

УДК 532.13. 533.16 +536.71

Уравнение для коэффициента вязкости жидкости, газа и флюида инертных газов. Криптон *

О.С. Дутова¹, П.П. Безверхий²

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск

E-mail: dutova@itp.nsc.ru

С помощью установленной ранее зависимости избыточной вязкости от плотности внутренней энергии получено простое малопараметрическое уравнение для описания коэффициента вязкости криптона в широкой области параметров состояния. Показано, что предложенное малопараметрическое уравнение для расчета коэффициента вязкости жидкости и газа допускает надежную экстраполяцию за пределы изученного участка.

Ключевые слова: вязкость, плотность, температура, давление, газ, жидкость, криптон.

Введение

Благородные газы являются простейшими и поэтому наиболее важными модельными веществами для теоретического описания и экспериментального исследования теплофизических свойств жидкостей. Поскольку они химически инертны, то очень хорошо управляемы в экспериментах, а из-за присущей им одноатомной структуры и сферической симметрии можно применять почти точные статистико-механические теории в сочетании с точными моделями межатомных взаимодействий для расчета их свойств. По сравнению с обычно используемыми благородными газами — гелием и аргоном — термодинамические свойства криптона (Kr) изучены не в полной мере.

В настоящее время для описания экспериментальных данных по вязкости в достаточно широком интервале параметров состояния используются эмпирические зависимости вязкости как функции температуры и плотности. Наличие различных вариантов уравнений для расчета вязкости позволяет решать данную задачу. Используемая в настоящее время эталонная корреляция для вязкости криптона [1] основана на принципе соответствующих состояний и охватывает диапазон температур от 125 до 500 К и значений давлений до 20 МПа с погрешностью 5 %. Еще одна модель соответствующих состояний была

* Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (121031800219-2); работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

представлена в работе [2]. В ней погрешность вязкости для газовой фазы при атмосферном давлении составляет 3 %.

В работах [3–7] были опубликованы новые экспериментальные данные по вязкости криптона при низких давлениях в газообразном состоянии. В работах [8, 9] на основе этих уточненных и наиболее надежных современных экспериментальных данных были разработаны соотношения для вязкости разреженного газа, охватывающие диапазон температур 70–5000 К.

Уравнения для расчета вязкости в широком интервале параметров

С помощью установленной ранее зависимости избыточной вязкости $\Delta\eta = \eta(T, P) - \eta_{\text{en}}(T, P)$ от плотности внутренней энергии $\Delta U/V$ [10] (см. рис. 1) получено простое единое малопараметрическое уравнение для описания коэффициента вязкости в широкой области параметров состояния [11, 12]:

$$\eta_{\text{cal}}(T, P) = Ax \exp\left(\alpha \frac{x_0}{x_0 - x}\right) + B \left(\frac{T}{T_C}\right)^{0,25} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{0,5} \exp(-\beta x / x_0) + \eta_{\text{en}}, \quad (1)$$

где первый член обусловлен переносом импульса за счет межмолекулярного взаимодействия (так называемый полевой механизм), второй определяется смешанным механизмом (объединяющим механизмы передачи импульсов, характерные для первого и третьего слагаемых), а третий дает вклад в перенос импульса при столкновениях частиц; T_C — температура в критической точке; $\eta_{\text{en}}(T, \rho) = \eta_0(T)\Psi(b\rho)$ — вязкость системы твердых сфер по Энскогу, $\eta_0(T)$ — вязкость разреженного газа, $\Psi(b\rho)$ — функция плотности; $x = \Delta U/V$, $\Delta U = U_{\text{ig}}(T) - U(P, T)$ — энергия взаимодействия, $U_{\text{ig}}(T)$ — внутренняя энергия идеального газа, $U(P, T)$ — внутренняя энергия системы в заданном состоянии; $x_0 = H_0^0/V_0$, $H_0^0 = U_{\text{ig}}(0) - U(0, 0)$ — энтальпия испарения при абсолютном нуле температуры и давлении, равном нулю, $V_0 = \lim_{T \rightarrow 0, P \rightarrow 0} (V(T, P))$ — гипотетический объем переохлажденной до абсолютного нуля жидкости; A , α , B , β — индивидуальные константы вещества.

