

экспериментальных и расчетных данных по этим криопродуктам, полученных различными исследователями, были составлены теоретически обоснованные уравнения состояния. На основании этих уравнений были рассчитаны подробные таблицы теплофизических свойств этих криопродуктов. Заключительным итогом исследований, проведенных в работах [5-10], являлась разработка и издание для этих криопродуктов таблиц стандартных справочных данных по термодинамическим [14-19] и переносным свойствам [20-25, 29], которые были утверждены Государственным комитетом по стандартам и опубликованы издательством «Стандарты».

Однако, несмотря на то, что вышеупомянутые работы включают в себя обширный табличный материал по теплофизическим свойствам криопродуктов в широком диапазоне изменения основных параметров, их использование в инженерно-техническом персоналом, занимающимся исследованием, разработкой и проектированием криогенных систем и установок, а также студентами вузов связано с определенными неудобствами. Это объясняется тем, что необходимые сведения по термодинамическим свойствам различных криопродуктов рассредоточены по отдельным работам.

В этой связи представляется целесообразным собрать в одно издание все основные сведения по теплофизическим свойствам криопродуктов, получивших наиболее широкое применение в науке и технике. Настоящее учебное пособие справочного типа и является таким изданием. В нем приведены таблицы теплофизических свойств основных криопродуктов для тех интервалов температур и давлений, которые являются наиболее характерными при использовании того или иного из криопродуктов в технике низких температур. Для удобства пользования в таблицах при одних и тех же параметрах приведены данные как по калорическим, так и по переносным свойствам криопродуктов.

При составлении таблиц почти все теплофизические свойства были рассчитаны на основе усредненных уравнений состояния жидких и газообразных криопродуктов и уравнений для расчета переносных свойств, которые приведены в таблицах стандартных и рекомендуемых справочных данных. Эти уравнения приведены в работах [4-29, 31] и обеспечивают необходимую достоверность и точность рассчитанных величин.

В связи с тем, что в последние годы все большее развитие получают расчеты криогенных систем и установок и их отдельных элементов с помощью ЭВМ, в настоящем издании приводятся все аналитические зависимости, принятые при расчете и составлении таблиц, а также значения коэффициентов и необходимых параметров, входящих в эти зависимости, что позволяет при необходимости использовать их для составления программы расчета теплофизических свойств каждого из компонентов.

## РАСЧЕТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИОПРОДУКТОВ

### 1.1. УСРЕДНЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИОПРОДУКТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ЖИДКОМ И ГАЗООБРАЗНОМ ВИДЕ

В криогенных системах и установках в качестве рабочих веществ наиболее широкое применение нашли гелий, водород, воздух и его основные компоненты: азот, кислород и аргон. Особенностью криогенных систем является то, что температура и давление рабочих веществ всегда изменяются в широких пределах, и для описания их свойств, особенно в областях низких температур и высоких давлений, необходимо учитывать характер межмолекулярных взаимодействий, т. е. применять уравнение состояния реального газа.

При аппроксимации экспериментальных данных по основным криогенным веществам в работах [14 - 18] было получено уравнение состояния в следующем виде:

$$z = 1 + \sum_{i=1}^3 b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}, \quad (1.1)$$

где  $\omega = \rho/\rho_{кр}$  ( $\rho_{кр}$  — критическая плотность);  $\tau = T/T_{кр}$  — приведенная температура ( $T_{кр}$  — критическая температура);  $z = pv/RT$ .

Коэффициенты разложения уравнения (1.1) представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1  
Коэффициенты разложения  $b_{ij}$  уравнения (1.1) [10, 14 - 18]

