

Нет автора

Журнал Холодильная техника 1959 года №4

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621.3
ББК 31.352
Н57

Н57 **Нет автора**
Журнал Холодильная техника 1959 года №4 / Нет автора – М.: Книга по Требованию, 2021. – 76 с.

ISBN 978-5-458-64569-0

ISBN 978-5-458-64569-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Эта страница оригинала содержит исключительно социалистическую пропаганду, которая на сегодняшний день не представляет никакой научно-практической ценности

Химия на службе холодильной техники

Н. ТОРОЧЕШНИКОВ—Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

В решениях XXI съезда КПСС о семилетнем плане предусматривается серьезное развитие холодильной техники. Это налагает на специалистов-холодильщиков большие обязанности, связанные с изысканием новых путей для совершенствования холодильных агрегатов, с использованием новых конструкционных материалов и т. д.

Одним из эффективных путей для совершенствования холодильной техники может явиться путь химизации — большего использования химических продуктов для создания холодильных машин и установок и широкого использования их в процессе эксплуатации холодильных установок.

Принятые XXI съездом КПСС и майским Пленумом ЦК КПСС (1958 г.) решения об ускоренном развитии химической промышленности в 1959—1965 гг. и особенно промышленности синтетических материалов коренным образом изменят положение в СССР с производством химических продуктов.

Увеличение химической продукции в стране обеспечит мощный прогресс всего народного хозяйства, в частности электро- и радиопромышленности, машиностроения, и, несомненно, окажет благотворное влияние на развитие холодильной техники.

В указанных отраслях промышленности вместо металлов все большее применение находят синтетические материалы, полимеры с различными, очень часто наперед заданными свойствами. Использование полимерных материалов в промышленности весьма значительно и все время увеличивается. Технический прогресс в настоящее время немыслим без использования полимерных материалов. Абсолютно невозможно представить развитие холодильной техники в широком масштабе и на новой технической основе без всемерного использования разнообразных химических продуктов.

Успешное решение задачи химизации холодильного хозяйства возможно только при активном участии и тесной кооперации работников химической и холодильной промышленности.

Кооперация холодильщиков и химиков тем более необходима, что для холодильной техники потребуются создать большое количество

новых химических продуктов самого различного назначения.

Использование химических продуктов в холодильной технике идет по многим направлениям. В связи с этим обстоятельством химическая промышленность должна обеспечить выпуск большого ассортимента химикатов, потребных холодильной промышленности в качестве: конструкционных, защитных и изоляционных материалов; рабочих тел и вспомогательных веществ, необходимых для осуществления холодильных процессов; химических веществ для создания новых холодильных процессов; материалов для упаковки и хранения пищевых продуктов; средств для химического воздействия на пищевые продукты в процессе их холодильной обработки и хранения.

В дальнейшем будут рассмотрены наиболее важные аспекты, связанные с использованием химических продуктов в холодильной технике.

Конструкционные, защитные и изоляционные материалы

В качестве конструкционных материалов при изготовлении холодильных установок, наряду с применением металлов и сплавов с улучшенными свойствами, следует широко использовать пластики, в том числе армированные, а также специальные резины. Химическая промышленность может готовить для холодильной техники пластики с заданными свойствами и в любой форме — листа, полосы, пленки, трубы и т. д. На химических заводах целесообразно организовать изготовление крупно- и мелкобаритных деталей домашних холодильных шкафов, торговых прилавков и витрин, комнатных кондиционеров, панелей, арматуры и т. д.

Для изготовления деталей холодильной аппаратуры в значительной мере можно использовать полиэтилен, винипласт, текстолит, стеклопластики, фаолит, силикатные материалы, пропитанные графиты и т. д.

Наряду с обычными пластиками в качестве конструкционных материалов могут широко использоваться армированные пластики, представляющие комбинацию смолы с волокнистыми или слоистыми наполнителями (стеклянное

волокно, бумага, древесный шпон, ткань из стекловолокна). Эти пластики пригодны для изготовления крупногабаритных деталей, труб, фасонных изделий, защитных экранов, баллонов для сжатых газов и т. д. Стеклопластики обладают сравнительно малой теплопроводностью, поэтому использование их в холодильных установках весьма перспективно.

В холодильных установках могут с успехом использоваться специальные резины, создаваемые химической промышленностью для работы в широком интервале температур от -60 до 500° . В качестве морозостойких каучуков применяются фтор-силиконовые композиции. Морозостойкие резины с успехом применяются для изготовления дверей в холодильниках, уплотняющих деталей, рукавов, эластичных диафрагм и т. д.

