

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ІВЧЕНКО ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ**

УДК 621.564.25:551.510.534

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
РОЗЧИНІВ ДИМЕТИЛОВОГО ЕТЕРУ У ТРИЕТИЛЕНГЛІКОЛІ  
(експеримент, методи моделювання)**

05.14.06 - Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

**Технічні науки**

**Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.**

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Д.О. Івченко

Науковий керівник  
Желєзний Віталій Петрович,  
доктор технічних наук, професор

Примірник дисертації ідентичний  
за змістом з іншими примірниками

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 41.088.03  
доктор технічних наук, професор



В.І. Мілованов

Одеса-2019

## АНОТАЦІЯ

*Івченко Д.О.* Термодинамічні властивості розчинів диметилового етеру у триетиленгліколі (експеримент, методи моделювання). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська національна академія харчових технологій МОН України, м. Одеса, 2019.

Дисертація присвячена комплексному експериментально-розрахунковому вивченню термодинамічних властивостей систем, що моделюють властивості розчинів холодоагент / мастило (РХМ), включаючи: фазові рівноваги, густину рідкої фази, поверхневий натяг, теплоємність і ентальпію розчинів холодоагенту RE-170 (диметилового етеру - DME) у триетиленгліколі (TEG); створення методик прогнозування поверхневого натягу галоїдопохідних холодоагентів, їх сумішей і РХМ; розрахунку псевдокритичних параметрів РХМ; дослідженню впливу домішок мастила на показники енергетичної ефективності компресорної системи.

Для здійснення поставлених в дисертації завдань користувалися створеними на кафедрі теплофізики та прикладної екології Одеської національної академії харчових технологій експериментальними установками для проведення комплексних досліджень термодинамічних властивостей розчинів холодоагент / мастило, включаючи: фазові рівноваги, поверхневий натяг, густину розчинів холодоагенту RE-170 (диметилового етеру - DME) у триетиленгліколі (TEG).

Проведені дослідження дозволили вперше провести комплексні експериментально-розрахункові дослідження термодинамічних властивостей розчинів холодоагенту RE-170 (диметилового етеру - DME) у триетиленгліколі (TEG).

Густина рідкої фази РХМ визначалася пікнометричним методом в діапазоні температур 282 – 353 К і концентрацій холодоагенту RE-170 0 – 100 % в РХМ. Проведені дослідження показують, що домішки мастила істотно (до 0,45 – 0,6 % на 1 % домішок мастила TEG) впливають на густину холодоагенту RE-170.

Проведений аналіз отриманих експериментальних даних показує, що розширена невизначеність вимірювання густини не перевищує  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$ .

У представлений роботі використовувалася установка, в якій була можливість одночасного експериментального дослідження тиску насиченої пари РХМ (статичним методом) і поверхневого натягу РХМ (методом капілярного підняття) в діапазоні температур 280 – 383 К і концентрацій холодоагенту RE-170 0 – 100 %. Запропонований метод дозволяє істотно зменшити вплив випадкових похибок при дослідженні тиску насиченої пари і поверхневого натягу РХМ. Показано що домішки мастила TEG істотно змінюють поверхневий натяг холодоагенту (при концентрації TEG 60 % до 1,38 % на 1 % домішок мастила TEG) і тиск насиченої пари РХМ (при концентрації TEG 60 % до 0,57 % на 1 % домішок мастила TEG). Проведений аналіз отриманих експериментальних даних показує, що розширена невизначеність вимірювання тиску насиченої пари не перевищує 6,8 кПа, поверхневого натягу – 0,67 мН/м.

У роботі наведені результати експериментально-розрахункового дослідження калоричних властивостей розчинів DME / TEG. Двофазна теплоємність розчинів холодоагенту RE-170 (диметилового ефіру – DME) в триетиленгліколі (TEG) була виміряна в діапазоні температур 152 - 334 К і концентрацій холодоагенту RE-170 0 – 100 %. Дослідження проводилися на адіабатному калориметрі методом монотонного нагріву. Проведений аналіз отриманих експериментальних даних показує, що розширена невизначеність вимірювання двофазної теплоємності не перевищує  $0,019 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ .

