frac{T_s}{T_к}, \frac{T_s}{T_0}\right). \tag{4}$$

Близким Gu и Me должны соответствовать вещества с близкими критическими давлениями. Поэтому при одинаковых T_0 и $T_к$ обнаруживается закономерное изменение объемной холодопроизводительности с понижением T_s.

Для большинства холодильных агентов за исключением сильноассоциированных веществ можно с достаточной для практики точностью принять, что

$$\frac{C_r^*}{C_r} q_v = f(T_s), \tag{5}$$

причем $C_r^* = \left(\frac{\mu r_s}{T_s}\right)^*$ берется для любого взятого для сравнения вещества-эталона.

При $C_r^* = 19{,}61$ (ф-12) получается плавная кривая $\frac{C_r^*}{C_r} q_v$ в зависимости от T_s (рис. 79).

При одинаковом числе оборотов n, неизменном ходе поршня S и количестве цилиндров Z можно, заменяя один агент другим, сохранить кривошипный механизм — картер, вал, подшипники, шатуны. При сохранении перечисленных элементов компрессора постоянными меняться будут диаметры цилиндров D, а также поршни и клапаны.

Для одинаковой нагрузки на вал необходимо, чтобы

$$\frac{\pi D^{*2}}{4}(p_к - p_0)^* = \frac{\pi D^2}{4}(p_к - p_0), \tag{6}$$

или

$$D = D^* \sqrt{\frac{q_v^*}{q_v}} = f(T_s). \tag{7}$$

Эта закономерность дает возможность довольно точно определять необходимый диаметр цилиндра поршневого холодильного

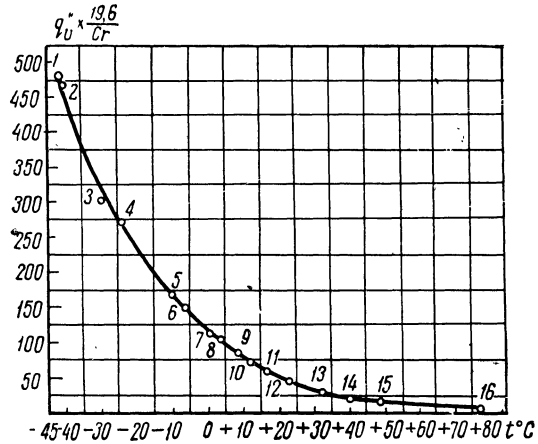


Рис. 79. Зависимость $q_v = f(t_s)$ с учетом C_r:

1 — ф-290; *2* — ф-22; *3* — ф-12; *4* — ф-40; *5* — SO_2; *6* — CH_3NH_2; *7* — C_4H_{10}; *8* — CH_3Br; *9* — ф-21; *10* — ф-160; *11* — $C_2H_5NH_2$; *12* — ф-11; *13* — $C_2H_4O_2$; *14* — ф-30; *15* — ф-113; *16* — ф-10

компрессора, если известна только нормальная температура кипения холодильного агента.

Большие диаметры цилиндров машин и малые давления при работе с ф-12, по сравнению с аммиаком, позволяют использовать для него аммиачные бустер-компрессоры.

При работе с ф-22 давления и диаметры цилиндров практически близки к этим данным для аммиака, поэтому могут быть использованы аммиачные компрессоры.

С повышением нормальной температуры кипения фреонов увеличиваются диаметры, и поэтому такие агенты, как ф-21, ф-11, ф-113, для поршневых машин не пригодны.

Исключения возможны только при особых условиях (например, высокие температуры конденсации в воздушных конденсаторах малых кондиционеров, устанавливаемых в горячих цехах предприятий и др.).

Весовая холодопроизводительность. При равных Gu и Me

$$\frac{RT}{Pv''} = f_1\left(\frac{T_s}{T}\right);$$

следовательно,

$$v_0'' = \frac{RT_0}{f_1\left(\frac{T_s}{T_0}\right)\cdot p_0}. \tag{8}$$

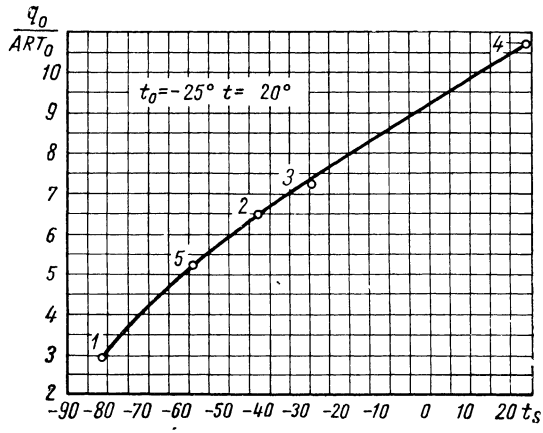


Рис. 80. Зависимость $\frac{q_0}{ART_0}$ от t_s:

1 — ф-13; *2* — пропан; *3* — ф-12; *4* — ф-11; *5* — ф-13Б1

С учетом, что $p_0 = f_2\left(\frac{T_s}{T_0}\right)$, находим

$$v_0'' = \frac{RT_0}{f_0\left(\frac{T_s}{T_0}\right)}. \tag{9}$$

Так как весовая холодопроизводительность (в *ккал/кг*)

$$q_0 = q_v v_0'',$$

то

$$q_0 = AP_{кр}RT_0\cdot f_1\left(\frac{T_s}{T_0},\ \frac{T_s}{T_к}\right), \tag{10}$$

или при близких $P_{кр}$ (рис. 80)

$$\left(\frac{q_0}{ART_0}\right)_{\frac{T_s}{T_0},\ \frac{T_s}{T_к}} = \text{idem}.$$

Минимальная холодопроизводительность центробежного компрессора. Обозначим через V_h часовой объем пара, всасываемого центробежным компрессором. Считая допустимым объем пара у выхода из последней ступени равным 800 $м^3/час$ [24], получим для установления величины $Q_{0\min}$ следующую зависимость:

$$\left(\frac{V_h}{1000}\right)^k = \frac{p_к}{p_0},$$

где $k \approx \frac{c_p}{c_v}$.

С другой стороны, учитывая, что

$$V_h = \frac{Q_{0\min}}{q_v},$$

получим

$$V_h^k \left(\frac{Q_{0\min}}{q_v}\right) = 800\,\frac{p_к}{p_0}, \qquad (11)$$

отсюда минимальная холодопроизводительность

$$Q_{0\min} = 800 q_v \left(\frac{p_к}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}}. \qquad (12)$$

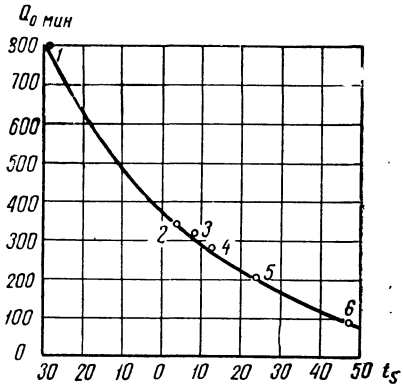


Рис. 81. Зависимость $Q_{0\min}$ от $f(T_s)$:
1 — ф-12; *2* — ф-114; *3* — ф-21; *4* — ф-160; *5* — ф-11; *6* — ф-113

Значения q_v и $\frac{p_к}{p_0}$ для фреонов являются в основном функциями нормальной температуры кипения, а так как значение показателя адиабаты колеблется в узких пределах, то при равных T_0 и $T_к$

$$Q_{0\min} \approx f(T_s). \qquad (13)$$

Эта зависимость показана на рис. 81.

Число ступеней сжатия

При работе поршневого компрессора с большим отношением давлений $\frac{p_к}{p_0}$ ухудшаются энергетические и объемные показатели. Максимальное отношение давлений в одной ступени $\left(\frac{p_к}{p_0}\right)_{\max} = 9$, а для малых и эпизодически работающих фреоновых машин значительно больше (при малом мертвом объеме).

В соответствии с установленными закономерностями

$$\frac{p_к}{p_0} = f\left(\frac{T_s}{T_0}, \frac{T_s}{T_к}\right).$$

При заданном отношении давлений $\left(\frac{p_к}{p_0}\right)_{\max}$ и температуре конденсации $T_к$ минимальную температуру кипения $T_{0\min}$ при

работе одноступенчатого компрессора определяют зависимостью

$$\frac{T_{0\min}}{T_s} = \text{idem}_1.$$

Таким образом, $T_{0\,min}$ находится в линейной зависимости от нормальной температуры кипения T_s.

В центробежных агрегатах число ступеней (колес) z рассчитывают по уравнению

$$z = \frac{g}{\psi A}\frac{Al_{ad}}{u^2}. \qquad (14)$$

$$(g = 9{,}81 \quad м/сек^2).$$

Коэффициент напора ψ характеризует предельную возможность восприятия работы колесом при данной окружной скорости u (для радиальных лопаток $\psi = 0{,}65$, а обычных — около 0,5). Окружная скорость

$$u = \varrho a, \qquad (14а)$$

где ϱ — коэффициент, определяющий предельные значения окружной скорости.

Дальнейшее повышение этого коэффициента связано с большими потерями в проточной части ступени и уменьшением зоны устойчивого регулирования.

Скорость звука в данном холодильном агенте

$$a = \sqrt{kgRT_0}, \qquad (14б)$$

где k — показатель адиабаты;

T_0 — температура всасываемого пара.

За редкими исключениями (вода, аммиак) у подавляющего большинства холодильных агентов значения R малы, и поэтому окружная скорость u ниже допускаемой по современным нормам прочности.

При допускаемых в настоящее время окружных скоростях $u = 300$ *м/сек* полное использование прочности материалов рабочих колес достигается при работе холодильных агентов с $\mu > 50$.

С учетом уравнений (14), (14а) и (14б)

$$z = \frac{1}{\psi\varrho^2}\frac{Al_{ad}}{ARkT_0}. \qquad (15)$$

Для термодинамически подобных веществ

$$Al_{ad} = ART_s \cdot f\left(\frac{T_s}{T_0}, \frac{T_s}{T_к}\right).$$

В таком случае

$$z = \frac{1}{\psi\varrho^2}\frac{T_s \cdot f\left(\frac{T_s}{T_0}, \frac{T_s}{T_к}\right)}{kT_0}; \qquad (16)$$

следовательно,

$$\frac{zkT_0}{T_s} = f\left(\frac{T_s}{T_0}, \frac{T_s}{T_к}\right).$$

При одинаковых T_0 и $T_к$

$$\frac{zk}{T_s} = f(T_s). \tag{17}$$

Число ступеней z необходимо округлять до ближайшего целого числа. Так как разница в значениях k термодинамически подобных веществ незначительна, то величиной k можно пренебречь, тогда

$$z \simeq f(T_s). \tag{18}$$

Таким образом, при заданных рабочих условиях число колес практически зависит от нормальной температуры кипения. Для $t_0 = -15$ и $t_к = 30°$ при применении ф-12 центробежные компрессоры часто выполняют с одним колесом.

Для холодильных агентов с большим молекулярным весом можно строить центробежные компрессоры со сравнительно невысокими окружными скоростями, что упрощает и снижает стоимость конструкции машин.

Потеря напора в клапанах

В конце хода всасывания, когда поршень находится в нижней мертвой точке, давление в цилиндре компрессора ниже, чем во всасывающем трубопроводе.

Для определения величины потерянной части хода поршня служит коэффициент дросселирования.

Потерянная часть хода поршня зависит от относительной потери напора пара, протекающего через клапан [185],

$$\Delta p_{вс} = \frac{\Delta p_{вс}}{p_{вс}} = \frac{\gamma}{p_{вс}} \frac{\zeta w^2}{2g}, \tag{19}$$

где w — скорость газа в суженном сечении, *м/сек*;

ζ — коэффициент сопротивления, отнесенный к выбранной скорости.

При изменении состояния пара меняется и потеря напора, но скорость остается неизменной. Можно предположить, что при этом коэффициент сопротивления будет постоянным, так как режим течения пара относится ко второй автомодельной области, в которой ζ не зависит от Re [185].

При используемых низких давлениях всасывания ($p_{вс} \leqslant \leqslant 2$ *кГ/см*^{2}) можно с достаточной точностью применить уравнение состояния идеального газа для определения удельного объема пара

$$\gamma_{вс} = \frac{P_{вс}\mu}{848T_{вс}}. \tag{20}$$

Подставляя значение $\gamma_{вс}$ в уравнение (19), находим

$$\frac{\Delta p_{вс}}{p_{вс}} = \frac{\zeta\mu}{848T}\frac{w^2}{2g}. \qquad (20)$$

Следовательно, относительные потери напора в поршневых компрессорах одинаковой конструкции, но работающих с разными холодильными агентами, различны. При прочих равных условиях эти потери пропорциональны молекулярному весу μ. Так, при молекулярных весах: аммиака 17,03, ф-12 — 120,92, ф-22 — 86,48 и ф-142 — 100,5 относительные потери напора при одинаковых температурах относятся как 100 : 711 : 478 : 590 [185].

Относительная потеря напора будет одинаковой для всех холодильных агентов при соблюдении условия

$$\mu w^2 = \text{idem}. \qquad (21)$$

Для современных многооборотных компрессоров, унифицированных для работы с различными холодильными агентами, по конструктивным соображениям принимают w одинаковым (усредненная скорость в клапанах 30—35 *м/сек*). Поэтому энергетические потери при работе на ф-12 и ф-22 больше по сравнению с аммиаком.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Ширина энтропийного поля и пограничные кривые в s, T-диаграмме

Характер изменения ширины энтропийного поля определяется числом Трутона

$$C_r = \mu\frac{r_s}{T_s} = \mu(s'' - s').$$

От ширины энтропийного поля зависит также расположение пограничных кривых и значений c', c'', c''_p.

Для определения характера изменения теплоемкостей жидкости c' и насыщенного пара c'' можно воспользоваться уравнением термодинамики

$$c'' = c' - \frac{r}{T} + \frac{dr}{dT}.$$

Из уравнения 161 (стр. 66)

$$\frac{dr}{dT} = -\frac{nr}{T_{кр} - T}.$$

При 1 *атм*

$$c''_s = c'_s - \frac{r_s}{T_s} - \frac{nr_s}{T_s\left(\frac{T_{кр}}{T_s} - 1\right)} \quad \text{или}$$

$$c''_s = c'_s - \frac{C_r}{\mu}\left(\frac{n}{\frac{T_{кр}}{T_s} - 1}\right). \tag{22}$$

Так как у родственных групп веществ колебания в C_r и $\frac{T_{кр}}{T_s}$ очень незначительны, то влияние молекулярного веса является решающим. Следовательно, уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$c''_s = c'_s - \frac{\sim \text{const}}{\mu}. \tag{23}$$

Из уравнения (23) видно, что с ростом молекулярного веса, т. е. с уменьшением ширины энтропийного поля, значения c''_s увеличиваются. Как правило, у большинства холодильных агентов

$$\frac{\backsim\backsim \text{const}}{\mu} > c''_s$$

и значения c''_s отрицательные.

Но уже у ф-12 ($\mu = 121$) и $c'' = -0{,}028$ для $t = 7{,}5°$, поэтому правая пограничная кривая почти перпендикулярна к абсциссе. У многоатомных фреонов (различных производных пропана и бутана) $c'' > 0$, вследствие этого линия адиабатического сжатия находится в области влажного пара.

Проанализируем влияние числа атомов z и их связь с молекулярным весом μ.

Согласно теоретическому уравнению термодинамики,

$$c'' = c''_p - AT\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p \frac{dP}{dT}.$$

Далее из уравнения Клапейрона—Клаузиуса следует

$$AT\frac{dP}{dT} \simeq \frac{r}{v''},$$

тогда

$$c''_p = c'' + \frac{r}{v}\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p.$$

Так как при давлении около 1 *атм* $Pv \simeq RT$, то второй член очень мал по сравнению с первым и

$$\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p \simeq \frac{R}{P},$$

в результате

$$c''_{p_s} = c''_s + \frac{r_s}{T_s}. \tag{24}$$

Принимая во внимание, что $c_p - c_v \simeq AR$ и $\frac{c_p}{c_v} = k$, получим

$$c''_{p_s} = c''_s + \frac{r_s}{T_s} = 1{,}987\,\frac{k}{k-1} = 1{,}987\,\frac{1}{1-\frac{1}{k}}; \tag{25}$$

$$c''_s = 1{,}987\,\frac{1}{1-\frac{1}{k}} - \frac{C_r}{\mu}. \tag{26}$$

С увеличением числа атомов у веществ показатель адиабаты k уменьшается, в особенности при одновременном увеличении молекулярного веса. Поэтому с ростом числа атомов первый член уравнения увеличивается, а второй — уменьшается, и положительные или отрицательные значения c''_s в основном зависят от числа атомов в молекуле.

Практически справедливость выражения

$$\frac{c''_s}{z-10} > 0$$

не опровергается опытными данными.

С уменьшением ширины энтропийного поля уменьшаются и сближаются между собой значения теплоемкости c''_p и c'.

Так, из термодинамического соотношения

$$c''_p - c' = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} + \frac{r}{v''}\left(\frac{\partial v''}{\partial T}\right)_p$$

находим для 1 *атм*

$$c''_{p_s} = c'_s - \left[\frac{dr}{dT}\right]_{T=T_s} = -\frac{nr_s}{T_{кр} - T_s} = -\frac{nC_rT_s}{\mu\,(T_{кр} - T_s)} =$$

$$= -\frac{nC_r}{\mu\left[\frac{T_{кр}}{T_s} - 1\right]},$$

или для веществ с близкими Gu и Me

$$c''_p = c'_p - \frac{\sim \text{const}}{\mu}. \tag{27}$$

Адиабатическая работа сжатия и холодильный коэффициент

Из уравнения 60 (стр. 194)

$$Al = \frac{r_m}{\tau T_m}(T_к - T_0).$$

При перепадах $(T_к - T_0)$ в одной ступени значение $\ln \frac{T_к}{T_0}$ очень мало. Поэтому даже для веществ с относительно широким изменением величин r можно без заметной погрешности пренебречь коэффициентом τ.