Химия синтетических материалов позволяет решить трудную техническую задачу — склеивание металлических частей с полимерами. Для этой цели используются специальные клеи — карбинольные (впервые синтезированы акад. И. Н. Назаровым) и эпоксидные (созданы на основе реакции, открытой В. А. Прилежаевым). Применение этих клеев позволяет создавать большие металлические конструкции, крепить станки к фундаментам и т. д. Эти клеи не разрушаются грибами.

В виде защитных средств против коррозии холодильных установок могут использоваться металлические (электрохимические) покрытия, пигменты и эмали. Надо внимательно изучить вопрос о пигментах как минеральных, так и органических. Ряд органических пигментов (металлоорганические соединения), по данным канадской практики, могут выполнять двойную роль — защитного средства и фунгицида.

При изготовлении холодильных шкафов необходимо обратить внимание на всемерное повышение качества эмалевых покрытий.

В настоящее время в холодильной технике используются различные виды изоляционных материалов:

неорганические — природные порошкообразные продукты и искусственные (стекловолокно, минеральная пробка, пенобетон и др.);

органические — природные (пробка, торф, камыш и др.) и синтетические, в том числе губчатые материалы с открытыми и закрытыми порами (полистиролы, полихлорвинилы, фенол-формальдегидные смолы, полиуретаны и т. д.);

комбинированные (стеклопластики, нефте-

битумы с асбестом, жидкое стекло и синтетические смолы с наполнителями и др.).

В ближайшее семилетие потребуется свыше 3 млн. m^3 изоляционных материалов в пересчете на минеральную пробку.

В качестве одного из первых пенопластов в 30-х годах была получена мипора. Этот продукт получается в результате взаимодействия формальдегида и мочевины и последующей обработки массы при кипячении кислотным катализатором, после чего вспенивающаяся масса затвердевает и превращается в пеноматериал.

Химическая техника позволяет получить ряд пеноматериалов: с несообщающимися и сообщающимися порами, сотовые пластики (регулярного строения), газонаполненные волокнистые материалы.

В последнее время в холодильной технике начинают широко применяться полиуретановые поропласты, ценность которых заключается в том, что их можно получать непосредственно на месте строительства холодильника. Использование минеральных и органических пеноматериалов позволит ускорить строительство холодильников и монтаж холодильных установок, а также улучшить эксплуатационные возможности холодильных установок.

Необходимо отобрать наиболее эффективные изоляционные материалы, особенно синтетического характера, с тем, чтобы организовать их массовое производство на специализированных предприятиях. При этом следует иметь в виду возможность изготовления специальных панелей, покрытых изоляционными материалами, необходимых для монтажа холодильников, судов, вагонов и т. д.

Во избежание проникновения паров воды изоляция может быть покрыта слоем битуминизированной бумаги, перфолевой, полиамидной или полиэтиленовой пленки. Наряду с разработкой тепло- и гидроизоляционных материалов для холодильных установок необходимо развернуть серию исследований как по усовершенствованию, так и созданию новых строительных материалов для холодильников.

Рабочие тела и вспомогательные материалы для осуществления холодильных процессов

Несмотря на то, что в технике известно несколько десятков хладагентов, промышленность использует крайне ограниченное их количество. Примерно $\frac{4}{5}$ всех холодильных установок работает еще на аммиаке.

Химическая промышленность должна в ближайшее время развить производство новых хладагентов, наиболее пригодных для холо-

дильных установок разного назначения: для поршневых и турбокомпрессорных промышленных установок, для кондиционирования воздуха и тепловых насосов, для низкотемпературных установок и т. д. Речь идет, в частности, о фреонах 22, 13, 142, перфторбутане, фторидах серы и др. К синтезу галогенированных углеводородов следует привлечь широкие круги химиков исследовательских институтов и вузов. При взаимодействии галоидов и углеводородов наряду с фреонами может быть получен ряд ценных материалов другого назначения — противопожарных средств, аэрозолей (для санитарной обработки и т. д.). В связи с большими перспективами создания абсорбционных холодильных машин, работающих с применением раствора бромистого лития, необходимо наладить промышленное производство этого продукта.

Одновременно с работами по синтезу хладагентов должны быть проведены широкие физико-химические исследования их свойств, работы по изысканию азеотропных смесей хладагентов, изучению совместной растворимости масел и хладагентов и т. д.

Располагая необходимым сырьем, нефтяная и химическая промышленность в состоянии решить вопрос о снабжении холодильных установок необходимым ассортиментом смазочных масел, в том числе и для фреоновых холодильных установок, которые нуждаются в маслах со специальными свойствами. Следует подумать о производстве синтетических смазочных веществ на основе силиконов для фреоновых установок.