Крио- продукт	Значение $b_{ij}$ при $j$		
	0	1	2
			3
1	0,3975526	-0,2705628	-0,2956163·10
2	0,1855514	-0,1251586	0,5964582
3	-0,2011402	0,212638	-0,8113148
4	0,4390253	-0,243561	0,6355942
5	-0,2895013	0,6526003·10 <sup>-1</sup>	-0,1179467·10
6	0,2412197·10 <sup>-1</sup>	0,4203559	0,3041304
7	0,1978643·10 <sup>-1</sup>	-0,2167127	-0,1345965·10 <sup>-1</sup>
8	0,5228906·10 <sup>-2</sup>	0,7813518·10 <sup>-2</sup>	0,1870709·10 <sup>-3</sup>
9	-0,5215002·10 <sup>-2</sup>	0,1394557·10 <sup>-1</sup>	0,1889096·10 <sup>-2</sup>
10	0,7925797·10 <sup>-3</sup>	-0,2349711·10 <sup>-2</sup>	-0,2509582·10 <sup>-3</sup>
1	0,647846	-0,255839	-0,585837·10
2	-0,288386·10 <sup>-1</sup>	0,134277·10	-0,113720·10 <sup>2</sup>
			0,3066081·10
			0,1284639·10
			-0,1120779·10
			0,2230845·10
			-0,4640865
			0,9062116·10 <sup>-1</sup>
			0,6390886·10 <sup>-1</sup>
			-0,4644895·10 <sup>-1</sup>
			0,3741580·10 <sup>-2</sup>
			0,4146276·10 <sup>-3</sup>
			0,604954·10
			0,352681·10 <sup>2</sup>

Продолжение табл. 1.1

Крио-продукт	i	Значение $b_{ij}$ при j			
		0	1	2	3
Ar	3	0,341333·10	0,733959·10	-0,109504·10 <sup>2</sup>	-0,341908·10 <sup>2</sup>
	4	-0,121628·10 <sup>2</sup>	-0,105136·10 <sup>2</sup>	0,397309·10 <sup>2</sup>	0,801642·10
	5	0,109709·10 <sup>2</sup>	0,109696·10 <sup>2</sup>	-0,331751·10 <sup>2</sup>	-0,234262·10 <sup>2</sup>
	6	-0,653384·10	-0,247994·10 <sup>2</sup>	0,339016·10 <sup>2</sup>	0,211293·10 <sup>2</sup>
	7	-0,139502·10	0,193328·10 <sup>2</sup>	-0,245424·10 <sup>2</sup>	0
	1	0,366812	-0,252712	-0,284986·10	0,360179·10
	2	0,140979	-0,724337·10 <sup>-1</sup>	0,780803	-0,143512
Воз-дух	3	-0,790202·10 <sup>-1</sup>	-0,213427	-0,125167·10	-0,16497
	4	0,313247	0,885714	0,634585	-0,162912
	5	-0,444978	-0,734544	0,199522·10 <sup>-1</sup>	-0,176007
	6	0,28578	0,258413	0,749790·10 <sup>-1</sup>	0,859487·10 <sup>-1</sup>
	7	-0,636588·10 <sup>-1</sup>	-0,105811	-0,345172·10 <sup>-1</sup>	0,429817·10 <sup>-1</sup>
	8	0,116375·10 <sup>-3</sup>	0,361900·10 <sup>-1</sup>	-0,195095·10 <sup>-1</sup>	-0,379583·10 <sup>-2</sup>