Тогда получим

$$\frac{Al}{r_m} \simeq \frac{T_к - T_0}{T_m} = \frac{2(T_к - T_0)}{T_к + T_0}. \qquad (28)$$

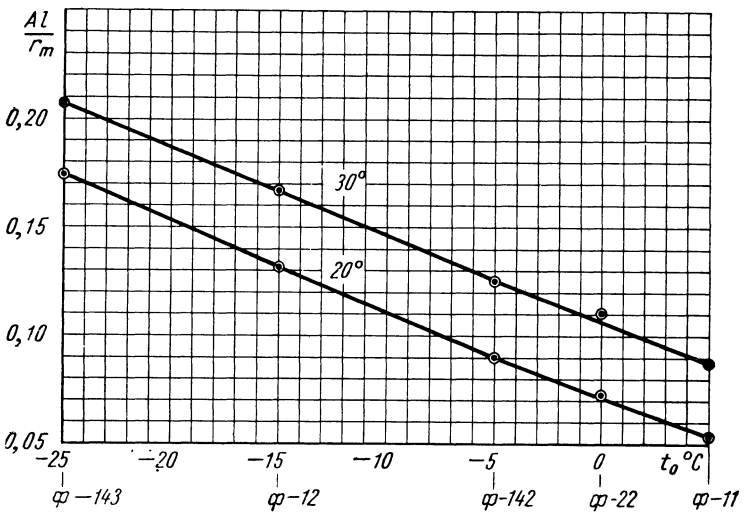


Рис. 82. Зависимость $\frac{Al}{r_m}$ от $f(t_0)$

Следовательно, при постоянных T_0 и $T_к$

$$\frac{Al}{r_m} = \text{idem}. \qquad (29)$$

При одном и том же значении $T_к$

$$\frac{Al}{r_m} = f(T_0).$$

На рис. 82 видно закономерное изменение критерия $\frac{Al}{r_m}$ с понижением t_0. При $t_к = 30°$ и $t_0 = -15°$ значение $\frac{Al}{r_m}$ составляет: для ф-12 — 0,168; ф-113 — 0,166; пропана — 0,170; диметиламина — 0,169.

Таким образом, для самых различных веществ в значительном диапазоне теплоты испарения (35—140) отклонения в значениях критерия $\frac{Al}{r_m}$ составляют около 2%.

Величину адиабатической работы можно также вычислить, если известны только значения T_s.

Исходя из того, что

$$r_m = ART_s \cdot f\left(\frac{T_m}{T_s}\right) \cdot \text{idem}',$$

с учетом уравнения (28)

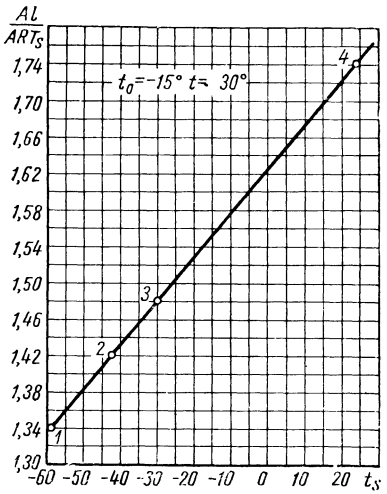


Рис. 83. Зависимость $\frac{Al}{ART_s}$ от t_s:
1 — ф-13В1; *2*—ф-290; *3*—ф-12; *4* — ф-11

$$\left(\frac{Al}{ART_s}\right)_{\frac{T_s}{T_0},\ \frac{T_s}{T_к}} = \text{idem}_1. \qquad (30)$$

Таким образом, при постоянных T_0 и $T_к$ величина $\frac{Al}{ART_s}$ является однозначной функцией T_s (рис. 83).

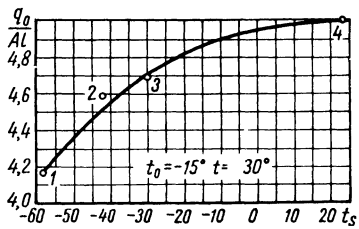


Рис. 84. Зависимость $\frac{q_0}{Al} = f(t_s)$:
1— ф-13В1; *2*—ф-290; *3* — ф-12; *4* — ф-11

Из уравнений (10) и (30) теоретический холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \left(\frac{q_0}{Al}\right)_{\frac{T_s}{T_0},\ \frac{T_s}{T_к}} = \text{idem}_2;$$

следовательно, для термодинамически подобных веществ

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} = f\left(\frac{T_s}{T_0},\ \frac{T_s}{T_к}\right). \qquad (31)$$

При постоянных T_0 и $T_к$ холодильный коэффициент является однозначной функцией T_s (рис. 84).

Уравнение (31) может быть также использовано для определения теоретической удельной холодопроизводительности

$$K = 860\,\varepsilon. \qquad (32)$$

В действительных условиях (с учетом потерь) эффективная удельная холодопроизводительность $K_e = 860\,\varepsilon_e$ значительно ниже теоретической.

Данные экспериментальных исследований ВНИХИ по одноступенчатым аммиачным компрессорам средней производительности АВ, АУ и АУУ (ГОСТ 6492—61) можно обобщить с помощью уравнения

$$K_e \simeq 4970 + 107t_0 \quad ккал/эфф\ квт\text{-}ч \tag{33}$$

для условий $t_0 = -10 \div -26°$; $t_к = 30°$.

Повышение температуры конденсации на 1° вызывает уменьшение K_e на 2—2,5%.

Для двухступенчатых аммиачных машин ДАУ и ДАУУ (по испытаниям ДАУ-80)

$$K_e \simeq 4040 + 63{,}63 ккал\ /эфф\ квт\text{-}ч. \tag{34}$$

По причинам, указанным на стр. 230, K_e одноступенчатых машин, работающих на ф-12, ниже на 10—12%, а на ф-22 — на 5—7% (при применении регенеративного цикла).

Регенеративный теплообмен

При всасывании компрессором сухого насыщенного пара

$$\varepsilon'' = \frac{q_0''}{Al''} = \frac{q_v'' v_0''}{Al''}, \tag{35}$$

а в условиях регенеративного цикла с перегревом пара за счет переохлаждения жидкости (рис. 85)

$$\varepsilon_r = \frac{q_{or}}{Al_r} = \frac{q_{vr} v_{or}}{Al_r}. \tag{36}$$

Выражение для коэффициента $\xi_l = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon''}$ принимает следующий вид:

$$\xi_l = \frac{q_{vr}}{q_v} \frac{v_{or}}{v_0''} \frac{Al''}{Al_r}. \tag{37}$$

Коэффициент ξ_v, определяющий объемное отношение,

$$\xi_v = \frac{q_{vr}}{q_v}. \tag{38}$$

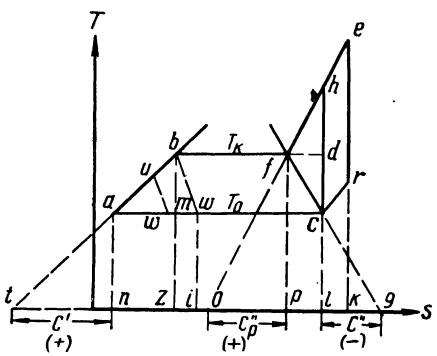


Рис. 85. Цикл в s, T-диаграмме

Так как

$$Al = \frac{k}{k-1} AP_0 v_0 \left[\left(\frac{P_к}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right], \tag{38а}$$

то

$$\frac{Al_r}{Al''} = \frac{v_{or}}{v_0''} = \frac{T_r}{T_0} = \frac{\alpha T_к}{T_0} = \frac{T_e}{T_h}. \tag{39}$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{Al''}{Al_r}\frac{v_{or}}{v_0''} = 1,$$

получим из уравнения (37)

$$\xi_l = \xi_v.$$

Для оценки регенеративного цикла необходимо найти значение коэффициента

$$\xi_l = \xi_v = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon''} = \frac{\frac{q_{or}}{Al_r}}{\frac{q_0''}{Al''}} = \frac{q_{or}}{q_0''}\frac{Al''}{Al_r} = \frac{q_{or}}{q_0''}\frac{T_0}{\alpha T_к}. \tag{40}$$

При переохлаждении сконденсированной жидкости с $T_к$ до T_u получим прирост холодопроизводительности

$$\Delta q_0 = c_m'(T_к - T_u) = c_m' \cdot \Delta T = c_p(\alpha T_к - T_0), \tag{41}$$

где c_p соответствует теплоемкости пара между T_0 и T_r, а c_m' — между $T_к$ и T_0,
отсюда

$$T_к - T_u = \Delta T = \frac{c_p(\alpha T_к - T_0)}{c_m'}; \tag{42}$$

следовательно,

$$\frac{q_{or}}{q_0''} = \frac{q_0'' + c_m' \cdot \Delta T}{q_0''} = 1 + \frac{c_p}{q_0''}(\alpha T_к - T_0), \tag{43}$$

тогда

$$\xi_l = \left[1 + \frac{c_p}{q_0''}\alpha T_к\left(1 - \frac{T_0}{\alpha T_к}\right)\right]\frac{T_0}{\alpha T_к}. \tag{44}$$

По уравнению (44) при $T_0 = 258°$, $T_к = 303°$ и $T_r = 293°$ находим следующие значения ξ_l: для аммиака 0,945; ф-12 — 1,033; ф-11 и ф-22 — 1,0.

Теоретический выигрыш регенеративного цикла возрастает с увеличением дроссельных потерь в регулирующем вентиле. Он особенно значителен у многоатомных и высокомолекулярных фреонов. Это можно установить при помощи следующего анализа.

Весовая холодопроизводительность

$$q_0 = r_0 - c_m'(T_к - T_0). \tag{45}$$

У веществ при одинаковых $T_к$ и T_0:

$$\frac{r_0 - q_0}{c_m'} = \text{const}.$$

Обозначив

$$\frac{q_0}{r_0} = \varphi$$

и с учетом, что

$$r_0 = \frac{C_r T_s}{\mu} \omega,$$

где

$$C_r = \frac{\mu r_s}{T_s} \quad \text{и} \quad \omega = \frac{1 - \dfrac{T}{T_{кр}}}{1 - \dfrac{T_s}{T_{кр}}},$$

получим

$$\frac{(1 - \varphi) r_0}{c'_m} = \frac{1 - \varphi}{c'_m} \frac{C_r T_s}{\mu} \omega^n. \tag{46}$$

Для рабочих температур, отвечающих практическим условиям работы холодильных машин, при разложении ω^n в ряд

$$\omega^n = 1 + n \ln \omega + \ldots \tag{47}$$

можно вторым членом при первом приближении пренебречь тогда

$$(1 - \varphi) \frac{C_r T_s}{\mu c'_m} = \text{idem}. \tag{48}$$

У всех фторбромхлорпроизводных от метана до пентана [35]

$$\mu c'_s = (3{,}215 + 0{,}925m)\ \mu^{0{,}4}, \tag{49}$$

где m — число углеродных атомов;

c'_s — теплоемкость кипящей жидкости при 1 *атм*.

Принимая для данного решения задачи без заметной погрешности $c'_s \simeq c'$ и учитывая уравнения (48) и (49), находим

$$\varphi = f(C_r,\ T_s,\ m,\ \mu). \tag{50}$$

Следовательно, у многоатомных и высокомолекулярных фреонов величина дроссельных потерь в результате замены расширительного цилиндра регулирующим вентилем начинает резко возрастать. Поэтому, например, у перфторбутана ($\mu = 238$, $m = 4$) $\xi = 1{,}16$ (стр. 263). Большие значения наблюдаются также у шестифтористой серы и ф-115 (стр. 250 и 256).

Сравнительный теоретический цикл

В качестве идеального цикла служит цикл Карно, при котором $c'_x = 0$ и $c''_x = 0$.

Для оценки теоретической эффективности процессов холодильных машин и отклонений в действительных условиях их работы

в международной практике принят теоретический сравнительный рабочий цикл со всасыванием сухого насыщенного пара.

Для некоторых веществ и большинства производных метановой группы (при наличии атомов фтора) $\zeta_l \simeq 1$ и $q_{vr} \simeq q''_v$.

Следовательно, общепринятый теоретический сравнительный рабочий цикл удовлетворяет требованиям ряда фреонов.

Однако при выборе сравнительного теоретического рабочего цикла необходимо учитывать действительные процессы, характеризуемые отношением

$$\frac{K_{er}}{K''_e} = \frac{K_r}{K''} \frac{\eta_{ir}\eta_{мr}}{\eta''_i\eta_м} = \zeta_l \frac{\eta_{ir}\eta_{мr}}{\eta''_i\eta_м} \simeq \zeta_l \frac{\eta_{ir}}{\eta''_i},$$

где K_e — эффективная удельная холодопроизводительность. *ккал/квт-ч*;

η_i — индикаторный (адиабатический) к. п. д.;

$\eta_м$ — механический к. п. д.

На величину индикаторного к. п. д. значительно влияет теплообмен со стенками цилиндров компрессора. Теплообмен можно свести к минимуму при возможно большем перегреве пара, всасываемого из испарителя, в особенности при работе с маслофреоновыми растворами (стр. 153). Малый перегрев заметно снижает производительность компрессора, а при приближении к насыщенному пару компрессор работает в режиме, соответствующем влажному ходу.

Таким образом, сравнительный теоретический рабочий цикл с регенеративным теплообменом удовлетворяет требованиям практики; кроме того, он правильно отражает процессы, протекающие у многоатомных и высокомолекулярных веществ ($\zeta_l > 1$).

Сравнительный цикл со всасыванием сухого насыщенного пара целесообразно сохранить для малочисленной группы веществ, у которых из-за особых специфических свойств регенеративный теплообмен вызывает недопустимое повышение температуры конца нагнетания или применение многоступенчатого сжатия в области умеренно низких температур, что неприемлемо для практики.

НОВЫЕ ЦИКЛЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Цикл с переменными температурами кипения и конденсации

На большинстве холодильных установок температуры внешних источников являются практически постоянными или ограниченно переменными (воздухоохладители, испарители, конденсаторы).

Однако нередки случаи, когда для осуществления технологических процессов на ряде производств требуется охлаждение различных жидкостей, воздуха, газа и других сред. Здесь возникают

рациональные возможности применения неазеотропных рабочих веществ, состоящих из двух холодильных агентов.

В испарителе процесс охлаждения осуществляется противотоком. В конце охлаждения жидкости (или других сред) температура кипения в испарителе должна быть самой низкой. В испаритель входит бинарный раствор с высокой концентрацией холодильного агента, имеющего низкую нормальную температуру кипения. По мере уменьшения концентрации удельное количество холодильного агента с более высокой нормальной температурой возрастает, температура кипения соответственно повышается. Уходящий из испарителя раствор имеет слабую концентрацию, значение которой при заданном давлении соответствует температуре несколько более низкой по сравнению с температурой среды, поступающей на охлаждение.

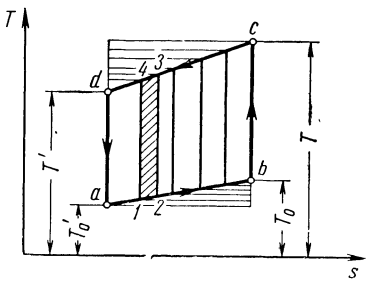


Рис. 86. Цикл с переменными температурами

В конденсаторе процесс протекает в обратном направлении.

Для оценки энергетической эффективности бинарной смеси следует исходить из обратимого цикла Карно при переменных температурах кипения и конденсации.

Обозначая (рис. 86):

T' — наинизшая температура конденсации,

T — наивысшая температура конденсации,

T_0' — наинизшая температура кипения,

T_0 — наивысшая температура кипения,

находим соответственный цикл Карно, совершающийся между средними температурами [10]

$$T_m = \frac{T - T'}{\ln T - \ln T'} \quad \text{и} \quad T_{0m} = \frac{T_0 - T_0'}{\ln T_0 - \ln T_0'}, \tag{51}$$

тогда холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} = \frac{1}{\dfrac{T_m}{T_{0m}} - 1}. \tag{52}$$

Принимая с известным приближением среднеарифметические значения

$$T_m = \frac{T + T'}{2} \quad \text{и} \quad T_0 = \frac{T_0 + T_0'}{2}$$

и обозначив

$$T + T' = \alpha T,$$

$$T_0 + T_0' = \alpha_0 T_0,$$

находим

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{\alpha}{\alpha_0}\frac{T}{T_0} - 1} = \frac{1}{\beta\frac{T}{T_0} - 1}. \qquad (53)$$

В условиях работы с одним холодильным агентом $\beta = 1$.

С учетом степени термодинамического совершенства бинарной смеси η_t находим

$$\varepsilon_t = \frac{\eta_t}{\beta\frac{T}{T_0} - 1}.$$

Следует при этом учесть, что в условиях теоретического цикла с дросселированием и сжатием сухого насыщенного пара необратимые потери при работе с бинарной смесью должны быть значительно ниже.

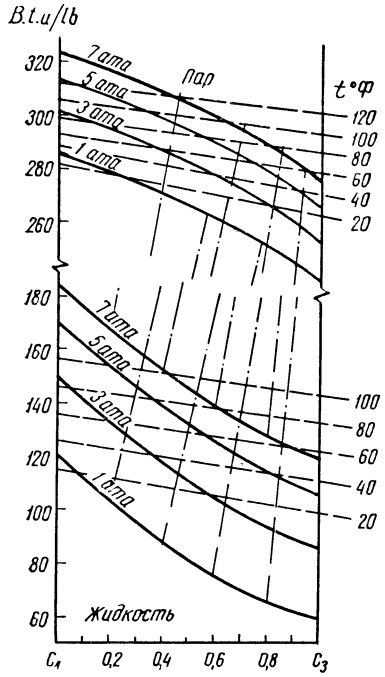


Рис. 87. ξ, *i*-диаграмма смеси C_3H_8 и C_4H_{10}

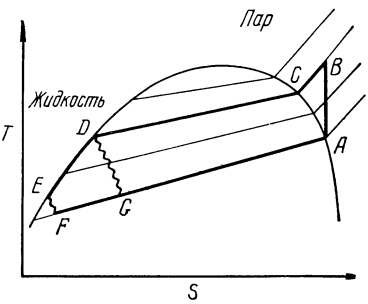


Рис. 88. Цикл в *s*, *T*-диаграмме

При экспериментальных исследованиях [217] в качестве холодильных агентов были выбраны бутан (C_4H_{10}, $t_s = -0{,}5°$) и пропан (C_3H_8, $t_s = -42{,}2°$).