Холодильные агрегаты должны иметь установки для регенерации масел и освобождения хладагентов от влаги, в частности, с молекулярными ситами из синтетических цеолитов. Химическая промышленность должна обеспечить холодильные установки высококачественными адсорбционными материалами, необходимыми для удаления из газов паров воды, масла, углекислого газа, ацетилена и т. д.

На сухоледных заводах наиболее целесообразно применять в качестве абсорбента для углекислого газа растворы этаноламинов. Для очистки холодильной аппаратуры следовало бы наряду с дихлорэтаном синтезировать и ряд других эффективных растворителей.

Большое значение для автоматизации холодильных установок имеет наличие специальных жидкостей для систем гидравлического управления. Эти жидкости в процессе сжатия должны практически иметь постоянную вязкость. Современная химия позволяет синтези-

ровать такие жидкости — силиконовые соединения, которые дают возможность хорошо организовать работу амортизаторов, демпферов, гидравлических систем в холодильных установках и т. д.

Применение силиконовых жидкостей в гидравлических системах позволяет уменьшить их вес на 40—45%.

В качестве высокоэффективных низкотемпературных теплоносителей с низкой и постоянной вязкостью уже начинают находить применение синтетические силоксановые соединения.

Источники для создания новых холодильных процессов

В настоящее время решаются вопросы создания термоэлектрических холодильников, работающих с использованием эффекта Пельтье. Осуществление этого эффекта связано с применением полупроводниковых материалов типа Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , PbTe , PbSe и др. Очень важное значение для осуществления процесса термоэлектрического охлаждения имеет добавка к полупроводникам различных примесей, особенно галогенидов серебра, меди и других металлов. Необходимо развернуть целую серию химических работ по синтезу термоэлектрических материалов и изучению их свойств, в особенности при наличии примесей.

Точно так же должны быть поставлены работы по изысканию парамагнитных материалов, позволяющих получать необычайно низкие температуры. 50 лет назад Каммерлинг-Оннесу удалось получить температуру $4,17^\circ\text{K}$. Через 3 года эту температуру снизили до $1,05^\circ\text{K}$. В 1922 г. была получена температура $0,9^\circ\text{K}$.

В настоящее время в криогенных лабораториях при использовании парамагнитных материалов получают температуру $0,001^\circ\text{K}$.

Материалы для упаковки и хранения пищевых продуктов

Развитие химии высокомолекулярных материалов обеспечивает холодильной промышленности возможность широко использовать пленочные материалы для упаковки пищевых продуктов, подвергаемых охлаждению, замораживанию и длительному хранению. Наиболее употребительными из пленочных материалов для указанных целей являются полиэтилен и лакированный целлофан. Наряду с ними могут быть использованы и другие материалы.

В СССР разработаны пленочные композиции на основе полиизобутилен-парафинового сплава, наносимого на подложку (например, бумагу), а также сплав СПИ-200 и другие, показавшие высокие адгезионные свойства, влагонепроницаемость и т. д. Использование их для хранения колбас, хлеба, сыра дало весьма удовлетворительные результаты. Проведено также интересное исследование с раствором альгината кальция для образования пленки на туше мяса. Наличие этой пленки способствует более быстрому охлаждению мяса и уменьшению потерь при хранении. Комбинируя различные пленки, можно создать паро- и влагонепроницаемость оболочки.

В мировой практике значительная доля производимых синтетических материалов (пластиков) используется в пищевой промышленности в качестве пленочных покрытий, упаковочного материала и т. д.

Наша химическая промышленность также будет иметь возможность в ближайшие годы обеспечить пищевую промышленность необходимым ассортиментом синтетических материалов.

Средства для химического воздействия на пищевые продукты

С химическим воздействием на пищевые продукты при их охлаждении и хранении промышленность знакома сравнительно давно (например, применение углекислого газа и этилена при хранении фруктов).

В последнее время при холодильной обработке пищевых продуктов, особенно рыбы и птицы, начинают применять антибиотики и антифунгалы (противогрибковые средства). В качестве антибиотиков используются главным

образом окситетрациклин (террамицин), хлортетрациклин (ауреомицин или биомицин) и тетрациклин (ахромицин), антифунгалов—римоцидин и некоторые другие препараты. Воздействие антибиотиков на продукты позволяет удлинить срок их сохранения в свежем состоянии.

Наряду с указанными средствами для обработки пищевых продуктов могут быть использованы фитонциды, убивающие микроорганизмы. Аналогичное действие оказывает озон в атмосфере холодильников.