	1	0,2819155	-0,1292457·10	-0,2129594	0,6437906
He при T < 20 K	2	0,8462366·10 <sup>-1</sup>	0,3001846	-0,5251701	0,5410069
	3	0,4704854·10 <sup>-1</sup>	-0,5334322	0,3341696	0,862204·10 <sup>-1</sup>
	4	-0,1260754	0,1101237·10	-0,653332·10 <sup>-1</sup>	-0,6627022
	5	0,5636224·10 <sup>-1</sup>	-0,713653	-0,163241	0,3670216
	6	0,1531109·10 <sup>-1</sup>	0,1095645	0,1901053	-0,1029899
	7	-0,1170722·10 <sup>-1</sup>	0,4836444·10 <sup>-1</sup>	-0,5169830·10 <sup>-1</sup>	0,1255776·10 <sup>-1</sup>
	8	0,8140690·10 <sup>-3</sup>	-0,1915444·10 <sup>-1</sup>	-0,1581469·10 <sup>-3</sup>	0
	9	0,3304047·10 <sup>-3</sup>	0,2581156·10 <sup>-2</sup>	0,9684371·10 <sup>-3</sup>	0
	10	-0,3739834·10 <sup>-4</sup>	-0,1619576·10 <sup>-3</sup>	0	0
	1	0,1803041	0,1285745·10	-0,2378314·10 <sup>2</sup>	0,9971745·10 <sup>2</sup>
He при T > 20 K	2	0,1611295·10 <sup>-1</sup>	0,8707625	-0,1357183·10	-0,5198535·10 <sup>1</sup>
	3	0,1042847	-0,8700183	0,2815541·10	-0,9708081
	4	-0,1551514	0,7052546	-0,1921619·10	0,2201513·10
	5	0,1100556	-0,309068	0,3587898	-0,2586436
	6	-0,3927200·10 <sup>-1</sup>	0,114586	-0,4085258·10 <sup>-1</sup>	0
	7	0,6593721·10 <sup>-2</sup>	-0,2201105·10 <sup>-1</sup>	0,4600854·10 <sup>-2</sup>	0
	8	-0,4079607·10 <sup>-3</sup>	0,1466608·10 <sup>-2</sup>	0	0
	1	0,5003616	-0,1101003·10	-0,6223903	0,1675656
O <sub>2</sub>	2	0,1280217	0,1920127	-0,3183172	0,83247
	3	-0,1913846	0,2632636	-0,1683686	-0,4604221
	4	0,524076	-0,7494169	0,4697109	0,5554044·10 <sup>-1</sup>
	5	-0,3962116	0,579793	-0,3705044	-0,1481088
	6	0,1067042	-0,5225285·10 <sup>-1</sup>	0,7333023·10 <sup>-1</sup>	0,9576734·10 <sup>-1</sup>
	7	0,4463061·10 <sup>-2</sup>	-0,7658060·10 <sup>-1</sup>	0,3643325·10 <sup>-1</sup>	-0,5490344·10 <sup>-2</sup>
	8	-0,4612808·10 <sup>-2</sup>	0,2105995·10 <sup>-1</sup>	-0,1560455·10 <sup>-1</sup>	0
	1	0,5365574	-0,1671289·10	0,1704335·10	-0,4003982·10
2	0,7187518·10 <sup>-1</sup>	0,5481658	-0,1932578·10	0,4295984·10	