В роботі вперше вивчено вплив модельного компресорного мастила TEG на ентальпію і ентропію холодоагенту RE-170 (DME). Показано, що при концентрації DME 0,6 кг/кг і температурі 333,15 К максимальний внесок домішок мастила в величини надлишкової ентальпії 6,69 кДж/кг, надлишкової ентропії  $0,0222 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ , надлишкової ізобарної теплоємності  $0,12 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ .

Отримана в результаті експериментальних і теоретичних досліджень інформація дозволила розробити детальні таблиці довідкових даних в діапазоні параметрів роботи побутових холодильників 243 – 333 К.

На підставі проведених комплексних експериментально-розрахункових досліджень термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG запропонована нова методика прогнозування поверхневого натягу чистих холодоагентів і розчинів холодоагент / мастило з використанням інформації про тиск насиченої пари. Показано, що між зведеним поверхневим натягом і зведеним тиском насиченої пари існує універсальна для різних речовин і розчинів холодоагент / мастило залежність. При прогнозуванні поверхневого натягу холодоагентів в якості вхідної інформації необхідно мати інформацію про критичний тиск, температуру нормального кипіння, мольний об'єм і поверхневий натяг насиченої рідини при температурі нормального кипіння.

Показано, що отримана для холодоагентів залежність між поверхневим натягом і тиском насиченої пари може бути застосована для нанофлюїдів і розчинів холодоагент / мастило, при цьому інформація про властивості РХМ повинна бути віднесена до ефективної концентрації холодоагенту у поверхневому шарі, а не в об'ємі рідкої фази.

Проведений аналіз вказує, що різниця в концентраціях поверхневого шару і об'ємної фази може досягати 30% в діапазоні температур 280 – 320 К. Показано, що при збільшенні температури різниця в концентраціях поверхневого шару і об'ємної фази зменшується, що узгоджується з результатами дослідження адсорбції холодоагенту на поверхні рідкої фази РХМ.

Максимальне відхилення від даних для поверхневого натягу чистих речовин становить 0,15 мН/м, а для РХМ - 1,5 мН/м. Запропоновані методи прогнозування поверхневого натягу дозволяють істотно зменшити обсяг дорогих експериментальних досліджень.

В роботі проведено теоретичне дослідження залежності концентрації мастила у залишковій рідині в прямоточном випарнику від кількості залишкової рідини у випарнику для реального робочого тіла (РРТ) DME / TEG при температурі кипіння чистого DME - 258 К. Особливо швидке зростання концентрації мастила в залишковій рідині відбувається при високих ступенях сухості РРТ у випарнику. Наприклад, при концентрації мастила (TEG) в холодоагенті



RE-170 (DME) перед дросельним пристроєм 4 %, концентрація мастила в залишковій рідині RPT зростає до 41.7 %.

Вперше для реального робочого тіла DME / TEG виконано теоретичне дослідження впливу домішок мастила в холодоагенті на показники ефективності холодильного циклу. Показано, що присутність домішок мастила в холодоагенті призводить до значного зниження холодопродуктивності і холодильного коефіцієнту, досліджено вплив концентрації мастила в холодоагенті перед дросельним пристроєм, а також величини перегріву робочого тіла у випарнику на показники енергетичної ефективності циклу. Показано, що підбір оптимального сорту мастила має не менше значення, ніж вибір альтернативного холодоагенту. Розроблено практичні рекомендації для забезпечення нормальної циркуляції домішок мастила в холодоагенті DME по контуру холодильної системи. В результаті проведеного дослідження показано, що застосування регенеративного теплообмінника при використанні в холодильному обладнанні холодоагенту DME дозволяє значною мірою знизити негативний вплив домішок мастила у випарнику і підвищити показники енергетичної ефективності термодинамічного циклу компресорної системи.

Проведене дослідження показує, що при температурах кипіння  $T_0 = 258$  K, конденсації  $T_K = 303$  K і заданому фіктивному перегріві 6 – 7 K відносний внесок домішок мастила в зміну роботи стиснення складає близько 11%, питомої холодопродуктивності – 2,2%, холодильного коефіцієнта – 6 – 9% на 1% концентрації мастила в холодоагенті перед дросельним пристроєм.

В роботі був проведений еколого-енергетичний (TEWI-аналіз) і ексергетичний аналізи, які включали облік прямого і непрямого впливу на еквівалентну емісію парникових газів від енерговитрат на створення і експлуатацію обладнання, а також ексергетичних витрат.