Необходимо провести широкие исследования по изысканию химических и биохимических средств, позволяющих удлинить срок хранения пищевых продуктов, наладить их производство в необходимых масштабах и разработать рациональную технологию использования этих средств при обработке пищевых продуктов.

Большое значение для улучшения качества пищевых продуктов, подвергаемых холодильной обработке, будет иметь прибавление к ним витаминов (например, аскорбиновой кислоты) и глутамата натрия. Биохимикам и технологам надлежит уделить серьезное внимание способам их применения в практике холодильной обработки пищевых продуктов.

Задача химиков и холодильщиков в настоящее время состоит в том, чтобы отобрать наиболее нужные и эффективные для холодильного дела химикаты и организовать производство их в масштабах, полностью обеспечивающих развитие холодильного хозяйства, намеченное семилетним планом. Необходимо, чтобы Госплан СССР и Государственный комитет Совета Министров СССР по химии разработали систему мер по созданию химических производств, обеспечивающих холодильную промышленность необходимыми химикатами.

CHEMISTRY IN THE SERVICE OF REFRIGERATING ENGINEERING

N. TOROCHESHNIKOV

Summary

Numerous chemical products are employed in refrigerating engineering in the form of constructional, protective and insulating materials, as refrigerants and ancillary substances required for refrigerating processes, as packing materials for foodstuffs and for the chemical treatment of foods in the process of their refrigeration and storage.

To ensure the development of the refrigerating industry of the USSR in conformity with the seven year plan of 1959—1965 the production of a number of synthetics, above all, polymers, must be newly organized or expanded. This problem should be attacked by the combined efforts of chemists and refrigerating engineers.

Критерии подобия термодинамических свойств холодильных агентов

Доктор техн. наук, проф. И. БАДЫЛЬКЕС — Всесоюзный научно-исследовательский институт холодильной промышленности

Возрастающая перспективность применения новых рабочих веществ, получаемых в ряде случаев в виде побочных продуктов химического производства, еще более вызывает необходимость определения термодинамических свойств с помощью минимальных эмпирических сведений.

В этой связи приобретает большое значение возможность уточнения и развития закона соответственных состояний

$$f(\pi, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (1)$$

В соответственных состояниях (при одинаковых $\pi = \frac{p}{p_{кр}}$; $\vartheta = \frac{T}{T_{кр}}$; $\varphi = \frac{v}{v_{кр}}$) свойств веществ, выраженные в долях критических параметров, должны быть идентичны, независимо от химической природы. Если у веществ два из параметров π , ϑ φ равны, то и третий имеет то же значение (*idem*). Располагая данными π , ϑ или φ , ϑ одного из хорошо изученных веществ (эталоны), можно находить свойства неисследованного вещества только по значениям его критических параметров. Например, в координатах φ'' , ϑ значения φ'' у всех веществ должны размещаться на одной и той же кривой.

Известно, что этот закон является грубо приближенным, так как не отражает взаимодействия молекул реального газа. Хотя развитие кинетической теории материи способствовало установлению общей формы уравнения состояния реальных газов [1, 2], тем не менее из-за трудностей количественного определения потенциальной энергии взаимодействия молекул до настоящего времени приходится прибегать к эмпирическим коэффициентам и формулам на основе организации широких экспериментальных работ.

Однако уточнение закона соответственных состояний возможно путем введения дополнительных безразмерных выражений (критериев) $K_1 \dots K_m$, изменение значений которых характеризует отклонения от первоначального закона подобия [3]. Следовательно, для термодинамически подобных веществ должно сохраняться численное постоянство K и

$$f(\pi, \vartheta, \varphi; K_1 \dots K_m) = 0. \quad (2)$$

Совершенно очевидно, что у веществ полного совпадения численных значений дополнительных критериев быть не может. Как видно из дальнейшего, при близких их значениях погрешности малы и в общем не превышают пределов, допустимых практикой, тем более, если учесть относительную химическую чистоту веществ в соответствии с заводскими гарантиями.

Следует иметь в виду, что уравнение (1) не дает возможности определять теплоту парообразования и корректирующие члены для энтальпии и энтропии реального газа. Поэтому введение дополнительных критериев с calorическими параметрами расширяет закон соответственных состояний. Наконец, все критерии должны раскрывать причины столь индивидуальных свойств веществ и, как было указано, служить ключом к установлению подобия.