ξ, *i*-диаграмма этого раствора приведена на рис. 87. Круговой процесс холодильной машины представлен в *s*, *T*-диаграмме (рис. 88).

В опытной установке охлаждалась вода от 21,11 до 7,72° в количестве 10 *т/час*. Охлаждающая конденсатор вода (или воздух) нагревалась от 21,11 до 35°.

Испытания показали, что при цикле с бинарным раствором $C_4H_{10} + C_3H_8$ экономия составляет 22% по сравнению с циклом на ф-12 (при той же теплопередающей поверхности).

Значительный интерес представляет изыскание безвредных и невзрывоопасных растворов. Сведения о некоторых из них, например смеси из ф-12 и ф-22, опубликованы в работе [218].

Цикл теплового насоса с совместным производством холода и тепла

Тепловые насосы переносят тепловую энергию от источника низкого потенциала (чаще всего окружающей среды) к источнику более высокого потенциала с затратой внешней работы.

По принципу работы они аналогичны холодильной машине. Однако холодильная машина отнимает тепло от источника с низкой температурой, а тепловой насос получает его при более высокой температуре по сравнению с окружающей средой. Машины и аппараты, используемые в холодильных установках, применяются и в теплонасосных. Для этого необходимо использовать холодильные агенты, обеспечивающие умеренное давление конденсации при высоких температурах [219], и растворы.

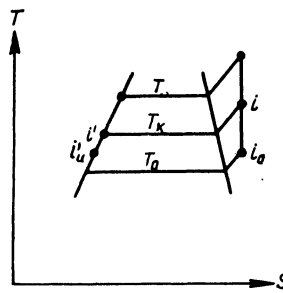


Рис. 89. Цикл теплового насоса в s, T-диаграмме

В качестве одного из таких холодильных агентов Бадылькес предложил ф-142 [220]. Новые данные о его термодинамических свойствах опубликованы в работах [151] и [221].

Возможно также осуществление наиболее эффективного цикла, обеспечивающего совместное получение низких температур (испаритель) и высоких температур (конденсатор).

В настоящее время тепловые насосы используют для отопления зданий, горячего водоснабжения, выпарных установок и технологических нужд различных предприятий [222—227].

В теоретическом цикле (рис. 89) при температуре конденсаций $T_к$ и переохлаждения T_u затрата килокалорий работы (кр) для производства 1 *ккал* тепла (*кт*), отводимой водой, составляет

$$\frac{Al}{q_к + q_u},$$

где $Al = i - i_0$ — работа 1 *кг* агента;

$q_к = i - i'$ — тепло 1 *кг* агента, отданное в конденсаторе;

$q_u = i' - i'_u$ — соответственно в переохладителе жидкого агента.

В цикле холодильной установки при температуре конденсации $T_к$ ($T_к < T$) производство низкотемпературного тепла не связано с дополнительной затратой работы, и при повышении температуры конденсации на $\Delta T = T - T_к$ она будет

$$\frac{Al}{q_к + q_u} - \frac{Al_к}{q_{к_к} + q_{u_к}}.$$

Далее, исходя из того, что в теоретическом цикле

$$q_к + q_u = q_0 + Al;$$

$$q_{к_к} + q_{u_к} = q_{0_к} + Al_к,$$

получим

$$\frac{A}{q_0 + Al} - \frac{Al_к}{q_{0_к} + Al_к} = \frac{1}{\frac{q_0}{Al} + 1} - \frac{1}{\frac{q_{0_к}}{Al_к} + 1}.$$

Так как холодильные коэффициенты равны

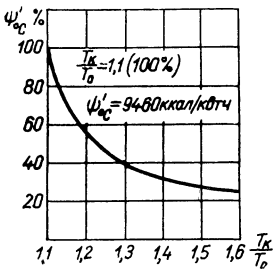


Рис. 90. Зависимость ψ'_{0_c} от $\frac{T_к}{T_0}$

$$\varepsilon = \frac{q_0}{Al} \quad \text{и} \quad \varepsilon_к = \frac{q_{0_к}}{Al_к},$$

то теоретический удельный расход

$$\psi = \frac{1}{860}\left[\frac{1}{\varepsilon + 1} - \frac{1}{\varepsilon_к + 1}\right] \text{ квт-ч/кт}. \qquad (54)$$

Когда холодильная машина используется только для производства тепла, то

$$\varepsilon_к = \infty \quad \text{и} \quad \psi_0 = \frac{1}{860}\frac{1}{\varepsilon + 1}$$

или теоретическая удельная теплопроизводительность

$$\psi'_0 = \frac{1}{\psi_0} = 860\,(\varepsilon + 1) \text{ кт/квт-ч}. \qquad (55)$$

В условиях цикла Карно

$$\varepsilon_c = \frac{T_0}{T - T_0} = \frac{1}{\frac{T}{T_0} - 1}$$

и таким образом

$$\psi'_{0_c} = 860\left(\frac{1}{\frac{T}{T_0} - 1} + 1\right). \qquad (55а)$$

На рис. 90 представлена кривая $\psi'_{0_c} = f\left(\frac{T}{T_0}\right)$, характеризующая качественную направленность процесса. Из рис. 90 видно, что преимущественное применение тепловых насосов относится к области низких отношений $\frac{T}{T_0}$, т. е. при условиях потребления предприятиями тепла относительно низкого потенциала и при наличии низкотемпературных производственных отходов тепла.

Принимая теперь во внимание потери в действительном цикле, находим

$$q_к + q_u + \Delta q = q_0 + Al_i;$$

$$\frac{Al_i}{q_к + q_u + \Delta q} = \frac{Al_{i_к}}{q_{к_к} + q_{u_к} + \Delta q_к},$$

причем

$$Al_i = Al\eta_i,$$

где η_i — индикаторный коэффициент;

Δq — тепло, соответствующее части индикаторной работы и отводимое главным образом водой в водяной рубашке компрессора. При повышенной температуре конденсации это тепло может быть использовано для предварительного нагрева холодной воды перед ее поступлением в конденсатор.

Тогда

$$\frac{Al_i}{q_0 + Al_i} - \frac{Al_{i_к}}{q_{0_к} - Al_{i_к}} = \frac{1}{\varepsilon\eta_i + 1} - \frac{1}{\varepsilon_к\eta_{i_к} + 1}.$$

Потери, вызываемые трением движущихся частей компрессора, мало зависят от его нагрузки и поэтому ими можно практически без ущерба пренебречь. С учетом к. п. д. электродвигателя и внутренней электросети $\eta_{эл}$ находим

$$\psi'_{действ} = \frac{860\eta_{эл}}{\dfrac{1}{\varepsilon\eta_i + 1} - \dfrac{1}{\varepsilon_к\eta_{i_к} + 1}} \tag{56}$$

и соответственно

$$\psi'_{0_i} = 860\ (\varepsilon\eta_i + 1); \tag{57}$$

$$\psi'_{0\ действ} = 860\,\eta_м\eta_{эл}\ (\varepsilon\eta_i + 1); \tag{58}$$

$\eta_м$ — механический к. п. д.

На тепловых электростанциях затрата килокалорий тепла топлива (*ктт*) на производство 1 *квт-ч* составляет

$$\frac{860}{\eta_{ст}\eta_э}\ ктт/квт\text{-}ч,$$

где $\eta_{ст}$ — к. п. д. электростанции;

$\eta_э$ — к. п. д. электропередачи.

Поэтому дополнительное количество килокалорий тепла топлива, затрачиваемое в связи с повышением в холодильном компрессоре температуры конденсации от $T_к$ до T, будет

$$\sigma = \frac{\dfrac{1}{\varepsilon\eta_i + 1} - \dfrac{1}{\varepsilon_к\eta_{i_к} + 1}}{\eta_м\eta_э\eta_{эл}} \tag{59}$$

и соответственно

$$\sigma_0 = \frac{1}{\varepsilon\eta_i + 1}\,\frac{1}{\eta_{ст}\eta_э\eta_м\eta_{эл}}. \tag{60}$$

Для сопоставления учтем, что при получении тепловой энергии из котельной

$$\sigma_{кт} = \frac{1+x}{\eta_{кт}} \; кгтт/кт, \tag{61}$$

где $\eta_{кт}$ — к. п. д. котельной;

x — доля расходов на собственные нужды котельной.

Наконец, при наличии гидроэлектрических станций и производстве тепла в электрокотлах имеем ($кт$ — калория тепла топлива)

$$\sigma_{эл} = 860\eta_{кт} \; кт/квт\text{-}ч. \tag{62}$$

Тогда энергетический выигрыш по сравнению с прямой трансформацией электроэнергии в тепло, характеризуемый коэффициентом преобразования ϱ, составит

$$\varrho = \frac{\eta_{эл}}{\eta_{кт}} \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon\eta_i + 1} - \frac{1}{\varepsilon_к\eta_{i_к} + 1}} \tag{63}$$

и соответственно

$$\varrho_0 = \frac{\eta_{эл}\eta_м}{\eta_{кт}} (\varepsilon\eta_i + 1). \tag{64}$$

Наряду с паровыми компрессионными машинами, использование электрической энергии для переноса тепла с низкого уровня на более высокий возможно с помощью полупроводниковых термоэлектрических батарей [228] или вихревого эффекта охлаждения и подогрева [229]. При наличии дешевого греющего тепла применяют абсорбционные холодильные машины.

Цикл с пароструйными приборами в качестве бустер-компрессоров

Осуществление современных технологических режимов низкотемпературного хранения и замораживания продуктов возможно при применении сложных и разобщенных по температурам двухступенчатых холодильных установок. На некоторых предприятиях, в особенности на распределительных холодильниках, работа низкотемпературных потребителей холода является сезонной или эпизодической. В этих условиях, наряду со сложным холодильным хозяйством, возникают значительные трудности в регулировании переменного теплового режима охлаждаемых помещений при изменяющихся тепловых нагрузках.

Решение этой задачи оказалось бы возможным при установке взаимозаменяемых одноступенчатых машин, работающих при одном только давлении всасывания и балансирующих всю тепловую нагрузку холодильника в целом. Однако для этого пришлось бы

устанавливать непосредственно у каждого потребителя (холодильной камеры и др.) бустер-компрессор.

Управление многочисленными бустер-компрессорами в значительном удалении от центрального машинного отделения является сложным.

Вместо механических бустер-компрессоров ВНИХИ предложил пароструйные приборы [175].

По этому циклу пар из испарительной системы с давлением p_0 предварительно направляется в пароструйный прибор, в котором за счет отбора перед конденсатором части рабочего пара высокого давления $p_к$ (по аналогии с рис. 12) осуществляется повышение давления перед одноступенчатым компрессором [175].

При установке пароструйного прибора давление понижается до необходимого уровня для каждого из низкотемпературных потребителей холода. При этой системе число одновременно работающих одноступенчатых компрессоров определяется в зависимости от общего теплового баланса холодильника.

Пароструйные приборы просты по своей конструкции, дешевы в изготовлении и надежны в эксплуатации, долговечны, не нуждаются в обслуживании и ремонте. Благодаря герметичности и отсутствию машинных частей, попадание масла и воздуха в систему исключается. Пароструйные приборы фактически не занимают площади из-за малых габаритов.

При практически наибольшем для одноступенчатых компрессоров отношении давлений $p_к/p_0 = 8$ и температуре конденсации $t_к = 30°$ температура кипения $t_0 = -26°$.

Основным показателем, характеризующим работу пароструйного прибора, является коэффициент инжекции. Он определяет количество пара, отсасываемого из испарителя, на 1 *кг* подаваемого рабочего пара

$$u = \frac{G_н}{G_р} = \frac{G_н}{G - G_н}, \qquad (65)$$

где u — коэффициент инжекции, *кг/кг*;

$G_н$ — часовое количество эжектируемого пара, *кг/час*;

$G_р$ — часовое количество рабочего пара, *кг/час*;

G — общее количество сжатого пара, *кг/час*.

Для этих условий согласно опытным данным в интервале температур кипения в низкотемпературных объектах $t_{0\,min} = -32 \div -38°$

$$m = \frac{1}{u} = -0{,}25t_{0\,min} - 3{,}33, \qquad (66)$$

$$t_к = 30°.$$

При 20° значение m увеличивается приблизительно в 1,25 раза.

Применение пароструйных приборов в качестве бустер-компрессоров может быть рекомендовано, если работа холодильной установки связана с эпизодическими максимальными нагрузками или доля низкотемпературного холода невелика.

Например, на распределительных холодильниках доля максимальной нагрузки на домораживание продуктов с —8 до —18° в годовом разрезе работы холодильных камер очень мала. Как правило, единовременное поступление продуктов производится лишь в одной-двух камерах. В остальных камерах хранения мороженых продуктов с малой тепловой нагрузкой температура воздуха —18° может поддерживаться с помощью одноступенчатых компрессоров. Таким образом, для увеличения перепада температур между воздухом и батареями пароструйный прибор включается только при поступлении продуктов. При этом наряду с применением более простого холодильного оборудования достигается значительное уменьшение охлаждающей поверхности батарей холодильных камер (перепад температур 15° вместо 8). Цикл с пароструйными приборами описан в работах [230—233].

По исследованиям ВНИХИ [33], вместо каскадного цикла для получения $t_0 = -120°$ может быть использован двухступенчатый компрессор с подключением пароструйного прибора (см. рис. 12). Для этой цели наиболее целесообразно применить бромированный ф-13 (CF_3Br) с нормальной температурой кипения —58,7° и критической 67,5°. При $t_0 = -120°$ давление кипения составляет около 0,013 *кГ/см*^{2}. Пароструйный прибор поджимает пары из испарителя до давления 0,134 *кГ/см*^{2}. Температуре конденсации 30° соответствует давление около 20 *кГ/см*^{2}. При этом режиме работы отношение давлений в каждой ступени компрессора составляет $\sim$ 12. При $t_0 = -115°$ расчетный коэффициент инжекции равен $\sim$0,8 *кГ/кГ* и необходимый действительный часовой объем компрессора низкой ступени $\sim$170—190 *м*^{3}*/час* на 1000 *ккал*.

Давления конденсации относительно велики, однако могут быть использованы компрессоры для кондиционирования воздуха, работающие с воздушным охлаждением конденсатора при давлении сжатия паров ф-22 до 22 *ата*.

ГЛАВА 8

НОВЫЕ РАБОЧИЕ ВЕЩЕСТВА

Развитие холодильного машиностроения на расширенной основе связано с применением новых эффективных рабочих веществ.

Ниже приведена характеристика новых рабочих веществ с их специализацией по типам машин и различным циклам.

ПОРШНЕВЫЕ КОМПРЕССОРЫ

Азеотропная смесь, фс-318 и ф-124

Азеотропная смесь из фреонов (40% C_4F_8 и 60% $CHFCl—CF_3$) имеет молекулярный вес 162,76 [234].

По экспериментальным исследованиям ВНИХИ: $t_s = -12{,}3°$, $t_к = 116{,}0°$, $p_{кр} = 35$ *ата*.

Термодинамические свойства этой смеси даны в табл. 86.

Таблица 8

Термодинамические свойства азеотропной смеси [234]

t, °C	p, *ата*	v', *л/кг*	$v'' \cdot 10^3$, *м³/кг*	r, *ккал/кг*
—20	0,730	0,63694	169,5	32,67
—15	0,920	0,64340	140,8	32,57
—10	1,130	0,65040	117,4	32,44
—5	1,360	0,65789	96,6	32,26
0	1,650	0,66577	80,8	32,06
5	1,980	0,67340	62,8	31,80
10	2,370	0,68143	57,6	31,51
15	2,835	0,68965	48,8	31,18
20	3,370	0,69844	41,6	30,80
25	3,975	0,70746	35,8	30,38
30	4,620	0,71684	31,3	29,91
35	5,355	0,72648	27,4	29,41
40	6,185	0,73719	24,1	28,89
45	7,060	0,74850	21,2	28,32
50	8,000	0,76132	18,8	27,71
55	9,035	0,77579	16,6	27,02
60	10,165	0,79114	14,56	26,36
65	11,435	0,80743	12,85	25,36
70	12,885	0,82508	11,4	24,36
75	14,435	0,84317	10,1	23,19
80	16,090	0,86430	8,80	21,89

Азеотропная смесь является побочным и неиспользуемым продуктом химического производства и поэтому может служить эффективным заменителем ф-142 в тепловых насосах.

Применение азеотропной смеси особенно целесообразно для герметичных агрегатов малой производительности со встроенными электродвигателями и воздушным охлаждением конденсаторов, используемых в условиях тропического климата.

Согласно ГОСТу на герметичные агрегаты малой производительности (до 4000 *ккал/час*), компрессоры должны быть рассчитаны с учетом температуры наружного воздуха 40°. При конструировании принимают среднюю разность температур между воздухом и конденсатором 10°. Таким образом, максимальное расчетное давление нагнетания $p_к$ составляет 12,4 *ата* (ф-12).

В соответствии с ТУ для тропического климата необходимо принимать расчетную температуру воздуха 55°. При перепаде температур между воздухом и фреоном, равным 12°, давление конденсации ф-12 возрастает до 18 *ата*. Поэтому необходим переход от ф-12 к другому холодильному агенту, создающему в условиях тропического климата давления, не превышающие нормальных расчетных. Тогда можно было бы использовать унифицированные ряды машин. Этим обеспечивается их универсальность.

Как видно из табл. 86, при требуемой для тропических условий температуре конденсации 68° давление азеотропной смеси составит около 12,4 *ата*; это вполне обеспечивает использование нормальных агрегатов.

Согласно испытаниям ЦКБ ХМ, при заполнении стандартного фреонового агрегата ФВ-4 азеотропной смесью коррозии не наблюдалось, и растворимость масла, применяемого для ф-12, оказалась вполне удовлетворительной. При работе со змеевиковым испарителем затруднений в возврате масла в картер компрессора не возникало.

Температура нагнетания была относительно низка: при $t_0 = -10°$ и $t_к = 70°$ она не превышала 86° даже при перегреве всасываемого компрессором пара на 40°.