Продолжение табл. 1.1

Крио-продукт	i	Значение $b_{ij}$ при j					
		0	1	2	3		
Метан	3	0,4802716·10 <sup>-1</sup>	0,1443345	-0,1249822·10	0,1618220·10		
	4	0,2431204·10 <sup>-1</sup>	0,3478417	0,3587548·10 <sup>-1</sup>	0,2945131		
	5	-0,1779964	-0,2754465·10 <sup>-1</sup>	-0,5843797	0,2273617		
	6	0,1650834	0,1337959	0,1158357	-0,1025381		
	7	-0,8863694·10 <sup>-1</sup>	-0,6837762·10 <sup>-1</sup>	0,5915308·10 <sup>-1</sup>	0,2985520·10 <sup>-2</sup>		
	8	0,3030236·10 <sup>-1</sup>	-0,1014545·10 <sup>-2</sup>	-0,184789·10 <sup>-1</sup>	-0,3250667·10 <sup>-2</sup>		
	9	-0,6183691·10 <sup>-2</sup>	0,6643026·10 <sup>-2</sup>	0,9014904·10 <sup>-3</sup>	-0,8454372·10 <sup>-3</sup>		
	10	0,6100390·10 <sup>-3</sup>	-0,1371245·10 <sup>-2</sup>	0,6833971·10 <sup>-3</sup>	0		
	Крио-продукт	i	Значение $b_{ij}$ при j			7	
			4	5	6		
1			-0,1877000·10	0,7416446	-0,3944179		0,1301370
2			-0,2557264·10	0,2063303·10	-0,8252342		0
3			0,3545519	0,4458802	0,1533152		0
4			-0,1020368·10	0,4268763·10 <sup>-1</sup>	0		0
5			-0,1429483	-0,6222610·10 <sup>-1</sup>	0		0
6			0,1011631	-0,1738903·10 <sup>-2</sup>	0		0
7			0,1649284·10 <sup>-1</sup>	0	0		0
8			-0,2800780·10 <sup>-2</sup>	0	0		0
N <sub>2</sub>	1	0	0	0	0		
	2	-0,339695·10	0,660513	0	0		
	3	-0,331408·10 <sup>2</sup>	0,972579·10	0	0		
	4	0,394560·10 <sup>2</sup>	-0,869915·10	0	0		
	5	-0,901983·10	0	0	0		
	6	-0,108524·10	0	0	0		
	7	0	0	0	0		
Ar	1	-0,318665·10	0,154029·10	-0,260953	-0,391073·10 <sup>-1</sup>		
	2	0,633134	-0,891012	0,582531·10 <sup>-1</sup>	0,172908·10 <sup>-1</sup>		
	3	0,684822	0,221185	0,634056·10 <sup>-1</sup>	0		
	4	-0,217973	0,925251·10 <sup>-1</sup>	0,893863·10 <sup>-3</sup>	0		
	5	-0,998455·10 <sup>-1</sup>	-0,620965·10 <sup>-1</sup>	0	0		
	6	-0,884071·10 <sup>-3</sup>	0	0	0		
	7	0,631385·10 <sup>-2</sup>	0	0	0		
Воз-дух	1	-0,832619	0,5006948	-0,1412233	0,1488343·10 <sup>-1</sup>		
	2	-0,1832495	-0,1714369	0,7279349·10 <sup>-1</sup>	-0,8634785·10 <sup>-2</sup>		
	3	0,4843829	-0,3192986·10 <sup>-1</sup>	0,3671224·10 <sup>-2</sup>	0		
	4	-0,1973173	-0,1678553·10 <sup>-1</sup>	0	0		
	5	0,7594056·10 <sup>-1</sup>	0,3843195·10 <sup>-2</sup>	0	0		
	6	-0,1194448·10 <sup>-1</sup>	0	0	0		
	7	0	0	0	0		
	8	0	0	0	0		

Криопро- дукт	i	Значение $b_{ij}$ при j				
		4	5	6	7	
<sup>4</sup> He при T < 20 K	8	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
<sup>4</sup> He при T > 20 K	1	-0,1938884·10 <sup>3</sup>	0,1406779·10 <sup>3</sup>	0	0	0
	2	0	0	0	0	0
	3	0,1429547·10 <sup>2</sup>	0	0	0	0
	4	-0,5541532·10	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0
O <sub>2</sub>	1	-0,6652177·10 <sup>-1</sup>	-0,2169624·10 <sup>-1</sup>	-0,9781135·10 <sup>-2</sup>	0	0
	2	-0,297485	-0,1625295	0	0	0
	3	0,3828505	0,2180372	0	0	0
	4	0,593279·10 <sup>-1</sup>	-0,4078490·10 <sup>-1</sup>	0	0	0
	5	-0,171155	0	0	0	0
	6	0,3030303·10 <sup>-1</sup>	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0
Метан	1	0,3491415·10	-0,1332024·10	0,5440249·10 <sup>-1</sup>	0,5211075·10 <sup>-1</sup>	0
	2	-0,3969273·10	0,1944849·10	-0,5923964	0	0
	3	-0,1690813·10	0,1154217·10	0,9352795·10 <sup>-1</sup>	0	0
	4	0,1565847·10 <sup>-1</sup>	-0,4257759	0	0	0
	5	-0,7393567·10 <sup>-1</sup>	0,1461452·10 <sup>-1</sup>	0	0	0
	6	0,7468426·10 <sup>-1</sup>	0	0	0	0
	7	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0
	9	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0

По сравнению с другими видами уравнений состояния реального газа достоинством усредненного уравнения (1.1) является то, что оно позволяет определять термодинамические параметры криопродуктов как в газообразном, так и в жидком состоянии в широком интервале изменения основных параметров. В табл. 1.2 приведены интервалы, в которых рекомендовано применение уравнения (1.1) для каждого из криопродуктов. В этой же таблице дано значение средней квадратичной погрешности  $\delta_{sp}$ , с которой был аппроксимирован уравнением (1.1) исходный массив опытных данных. Учитывая то, что при составлении уравнения (1.1) для каждого из криопродуктов в работах [5 - 10, 14 - 18] был использован большой объем экспериментальных данных по плотности, то достаточно низкие значения  $\delta_{sp}$ , приведенные в табл. 1.2, свидетельствуют о том, что уравнение (1.1) позволяет рассчитывать  $p-v-T$ -данные с достаточно высокой точностью.