Для решения поставленной проблемы — определения свойств с помощью минимальных эмпирических сведений — необходимо установить наименьшее число дополнительных критериев, могущих объединить физические особенности всех остальных. Следовательно:

$$f(\pi, \vartheta, \varphi; K_1 \dots K_x) = f(\pi, \vartheta, \varphi; K_{x+1} \dots K_m). \quad (3)$$

Чтобы на кривой насыщения

$$f(\pi, \vartheta) = 0, \quad (4)$$

необходимы при 1 физ. атм (значения обозначим с индексом s).

$$K_1 = \frac{T_s}{T_{кр}}; \quad K_2 = \frac{1}{p_{кр}} = \pi_s.$$

Итак, термодинамически подобные вещества должны обладать близкими числами Гюльдберга (K_1) и значениями критических давлений (K_2).

На основе анализа критериальных связей докажем, что критерии K_1 и K_2 объединяют все остальные. Тогда в уравнении (3) $x=2$.

Так как при 1 физ. атм.

$$f(\pi, \varphi'') = 0 \text{ и } f(\pi, \varphi') = 0, \quad (5)$$

то

$$K_3 = \varphi''_s = \varphi''_{s_1} = \dots = \varphi''_{s_n} = \text{idem}_1 \quad (6)$$

$$K_4 = \varphi'_s = \varphi'_{s_1} = \dots = \varphi'_{s_n} = \text{idem}_2. \quad (6a)$$

При этом значения с индексом n относятся к веществу-этalonу.

Далее имеем

$$\pi_s = \pi_{s_1} = \dots = \pi_{s_n}$$

и поэтому

$$\begin{aligned} K_{5a} &= \left(\frac{d\pi}{d\vartheta} \right)_{T=T_s} = \dots = \\ &= \left(\frac{d\pi_n}{d\vartheta} \right)_{T=T_{s_n}} = \text{idem}_3 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} K_{5b} &= \left(\frac{d \ln \pi}{d \ln \vartheta} \right)_{T=T_s} = \dots = \\ &= \left(\frac{d \ln \pi_n}{d \ln \vartheta} \right)_{T=T_{s_n}} = \text{idem}_4 \end{aligned} \quad (8)$$

Теперь следует учесть, что

$$\begin{aligned} K_{5a} &= \frac{T_{кр}}{P_{кр}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{T=T_s} = \\ &= \frac{T_{кр}}{P_{кр}} \left(\frac{P}{T^2} \right)_{T=T_s} \left[\frac{d \ln P}{d \left(-\frac{1}{T} \right)} \right]_{T=T_s}. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение Клайперона—Клаузиуса можно преобразовать в виде

$$r_s = AT_s v_s^{ud} \frac{\left(\frac{dP}{dT} \right)_{T=T_s}}{K_6} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} K_6 &= \frac{v_s^{ud}}{v_s'' - v_s'} \\ v_s^{ud} &= \frac{RT_s}{P_s}. \end{aligned}$$

Из уравнений (9) и (10) находим

$$K_6 \cdot K_7 \cdot T_s = \left[\frac{d \ln p}{d \left(-\frac{1}{T} \right)} \right]_{T=T_s} \quad (11)$$

$$K_{5a} = K_6 \cdot K_7 \frac{K_2}{K_1}, \quad (12)$$

причем

$$K_7 = \frac{r_s}{AR T_s} = \frac{426,94}{847,83} \cdot \frac{\mu r_s}{T_s},$$

где

$\frac{\mu r_s}{T_s}$ — число Трутона (μ — молекулярный вес).

Из уравнения (12) получим

$$K_6 \cdot K_7 = \frac{K_2}{K_1 \cdot K_{5a}} = \text{idem}_5. \quad (13)$$

Критерий K_6 у веществ изменяется в очень узких пределах (1,02—1,06). Для его определения можно вполне воспользоваться уравнением Нернста, из которого вытекает [4]:

$$K_6 = \frac{1}{1 - \frac{1}{P_{кр}}} = \frac{1}{1 - K_2} = \text{idem}_6. \quad (14)$$

Из уравнения (13)

$$K_7 = \text{idem}_7. \quad (15)$$

Тогда из уравнения (11) вытекает, что

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p}{T_s \cdot d \left(-\frac{1}{T} \right)} &= \frac{d \ln p}{d \left(-\frac{T_s}{T} \right)} = \\ &= K_6 \cdot K_7 \cdot f \left(\frac{T_s}{T} \right). \end{aligned} \quad (16)$$

При $T = T_s$ имеем $f \left(\frac{T_s}{T} \right) = 1$ и уравнение (16) становится тождественным уравнению (11). В критической точке

$$f \left(\frac{T_s}{T} \right) = f \left(\frac{T_s}{T_{кр}} \right) = f(K_1), \quad (17)$$

тогда

$$K_8 = \left[\frac{d \ln p}{d - \frac{T_s}{T}} \right]_{\vartheta=1} = K_6 \cdot K_7 \cdot f(K_1) \quad (18)$$