По расчетам Бадылькеса, для получения одинаковой холодопроизводительности диаметр цилиндра компрессора должен быть увеличен в 1,35 раза по сравнению с компрессорами унифицированного фреонового ряда:

$$d = 36 \text{ мм вместо } 26;$$

$$d = 50 \text{ мм вместо } 36.$$

Пентафторэтан, ф-115

Пентафторэтан (C_2F_5Cl) совершенно нетоксичен, невзрывоопасен, химически наиболее стабилен и совершенно инертен к металлам [235]. Молекулярный вес 154,48.

Характеристика ф-115 [74]

t_s, °C	—38
t_f, °C	—106
$t_{кр}$, °C	80
$p_{кр}$, *ата*	32
$v_{кр}$, *л/кГ*	1,68
γ', *кГ/л* при 30°	1,258
γ'', *кГ/м³* при —38°	8,33
c_x, *ккал/кГ* °C при 30°	0,29
c_p, *ккал/кГ* °C при 30° и 1 *атм*	0,164
k	1,09
r, *ккал/кГ* при —38°	31,4

Бадылькесом [235] было проведено исследование свойств ф-115 с помощью термодинамического подобия и других теоретических закономерностей.

Давление наыщенного пара ф-115 и сопоставление с другими холодильными агентами даны в табл. 87.

Таблица 87

Давление паров ф-115, ф-22, ф-12 и NH_3

t, °C	p, *ата*			
	ф-115	ф-22	ф-12	NH_3
—50	0,53	0,660	0,399	0,417
—40	0,93	1,077	0,655	0,732
—30	1,46	1,680	1,025	1,219
—20	2,20	2,510	1,540	1,940
—10	3,19	3,630	2,236	2,966
0	4,47	5,090	3,149	4,379
10	6,11	6,990	4,318	6,271
20	8,15	9,350	5,785	8,741
30	10,69	12,27	7,592	11,895
40	13,70	15,79	9,784	15,850

Удельные объемы жидкости и пара ф-115 на кривой насыщения даны в табл. 88.

Таблица 88

Удельные объемы ф-115

	t, °C								
	—50	—40	—30	—20	—10	0	10	20	30
v', *л/кГ*	0,627	0,642	0,657	0,675	0,694	0,714	0,737	0,762	0,794
v'', *м³/кГ*	0,2112	0,1365	0,0894	0,0609	0,0431	0,0313	0,0232	0,0176	0,0135

Теплоемкость кипящей жидкости (*ккал/кГ* °C)

$$c'_x = 0{,}0475 + 0{,}0008\ T.$$

В связи с низкой нормальной температурой кипения и большими значениями мольной теплоемкости жидкости применение

регенеративного цикла должно значительно увеличить теоретическую объемную холодопроизводительность и холодильный коэффициент.

Было установлено [235], что без переохлаждения жидкости объемная холодопроизводительность при $t_0 = -38°$ и $t_к = 30°$ составляет около 113 *ккал/м*^{3}. Между тем при переохлаждении жидкости до —7° путем перегрева всасываемого компрессором пара до 20° холодопроизводительность возрастает до 160 *ккал/м*^{3}. Полученный результат соответствует теоретическим положениям (стр. 237).

В табл. 89 даны конструктивно-эксплуатационные показатели ф-115 в сопоставлении с полученными для ф-12 и ф-22 ($t_0 = -38°$, $t_к = 30°$, перегрев всасываемых паров до 20°).

Таблица 89

Конструктивно-эксплуатационные показатели ф-115, ф-12 и ф-22

Показатели	ф-115	ф-12	ф-22
$p_к$, *ата*	10,69	7,592	12,27
p_0, *ата*	1,033	0,719	1,188
$p_к/p_0$	10,3	10,6	10,3
Отношение диаметров компрессора $\frac{D}{D_{ф\text{-}12}}$	0,83	1,00	0,77
Температура нагнетания	84	110	135
Степень токсичности (в возрастающем порядке)	1	2	3
Растворимость в минеральном смазочном масле	мала	полная	ограниченная
Растворимость воды (в возрастающем порядке)	1	2	3

Существенное преимущество ф-115 по сравнению с ф-22 заключается в том, что он менее токсичен и обеспечивает более низкую температуру конца сжатия. Благодаря этому расширяется область применения одноступенчатого цикла (особенное значение это имеет для малых установок) и, кроме того, увеличивается стойкость прокладочных материалов. В агрегатах для кондиционирования воздуха, оборудованных воздушными конденсаторами, давления нагнетания более низки по сравнению с ф-22.

Азеотропная смесь, ф-115 и ф-22

Азеотропная смесь, состоящая из 48,8% ф-22 и 51,2% ф-115, вследствие меньшего молекулярного веса по сравнению с ф-115, при использовании в поршневых холодильных машинах способствует снижению дроссельных потерь в клапанах (см. гл. 7).

По новейшим опытным данным [236] $t_s = -45{,}63°$. Поэтому действительная объемная холодопроизводительность оказалась больше на 10—12% по сравнению с ф-22 ($t_s = -40{,}8°$).

Давление пара на кривой насыщения составляет

t, °C	—45,63	—28,91	—23,36	4,42	43,3
p, *ата*	1,0332	2,095	2,594	6,728	18,630

Путем интерполяции находим

t, °C	30	20	10	0	—10	—20	—30	—40
p, *ата*	13,65	10,50	8,00	5,87	4,20	2,91	1,97	1,30

При $t_0 = -28{,}91°$, $t_к = 43{,}3°$ и температуре всасываемого перед компрессором пара 17,33° индикаторный холодильный коэффициент [237]

$$\varepsilon_i = \eta_i \varepsilon = \eta_i \frac{q_0}{Al} = 1{,}49.$$

Для тех же условий было получено для ф-115 $\varepsilon_i = 1{,}35$.

Трифторэтан, ф-143

Трифторэтан ($CH_3—CF_3$) — неиспользуемый отход при производстве ф-142. В целях применения этого дешевого холодильного агента ВНИХИ на основе теории подобия составлены pv, p и s, i-диаграммы [237]. При этом в качестве исходных опытных величин приняты данные Мирса [77]:

t_s, °C	—47,6
$t_{кр}$, °C	73,1
$p_{кр}$, *ата*	38,5
$v_{кр}$, *л/кГ*	2,25

В табл. 90 приведена теоретическая объемная холодопроизводительность ф-143.

Таблица 9

Теоретическая объемная холодопроизводительность ф-143 (в *ккал/м*³) [237]

t, °C	Температура перед регулирующим вентелем, t° C				
	—15	0	10	20	30
—90	18,8	12,6	11,1	9,5	7,8
—80	10,3	27,5	24,3	20,9	17,4
—70	77,3	53,6	47,6	41,4	34,9
—60	137,4	96,6	86,4	75,7	64,6
—50	—	163,4	146,8	129,5	111,6
—40	—	258,7	233,6	—	180,2
—30	—	408,8	370,8	330,9	289,8
—20	—	613,7	558,7	501,2	441,8
—10	—	899,2	821,5	740,2	656,4

В табл. 91 дано сопоставление ф-143 с другими холодильными агентами для $t_0 = -15°$ и $t_к = 30°$.

Таблица 91

Сопоставление ф-12, ф-22 и ф-143

Холодильный агент	$p_к$, *ата*	p_0, *ата*	$\frac{p_к}{p_0}$	Температура нагнетания, $t°$ С	Теоретический часовой объем на 1000 *ккал/м³*
ф-143	15,10	3,97	3,80	34	1,85
NH_3	11,89	2,41	4,95	99	1,93
ф-22	12,27	3,03	4,05	55	2,02
ф-12	7,58	1,86	4,07	39	3,27

Таким образом, для работы на ф-143 можно использовать унифицированные компрессоры, рассчитанные для аммиака и ф-22.

При температурах кипения до $\sim -47°$ ф-143 обеспечивает работу холодильной установки без наличия вакуума в системе. В двухступенчатых установках при тех же рабочих температурах кипения и конденсации отношение давления $\frac{p_к}{p_0}$ у ф-143 меньше по сравнению с аммиаком и ф-22. Например, при $t_0 = -50°$ и $t_к = 30°$ отношение $\frac{p_к}{p_0}$ составляет: для аммиака 28,6; ф-22—18,6; ф-143—16,4.

Минимальные давления в поршневой машине определяются практически достигаемым в ней вакуумом, зависящим от дроссельных потерь в клапанах (0,1 *ата*). При этом минимальные температуры кипения составляют: для аммиака —70°, ф-12—72°, ф-22—80°, ф-143 — 85°.

s, *i*-диаграмма и *pv*, *p*-диаграмма даны на рис. 91 и 92.

Трифторбромметан, ф-13В1

Трифторбромметан (CF_3Br) может служить промежуточным холодильным агентом между ф-143 и ф-13, так как его нормальная температура кипения —58,7°. Молекулярный вес 149.

Этот холодильный агент не ядовит, инертен к металлам и совершенно невзрывоопасен; он может применяться даже в качестве эффективного огнетушительного средства. Растворимость в масле при 25° и 1 *атм* составляет 0,016 *г/см³*.

Характеристика ф-13В1 [74]:

γ'' при —15°, *кГ/л*	0,0415
γ'' при 30°, *кГ/л*	0,15
γ' при —18°, *кГ/л*	1,81
γ' при —27°, *кГ/л*	1,55
$t_{кр}$, °С	67,5
$p_{кр}$, *ата*	41,3
r при 1 *атм*, *ккал/кГ*	29,7
t_f, °С	—143,2
k при 25°	1,116
c'_x при 0°, *ккал/кГ* °С	0,19
c_p при 0° и 1 *атм*, *ккал/кГ* °С	0,115

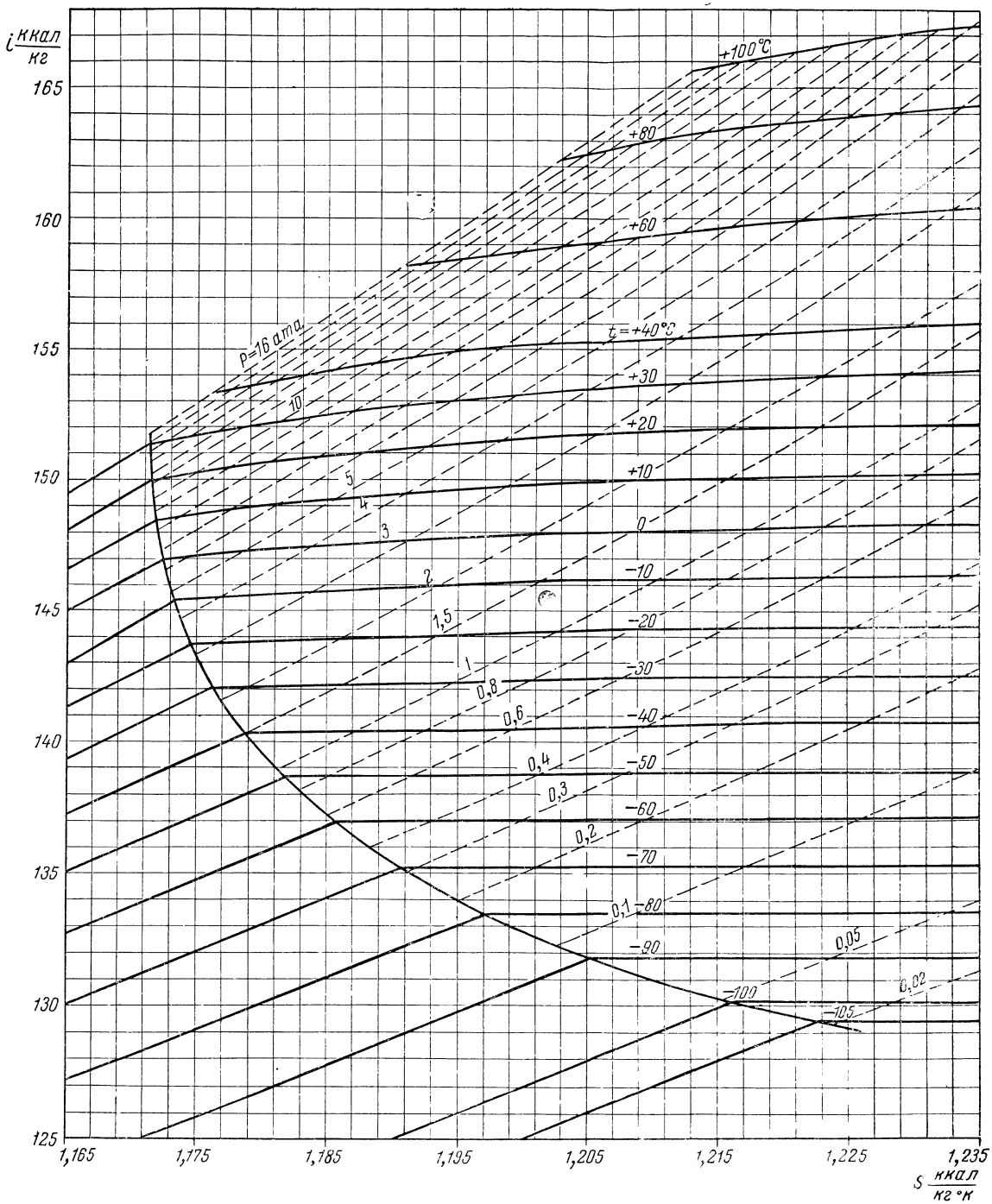


Рис. 91. s, i-диаграмма ф-143

И. С. Бадылькес

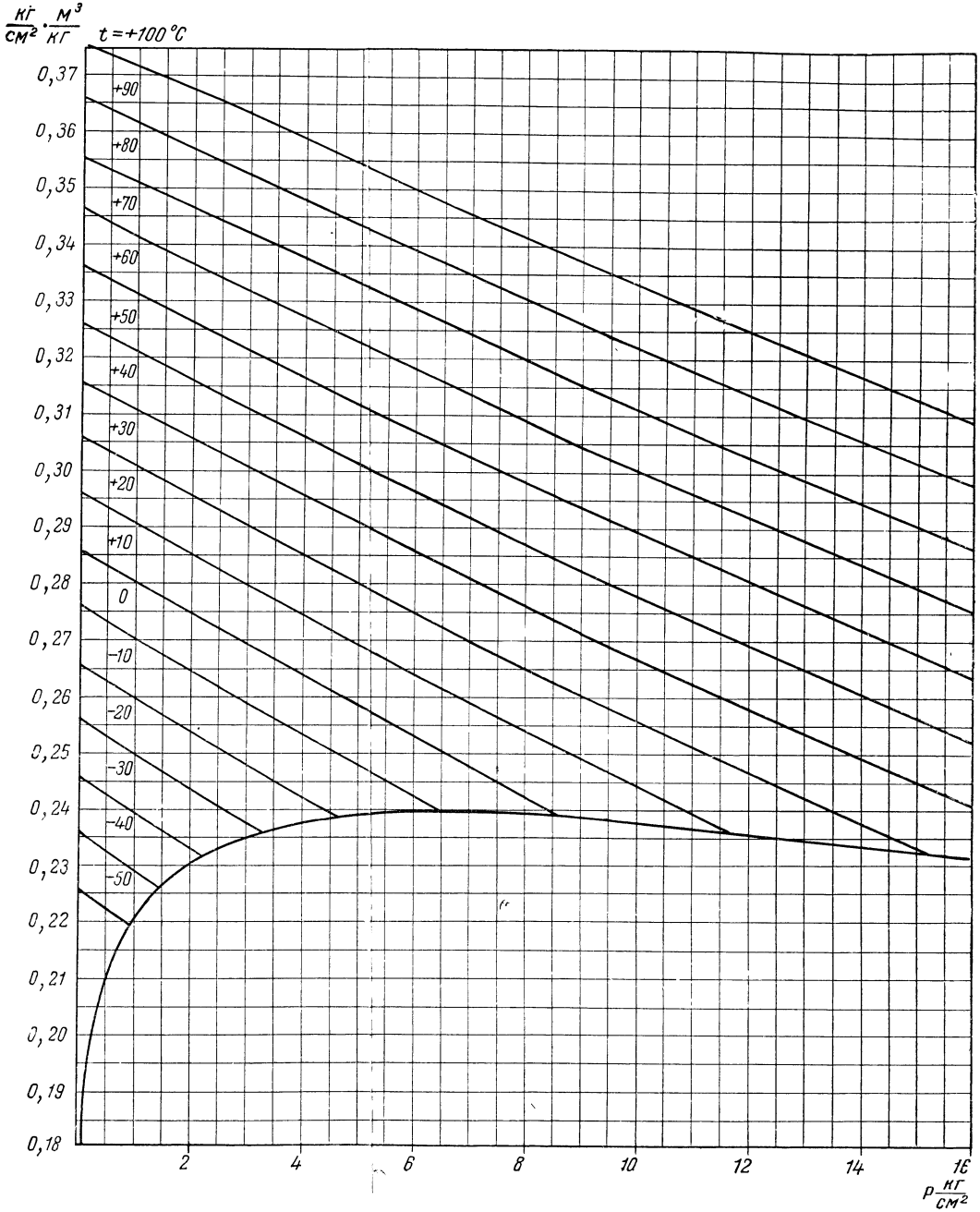


Рис. 92. pv, p-диаграмма ф-143

Термодинамические свойства ф-13В1 приведены в табл. 92.

Таблица 92

Термодинамические свойства ф-13В1 [74]

t, °С	p, *ата*	v', *л/кГ*	v'', *м³/кГ*	r, *ккал/кГ*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*
—40	2,3	0,523	0,055	27,9	92,8	120,7
—30	3,3	0,536	0,0388	26,8	94,5	121,3
—20	4,7	0,550	0,0208	25,8	96,3	121,9
—10	6,4	0,564	0,0208	24,3	98,1	122,4
0	8,6	0,581	0,0154	22,8	100,0	122,8
10	11,3	0,601	0,0116	21,3	101,9	123,2
20	14,5	0,624	0,0088	19,5	103,9	123,4
30	18,4	0,655	0,0067	17,5	105,6	123,2
40	23,0	0,698	0,0049	15,1	107,9	123,0

С помощью уравнений подобия значения давлений, температур и объемов были уточнены и рассчитаны до —115° (табл. 93).