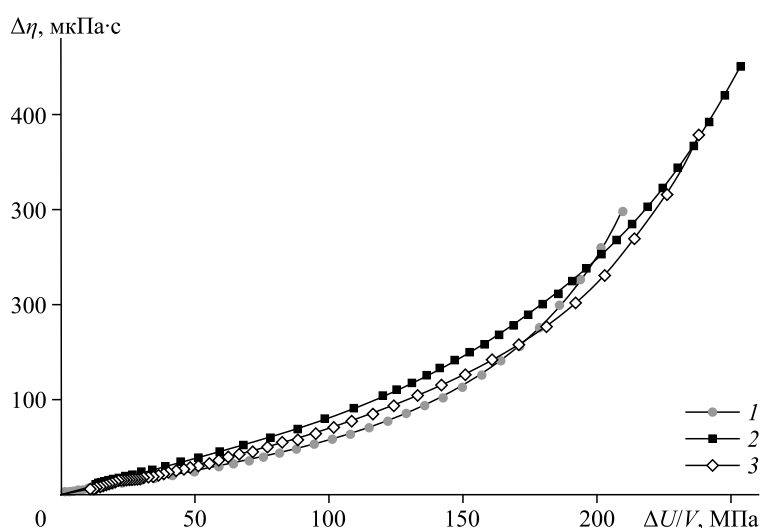


Рис. 1. Зависимость избыточной вязкости $\Delta\eta$ от плотности внутренней энергии $x = \Delta U/V$.

1 — аргон, 2 — ксенон, 3 — криптон.

Процедура расчета избыточной вязкости $\Delta\eta$ в каждой точке термодинамической поверхности осуществляется следующим образом. Численным методом рассчитывается плотность или используются справочные табличные данные по плотности, энтальпии и внутренней энергии при T и P , при которых надо найти коэффициент вязкости. Затем при тех же температуре, плотности и давлении, при которых измерена (или взята из таблиц) вязкость вещества $\eta(T, \rho(T, P))$, рассчитывается вязкость системы твердых сфер по Энскогу $\eta_{\text{ен}}(T, \rho(T, P))$ и в каждой точке вычисляется избыточная вязкость $\Delta\eta_{\text{tab}}(T, \rho(T, P)) = \eta(T, \rho(T, P)) - \eta_{\text{ен}}(T, \rho(T, P))$. Далее выделяется вклад в избыточную вязкость, обусловленный смешанным механизмом передачи импульса — столкновительным (по Энскогу) и полевым. Для этого из исходных данных для избыточной вязкости $\Delta\eta_{\text{tab}}(T, \rho(T, P))$ вычитаем значения $\delta\eta$, найденные аппроксимацией этих исходных данных уравнением $\delta\eta = A \cdot x \cdot \exp(\alpha \cdot x_0 / (x - x_0))$, коэффициенты которого рассчитаны методом наименьших квадратов. Будем считать, что полученная разность $\Delta\eta_1 = \Delta\eta_{\text{tab}} - \delta\eta$ обусловлена смешанным механизмом взаимодействия, тогда её можно записать в виде:

$$\Delta\eta_1(T, P) = B \left(\frac{T}{T_C} \right)^{0,25} \left(\frac{x}{x_0} \right)^{0,5} \exp(-\beta x / x_0).$$

Описание экспериментальных данных, близкое к оптимальному, достигается при $b = V_0$. Для хорошо изученных веществ физические параметры V_0 и H_0^0 обычно приводятся в таблицах их термодинамических свойств. При этом уравнение для вязкости (1) содержит всего лишь четыре эмпирические константы — A , α , B , β . В том случае, когда данные о V_0 и H_0^0 отсутствуют, количество эмпирических коэффициентов в уравнении (1), которые надо найти из данных по вязкости, возрастает до шести: A , α , B , β , V_0 и x_0 . Уравнение (1) описывает зависимость вязкости жидкости и газа широкого круга веществ в основном в пределах погрешности эксперимента (таблиц) во всем изученном диапазоне параметров состояния.

Расчет коэффициента вязкости криптона

Рассмотрим результаты расчета коэффициентов вязкости жидкости, газа и флюида, полученные по уравнению (1) для криптона. Отметим, что для того, чтобы воспользоваться уравнением (1) для расчета коэффициента вязкости, необходимо располагать достаточно точными термическими и калорическими уравнениями состояния для определения термических и калорических свойств вещества, с помощью которых могут быть рассчитаны плотность и внутренняя энергия. Вся использованная исходная информация по этим свойствам приведена в работе [13].