или

$$K_8 = \text{idem}_8. \quad (19)$$

Дающий максимальное отклонение

$$\begin{aligned} K_9 &= \left(\frac{d \ln \pi}{d \ln \vartheta} \right)_{\vartheta=1} = \left(\frac{d\pi}{d\vartheta} \right)_{\vartheta=1} = \\ &= \frac{T_{кр}}{P_{кр}} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\vartheta=1} = \frac{1}{T_{кр}} \left[\frac{d \ln p}{d \left(-\frac{1}{T} \right)} \right]_{\vartheta=1} = \\ &= \frac{1}{T_{кр}} \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot T_s \cdot f(K_1) = \text{idem}_9. \end{aligned} \quad (19a)$$

Из изложенного $f(\pi, \vartheta; K_1; K_2) = 0$.

$$\begin{aligned} K_{10} &= \left[\frac{1 - \frac{T_s}{T}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}} \right]_p = \text{idem}_{10} \text{ или } \left(\frac{T_s}{T} \right)_p = \\ &= \text{idem}_{10a}. \end{aligned} \quad (20)$$

Так как $\frac{T_s}{T} = \frac{K_1}{\vartheta}$, то должно быть

$$K_{10} = \left[\frac{1 - \frac{K_1}{\vartheta}}{1 - K_1} \right]_p = \left[\frac{1 - \frac{K_1}{\vartheta}}{1 - K_1} \right]_{p_{кр}} = \text{idem}_{10}$$

и отсюда $f(\pi, \vartheta) = 0$, что и требовалось доказать.

Уравнение Клайперона—Клаузиуса можно записать в виде

$$r_s = AT_s v_{кр} (K_3 - K_4) K_{5a} \frac{P_{кр}}{T_{кр}} \quad (21)$$

и тогда

$$\frac{r_s}{ART_s} = K_7 = \frac{(K_3 - K_4) K_{5a}}{K_{11}} \quad (21a)$$

$K_{11} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр} v_{кр}}$ (критический коэффициент).

В таком случае с учетом уравнений (6), (7), (15) и (21a)

$$K_{11} = \text{idem}_{11}. \quad (22)$$

Принимая теперь во внимание, что

$$p = \pi p_{кр}; \quad T = \vartheta T_{кр}; \quad v = \varphi v_{кр}$$

при равных π и ϑ , имеем

$$K_{12} = \left(\frac{RT}{Pv} \right)_{\pi, \vartheta} = K_{11} \frac{\vartheta}{\pi \varphi} = \text{idem}_{12}. \quad (23)$$

Этот критерий можно преобразовать в виде

$$\begin{aligned} K_{12a} &= \left(\frac{RT}{Pv} \right)_{\pi, \vartheta} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр} v} \cdot \frac{\vartheta}{\pi} = \text{idem}_{12} = \\ &= \left(\frac{RT_{кр}}{P_{кр} v} \right)_{\pi, \vartheta}. \end{aligned} \quad (24)$$

Соответственно для сухого насыщенного пара

$$K_{13} = \left(\frac{RT}{Pv} \right)_{\vartheta} = \text{idem}_{13}. \quad (25)$$

При выводе критериев K_{12} и K_{13} было учтено, что правая часть уравнения (3) удовлетворяется девятью критериями. Однако ее необходимо подтвердить следующими критериями:

$$K_{14} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta} \right)_{\varphi=1} K_9 = \text{idem}_{14}. \quad (26)$$

Далее проанализируем критерий

$$K_{15} = \left(\frac{v}{v_{кр}} \right)_{P=0, T=0}$$

Из уравнения (24)

$$\left(\frac{RT_{кр}}{P_{кр} v_{кр}} \right)_{\pi=0; \vartheta=0} = \text{idem}_{0},$$

а с учетом уравнения (22)

$$K_{15} = \left(\frac{v_{T=0}}{v_{кр}} \right)_{P=0} = \frac{\text{idem}_{11}}{\text{idem}_0} = \left(\frac{v}{v_{кр}} \right)_{P=0, T=0} = \text{idem}_{15}. \quad (27)$$

Рассмотрим

$$K_{16} = \frac{T_\beta}{T_{кр}},$$

где T_β — температура, соответствующая точке Бойля (изотерма при $P=0$).