Таблица 93

Давления и объемы ф-13В1

t, °С	p, *ата*	v', *л/кГ*	v'', *м³/кГ*	t, °С	p, *ата*	v', *л/кГ*	v'', *м³/кГ*
—115	0,0217	0,4448	4,141	—35	2,881	0,5250	0,04377
—110	0,0346	0,4488	2,678	—30	3,443	0,5322	0,03697
—105	0,0481	0,4526	1,984	—25	4,115	0,5393	0,03116
—100	0,0804	0,4565	1,221	—20	4,890	0,5197	0,02638
— 95	0,1193	0,46073	0,8454	—15	5,735	0,5582	0,02258
— 90	0,1685	0,4654	0,6142	—10	6,710	0,56535	0,01934
— 85	0,2319	0,4698	0,4573	— 5	7,792	0,5764	0,01665
— 80	0,3199	0,4746	0,3393	0	8,709	0,5848	0,01486
— 75	0,4361	0,4794	0,2545	5	10,332	0,5952	0,01247
— 70	0,5770	0,4851	0,1961	10	11,803	0,6061	0,01084
— 65	0,7362	0,4894	0,1569	15	13,426	0,6166	0,109434
— 60	0,9700	0,49515	0,1213	20	15,188	0,6296	0,008232
— 55	1,232	0,5004	0,09711	25	17,118	0,6429	0,007186
— 50	1,549	0,5066	0,7843	30	19,215	0,65795	0,006276
— 45	1,916	0,5123	0,06430	35	21,498	0,6768	0,005511
— 40	2,353	0,5186	0,05301	40	23,952	0,6945	0,004780

На основании полученных данных можно установить следующие области преимущественного применения ф-13В1.

1. В одноступенчатых установках, особенно для небольших скороморозильных аппаратов, работающих в переходное время года. При эпизодической эксплуатации таких установок энергетические потери по сравнению с двухступенчатым циклом малы.

Некоторое снижение теоретической удельной холодопроизводительности из-за более низкой критической температуры компенсируется меньшими действительными потерями, характеризуемыми отношением $\frac{p_к}{p_0}$. Вследствие малого значения показателя адиабаты температура нагнетания ниже по сравнению с ф-22.

2. В двухступенчатых установках — до температур кипения —95°, так как конструктивно-эксплуатационные показатели ф-13В1 для низких температур оказываются более благоприятными по сравнению с ф-22 и ф-12 (табл. 94).

Таблица 94

Конструктивно-эксплуатационные показатели ф-13В1, ф-22 и ф-12

$t_0 = -40°$, $t_к = 30°$

Холодильный агент	p, ата		$\frac{p_к}{p_0}$	Теоретический часовой объем (ф-22 = 100%)
	p_0	$p_к$		
ф-22	1,076	12,26	11,4	100
ф-12	0,655	7,58	11,6	167
ф-13В1	2,353	19,22	8,2	62

3. В двухступенчатых установках с подключением бустер компрессоров (пароструйных приборов) для получения температур кипения до —115°.

Шестифтористая сера, SF_6

Шестифтористая сера [238] впервые была получена в 1900 г. сжиганием серы во фторе. В обычных условиях она представляет собой бесцветный газ, химически устойчивый, нетоксичный, инертный к меди, серебру и нержавеющей стали.

В настоящее время SF_6 применяют только в электротехнике для охлаждения мощных генераторов и трансформаторов, а также в противопожарной технике в качестве огнетушительного средства.

Мангарт [239] еще в 1930 г. предложил использовать шестифтористую серу в качестве холодильного агента. Тем не менее она до настоящего времени применения в холодильной технике не нашла.

Изучение термодинамических свойств шестифтористой серы началось в 1932 г. Однако в литературе имеется очень мало сведений о ее свойствах. Экспериментально исследованы лишь кривая сублимации и небольшая область кривой давления пара до —46° [240], критическая температура, давление и удельный вес, сжимаемость перегретых паров от 0 до 50°. С помощью методов квантовой механики по спектроскопическим данным рассчитана теплоемкость в идеальногазовом состоянии.

Сотрудники американской фирмы «Allied Chemical and Due Corporation» на основе литературных данных и частично собственных исследований составили уравнение «прямолинейного диаметра». Кроме того, Р. Планк [241] дал приближенное уравнение для кривой давления пара и рассчитал теплоту испарения. Однако, как отмечено в этих работах, предложенные уравнения являются весьма приближенными и нуждаются в дальнейшем экспериментальном уточнении. Так, уравнение кривой давления пара составлено лишь по двум точкам (одна из которых — критическая — определена не вполне точно), а уравнение состояния — по данным сжижаемости, относящимся к положительным температурам. Калорические величины — энтальпия и энтропия — вообще не рассчитывались.

Широкое экспериментальное исследование было проведено Перельштейном [43, 98].

Экспериментально найденная кривая давления пара от —31° до критической точки (45,55° С; 38,15 *ата*) характеризуется уравнением

$$\lg p = A_1 - \frac{B_1}{T} + C_1 \lg T + D_1 T,$$

где $A_1 = 167{,}704$; $B_1 = 4900{,}88$; $C_1 = -66{,}922$; $D_1 = 0{,}052679$; p, *ата*.

Степень точности 0,3% (в критической точке — около 0,6%). Удельный вес в критической точке 0,741 *л/кГ*.

Составленное уравнение состояния в форме Битти — Бриджмена удовлетворительно описывает правую пограничную кривую в интервале температур от —50 до 40°, а также область перегретого пара от —50 до 100° и давлений — от 2,11 до 32 *ата*. Принятое уравнение имеет вид

$$P = \frac{R(v + B')T}{v^2} - \frac{A'}{v^2},$$

причем

$$A' = A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right); \quad B' = B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right),$$

где $A_0 = 7{,}5275$; $a = 0{,}6952 \cdot 10^{-3}$; $B_0 = 2{,}50685 \cdot 10^{-3}$; $b = 0{,}8466 \times \times 10^{-3}$; $R = 5{,}8071$; P, *кГ/м²*; v, *м³/кГ*.

Значения теплоемкости насыщенной жидкости c'_x даны на рис. 93. Характерно, что в большом диапазоне (—50÷20°) теплоемкость остается неизменной.

По литературным данным теплоемкость шестифтористой серы в идеальногазовом состоянии

$$c_v^{id} = a' + b'T - \frac{d'}{T^2},$$

где $a' = 0{,}2049$; $b' = 2{,}88 \cdot 10^{-5}$; $d' = 6{,}17 \cdot 10^3$.

С помощью c_v^{id} и уравнения состояния (см. гл. 2) были определены значения энтропии и энтальпии.

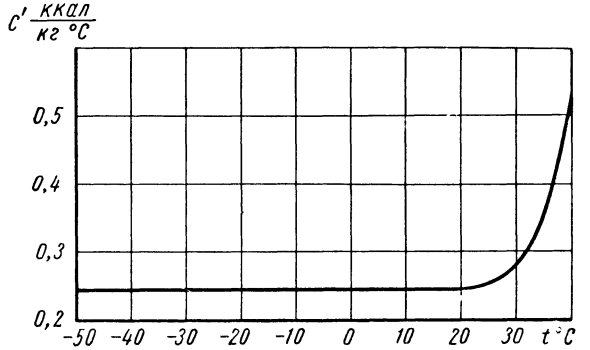


Рис. 93. Значения c_x'

Свойства SF_6 приведены в табл. 95 и на рис 94.

Шестифтористая сера, так же как ф-115, принадлежит к холодильным агентам, у которых применение регенеративного цикла

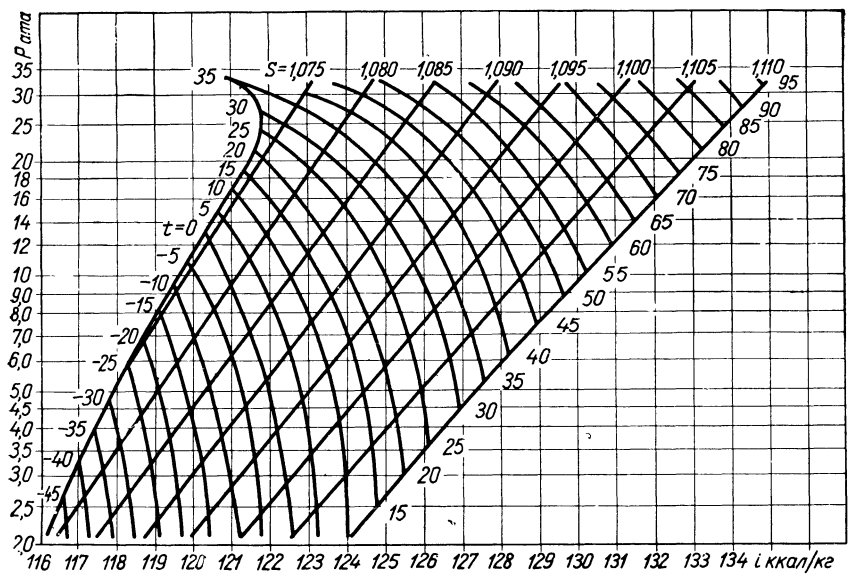


Рис. 94. i, p-диаграмма SF_6

заметно увеличивает теоретическую объемную холодопроизводительность и холодильный коэффициент.

По теоретической объемной холодопроизводительности шестифтористая сера в 2—2,5 раза превосходит аммиак и ф-22. Наряду

Таблица 95

Таблица насыщенного пара SF_6

t, °C	p, *ата*	v', *л/кГ*	$v'' \times 10^3$, *м³/кГ*	γ', *кГ/л*	$\gamma'' \times 10^{-3}$, *кГ/м³*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*	r, *ккал/кГ*	s', *ккал/кГ °К*	s'', *ккал/кГ °К*
—50	2,11	0,54686	57,835	1,82863	0,01729	87,50	116,13	28,63	0,95061	1,07891
—48	2,32	0,54963	52,61	1,81939	0,01891	88,00	116,30	28,30	0,95269	0,07838
—46	2,54	0,55246	48,25	1,81007	0,02061	88,50	116,47	27,97	0,95477	1,07790
—44	2,78	0,55535	44,38	1,80066	0,02240	89,00	116,64	27,64	0,95685	1,07746
—42	3,03	0,55832	40,89	1,79115	0,02429	89,50	116,50	27,31	0,94892	1,07706
—40	3,30	0,56138	37,74	1,78153	0,02629	90,00	116,98	26,98	0,96009	1,07670
—38	3,59	0,56445	34,91	1,77179	0,02841	90,50	117,15	26,65	0,96304	1,07637
—36	3,89	0,56763	32,34	1,76192	0,03066	91,00	117,32	26,32	0,96509	1,07607
—34	4,21	0,57089	30,00	1,75191	0,03305	91,50	117,49	25,99	0,96713	1,07580
—32	4,54	0,57423	27,86	1,74175	0,03559	92,00	117,66	25,66	0,9616	1,07556
—30	4,895	0,57766	25,89	1,73143	0,03829	92,50	117,83	25,33	0,97117	1,07534
—28	5,27	0,58119	24,08	1,72095	0,04116	93,00	118,00	25,00	0,97318	1,07515
—26	5,655	0,58482	22,42	1,71030	0,04421	93,50	118,17	24,67	0,97518	1,07499
—24	6,06	0,58856	20,90	1,69948	0,04745	94,00	118,34	24,34	0,97716	1,07485
—22	6,49	0,59240	19,52	1,68848	0,05089	94,50	118,51	24,01	0,97913	1,07473
—20	6,94	0,59635	18,26	1,67730	0,05455	95,00	118,68	23,68	0,98109	1,07463
—18	7,41	0,60041	17,10	1,66593	0,05844	95,50	118,85	23,35	0,98304	1,07455
—16	7,90	0,60458	16,03	1,65437	0,06257	96,00	119,02	23,02	0,98497	1,07449
—14	8,41	0,60888	15,05	1,64261	0,06695	96,50	119,19	22,69	0,98689	1,07444
—12	8,945	0,61332	14,14	1,63064	0,07159	97,00	119,36	22,36	0,98878	1,07440
—10	9,50	0,61792	13,29	1,61845	0,07550	97,50	119,52	22,02	0,99070	1,07437
— 8	10,08	0,62269	12,50	1,60603	0,08169	98,00	119,68	21,68	0,99259	1,07435
— 6	10,69	0,62763	11,76	1,59337	0,08716	98,50	119,84	21,34	0,99446	1,074335
— 4	11,32	0,63276	11,07	1,58045	0,09293	99,00	120,00	21,00	0,99630	1,074325

t, °C	p, *ата*	v', *л/кГ*	$v'' \times 10^3$, *м³/кГ*	γ', *кГ/л*	$\gamma'' \times 10^{-3}$, *кГ/м³*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*	r, *ккал/кГ*	s', *ккал/кГ °К*	s'', *ккал/кГ °К*
— 2	11,97	0,063809	10,43	1,56725	0,09898	99,50	120,155	20,655	0,99815	1,07432
0	12,66	0,64363	9,841	1,55375	0,10535	100,00	120,31	20,31	1,00000	1,07432
2	13,37	0,64938	9,282	1,53992	0,11204	100,50	120,45	19,95	1,00181	1,074315
4	14,11	0,65538	8,751	1,52573	0,11906	101,00	120,59	19,59	1,00362	1,074305
6	14,88	0,66165	8,251	1,51115	0,12643	101,50	120,73	19,23	1,00541	1,07429
8	15,68	0,66823	7,782	1,49615	0,13417	102,00	120,00	18,87	1,00716	1,07427
10	16,51	0,67514	7,340	1,48070	0,14230	102,50	121,00	18,50	1,00891	1,07424
12	17,38	0,68243	6,930	1,46477	0,15080	103,00	121,12	18,12	1,01066	1,07420
14	18,28	0,69006	6,545	1,44833	0,15970	103,50	121,24	17,74	1,01240	1,07415
16	19,22	0,69817	6,180	1,43135	0,16900	104,00	121,35	17,35	1,01410	1,07408
18	20,19	0,70675	5,832	1,41380	0,17880	104,50	121,45	16,95	1,01580	1,07399
20	21,20	0,71592	5,499	1,39565	0,18920	105,00	121,54	16,54	1,01740	1,07386
22	22,25	0,72575	5,179	1,37680	0,20030	105,50	121,62	16,12	1,01910	1,07369
24	23,35	0,73651	4,870	1,35715	0,21120	106,00	121,68	15,68	1,02071	1,07348
26	24,49	0,74809	4,570	1,33650	0,22500	106,50	121,73	15,23	1,02220	1,07313
28	25,67	0,76079	4,278	1,31455	0,23880	107,00	121,75	14,75	1,02385	1,07283
30	26,90	0,77459	3,993	1,29090	0,25370	107,60	121,77	14,17	1,02570	1,07248
32	28,18	0,79034	3,714	1,26505	0,27060	108,20	121,74	13,51	1,02770	1,07208
34	29,51	0,80904	3,440	1,23630	0,29000	108,90	121,69	12,79	1,02990	1,07152
36	30,90	0,82978	3,169	1,20375	0,31240	109,70	121,555	11,85	1,03240	1,07074
38	32,34	0,85570	2,901	1,16610	0,34180	110,60	121,36	10,76	1,03500	1,06954
40	33,84	0,89476	2,633	1,11762	0,38550	111,60	120,93	9,33	1,03800	1,06779

с этим обеспечивается возможность работы одноступенчатым сжатием до —45°, поскольку отношение $\frac{p_к}{p_0}$ не превышает 9. При этом температура нагнетания значительно ниже по сравнению с ф-22.

Конструктивно-эксплуатационные показатели для SF_6 и ф-22 при $t_0 = -35°$ приведены в табл. 96.

Таблица 96

Конструктивно-эксплуатационные показатели SF_6 и ф-22 [43]

$t_к$, °С	q_v, *ккал/м³*	K, *ккал/квт-ч*	$\frac{p_к}{p_0}$
30	213 (ф-22)	2270 (ф-22)	9,8 (ф-22)
перегрев всасываемого пара до 20 . . .	436 (SF_6)	2013 (SF_6)	6,64 (SF_6)
20	230 (ф-22)	2838 (ф-22)	6,92 (ф-22)
перегрев всасываемого пара до 15 . . .	493 (SF_6)	2637 (SF_6)	5,23 (SF_6)

Следует полагать, что более низкие показатели по теоретической удельной холодопроизводительности у SF_6 могут быть компенсированы меньшими действительными потерями в связи с малым отношением $\frac{p_к}{p_0}$.

Тройная точка шестифтористой серы — $t_{тр} = -50{,}8°$, $p_{тр} = 2{,}1$ *ата*.

Неазеотропная смесь, ф-13В1 и ф-22

В неазеотропной смеси сначала испаряется легкокипящий холодильный агент ф-13В1. При этом в жидкости повышается содержание ф-22, и температура кипения раствора при постоянном давлении постепенно возрастает. Таким образом, при переменном весовом составе ф-13В1 возможно получение различных зон температур.

Значения давлений насыщенного пара неазеотропной смеси при различных весовых составах ф-13В1 приведены ниже [236]:

t, °С	—28,91	—23,36	4,42	43,3
p, *ата*:				
при $\xi = 0{,}25$	2,1231	2,6573	6,9487	19,5038
» $\xi = 0{,}50$	2,5730	3,1736	8,1152	21,7227
» $\xi = 0{,}75$	3,0651	3,7430	9,2400	23,9020

В табл. 97 приведены давления кипения и действительная объемная холодопроизводительность для различных растворов (в вес. %) и однокомпонентных фреонов при начальной $t_0 = -28{,}91°$, $t_к = 43{,}3°$ и температуре всасываемого перед компрессором пара 18,33°.

Таблица 97

Характеристика различных растворов и однокомпонентных фреонов [236]

Холодильный агент	t_s, °C	Действительная объемная холодопроизводительность (в % к ф-12)	p_0, *ата*
ф-12	—29,8	100	1,0756
74,2% ф-12+25,8% ф-152 . .	—33,5	122	1,250
25% ф-22+75% ф-12	—	130	1,434
50% ф-22+50% ф-12	—	171	1,652
ф-22	—40,8	189	1,758
48,8% ф-22+51,2% ф-115 . .	—45,63	212	2,095
25% ф-13Б1+75% ф-22 . . .	—	248	2,123
50% ф-13В1+50% ф-22 . . .	—	283	2,573

При этом индикаторный холодильный коэффициент для раствора ф-13В1 и ф-22 составляет

ξ (вес. % ф-13В1) . . .	0	0,25	0,50	0,75	1,00
ε_i	1,38	1,63	1,46	1,45	1,51

При тех же условиях для ф-12 $\varepsilon_i = 1{,}20$ [236]. Применение неазеотропной смеси открывает большие возможности рационального использования стандартных компрессоров в зависимости от заданной производительности и рабочих параметров.