Анализ экспериментальных и табличных данных показал, что наибольшие расхождения лежат в области низких температур и высоких давлений. Поэтому для представленных расчетов были использованы наиболее точные экспериментальные и табличные данные [14–21] в интервале температур от 120 до 700 К и значений давлений до 50 МПа.

Для расчета коэффициента вязкости системы твердых сфер по Энскогу $\eta_{\text{ен}}$ применялось уравнение для вязкости разреженного газа из работы [2]. В расчетах по уравнению (1) использовалось значение H_0^0 , полученное в работе [20]. Коэффициент V_0 был найден по правилу Филиппова–Тиммерманса: $V_0/V_C = Z_C$, где Z_C — фактор сжимаемости. Результаты расчета вязкости криптона представлены в таблице и на рис. 2–4.

Таблица

Физические параметры криптона;
коэффициенты $A, \alpha, B, \beta, x_0, H_0^0$ и V_0 уравнения (1)
для расчета вязкости η ;
диапазоны параметров описания:
по температуре ΔT , давлению ΔP , плотности $\Delta \rho$

T_C , К	209,48
P_C , МПа	5,525
ρ_C , кг/м ³	909,21
Z_C	0,28236
A , 10 ⁻¹² ·с	0,2410055
α	0,8345452
B	24,5
β	15,9
$x_0 = H_0^0/V_0$, МПа	415,327
H_0^0 , Дж/г	133,55
$B = V_0$, см ³ /г	0,3215738
ΔT , К	120 ÷ 1050
ΔP , МПа	0,1 ÷ 50
$\Delta \rho$, г/см ³	0,008677 ÷ 2,435

В таблице приведены физические параметры криптона (параметры характерных точек) и значения коэффициентов $A, B, \alpha, \beta, H_0^0, V_0, x_0$, необходимые для расчета вязкости по уравнениям (1), а также диапазоны параметров описания.

На рис. 2 изображены рассчитанные по формуле (1) значения коэффициента вязкости в зависимости от температуры и давления на изобарах в сопоставлении с табличными данными из работы [20]. На рис. 3 приведено отклонение рассчитанных по уравнению (1) значений вязкости криптона от экспериментальных данных [14–21]. Как показал анализ,

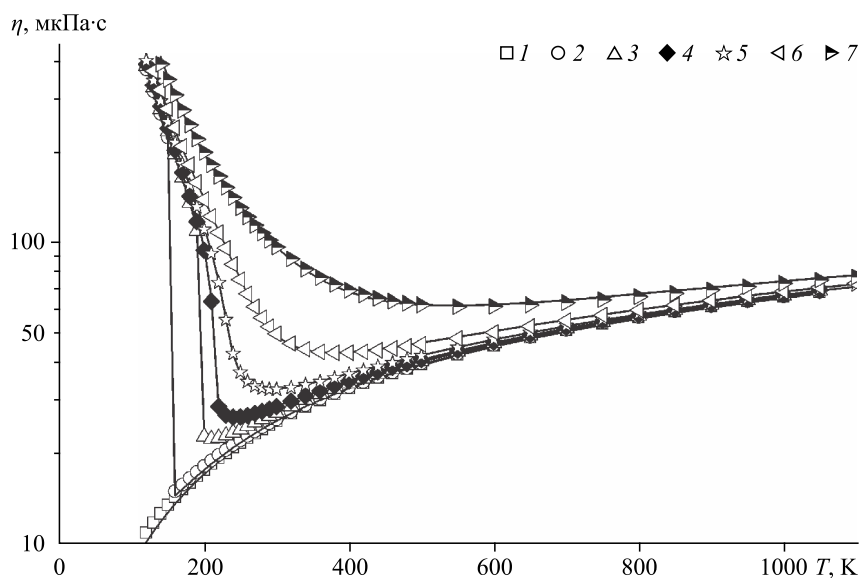


Рис. 2. Сопоставление рассчитанных значений вязкости криптона (сплошные линии) с табличными [20] (символы) на изобарах 0,1 (1), 1 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5), 20 (6), 50 (7) МПа.