Так как точка Бойля в несколько раз превышает температуру критической точки, то можно вполне воспользоваться уравнением

$$Pv = RT_\beta.$$

Поэтому

$$K_{16} = \frac{Pv}{RT_{кр}} = \frac{P_{кр} v_{кр}}{RT_{кр}} \pi \varphi = \frac{\pi \varphi}{K_{11}}. \quad (28)$$

Так как π и φ находятся в соответственных состояниях, то

$$K_{16} = f(K_{11}) = \text{idem}_{16}. \quad (29)$$

Из правила параболы с учетом (6) и 6а):

$$K_{17} = \frac{0,5 \left(\frac{1}{\varphi'} + \frac{1}{\varphi''} \right) - 1}{1 - \vartheta} = \text{idem}_{17}. \quad (29a)$$

Переходим теперь к ряду следующих калорических критериев.

Из уравнения Клайперона—Клаузиуса

$$K_{18} = \frac{r_s}{AP_s (v_s'' - v_s')} \cong \frac{r_s}{AP_s v_s''} = \left(\frac{d \ln p}{d \ln T} \right)_{T=T_s}. \quad (30)$$

Так как

$$\left(\frac{d \ln p}{d \ln T} \right)_{T=T_s} = \left(\frac{d \ln \pi}{d \ln \vartheta} \right)_{T=T_s},$$

то

$$K_{18} = \frac{r_s}{AP_s v_s''} = K_{5b} = \text{idem}_{18}. \quad (31)$$

Из работы [4] следует:

$$K_{19} = \left[\frac{\rho}{\left(1 - \frac{T_s}{T_{кр}} \right) T_s} \right]_p = \text{idem}_{19} \text{ или}$$

$$\left(\frac{\rho}{T_s} \right)_p = \text{idem}_{19a} \quad (32)$$

$$\rho' = \frac{rT}{AP(v'' - v')}$$

$$K_{20} = \left(\frac{\Delta i}{ART_{кр}} \right)_{\pi, \vartheta} = \text{idem}_{20}, \quad (33)$$

причем $\Delta i = (i^{u0} - i)_T$ — корректирующий член, определяющий влияние давления реального газа.

$$K_{21} = \left(\frac{\Delta s}{AR} \right) \pi, \vartheta = \text{idem}_{21}, \quad (34)$$

где $\Delta s = (s^{u0} - s)_{T, p}$ — соответственно корректирующий член для энтропии.

Таким образом все важнейшие критерии $K_{x+1} \dots K_m$, необходимые для определения свойств веществ, действительно объединяются двумя — K_1 и K_2 . Обозначив K_1 первыми двумя буквами фамилии Гульдберга (Gu) и, принимая во внимание, что $K_2 = \pi_s$, можем установить объединенный критерий из двух безразмерных отношений:

$$K = (\pi_s)_{Gu}, \quad (35)$$

характеризующий группы термодинамически подобных веществ.

Так как минимальное число основных безразмерных выражений должно быть не менее двух, то все они взаимозаменяемы. Например, вместо K могут служить следующие объединенные критерии:

$$K' = (K_7)_{Gu} = (T_r)_{Gu}^1 \quad (36)$$

$$K'' = (K_9)_{Gu} = (Ri)_{Gu} \quad (37)$$

$$K''' = (K_{11})_{Gu} = (Wa)_{Gu} \quad (38)$$

$$K'''' = (K_{16})_{Gu} = (Bo)_{Gu} \quad (39)$$

$$K'''' = (K_{17})_{Gu} = (Pl)_{Gu} \quad (39a)$$

Обозначения Tr (Трутон), Ri (Ридель), Wa (Ван-дер-Ваальс) нами приняты по предложению Р. Планка (его сообщение на Ученом совете ВНИИХИ, 1958 г.).

Представляется более рациональным выбрать исходные критерии, обладающие большим диапазоном изменений безразмерных отношений.

Критерий	Диапазон изменений
$\pi_s \times 10^2$	0,443—0,43
Gu	0,37—0,8
Ri	5—8
Wa	3,3—4,5
Bo	2,3—3,0
Tr	5—30

Следует при этом отметить, что по несовершенному закону соответственных состояний

¹ Этот критерий уже был ранее предложен автором [4].

(уравнение 1), вытекающему из уравнений Ван-дер-Ваальса и его последователей, критерии Ri, Wa, Bo, K_{15} должны были бы быть одинаковыми для всех без исключения веществ (по Ван-дер-Ваальсу $Ri=4; Wa=2,67; Bo=\frac{27}{8}; K_{15}=\frac{1}{3}$).

Если учесть невозможность точного определения Wa (критический объем нельзя непосредственно найти на опыте), то его использование в качестве исходного критерия нецелесообразно.

Вместе с тем выбор критериев K_1 и K_2 (то есть K) наиболее удобен, так как важнейшие свойства веществ можно определять всего лишь с помощью двух опорных экспериментальных значений на кривой давления пара — 1 физ. атм и в критической точке.