ЦЕНТРОБЕЖНЫЕ АГРЕГАТЫ

К холодильным агентам, используемым в центробежных агрегатах, предъявляют специальные требования: высокий молекулярный вес, малый перегрев в конце сжатия, умеренные давления кипения и конденсации и др.

Из новых холодильных агентов в центробежных агрегатах могут быть использованы: смесь фс-318 + ф-124 или ф-142 — для высоких температур кипения и конденсации, особенно в установках кондиционирования воздуха и теплонасосных станциях; ф-115 — для низкотемпературных центробежных агрегатов с малым числом колес.

Нормальный перфторбутан, C_4F_{10}

Фторуглеводороды алифатического ряда наименее реакционноспособны и токсичны из всех органических соединений. Атомы фтора в этих соединениях менее подвержены гидролизу, чем атомы хлора. Фторуглероды устойчивы к окислению и не горят. При действии наиболее энергичных химических агентов, даже щелочных металлов, они устойчивы до сравнительно высоких температур.

Это объясняется чрезвычайной прочностью связи C — F и выделением большой теплоты образования перфторуглеродов. Даже 96%-ная азотная и дымящая серная кислоты, нитрующая смесь, хромовая смесь, растворы перманганата не действуют на фторуглероды.

Фторуглероды термически очень устойчивы. Они могут нагреваться до 400—500° даже в присутствии катализаторов, например тонко измельченного CaF_2. Только при температурах красного каления фторуглероды распадаются на углерод и CF_4.

Молекулярный вес C_4F_{10} 238,04. Нормальная температура кипения около —2°.

На основе методов подобия и других найденных закономерностей определены ее термодинамические свойства (табл. 98).

Таблица 98

Термодинамические свойства C_4F_{10} [35]

t, °C	p, *ата*	v', *л/кГ*	v'', *м³/кГ*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*	s', *ккал/кГ °K*	s'', *ккал/кГ °K*
—40	0,168	0,581	0,495	90,24	115,46	0,9612	1,0694
—35	0,220	0,587	0,395	91,43	116,40	0,9662	1,0711
—30	0,288	0,592	0,295	92,61	117,33	0,9712	1,0729
—25	0,372	0,598	0,240	93,81	118,28	0,9761	1,0747
—20	0,470	0,604	0,186	95,02	119,23	0,9809	1,0766
—15	0,608	0,610	0,150	96,25	120,33	0,9851	1,0784
—10	0,745	0,616	0,121	97,43	121,16	0,9904	1,0804
— 5	0,904	0,622	0,102	98,71	122,13	0,9952	1,0825
0	1,100	0,629	0,084	100,00	123,11	1,0000	1,0844
5	1,35	0,636	0,071	101,28	124,08	1,0045	1,0865
10	1,62	0,643	0,058	102,57	125,06	1,0090	1,0885
15	1,94	0,652	0,0496	103,87	126,08	1,0141	1,0907
20	2,33	0,660	0,0410	105,18	127,11	1,0181	1,0929
25	2,73	0,669	0,0369	106,51	128,04	1,0226	1,0948
30	3,15	0,677	0,0307	107,84	128,97	1,0270	1,0967

Недавно проведенными экспериментальными работами параметры $P — v — T$ были уточнены и значительно расширены [86]. Однако новые данные лишь незначительно отличаются от указанных в табл. 98.

Уравнение состояния при p до 56 *ата* и $t = 170°$:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{A_2}{(v-b)^2} + \frac{A_3}{(v-b)^3} - \frac{A_4}{(v-b)^4} + \frac{A_5}{(v-b)^5},$$

при этом v, *л/г-моль*; p, физ. *атм*.

По форме это уравнение соответствует уравнению Р. Планка (см. стр. 29), модифицированному Мартином и Хоу.

Здесь коэффициенты A_2, A_3, A_4 и A_5 представлены в виде следующих температурных функций:

$$A_2 = 21{,}286787 - 0{,}01653905\ T + 636{,}4126 \cdot e^{-0{,}014170727};$$

$$A_3 = 4{,}506756 - 1{,}1137337 \cdot 10^{-3}T + 191{,}63593 \cdot e^{-0{,}014170727};$$

$$A_4 = 0{,}680732; \qquad A_5 = 9{,}8951 \cdot 10^{-5}T;$$

$$R = 0{,}082054; \qquad b = 0{,}095741.$$

Нормальная температура кипения $t_s = -2{,}0°$.

Критические параметры

$t_{кр} = 113{,}2 \pm 0{,}1°$; $p_{кр} = 22{,}93$ физ. *атм*; $\gamma_{кр} = 0{,}629$ *кГ/л*.

Уравнение кривой давления пара

$$\lg p = 51{,}5505 - \frac{2589{,}94}{T} - 18{,}5852 \lg T + 0{,}011856T,$$

при этом p выражено в физ. *атм*.

В табл. 99 приведены данные для температур в диапазоне $-40 \div 60°$. Теплота испарения определена по уравнению Клапейрона-Клаузиса.

Таблица 99

Термодинамические свойства C_4F_{10} [86]

t, °C	γ', *кГ/л*	γ'', *кГ/м³*	r, *ккал/г-моль*
—40	1,123	2,00	6100
—20	1,659	5,47	5750
0	1,592	12,10	5460
20	1,517	24,60	5030
28,8	1,482	32,60	2
40,0	1,436	45,40	4560
49,1	1,395	58,90	—
60	1,340	79,70	4080

Ниже приводим некоторые опытные значения давлений насыщенного пара:

t, °C	—39,88;	—31,91;	—24,32;	—15,27;	—3,91
p, физ. *атм*	0,164;	0,254;	0,372;	0,569;	0,926

Бадылькес [35] на основе подобия составил полную термодинамическую таблицу свойств C_4F_{10} (см. табл. 98).

Теплоемкость кипящей жидкости [35]

$$c'_x = 0{,}1174 + 0{,}0005\ T.$$

Вследствие больших значений мольной теплоемкости жидкости, теоретический выигрыш от регенеративного цикла значителен

и при $t_0 = -15°$, $t_к = 30°$ и перегреве всасываемого пара до 20° холодильный коэффициент увеличивается на 16% и равен 4,67 или $k = 4000$ *ккал/квт-ч*.

Минимальная холодопроизводительность одного агрегата при $t_0 = -30°$ и $t_к = 30°$ и выталкиваемом объеме 800 *м³/час* составляет около 400 тыс. *ккал/час* [35]. При этом $p_0 = 0{,}288$ и $p_к = 3{,}15$ *ата*.

В установках с температурой кипения —40° число колес не превышает трех. При этом давление $p_0 = 0{,}166$ *ата* (у ф-11 — около 0,05).

Октафторциклобутан, фс-318

Циклобутан имеет структурную формулу

$$\begin{array}{cc} CH_2 & -CH_2 \\ | & \quad | \\ CH_2 & -CH_2 \end{array}$$

Если заменить все атомы водорода атомами фтора, то можно получить октафторциклобутан (C_4F_8), обладающий исключительной термической стабильностью.

По новым исследованиям фс-318 [64]:

Нормальная температура кипения

$$t_s = -6{,}42°.$$

Температура замерзания

$$t_f = -40{,}2° \text{ (при } p = 0{,}215 \text{ } ата).$$

Уравнение состояния

$$v = \frac{4{,}2384 \cdot 10^{-4} T}{p} - \frac{0{,}13443}{\left(\frac{T}{100}\right)^3} - \frac{0{,}046288}{\left(\frac{T}{100}\right)^8} p^2,$$

v, *м³/кГ*; p, *ата*.

Уравнение состояния охватывает область перегрева, ограниченную температурой на кривой насыщения до 80°.

Кривая давления пара

$$\ln p_{ата} = 17{,}2042 - \frac{3151{,}8}{T} - 0{,}9567 \ln T - 1{,}0103 \cdot 10^{-17} T^6.$$

Теплоемкость идеального газа (*ккал/кГ*, °С)

$$c_p^{id} = 0{,}03096 + 6{,}832 \cdot 10^{-4} T - 4{,}986 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Критические параметры

$$t_{кр} = 115{,}39° \text{ С}; \quad p_{кр} = 28{,}60 \text{ } ата; \quad v_{кр} = 1{,}5835 \text{ } л/кГ.$$

Термодинамические свойства фс-318 даны в табл. 100.

Таблица 100

Термодинамические свойства фс-318

t, °C	p, *ата*	v', *л/кГ*	v'', *м³/кГ*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*
—40	0,2173	0,5706	0,4442	91,87	119,99
—35	0,2819	0,5759	0,3481	92,85	120,77
—30	0,3618	0,5815	0,2755	93,84	121,56
—25	0,4597	0,5873	0,2200	94,84	122,35
—20	0,5786	0,5932	0,1772	95,85	123,14
—15	0,7219	0,5992	0,1437	96,87	123,93
—10	0,8930	0,6056	0,1175	97,90	124,72
— 5	1,0959	0,6121	0,09672	98,94	125,50
0	1,3350	0,6189	0,08010	100,00	126,29
5	1,6146	0,6260	0,06670	101,08	127,08
10	1,9398	0,6334	0,05592	102,18	127,87
15	2,3157	0,6411	0,04706	103,30	128,65
20	2,7478	0,6492	0,03987	104,45	129,43
25	3,2395	0,6578	0,03392	105,63	130,21
30	3,7924	0,6668	0,02896	106,85	130,99
35	4,4159	0,6764	0,02488	108,11	131,76
40	5,1156	0,6867	0,02143	100,41	132,53
45	5,8962	0,6976	0,01855	110,76	133,29
50	6,7639	0,7094	0,01606	112,16	134,05
55	7,7253	0,7222	0,01399	113,62	134,81
60	8,7846	0,7361	0,01219	115,14	135,55
65	9,9483	0,7514	0,01066	116,72	136,28
70	11,220	0,7685	0,009333	118,37	137,00
75	12,606	0,7876	0,008177	120,10	137,72
80	14,113	0,8093	0,007173	121,93	138,44

фс-318 может быть использован в широком диапазоне температур кипения $-30° \div 10°$.

Гексафторпропан, ф-216

Гексафторпропан ($C_3F_6Cl_2$) обладает высоким молекулярным весом ($\mu = 221$) и малой токсичностью. Нормальная температура кипения 35°.

Бадылькес с помощью термодинамического подобия и найденных закономерностей определил свойства ф-216 [35].

Уравнение состояния

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{100}{\left(\frac{T}{100}\right)^{8,45}} \; м^3/кГ.$$

Теплота парообразования

$$r = 5{,}47\,(T_{кр} - T)^{1/3} \; ккал/кГ.$$

Теплоемкость жидкости

$$c_x' = 0{,}235 + 0{,}000364t.$$

Теплоемкость идеального газа

$$c_p^{id} = 0{,}142 + 0{,}000125\ T.$$

Показатель адиабаты $\kappa^{id} = \frac{c_p^{id}}{c_v^{id}} = 1{,}05.$

Термодинамические свойства даны в табл. 101.

Таблица 101

Термодинамические свойства ф-216 [35]

t, °С	p, *ата*	γ', *кГ/л*	v'', *м³/кГ*	i', *ккал/кГ*	i'', *ккал/кГ*	s', *ккал/кГ °К*	s'', *ккал/кГ °К*
—20	0,090	1,671	0,039	95,38	127,19	0,9830	1,1086
—15	0,120	1,664	0,795	96,52	128,07	0,9871	1,1093
—10	0,155	1,651	0,620	97,67	128,96	0,9912	1,1103
— 5	0,200	1,638	0,490	98,83	129,83	0,9958	1,1114
0	0,250	1,625	0,410	100,00	130,70	1,0000	1,1124
5	0,315	1,612	0,320	101,19	131,59	1,0041	1,1134
10	0,395	1,599	0,260	102,38	132,48	1,0081	1,1144
15	0,485	1,586	0,214	103,57	133,37	1,0132	1,1166
20	0,592	1,573	0,180	104,78	134,28	1,0169	1,1175
25	0,715	1,559	0,151	106,00	135,20	1,0210	1,1184
30	0,855	1,545	0,128	107,22	136,12	1,0251	1,1204
35	0,025	1,531	0,108	108,46	137,06	1,0297	1,1220
40	1,235	1,516	0,090	109,70	137,96	1,0339	1,1243

При $t_0 = -15°$ и $t_к = 30°$ минимальная холодопроизводительность при выталкиваемом объеме 800 *м³/час* составляет около 150 тыс. *ккал/час*. Теоретический холодильный коэффициент большой: $\varepsilon = 5{,}11$ или $k = 4380$ *ккал/квт-ч*. Рабочие давления выше по сравнению с ф-113.

Для стандартных условий работы ($t_0 = -15°$, $t_к = 30°$ С) число колес не превышает двух. Холодильные центробежные компрессоры могут выпускаться со встроенным электродвигателем, размещенным между двумя колесами.

АБСОРБЦИОННЫЕ ХОЛОДИЛЬНЫЕ МАШИНЫ

Водный раствор бромистого лития, H_2O и LiBr

Водный раствор бромистого лития получил в последнее время широкое распространение [242—243]. Вода используется в качестве холодильного агента, а бромистый литий служит абсорбентом. Холодильный эффект достигается испарением воды аналогично процессу, происходящему в пароэжекторной машине. Рабочие

процессы во всех аппаратах протекают под вакуумом и поэтому неизбежно попадание воздуха в систему. Паровоздушная смесь удаляется из абсорбера и конденсатора при помощи вакуум-насосов.

Этот раствор имеет более высокий тепловой коэффициент машины по сравнению с водоаммиачной (в основном из-за отсутствия ректификации). Раствор не взрывоопасен и не имеет запаха.

Значительный недостаток раствора бромистого лития — его агрессивность по отношению к металлам. Поэтому необходимы нейтрализующие добавки в раствор.

Новые бромистолитиевые машины имеют вакуум-насосы в герметичном исполнении, благодаря чему коррозия значительно уменьшается.

На изготовление бромистолитиевых машин идут дорогостоящие материалы (медно-никелевый сплав или нержавеющая сталь для труб кипятильников и абсорберов, двухслойная сталь — для барабанов).

Однако стоимость бромистолитиевых машин не должна быть выше стоимости водоаммиачных машин, ввиду того, что указанные материалы применяются в меньшем количестве, чем материалы, идущие для изготовления тех же деталей в водоаммиачных машинах.

Розенфельдом и Карнаухом [244] разработана, ξ, i-диаграмма водного раствора бромистого лития, обеспечивающая возможность расчета узловых параметров цикла и тепловой нагрузки аппаратов. ξ, i-диаграмма разработана также Холодильным институтом в г. Карлсруэ [245].

Раствор метанола и бромистого лития, CH_4O и LiBr

Метанол по сравнению с другими агентами обладает относительно высокой теплотой испарения — около 280—290 *ккал/кг*, т. е. почти равной теплоте испарения аммиака. Нормальная температура кипения 65°, температура замерзания —97°. Вместе с тем давления пара очень низки и благодаря этому разность в давлениях между абсорбером и кипятильником чрезмерно мала. Это позволяет применять раствор в герметичных безнасосных машинах непрерывного действия с жидкостными колонками по принципу термосифона [246].

Теплота растворения твердых солей значительно меньше, чем при образовании аммиакатов. Поэтому тепловой коэффициент установки должен быть выше, чем в установках, работающих на аммиакатах. В присутствии кислорода метанол совершенно не корродирует металлы — железо, цинк, алюминий и их сплавы.

Недостатком метанола является его воспламеняемость. В соединении с воздухом границы воспламеняемости лежат между 6 и 36,5 об.%. Однако он воспламеняется при температурах выше 500°. Этот недостаток для герметичных машин не имеет значения.

Диаграмма для раствора метанола и бромистого лития дана на рис. 95 [35]. Абсорбционная емкость бромистого лития по сравнению с метанолом велика. Также вполне удовлетворительна и скорость абсорбции. Абсорбент при выпаривании не обладает

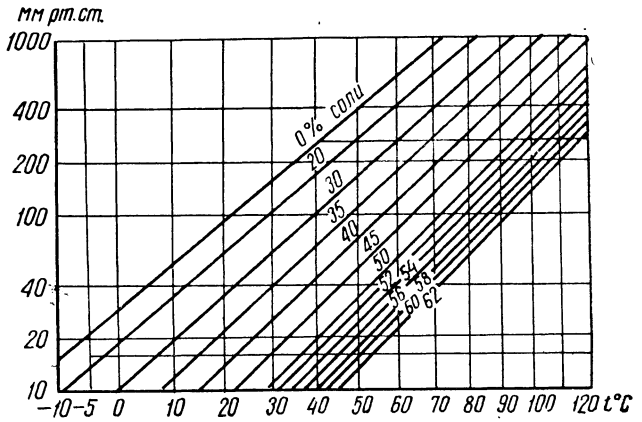


Рис. 95. Свойства раствора метанола и бромистого лития

собственным давлением, благодаря чему упрощается конструкция машины и повышается тепловой коэффициент.

Абсорбционные машины, работающие на растворе метанола и бромистого лития, еще в практику не внедрены.

Нефте- и маслофреоновые растворы

Недавно были исследованы следующие рабочие вещества [247]:

Абсорбент	Холодильный агент
Нефть	ф-21
Нефть	ф-22
Минеральное масло	ф-12

Очищенная нефть имела удельный вес 0,7925 *кГ/л* при температуре 15°. Минеральное масло характеризуется температурой замерзания —45°, вспышки 170—180° и вязкостью 2° Е при 50°.

Наиболее приемлемым оказался раствор нефти и ф-22. Диаграмма $\lg T$, $\lg p$ дана на рис. 96.

Нормальные температуры кипения нефти и ф-22 настолько различны, что установка не нуждается в ректификационных устройствах.