Таблица 1.2  
Рекомендуемые интервалы применения уравнения (1.1) для различных криопродуктов и средняя квадратичная погрешность при аппроксимации использованных опытных данных по плотности

Криопро- дукт	Пределы применимости уравнения (1.1)		Значение средней квадратичной погрешности аппроксимации плотности $\delta_{sp}$ , %
	Давление p, МПа	Температура T, К	
Метан	0,1 - 100	100 - 1000	0,12
Азот	0,1 - 100	70 - 1500	0,16
Воздух	0,1 - 100	70 - 1500	0,11
Кислород	0,1 - 100	70 - 1000	0,1
Гелий	0,05 - 100	2,5 - 450	0,36* ; 0,25**
Криопро- дукт	Интервалы приведенных температур и плотностей, не обеспечивающих достоверное определение $p-v-T$ -свойств		Источник информации
	Приведенная температура, τ	Приведенная плотность, φ	
Метан	0,95 - 1,05	0,6 - 1,4	[16]
Азот	0,95 - 1,05	0,6 - 1,4	[14]
Воздух	T = 126 - 139 К	ρ = 190 - 440 кг/м <sup>3</sup>	[15]
Кислород	0,95 - 1,05	0,6 - 1,4	[17]
Гелий	-	-	[18]

\* Низкотемпературное уравнение от λ-кривой до 25 К.

\*\* Высокотемпературное уравнение от 15 до 1500 К.

Значения критических параметров для каждого из криопродуктов и ряда основных физических констант для них приведены в табл. 1.3. При составлении табл. 1.3 в основном были использованы данные, приведенные в работах [2, 4 - 13], за исключением значений критических параметров и газовой постоянной, которые были приняты по данным работ [14 - 25, 27], так как последние были в них использованы при составлении уравнений состояния и уравнений для определения переносных свойств криопродуктов и расчетов по ним таблиц стандартных справочных данных.

Для повышения точности описания  $p-v-T$ -данных гелия-4 используются два набора коэффициентов для определения температурных зон. В связи с тем, что характер изменения термических свойств гелия-4 в области температуры от λ-линии до 25 К значительно отличается от характера изменения их в диапазоне температур от 25 К до 1500 К, то одно уравнение действует в зоне температур от λ-линии до 25 К, а второе — при значениях T = 15 ÷ 1500 К. Диапазон 15 ÷ 25 К является общим для обоих уравнений, благодаря чему переход от одной группы коэффициентов разложения  $b_{ij}$  к другой осуществляется при температуре 20 К. Однако необходимо отметить, что уравнение состояния в вириальной форме (1.1) не отображает достоверно поведение термодинамических функций в области критической точки.