Показники еколого-енергетичної ефективності компресорної системи, в якій використовується холодоагент RE-170 (DME), за рахунок впливу домішок компресорного мастила змінюються на 15 – 17%. Цю обставину необхідно

враховувати при оцінці перспектив застосування альтернативних холодоагентів в новому поколінні холодильного обладнання.

Отримані в роботі дані по фазовій рівновазі рідина-рідина, поверхневому натягу, густині, тиску насиченої пари, ентальпії, ентропії та теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG, можуть бути використані при проектуванні холодильного обладнання, моделюванні процесів кипіння у випарнику, розробці заходів, спрямованих на підвищення показників ефективності компресорної системи за рахунок контролю за циркуляцією мастила в апаратах холодильної машини.

*Ключові слова:* розчин холодоагенту з мастилом, експеримент, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, методи прогнозування, поверхневий шар, псевдокритичні параметри, склад поверхневого шару, модельна система, показники ефективності.

## ABSTRACT

*Ivchenko D.* Thermodynamic properties of the solutions of dimethyl ether in triethylene glycol (experiment, modeling methods). – Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for a degree of a candidate of technical sciences, specialty 05.14.06 – Technical Thermophysics and Industrial Thermal Power Engineering. – Odessa National Academy of Food Technologies of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa, 2019.

The thesis is devoted to the complex experimental and calculated study of the thermodynamic properties for the systems that simulated the properties of the refrigerant / oil solutions (ROS), such as: phase equilibria, liquid phase, surface tension, heat capacity, and enthalpy of solutions of refrigerant RE-170 (dimethyl ether – DME) in triethylene glycol (TEG); creation of methods for predicting the surface tension of the halogenderivative refrigerants, their mixtures and ROS; calculating the pseudocritical parameters of the ROS; examination of effect of the oil admixtures on the energy efficiency of the compressor system.

To perform the goals stated in the thesis, an experimental setup created earlier at the Department of Thermal Physics and Applied Ecology of Odessa National Academy of Food Technologies was applied to carry out the comprehensive investigation of the thermodynamic properties for the refrigerant / oil solutions (ROS), including: phase equilibria, surface tension, density of solutions of refrigerant RE-170 (dimethyl ether – DME) in triethylene glycol (TEG).

The conducted investigations make it possible for the first time to carry out complex experimental and calculated study of the thermodynamic properties for the solutions of refrigerant RE-170 (dimethyl ether - DME) in triethylene glycol (TEG).

The liquid phase density of the ROS was determined by the pycnometric method in the temperature range 282 - 353 K and refrigerant RE-170 concentration range 0 - 100% in ROS. Studies have shown that the admixtures of the oil significantly (up to 0.45 - 0.6% per 1% of the admixtures of TEG oil) affect the density of the refrigerant RE-

170. The conducted analysis of the obtained experimental data shows that the expanded uncertainty of the density measurement does not exceed  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ .

In the presented work an experimental setup in which simultaneous experimental study of the saturated vapor pressure for the ROS (by the static method) and surface tension for the ROS (by the capillary lift method) in the temperature range 280 - 383 K and concentrations of refrigerant RE-170 0 - 100% was applied. The proposed method allows to significantly reduce the effect of random errors in the study of the saturated vapor pressure and surface tension of the ROS. It is shown that admixtures of TEG significantly change the surface tension of the refrigerant (at the concentration of TEG 60% up to 1.38% per 1% of TEG oil admixtures) and the saturated vapor pressure of ROS (at a concentration of TEG 60% up to 0.57% per 1% of TEG oil admixtures). The analysis of the obtained experimental data shows that the expanded uncertainty for the saturated vapor pressure measurement does not exceed 6,8 kPa, for the surface tension – 0,67 mN/m.

The results of the experimental and calculated study of caloric properties of DME / TEG solutions are presented in the manuscript. Two-phase heat capacity of the solutions of RE-170 (dimethyl ether - DME) in triethylene glycol (TEG) was measured in the temperature range 152 - 334 K and concentrations of RE-170 range 0 - 100%. The studies were performed in an adiabatic calorimeter that realized monotonous heating method. The analysis of the obtained experimental data shows that the extended uncertainty of measuring two-phase heat capacity does not exceed 0.019 kJ/(kg·K).