При температурах кипения ниже 0° и обычной температуре, охлаждающей абсорбер и конденсатор воды, зона дегазации $\xi_r - \xi_a$ настолько мала, что осуществление одноступенчатого цикла не представляется возможным. Поэтому Сэллерио [247] рекомендует устанавливать компрессор между испарителем и абсорбером.

На рис. 96 показан рабочий процесс такой абсорбционно-компрессионной машины при $t_0 = -20°$ ($p_0 = 2{,}51$ *ата*) и $t_к = 30°$ ($p_к = 12{,}26$ *ата*). Давление абсорбции — 5,50 *ата*. При этом давлении и конечной температуре абсорбции 20° концентрация раствора $\xi_r = 0{,}3$. При температуре уходящего из генератора

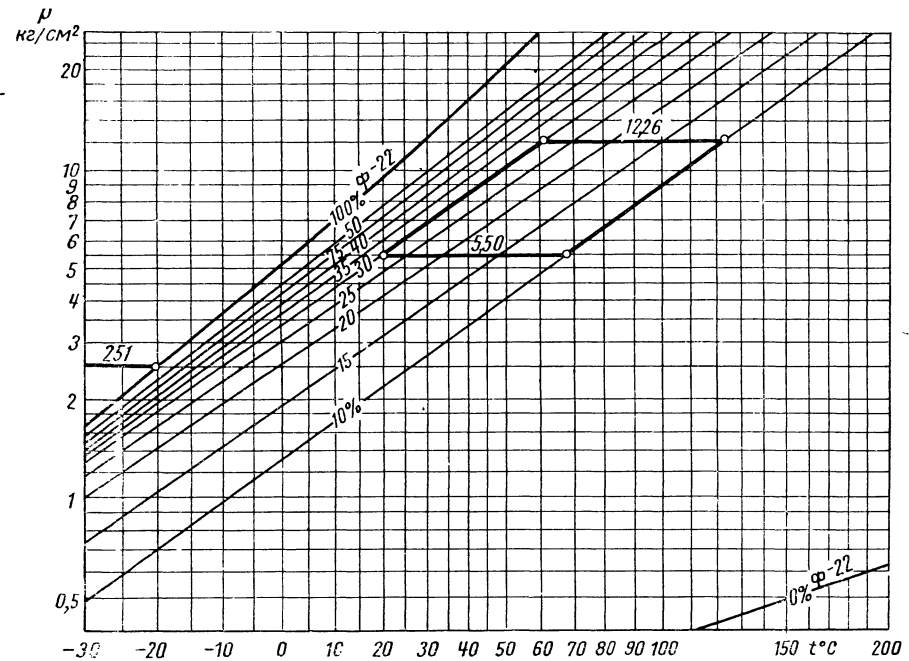


Рис. 96. lg p, lg t-диаграмма раствора нефти и ф-22

слабого раствора в 124° его концентрация $\xi_a = 0{,}10$. Отношение давления в абсорбере к давлению в испарителе равно 2,2. При тех же температурах конденсации и кипения и одинаковой холодопроизводительности расход энергии в компрессионной машине, работающей на чистом ф-22, был бы более чем в 2 раза больше.

Растворы фреонов и диметилового эфира тетраэтиленгликоля

Из всех исследованных до настоящего времени растворов действительно химически стойким и инертным к металлам (до 175°) оказался раствор ф-22 и диметилового эфира тетраэтиленгликоля (ДТГ) [248]. В этой работе также дана ξ, p, t-диаграмма (рис. 97).

По новейшим данным хорошими абсорбентами также являются диметилформамид и диэтилформамид [249].

Свойства раствора ф-22 + ДТГ подробно описаны в работе [250]. Бадылькес [251] на основе этой работы составил диаграмму

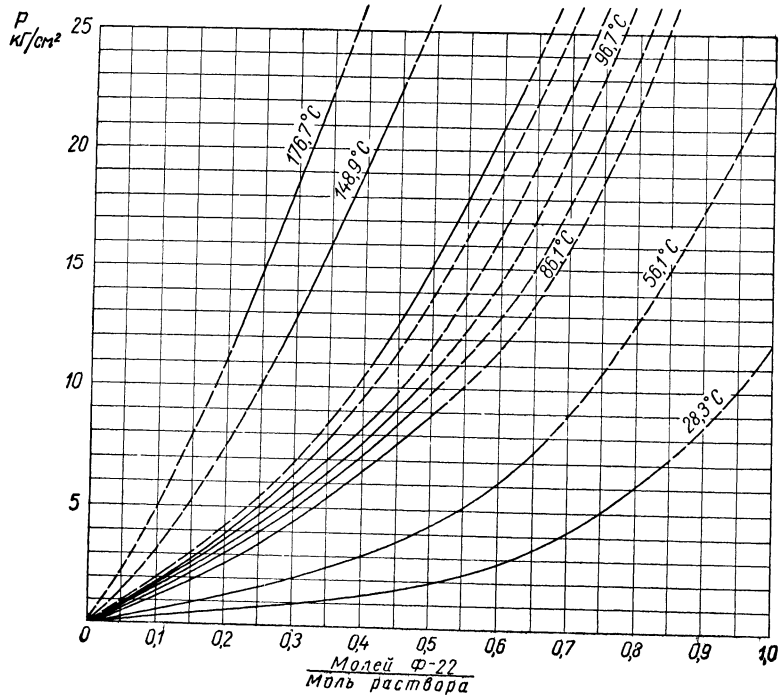


Рис. 97. ξ, p, t-диаграмма раствора ф-22 ч ДТГ

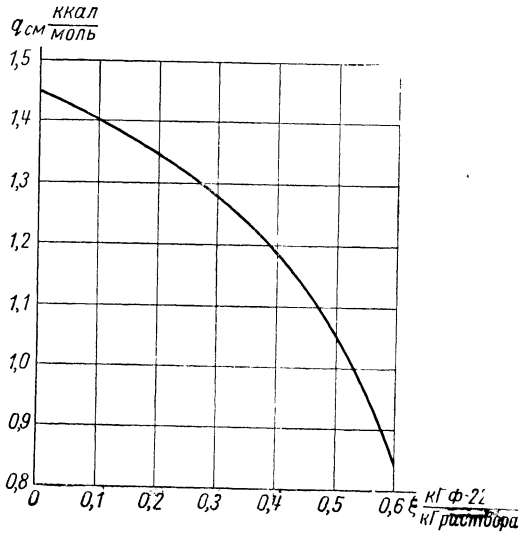


Рис. 98. ξ, $q_{см}$-диаграмма раствора ф-22 и ДТГ

ξ, $q_{см}$ (рис. 98) и определил термодинамическую эффективность цикла по методу, изложенному на стр. 89—92.

Результаты исследования термодинамического цикла раствора ф-22 + ДТГ приведены в табл. 102 (метод расчета и обозначения см. стр. 89 и рис. 99).

Таблица 102

Термодинамический цикл раствора ф-22+ДТГ

t_0	—35	—30	5
$t_к$	30	30	30
t_1	28	28	30
p_0	1,354	1,68	6,0
$p_к$	12,26	12,26	12,26
$\xi_{сл}$	0,10	0,138	0,40
$\xi_{кр}$	0,20	0,238	0,60
t_2	124	111	56
t_3	172	148	80
t_4	35	35	41
t_5	55	49	48
t_6	144	128,5	—
$\frac{q_0}{q_h}$	0,386	0,403	0,56

Для $t_0 = -35°$ и $t_0 = -30°$ принят цикл с обратным отводом слабого раствора через кипятильник (см. рис. 99). В расчетах

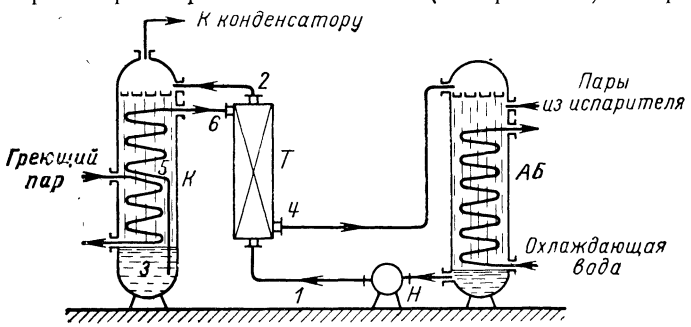


Рис. 99. Цикл с обратным отводом слабого раствора через кипятильник:

АБ — абсорбер, *К* — кипятильник, *Т* — теплообменник, *Н* — насос

[251] предусмотрено переохлаждение жидкого фреона за счет подогрева пара, отсасываемого абсорбером из испарителя.

Преимущества машины, работающей на растворе ф-22 + ДТГ по сравнению с бромистолитиевой абсорбционной машиной, заключаются в следующем: обеспечивается возможность работы до $t_0 \approx$ $\approx -40°$ С в одноступенчатом цикле (при отсутствии вакуума в системе); устраняются трудности борьбы с коррозией; возможно применение воздушных конденсаторов.

В СССР и за рубежом еще нет опытных и промышленных установок, работающих на ф-22 + ДТГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Е. Я. «Известия ВТИ», 1950, № 10.
2. Крылов К. И., Шумелишский М. Г. «Холодильная техника», 1954, № 3.
3. Шумелишский М. Г. «Холодильная техника», 1955, № 3.
4. Бадылькес И. С. «Холодильное дело», 1931, № 9.
5. Саткевич А. А., Розенфельд Л. М. «Холодильное дело», 1936, № 5.
6. Меркель Ф., Бошнякович Ф. Расчет абсорбционных холодильных машин. М., Госмаштехиздат, 1934.
7. Машиностроение. Энциклопедический справочник. т. 12, гл. XI, М., Машгиз, 1948.
8. Бадылькес И. С., Данилов Р. Л. «Холодильная техника», 1955, № 1.
9. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1949, № 4.
10. Мартыновский В. С. Холодильные машины. М., Пищепромиздат, 1950.
11. Розенфельд Л. М., Карнаух М. С. «Холодильная техника», 1958, № 11.
12. Plank R. Amerikanische Kältetechnik, Karlsruhe, 4 Bericht, Verlag C. F. Müller, 1957.
13. Павлов Р. В. Труды Московской конференции Международного института холода. М., Госторгиздат, 1959.
14. Бадылькес И. С. «Мясная и молочная промышленность», Сб. 1, М., Пищепромиздат, 1945.
15. Cederberg I. «Phys. Zeitschr.», B. 15, 1914.
16. Кистяковский В. М. «Известия Петроградского политехнического института», т. XXVIII, 1918.
17. Холодильная техника, Энциклопедический справочник. кн. 1, М., Госторгиздат, 1960.
18. Van der Waals I. Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes I. Diss. Leiden, 1873.
19. Eiseman B. «Refr. Eng», v. 60, 1952.
20. Riedel L. «Chemie—Eng—Technik», B. 24, 1952.
21. Riedel L. «Zeitschr. Elektrochemie», B. 53, 1949.
22. Plank R. Beihefte zu der Zeitschr. des Vereins deutscher Chemiker. № 44, 1942.
23. Seger G. Beiheft 43 zu der Zeitschr. dtsch. Chem. Verlag Chemie, Berlin, 1942.
24. Чистяков Ф. М. Холодильные турбоагрегаты. М., Госторгиздат, 1960.
25. Левин И. И., Ткачев А. Г., Розенфельд Л. М. Холодильные машины. М.-Л., Пищепромиздат, 1939.
26. Цыдзик В. Е., Бармин В. П., Вейнберг Б. С. Холодильные машины и аппараты. М., Машгиз, 1946.

27. Розенфельд Л. М., Ткачев А. Г. Холодильные машины и аппараты. М., Госторгиздат, 1960.
28. Покровский Н. К. Холодильные машины и установки. М., Пищепромиздат, 1960.
29. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М.—Л., Госэнергоиздат, 1953.
30. Иоффе Д. М., Якобсон В. Б. Малые холодильные машины и торговое холодильное оборудование. М., Госторгиздат, 1961.
31. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1956, № 1.
32. Планк Р. П. «Холодильная техника», 1959, № 2.
33. Бадылькес И. С. Annexe 1960—3, suppliment an Bulletin de L'Institut international du Froid.
34. Якобсон В. Б. Новое в технике производства искусственного холода и применения его в пищевой промышленности, торговле и общественном питании. Сб. 1. Изд. Московского дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, М., 1960.
35. Бадылькес И. С. Рабочие вещества холодильных машин. М., Пищепромиздат, 1952.
36. Лихарева Н. В. «Холодильная техника», 1957, № 2.
37. Данилов Р. Л. Абсорбционные холодильные машины для низовой молочной сети и сельского хозяйства. М., Госторгиздат, 1957.
38. Мартыновский В. С. «Холодильная техника», 1953, № 1.
39. Мартыновский В. С., Жадан С. З. «Холодильная техника», 1953, № 4.
40. Жадан С. З. Использование низкопотенциального тепла для получения холода во фреоновой холодильной машине. Автореферат, МЭИ, 1954.
41. Левин И. И. «Холодильная промышленность», 1949, № 1.
42. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1955, № 2.
43. Перельштейн И. И. Термодинамические свойства шестифтористой серы. М., Госторгиздат, 1961.
44. Бадылькес И. С., Данилов Р. Л. Системы охлаждения с применением пароструйных приборов в качестве бустеркомпрессоров. М., Госторгиздат, 1961.
45. Wohl A. «Z. phys. Chem.», B. 87, 1914.
46. Dodge B. «Ind. Eng. Chem.», v. 24, 1932.
47. Plank R. «Forsch-Arb. Ind—Wes.», B. 7, 1936.
48. Mayer I. «Chem. Phys.», 1937, № 5.
49. Боголюбов Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
50. Роговая И., Ишкин И. «Журнал физической химии», XXXI, 1957.
51. Beattie I., Bridgeman O. «I. Amer. chem. Soc.», v. 49, 1927.
52. Beattie I., Bridgeman O. «I. Amer. chem. Soc.», v. 63, 1928.
53. Benedict M., Webb G., Rubin L. «I. Chem. Phys.», v. 8, 1940.
54. Казавчинский Я. З. «Теплоэнергетика», 1958, № 7.
55. Казавчинский Я. З. «Инженерно-физический журнал», 1960, № 4.
56. Цойман Г. И. «Холодильная техника», 1959, № 1.
57. Albricht L., Martin I. «Ind. Eng. Chem.», v. 44, 1952.
58. Rombusch U. Korrespondenzprinzip und Zustandsgleichung. Karlsruhe, Verlag C. F. Müller, 1959.
59. Lydersen A., Greenkorn R., Hougen O. Engineering Experiment Station University of Wisconsin. Rept. 4, 1955.
60. Hirschfelder I., Buehler R., Mc. Gee. H., Sutton I. «Ind. Eng. Chem.», v. 50, 1958.
61. Вукалович М. П., Кириллин В. А. и др. Термодинамические свойства газов. М., Госмаштехиздат, 1953.
62. Sugavara S. «I. Soc. mech. Engrs.», Токио, v. 37, 1934.
63. Plank R., Kambeitz I. «Z. ges. Kälteind.», B. 43, 1936.

64. Bambach G. «Die Kältetechnik», 1956, № 8.
65. Mollier R. «Neue Tabellen und Diagramme für Wasserdampf», Berlin, 1937.
66. Plank R., Kuprianoff I. «Beihefte zur Z. ges. Kälteind.», Reihe 1, H. 1, 1929.
67. Холодильная техника, сборник научных трудов. М., Госторгиздат, 1955.
68. Riedel L. «Z. ges. Kälteind.», B. 48, 1941.
69. Riedel L. «Z. ges. Kälteind.», B. 45, 1938.
70. Riedel L. «Z. ges. Kälteind.», B. 46, 1939.
71. Mehl W. «Z. phys. Chem.», B. 169, 1934.
72. Hsia A. Beihefte zur «Z. ges. Kälteind.», Reihe 1, H. 2, 1931.
73. Mehl W. Beihefte zur «Z. ges. Kälteind.», Reihe 1, H. 3, 1933.
74. Plank R. Handbuch der Kältetechnik. B. 4, Berlin, Springer—Verlag, 1956.
75. Buffington R., Gilkey W. «Ind. Eng. Chem.», v. 23, 1931.
76. Beattie I., Lawrence Chr. «T. Amer. chem. Soc.», v. 52, 1930.
77. Mears W. «Ind. Eng. Chem.», B. 47, 1955.
78. Bur. of Stand, Circular N 142, 1923.
79. Kuprianoff I. «Z. ges. Kälteind.», B. 37, 1930.
80. Plank R., Seger G. «Z. ges. Kälteind.», B. 46, 1939.
81. Eiseman B., Martin I., Mc. Harness R., «Refr. Eng.», v. 63, 1955.
82. Lyman F., Ofreo S. «Refr. Eng.», v. 63, 1955.
83. Benning A., Mc. Harness R. «Ind. Eng. Chem.», v. 32, 1940.
84. Landsberg R., Seibald S. Bull. Res. Counc., Israel, B. 3, 1958, № 4.
85. Tanner H., Benning A., Mathewson W. «Ind. Eng. Chem.», v 31, 1939.
86. Brown T., Mears W. «The Tourn of Physical Chemistry», v. 62, 1958.
87. «Холодильная техника», 1960, № 3.
88. Партингтон Дж., Раковский А. Курс химической термодинамики. Госмаштехиздат, 1932.
89. Plank R. Handbuch der Kältetechnik. B. 2, Berlin, Springer—Verlag, 1952.
90. Henglein F. «Z. phys. Chem.», B. 98, 1921.
91. Gutmann F., Simmons L. «I. Chem. Phys.», v. 18, 1950.
92. Fales H. A., Shapiro C. S. T. Amer. Chem. Soc., 60, 794, 1938.
93. Лукомский С. М. «Журнал технической физики», т. 12, 1942.
94. Dühring, Neue Grundgextze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig, 1878.
95. Киреев В. А. «Журнал прикладной химии», т. 1, 1935.
96. Казавчинский Я. З., Катхе О. «Холодильная техника», 1955, № 2.
97. Properties of Conimonly Used Refrigerants ARI, Washington, 1957.
98. Перельштейн И. И. «Холодильная техника», 1961, № 3.
99. Вукалович М. П. Термодинамические таблицы воды и водяного пара. М., Госэнергоиздат, 1956.
100. Клименко А., Петрушенко Н. и др. Термодинамические свойства легких углеводородов парафинового ряда. Киев, Изд. АН УССР, 1960.
101. Plank R., Riedel L. «Ingenieur Archiv», B. 16, 1948.
102. Столетов А. Собрание сочинений, т. 1, 1939.
103. Riedel L. «Die Kältetechnik», 1957, № 9.
104. Codegone C. «Allgemeine Wärmetechnik», 1959, B. 9.
105. Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, Москва, ФЭБ издательство техник; Берлин, 1958.
106. Rombusch U. «Die Kältetechnik», 1960, № 8.
107. Ландау Л., Лифшиц Г. Статистическая физика, 1940.
108. Joung S. «Phil. Mag.», 1900, B. 50.