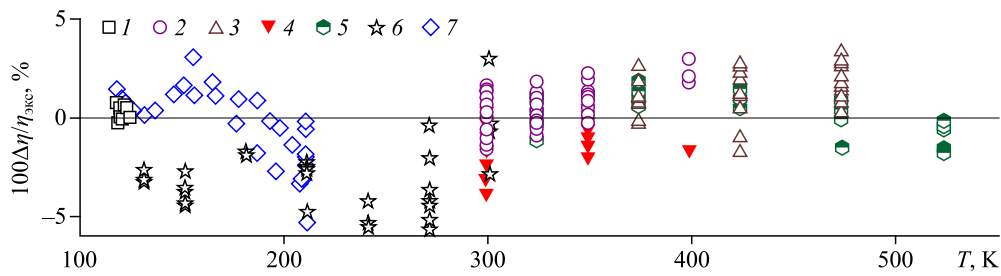


Рис. 3. Относительные отклонения $\Delta\eta/\eta_{\text{эксп}}$ рассчитанных значений вязкости от экспериментальных данных [14–21] для криптона в области давлений до 200 МПа и температур до 530 К. Данные работ [14] (1), [15] (2), [16] (3), [21] (4), [20] (5), [18] (6), [19] (7).

расхождения между рассчитанными по (1), табличными [2, 20] и экспериментальными [14–21] значениями вязкости в основном не превышают примерно 3–5 %, что не превосходит расхождений и погрешностей между экспериментальными данными по вязкости других авторов. Как видно из рис. 3, заметное возрастание расхождений между рассчитанными по уравнению (1) и экспериментальными значениями вязкости из работ [14–21] наблюдается как в области критических температур и давлений, так и при низких температурах и высоких давлениях, однако и экспериментальные погрешности измерения вязкости существенно возрастают в этих областях.

На рис. 4 сопоставлены рассчитанные по (1) значения вязкости криптона с экспериментальными данными в однофазной области при давлениях до 300 МПа [19], причем коэффициенты уравнения (1) находились по экспериментальным данным для вязкости до 50 МПа. Затем проводилась экстраполяция коэффициента вязкости по (1) до давлений 300 МПа без привлечения экспериментальных данных при давлениях выше 50 МПа. Согласование расчетных и экспериментальных данных оказалось вполне удовлетворительным, за исключением расхождений между расчетными экстраполированными и экспериментальными данными [19] на некоторых изохорах при высоких давлениях.

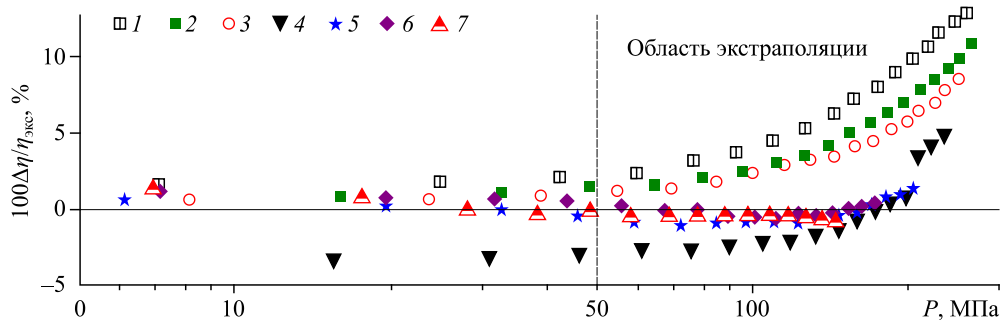


Рис. 4. Относительные отклонения $\Delta\eta/\eta_{\text{эксп}}$ рассчитанных значений от экспериментальных данных работы [19] для криптона на изохорах при температурах от 120 до 300 К.

При $P < 50$ МПа — расчет вязкости по уравнению (1);
при $P > 50$ МПа — экстраполяция рассчитанных значений вязкости до 300 МПа;
штриховая линия — изобара 50 МПа; символы: данные работы [19]
на изохорах 2,44 (1), 2,41 (2), 2,378 (3), 2,35 (4), 2,29 (5), 2,215 (6), 2,125 (7) г/см³.

Заключение

Уравнение (1) описывает вязкость жидкого и газообразного криптона в широком диапазоне параметров состояния (при температурах от 120 до 1050 К и давлениях до 50 МПа) в основном в пределах экспериментальной погрешности. Это уравнение содержит четыре индивидуальных эмпирических коэффициента, которые необходимо найти из экспериментальных или табличных данных по вязкости. Установлено, что предложенное уравнение позволяет с удовлетворительной точностью осуществлять экстраполяцию коэффициента вязкости далеко за пределы опорного участка, на котором найдены коэффициенты уравнения (1).