Таблица 1.3

Значения основных физических констант криопродуктов

Криодукт	Химическая формула	Атомная масса M, кг/моль	Плотность при T = 273 К и p = 0,1013 МПа, кг/м <sup>3</sup>	Газовая постоянная R, Дж/(кг·К)	Критические параметры			Температура кипения при нормальном давлении t <sub>кип</sub> , К	Температура плавления t <sub>пл</sub> , К	Температура кипения при нормальном давлении t <sub>кип</sub> , К	Температура кипения при тройной точке, К*	Температура кипения при нормальном давлении t <sub>кип</sub> , К
					Температура T <sub>к</sub> , К	Давление P <sub>к</sub> , МПа	Плотность P <sub>к</sub> , кг/м <sup>3</sup>					
Азот	N <sub>2</sub>	28,013	1,25046	296,8	126,2	3,40	313,1	63,15(125,3)	197,60	160,78	197,60	197,60
Аргон	Ar	39,948	1,78394	208,2	150,86	4,898	31,0	83,78(688)	150,78	150,78	150,78	150,78
Водород**	H <sub>2</sub>	2,01588	0,08988	4124,5	33,24	1,303	203,0	13,947(72)	201,10	201,10	201,10	201,10
Воздух (75% O <sub>2</sub> )												
Гелий-4	<sup>4</sup> He	4,0026	0,17846	2077,25	5,19	0,229	69,64	-	20,43	20,43	20,43	20,43
Гелий-3	<sup>3</sup> He	3,0160	0,1345	2756,7	3,324	0,118	41,8	-	8,46	8,46	8,46	8,46
Дейтерий (66,67% O <sub>2</sub> )	D <sub>2</sub>	4,02947	0,180	2060,0	38,34	1,665	70,0	18,73(171,4)	207,70	207,70	207,70	207,70
Кислород	O <sub>2</sub>	31,998	1,42895	259,835	154,58	5,043	436,2	54,36(1,46)	212,30	160,78	212,30	212,30
Криптон	Kr	83,80	3,7495	99,217	209,40	5,49	908,0	115,76(730)	107,61	107,61	107,61	107,61
Ксенон	Xe	131,30	5,90	63,8	289,75	5,82	1100,0	161,36(816)	95,73	95,73	95,73	95,73
Метан	CH <sub>4</sub>	16,04	0,7168	518,271	190,77	4,626	163,5	90,68(117,2)	509,0	509,0	509,0	509,0
Неон	Ne	20,183	0,8999	411,0	44,4	2,653	484,0	24,55(433,5)	85,82	85,82	85,82	85,82
Оксид Углерода	CO	28,01	1,2504	296,8	132,92	3,50	301,0	68,09(153,7)	215,60	215,60	215,60	215,60

\*\* В скобках приведено равновесное давление в тПа. \* Значения критических параметров приведены по данным [30].

В табл. 1.2 для каждого из криопродуктов приведены диапазоны изменения приведенных значений температуры и плотности, при которых таблицы, составленные с использованием уравнения (1.1), не обеспечивают точное описание термодинамических свойств.

Для определения давления насыщенных паров криопродуктов: были использованы интерполяционные уравнения [2], которые в работе [41] приведены к виду

$$\lg P_{\text{нас}} = \sum_{i=1}^n f_i \Theta_T^{(i-2)}, \quad (1.2)$$

где  $f_i$  — коэффициенты уравнения, значения которых для различных криопродуктов приведены в табл. 1.4, там же даны пределы применимости каждого из уравнений;  $\Theta_T$  — относительная температура,  $\Theta_T = T/100$ ;  $P_{\text{нас}}$  — давление насыщенных паров криопродукта, МПа.

Таблица 1.4

Значения коэффициентов f уравнения (1.2)

Криодукт	$f_1$	$f_2$	$f_3$	Интервал температур, в котором применимо уравнение (1.2), К
Азот	-3,930	6,22575	-4,34091	63 - 126
Аргон	-3,97738	4,32851	-1,06766	83 - 150
Водород	-0,449569	0,79177	2,0537	14 - 33
Пароводород	-0,442674	0,760284	2,1669	14 - 33
Воздух (кипение)	-3,92905	6,42564	-5,29158	60 - 132
Воздух (конденсация)	-3,94049	5,18794	-2,59029	60 - 132
Гелий	-0,047921	-0,202	0,783	2 - 5
Кислород	-4,26168	4,5596	-1,07206	50 - 154
Криптон	-5,375	3,416249	0	75 - 200
Ксенон	-8,2818	4,0194	0	160 - 167
Неон	-1,0609	3,586063	-3,56616	24 - 44
Метан	-5,95546	6,8112	-3,48066	100 - 190
Криодукт	$f_4$	$f_5$		
Азот	2,39387	-0,45193		
Аргон	0,14876	0,07866		
Водород	0	0		
Пароводород	-0,21	0		
Воздух (кипение)	3,42776	-0,81182		
Воздух (конденсация)	1,30894	-0,21794		
Гелий	176,1	0		
Кислород	0,08232	0,09777		
Криптон	0	0		
Ксенон	0	0		
Неон	4,11092	0		
Метан	1,3338	-0,17869		