109. Pfaff P. «Forsch. Ing. Wes.», B. 11, 1940.
110. Sugden S. «T. Chem. Soc.», London, 1927.
111. Cailletet L., Mathias E. «Journ. de Phys.», v. 6, 1887.
112. Nernst W. Die theor. u exper. Grundlagen des neuen Wärmesatzes Halle, 1918.
113. Thiesen. Verh. dtsch. phys. Jes., 1897. B. 16.
114. Регирер А. «Вестник инженеров и техников», 1937, № 8.
115. Plank R. «Z. techn. Phys.», B. 3, 1922.
116. Thermodynamic Properties of Dichlordifluormethane. ASRE—Circular, 1931, № 12.
117. Су, Чини Чу. «Журнал физической химии», т. 25, 1951.
118. Варгафтик Н. Б. Термодинамические свойства веществ. Справочник. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.
119. Карапетьянц М. Х. «Химическая термодинамика», М., Госхимиздат, 1949.
120. Планк Р. «Холодильная техника», 1961, № 2.
121. Tusti E., Langer F. «Zeitsche. techn. Phys.», B. 21, 1940.
122. Plank R. «Die Kältetechnik», 1958, № 1.
123. Cragoe C., Harper D. «Amer. Soc. of Refr. Eng.», v. 7, 1926.
124. D'Ans T., Lax E. Taschenbuch für Chemiker u. Physiker. Berlin, Springer—Verlag, 1943.
125. Kemp T., Egan C. «T. Amer. chem. Soc.», v. 60, 1938.
126. «Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs», 1944, v. 40, № 2.
127. Riedel L. «Z. ges. Kälteind.», B. 47, 1940.
128. Издание фирмы Eston Chemicals Inc., 1952.
129. Kinetic Technic Bulletin. B. 2, 1950.
130. Felsing W., Thomas A. «Ind. Eng. Chem.», v. 21, 1929.
131. Mehl W. «Z. ges. Kälteind», B. 41, 1934.
132. Cragoe C. «Refr. Eng.», 1922.
133. Air conditioning heating and refrigeration News, November, 6, 1961.
134. Lorenz H. «Z. ges. Kälteind», № 6, 1899.
135. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей (справочное руководство). М., Государственное издательство физико-математической литературы, 1959.
136. Пиневич Г. В. «Холодильная техника», 1948.
137. Benning A., Markwood W. «Refr. Eng.», v. 37, 1939.
138. Albright L., Mandelbaum A. «Refr. Eng.», v. 64, 1956.
139. Plank R. Handbuch der Kältetechnik. B. 7, Berlin, Springer—Verlag, 1959.
140. Markwood W., Benning A. Сообщение фирмы Kinetic Chemical Inc., 1942.
141. Steinle H. «Die Kältetechnik», 1960, № 11.
142. Plank R. «Forsch Ing—Wes», B. 4, 1933.
143. Phillips P. «Proc. roy soc.», London, v. 87, 1912.
144. Голубев И. Ф., Петров В. А. Труды ГИАП. Вып. 1, 7, 1953.
145. Trautz M. «Ann. d. Phys.», B. 11, 1931.
146. Thomas, «The chem soc.», 1948.
147. Химия фтора (под редакцией Кнунянца И.). М., Госиноиздат, Сб. № 1, 1948.
148. Химия фтора (под редакцией Кнунянца). М., Госиноиздат, Сб. № 2, 1950.
149. И. Г. Рось. Химия фтора и неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
150. Brizzolara R. «Refr. Eng.», v. 59, 1950.
151. Чернеева Л. И. «Теплоэнергетика», 1958, № 7, 12.
152. Henning F. Wärmetechnische Richtwerte, Berlin, V. D. I.—Verlag, 1938.
153. Bur. Stand., Circular C 461, Washington, 1947.

154. Henne A., Ruh R. «I. Amer. chem. soc.», v. 70, 1948.
155. Furukawa G., Mc. Coskey R., Reilly L. «I. Res. Nat. Bur. Stand.», v. 52, 1954, N 1.
156. «Refr. Eng.», v. 63, № 10, 1955.
157. «Ind. Eng. Chem.», v. 47, № 7, 1955.
158. Шемякин Ф. М. Хроматографический анализ. Госхимиздат, 1955.
159. Bopp I. Ansul News Notes, 1951.
160. American Society of Refrigerating Engineers Data Book. Basic., v. 7, New-Iork, 1951.
161. Guise A., Krause W. «Refr. Eng.», v. 65, 1957.
162. Lautensack H., O'Connor F. «Refr. Eng.», v. 65, 1957.
163. Plank R., Kuprianoff I. Die Kleikältemaschine Springer—Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1960.
164. Курылев Е. С., Герасимов Н. А. Холодильные установки. Машгиз, М.—Л., 1961.
165. Бер Б. А., Климов А. Г. Заполнение, ремонт и монтаж малых фреоновых машин. Госторгиздат, М., 1957.
166. Канторович В. И., Явнель Б. К. Устройство, монтаж, эксплуатация и ремонт холодильных установок. Госторгиздат, М., 1960.
167. Рольф О. К. Ремонт герметичных холодильных агрегатов (перевод с английского под редакцией В. Б. Якобсона). Госторгиздат, М., 1960.
168. Зеликовский И. К., Элькин И. А. Герметичные холодильные машины. Госторгиздат, М., 1961.
169. Кругляк И. Н., Свидерский И. Г. Ремонт домашних холодильников. Госместпромиздат, М., 1961.
170. Чупахин Н. М., Монтаж холодильных установок. Госторгиздат, М., 1960.
171. Яковлев Н. В. Эксплуатация холодильных установок. Госторгиздат, М., 1962.
172. Мельцер Л. З. Смазка фреоновых холодильных машин. М., Госторгиздат, 1952.
173. «Iourn. of ASHRAE», 1959, № 10.
174. Якобсон В. Б. Автоматизация холодильных установок. М., Госторгиздат, 1962.
175. Бадылькес И. С., Рекомендации по проектированию холодильных установок. ВНИХИ, 1962.
176. Чухлин С. Г., Мартыновский В. С., Мельцер Л. З. Холодильные установки. Госторгиздат, 1961.
177. Сташин Е. А., Сахаров В. Г. «Холодильная техника», 1962, № 2.
178. Löffler H. «Kältetechnik», 1960, № 9.
179. Steinle H. «Kältetechnik», 1954, № 6.
180. Steinle H. «Kältetechnik», 1955, № 7.
181. Steinle H. «Kältetechnik», 1957, № 3.
182. Löffler H. «Kältetechnik», 1957, № 9.
183. Вейнберг Б. С. «Холодильная промышленность», 1940, № 5.
184. Вейнберг Б. С. «Холодильная техника», 1951, № 4.
185. Вейнберг Б. С. Поршневые компрессоры холодильных машин. М., Госторгиздат, 1960.
186. Bambach G. «Kältetechnik», 1955, № 7.
187. Якобсон В. Б. «Холодильная техника», 1949, № 1.
188. Bo Pierre. «Die Kältetechnik», 1952, № 4.
189. Plank R. «Die Kältetechnik», 1952, № 1.
190. Чернобыльский И. И., Ратиани Г. В. «Холодильная техника», 1955, № 3.
191. Worsol-Schmidt. «The Journ of Refr.», 1960, № 3.
192. Иоффе Д. М. «Холодильная техника», 1961, № 1.
193. Calcott W., Kenoe R., Kinetic Chemicals Tnc., Wilmington, Del., Okt. 1931.

194. Underwriters Laboratories Inc. Miscelloneous Hazard Report № 2375, 1933.
195. Правила техники безопасности на аммиачных холодильных установках. М., ВНИХИ, 1960.
196. Правила техники безопасности на холодильных установках, работающих на ф-12. М., ВНИХИ, 1960.
197. Клоков П. Т. «Холодильная техника», 1948, № 4.
198. Холодильная техника, 1961, № 6.
199. Hässler A. «Kältetechnik», B. 10, 1958.
200. Roessler and Hasslacher. Chemical C. New-York.
201. Рютов Д. Г. «Холодильная техника», 1951, № 4.
202. Филиппов Л. П. Вестник МГУ, серия физ.-мат. № 1, 1956.
203. Филиппов Л. П. «Журнал физической химии», 1957, вып. 3.
204. Филиппов Л. П. «Журнал физической химии», 1957, вып. 5.
205. Филиппов Л. П. «Журнал физической химии», 1958, вып. 5.
206. Бадылькес И. С. Термодинамическое подобие рабочих веществ и процессов холодильных машин. М., Госторгиздат, 1960.
207. Lewis W. «Ind. Eng. Chem.», v. 28, 1936.
208. Pitzer K. et al. «I. Amer. Chem. Soc.», v. 77, 1955.
209. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М., Госэнергоиздат, 1955.
210. Glockner G., Edgell W. «I. Chem. Phys.», v. 9, 1941.
211. Стелл Д. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Издательство иностранной литературы, 1949.
212. Кириллин В. А., Улыбин С. «Теплоэнергетика», 1959, № 4.
213. Kistiakowsky G., Rice W. «I. Chem. Phys.», v. 8, 1940.
214. Crommolin C., Bijleveld W., Brow E. Comm. Leiden N 217, 1931.
215. Baehr H. «Chemic—Ing.—Technik», B. 25, 1953.
216. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1961, № 3.
217. Haselden G., Klimek L. The Institute of Refrigeration, Proceedings, London, v. 54, 1957—1958.
218. White D., Neilson E. F., Farnham. I. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, The american society of mechanical engineers, 1959.
219. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1954, № 1.
220. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1953, № 2.
221. «Холодильная техника», 1960, № 3.
222. Мартыновский В. С. Тепловые насосы. Госэнергоиздат, М., 1955.
223. Гомелаури В. И., Ратиани Г. В. «Холодильная техника», 1958, № 4.
224. Гохштейн. Использование отходов тепла в тепловых насосах. Госэнергоиздат, М., 1955.
225. Розенфельд Л. М., Оносовский В., Сердаков Г. «Холодильная техника», 1956, № 2.
226. Соколов Е. Я. «Электрические станции», 1953, № 6.
227. «Die Kältetechnik», 1957, № 8.
228. Иоффе А. Ф. «Журнал техническая физика», вып. 8, 1953, № 23.
229. Мартыновский В. С., Мельцер А. З. «Холодильная техника», 1952, № 4.
230. Бадылькес И. С. Новое в технике производства искусственного холода и применения его в пищевой промышленности, торговле и общественном питании. Сб. 1, изд. Московского дома научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, М., 1960.
231. «Die Kältetechnik», 1958, N 12.
232. «Journal of Refrigeration», 1958, № 6.
233. «Nederlandsee vereniging voor Koeltetechnick Mededelingen», 1960.

234. Перельштейн И. И. «Холодильная техника», 1962, № 2.
235. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1956, № 4.
236. Mc. Harness R. C., Chapman D. D. I. «ASHRAE», 1962, № 1.
237. «Холодильная техника», 1960, № 1.
238. Moissan, Lebeau. «Ann. Chim. Phis.», v. 26, 1902.
239. Mannhart, H. U. S. Pat. 1778033, 1903.
240. Klemm W., Henkel P.. «Z. anorg. allg. Chemie», B. 207, 1932.
241. Plank R. «Die Kältetechnik», 1956, № 10.
242. Чернобыльский И., Крылов О., Говдаров А. Теплоиспользующие установки для кондиционирования воздуха. Изд. АН УССР, Киев, 1958.
243. Розенфельд Л. М. Доклады АН СССР, т. 82, 1952.
244. Розенфельд Л. М., Карнаух М. «Холодильная техника», 1958, № 1.
245. Löwer H. «Kältetechnik», 1961, № 5.
246. Altenkirch E. deutch. pat. 395421, 1920.
247. Sellerio U. Bulletin de l'Institute international du Froid, v. 2, 1957.
248. Plank R. «Die Kältetechnik», 1960, № 2.
249. Thieme A., Albright L. F., «ASHRAE — Journal», № 7, 1961.
250. Mastrangelo S. V. R. «ASHRAE — Journal», № 10, 1959.
251. Бадылькес И. С. «Холодильная техника», 1962, № 3.
252. Martin I., Hou Y. C. «Amer. Inst. Chem. Eng Journal», v. 1, № 2, 1955.
253. Бадылькес И. С. Обобщенный метод расчета термодинамических свойств холодильных агентов. М., Госторгиздат, 1962.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Важнейшие обозначения 5

Глава 1. **Характеристика рабочих веществ в их взаимосвязи с процессами холодильных машин** 7

Назначение, классификация и требования к рабочим веществам . . . 7
Характерные параметры рабочих веществ 9
Влияние рабочих веществ на процессы холодильных машин 16
Области применения наиболее распространенных рабочих веществ 23

Глава 2. **Термодинамические свойства** 25

Уравнения состояния 25
Кривая давления пара 40
Удельный объем кипящей жидкости и насыщенного пара 55
Теплота испарения и сублимации 62
Теплоемкость 68
Показатель адиабаты 77
Энтальпия 79
Энтропия 85
Особенности растворов 88
Термодинамические таблицы основных холодильных агентов 92

Глава 3. **Физические свойства** 100

Вязкость 100
Теплопроводность 105
Поверхностное натяжение 110
Электрические константы 112
Обобщенный метод расчета 115

Глава 4. **Химические и физико-химические свойства** 122

Химическая стабильность 122
Температура разложения 122
Воспламеняемость, взрывоопасность 123
Взаимодействие с водой и различными примесями 125
Чистота холодильных агентов 125
Растворимость воды, гидролиз и коррозия 128
Методы осушки 129
Заполнение машин и аппаратов фреоном 131
Удаление воздуха из системы в эксплуатационных условиях 133
Взаимодействие со смазочными маслами 134
Общие сведения 134
Характеристика смазочных масел 135
Свойства маслофреоновых растворов 137

Степень растворимости холодильных агентов в смазочных маслах 138
Удаление масла на аммиачных холодильных установках 142
Циркуляция масла на фреоновых холодильных установках 143
Методы увеличения растворимости фреонов в смазочных маслах . . . 148
ξ, i-диаграмма маслофреонового раствора 151
Влияние масла на теплопередачу в аппаратах 154
Взаимодействие с металлами и неметаллическими материалами . . . 155
Требования к материалам 155
Реакционноспособность к металлам и их износоустойчивость . . . 156
Материалы для изготовления компрессоров 158

Глава 5. **Физиологические свойства** 161

Классификация холодильных агентов по степени ядовитости 161
Физиологическая характеристика холодильных агентов 162
Предупредительные меры и первая доврачебная помощь 163
Защитные мероприятия и способы обнаружения утечек холодильных агентов через неплотности 165
Допустимые условия и нормы объемного содержания холодильных агентов в воздухе помещений 170

Глава 6. **Термодинамическое подобие** 173

Введение 173
Общие сведения 173
Подобие в термодинамике 174
Критериальные связи 176
Видоизмененный и расширенный закон соответственных состояний 179
Теоретические основы 179
Сопоставление теории с экспериментальными данными 200
Аналитические уравнения 209
Кривая давления пара 209
Удельный вес жидкости 215
Удельный объем пара 217
Теплота испарения 219
Выводы 221

Глава 7. **Рабочие процессы холодильных машин** 223

Конструктивно-эксплуатационные характеристики 223
Рабочие давления и холодопроизводительность 223
Число ступеней сжатия 227
Потеря напора в клапанах 229
Термодинамические показатели 230
Ширина энтропийного поля и пограничные кривые в s, T-диаграмме 230
Адиабатическая работа сжатия и холодильный коэффициент 232
Регенеративный теплообмен 235
Сравнительный теоретический цикл 237
Новые циклы холодильных машин 238
Цикл с переменными температурами кипения и конденсации . . . 238
Цикл теплового насоса с совместным производством холода и тепла 241
Цикл с пароструйными приборами в качестве бустер-компрессоров 244

Глава 8. **Новые рабочие вещества** 247

Поршневые компрессоры 247
Азеотропная смесь, фс-318 и ф-124 247
Пентафторэтан, ф-115 248
Азеотропная смесь, ф-115 и ф-22 250
Трифторэтан, ф-143 251
Трифторбромметан, ф-13В1 252
Шестифтористая сера, SF_6 254

Неазеотропная смесь, ф-13В1 и ф-22 259
Центробежные агрегаты 260
Нормальный перфторбутан, C_4F_{10} 260
Октафторциклобутан, фс-318 263
Гексафторпропан, ф-216 264
Абсорбционные холодильные машины 265
Водный раствор бромистого лития, H_2O и LiBr 265
Раствор метанола и бромистого лития, CH_4O и LiBr 266
Нефте- и маслофреоновые растворы 267
Растворы фреонов и диметилового эфира тетраэтиленгликоля . . . 268
Литература 271

Исай Савельевич Бадылькес

РАБОЧИЕ ВЕЩЕСТВА
И ПРОЦЕССЫ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

* * *

Редактор Л. Л. ЦИПЕРСОН Техн. редактор Э. М. ЭЛЬКИНА

Корректор В. Л. АНОХИН
Переплет художника Ю. Ф. НЕМЧИНОВА

Подписано в печать 25/VIII 1962 г. Формат 60×90¹/₁₆. Печ. л. 17,5 + 1 вкл.
Уч.-изд. л. 15,86. Т-10135. Тираж 4000 экз. Заказ 996. Цена 1 руб.

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза, Ленинград, ул. Моисеенко 10