The influence of model compressor oil TEG on the enthalpy and entropy of refrigerant RE-170 (DME) is firstly studied. It is shown that at the DME concentration of 0.6 kg/kg and the temperature of 333.15 K, the maximum contribution of the admixtures of oil to amount of the excess enthalpy is 6.69 kJ / kg, the excess entropy is 0.0222 kJ/(kg·K), the excess isobaric heat capacity of 0.12 kJ / (kg·K)).

Obtained information make it possible to develop detailed tables of the reference data in the range of parameters of operation of household refrigerators 243 - 333 K.

On the basis of complex experimental and calculated studies of the thermodynamic properties for the DME / TEG solutions, a new method for prediction of the surface

tension for the pure refrigerants and refrigerant / oil solutions using saturated vapor pressure data is proposed. It was shown between the reduced surface tension and the reduced saturated vapor pressure the existence of universal dependence for various pure substances and refrigerants / oil solutions. To predict the refrigerant surface tension as input information the critical pressure, normal boiling point, molar volume and saturated fluid surface tension at normal boiling point should be provided.

It is demonstrated that the dependence obtained for the refrigerants on the surface tension and saturated vapor pressure can be applied to the nanofluids and refrigerant / oil solutions, while considered information about the ROS properties should be related to the effective refrigerant concentration in the surface layer but not to the bulk phase.

The conducted analysis shows that the difference in the concentrations of the surface layer and bulk phase can reach 30% in the temperature range 280 - 320 K. It is found that with temperature increasing the difference in the concentrations of the surface layer and the bulk phase decreases, which is consistent with the results of the refrigerant adsorption study on the surface of the liquid phase of the ROS.

The maximum deviation from data for the surface tension of pure substances is 0.15 mN / m, and for the ROS - 1.5 mN / m. The proposed methods of the surface tension prediction can significantly reduce the cost of expensive experimental studies.

A theoretical study of the dependence of the oil concentration in the residual liquid in a direct-flow evaporator on the amount of residual liquid in the evaporator for the real working fluid (RWF) DME / TEG at the boiling point of pure DME - 258 K has been conducted. Particularly rapid increase in the oil concentration in the residual liquid occurs the quality of the RWF in the evaporator. For example, when the oil concentration (TEG) in the refrigerant RE-170 (DME) before the throttle is equal to 4%, the oil concentration in the RWF residual liquid increases up to 41.7%.

For the first time for the real working fluid DME / TEG, the theoretical analysis of effect of the oil admixtures in the refrigerant on performance of the refrigeration cycle have been examined. It was shown that the presence of oil admixtures in the refrigerant leads to significant decrease in the cooling capacity and COP; the effect of oil concentration in the refrigerant before the throttle device, as well as the overheating of

the working fluid in the evaporator on the energy efficiency of the cycle have been investigated. It was demonstrated that the selection of the optimal type of the oil is no less important than the choice of alternative refrigerant. Practical recommendations have been developed to ensure the normal circulation of oil admixtures in the DME refrigerant along the contour of the refrigeration system. As a result of the study, it was shown that application of the regenerative heat exchanger using in refrigeration equipment with the DME refrigerant significantly reduces the negative impact of the oil admixtures in the evaporator and increases the energy efficiency of the thermodynamic cycle for the compressor system.

The conducted study shows that at evaporation  $T_0 = 258$  K, condensation  $T_C = 303$  K and given a fictitious overheating of 6 - 7 K the relative contribution of the oil admixtures to the compression is about 11%, the specific refrigeration - 2.2%, COP- 6 - 9% per 1% oil concentration in the refrigerant before the throttle.

The environmental-energy (TEWI-analysis) and exergy analyzes, which included the account of direct and indirect effects on the equivalent emission of greenhouse gases from energy costs on the creation and operation of equipment, as well as exergy costs has been performed in the manuscript.

Indicators of ecological and energy efficiency of the compressor system that uses the refrigerant RE-170 (DME, due to the influence of admixtures of the compressor oil, change by 15 - 17%. This fact should be considered when assessing the prospects of using of alternative refrigerants in the next generation of refrigeration equipment.