В выведенных многочисленных критериях эмпирические коэффициенты отсутствуют. Однако ввиду невозможности абсолютного совпадения у веществ критерия Гульдберга и критического давления погрешности неизбежны. Поэтому для практических расчетов необходимо пользоваться критериями, обладающими при некоторых расхождениях в Gu и $p_{кр}$ наименьшей степенью чувствительности. Исходя из этого, может быть предложен следующий метод расчета неисследованных веществ.

Кривую давления пара лучше всего определять с помощью критерия K_{10} , который принимает вид

$$\left[\frac{1 - \frac{T_s}{T}}{1 - \frac{T_s}{T_{кр}}} \right]_p = \left[\frac{1 - \frac{T_{sn}}{T_n}}{1 - \frac{T_{sn}}{T'_n}} \right]_p,$$

где T'_n вещества-эталоны соответствует критическому давлению искомого вещества.

В таблице по этому уравнению дано сопоставление фреона-12 (эталон) и фреона-13 по новейшим американским опытными данным [5].

$p, \text{ кг/см}^2$	T_n	T		отклонение $\vartheta, \%$
		расчетные	опытные	
0,0304	183,82	144,54	144,38	0,10
1,5628	253,56	199,85	199,88	0,01
12,4290	323,03	255,20	255,38	0,07
37,6456	378,68	299,80	299,78	0,007

Таким образом, от глубокого вакуума до давлений, близких к критическим, среднее относительное отклонение по температурам оказалось менее 0,05%.

Следует отметить, что удовлетворительные результаты получаются и при сравнении веществ с относительно большим диапазоном изменений критериев K_1 и K_2 [4].

Удельный объем перегретого пара определяется по критерию K_{12} , а сухого насыщенного пара — по K_{13} . Здесь отпадает необходимость в знании величины критического объема, обычно рассчитываемого по уравнению Кальетэ—Матиаса с помощью ряда экспериментальных данных.

Сопоставление фреонов 11, 12, 13, 21, 22 и 113 по опытным [5] и расчетным данным показало, что несмотря на некоторые расхождения в K_1 и K_2 максимальное отклонение значений от усредненной кривой $K_{13} = f(\vartheta)$ в наиболее изученном и практически важном диапазоне $\vartheta = 0,45 - 0,90$ не превышает 1%.

Для π до 0,5 и при изотермах $\vartheta = 0,6 - 1,0$ максимальное отклонение $K_{12} = f(\pi, \vartheta)$ у этих фреонов ниже 2%. На таком же примерно уровне обнаруживаются расхождения в $\nu_{кр}$ рассчитываемого по критерию K_{11} .

Удельный объем насыщенной жидкости определяется по уравнению (5).

Теплота парообразования может быть рассчитана с такой же степенью точности, как и кривая давления пара, исходя из критерия K_{19} :

$$\left[\frac{p}{T_s \left(1 - \frac{T_s}{T_{кр}} \right)} \right]_p = \left[\frac{p_n}{T_{s_n} \left(1 - \frac{T_{s_n}}{T_n} \right)} \right]_p.$$

Наконец, Δi и Δs вычисляются по критериям K_{20} и K_{21} . О методах предварительного определения $i^{уд}$ и $s^{уд}$ было указано в прежних работах автора [4, 6].

Несомненно, что в целях максимального уточнения свойств веществ, принимаемых в качестве эталонов, должны быть предъявлены повышенные требования к экспериментальным исследованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Mayer. J. Chem. Phys., 5, 67, 1937.
2. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
3. Л. Филиппов. «Журнал физической химии», XXXI, 3, 1957.
4. И. Бадилькес. Рабочие вещества холодильных машин, Пищепромиздат, 1952.
5. Properties of Commonly — Used Refrigerants, ARJ, Washington, 1957.
6. И. Бадилькес. «Холодильная техника», 1958. № 1.

SIMILARITY CRITERIA OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF REFRIGERANTS

Prof. I. S. BADYL'KES, Doc. Techn. Sci.

Summary

In the law of corresponding states a number of criteria (dimensionless groups) have been introduced, characterizing the similarity of the thermal and caloric properties of refrigerants. It has been established that the minimum number of criteria incorporating the properties of all others must be no less than two. As such $\vartheta_s = \frac{T_s}{T_c}$ and $\pi_s = \frac{1}{p_c}$ are recommended. It follows that determination of the most important properties of unknown substances is possible with the aid of only two experimental values on the vapor pressure curve (for 1 atm and for the critical point.)