Список литературы

1. Hanley H., McCarty R., Haynes W. The viscosity and thermal conductivity coefficients for dense gaseous and liquid argon, krypton, xenon, nitrogen, and oxygen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. Vol. 3, No. 4. P. 979–1018.
2. Huber M.L. Models for viscosity, thermal conductivity, and surface tension of selected pure fluids as implemented in REFPROP v10.0 // Tech. Report. 2018. <https://doi.org/10.6028/nist.ir.8209>.
3. Berg R.F., Moldover M.R. Recommended viscosities of 11 dilute gases at 25 °C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. Vol. 41, No. 4. P. 043104-1–043104-10.
4. Berg R.F., Burton W.C. Noble gas viscosities at 25 °C // Molecular Phys. 2013. Vol. 111. P. 195–199.
5. Lin H., Che J., Zhang J.T., Feng X.J. Measurement of the viscosities of Kr and Xe by the two-capillary viscometry // Fluid Phase Equilib. 2016. Vol. 418. P. 198–203.
6. Vogel E. The viscosities of dilute Kr, Xe, and CO₂ revisited: new experimental reference data at temperatures from 295 to 690 K // Intern. J. Thermophys. 2016. Vol. 37, Art. 63.
7. Humbert K., Richter M. Viscosity measurements of krypton at temperatures from (253.15 to 473.15) K with pressures up to 2 MPa // Industrial and Engng. Chem. Res. 2019. Vol. 58. P. 8878–8885.
8. Jäger B., Hellmann R., Bich E., Vogel E. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 144. P. 114304-1–114304-21.
9. Xiao X., Rowland D., Al Ghafri S., May E. Wide-ranging reference correlations for dilute gas transport properties based on Ab Initio calculations and viscosity ratio measurements // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2020. Vol. 49, No. 1. Art. 013101.
10. Каплун А.Б. Единое уравнение для коэффициента вязкости жидкости и газа // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 5. С. 884–888.
11. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Дутова О.С. Единое малопараметрическое уравнение для расчета коэффициента вязкости аргона // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 2. С. 209–219.
12. Kaplun A.B., Meshalkin A.B., Dutova O.S. Unified low-parametrical equation used to calculate the viscosity coefficient of liquid, gas, and fluid. Argon. Xenon // J. of Physics: Conf. Series. 2018. Vol. 1105. P. 012157-1–012157-6.
13. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluid // J. Chem. Engng Data. 2006. Vol. 51. P. 785–850.
14. Boon J.P., Legros J.C., Thomaes G. On the principle of corresponding states for the viscosity of simple liquids // Physica. 1967. Vol. 33. P. 547–557.
15. Trappeniers N.J., Botzen A., Van Oosten J., Van den Berg H.R. The viscosity of krypton between 25° and 75°C and at pressures up to 2000 atm // Physica. 1965. Vol. 31. P. 945–952.
16. Reynes E.G., Thodos G. The viscosity of argon, krypton, and xenon in the dense gaseous region // Physica. 1964. Vol. 30. P. 1529–1542.
17. Wilhelm J., Vogel E. Viscosity measurements on gaseous argon, krypton, and propane // Int. J. Thermophys. 2000. Vol. 21, No. 2. P. 301–318.
18. Улыбин С.А., Макарушкин В.И., Скородумов С.В. Вязкость криптона при температурах 120–1300 К и давлениях до 100 МПа // Теплофизика высоких температур. 1978. Т. 16, № 2. С. 282–288.
19. Слюсарь В.П., Руденко Н.С., Третьяков И.С. Вязкость элементов нулевой группы на линии насыщения и под давлением до 5000 атм. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов. 1973. Вып. 7. С. 50–70.
20. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов. 1976. 636 с.
21. Evers C., Loesch H.W., Wagner W. An absolute viscometer-densimeter and measurements of the viscosity of nitrogen, methane, helium, neon, argon, and krypton over a wide range of density and temperature // Intern. J. Thermophys. 2002. Vol. 23, No. 6. P. 1411–1439.

Статья поступила в редакцию 20 июня 2022 г.,
после доработки — 6 июля 2022 г.,
принята к публикации 2 сентября 2022 г.