The data obtained in the liquid-liquid phase equilibrium, surface tension, density, saturated vapor pressure, enthalpy, entropy and saturated heat capacity of DME / TEG solutions can be used in the design of refrigeration equipment, simulation of boiling processes in the evaporator, development of the evaporation process, aimed at improving the efficiency of the compressor system by controlling the circulation of oil in refrigerators.

**Keywords:** refrigerant / oil solutions, experiment, thermodynamic properties, phase equilibria, prediction methods, surface layer, pseudocritical parameters, composition of surface layer, model system, performance indicators.

### Публікації за темою дисертації

1. Семенюк Ю.В., Лозовский Т.Л., Ивченко Д.А., Железный В.П. Методические аспекты исследования теплофизических свойств растворов хладагент/масло // Наукові праці ОНАХТ. – 2009. – Вып. 35. С. 130-136.

*Особистий внесок: Участь в аналізі особливостей методів дослідження властивостей РХМ.*

2. Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Ивченко Д. А., Приходченко Н. А., Железный В.П. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент, методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло. // Холодильная техника и технология. – 2009, №6. – С. 38–46.

*Особистий внесок: виконання розрахунків, підготовка матеріалів до публікації.*

3. Ивченко Д.А., Семенюк Ю.В., Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов диметилового эфира (DME) в триэтиленгликоле (TEG) // Холодильная техника и технология. – 2011. – №4 (132). – С. 25-30

*Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

4. Семенюк Ю.В., Железный В.П., Ивченко Д.О., Геллер В.З. Розчини холодоагент/компресорне мастило: проблеми застосування та дослідження властивостей // Холодильная техника та технология. – 2013. – № 5 (145) – с.28-34

*Особистий внесок: виконання розрахунків по запропонованим моделям і аналіз результатів, підготовка презентації.*

5. Zhelezny V., Sechenyh V., Ivchenko D., Semenyuk Yu. Prediction of the surface tension for refrigerants and refrigerant-oil solutions (ROS) // International Journal of Refrigeration. – 2014. – Vol. 40. – P. 241-245. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.12.003>

*Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

6. Ивченко Д.А., Железный, В.П., Мотовой, И.В., Шестопапов, К.А.. Экспериментальное исследование теплоемкости растворов диметилового эфира в триэтиленгликоле. Холодильная техника и технология. – 2016. – 52(6), 48-53. <https://doi.org/10.15673/ret.v52i6.475>

*Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

7. Івченко, Д.О., Мотовий, І.В., Хлієва, О.Я., Желєзний, В.П. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG). Холодильная техника и технология. – 2018. – 54(5), 68-76. <https://doi.org/10.15673/ret.v54i5.1268>

*Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

8. Khliyeva, O.Y., Ivchenko, D.A., Khanchych, K.Y., Motovoy, I.V., Zhelezny, V.P. Взаємозв'язок між поверхневим натягом та тиском насиченої пари для модельних нанофлюїдів. Холодильная техника и технология. – 2019. – 55(1), 40-46. <https://doi.org/10.15673/ret.v55i1.1352>

*Особистий внесок: обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

9. Zhelezny, V. Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C60 solutions / V. Zhelezny et al. // International Journal of Refrigeration. – 2019. – Vol.106. – P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.06.011>

*Особистий внесок: обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.*

### **Публікації апробаційного характеру**

10. Железный В.П., Семенюк Ю.В., Лозовский Т.Л., Ивченко Д.А. Обобщение результатов выполненных исследований теплофизических свойств растворов хладагент/масло // Материалы IV Международной научно-технической



конференции "НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В XXI ВЕКЕ" Санкт – Петербург. 25-27 ноября 2009.- С.132-134.

11. Zhelezny V., Semenyuk Yu., Lozovsky T., Ivchenko D. Modelling of the Properties for the Solutions of Halogenated Hydrocarbons With multicomponent High molecular liquids // International Conference “Physics Liquid Matter: Modern problems” May 21 -24, 2010 – P169.

12. Semenyuk YU., Zhelezny V., Ivchenko D., Geller V. Refrigerant/Lubricant Mixtures: Problems Of Application And Property Research // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011.

13. Nikitin D., Zhelezny V., Prihodchenko N., Ivchenko D. Surface Tension, Viscosity, And Thermal Conductivity Of Nanolubricants And Vapor Pressure Of Refrigerant/Nanolubricant Mixtures // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011.

14. Zhelezny V., Semenyuk YU., Lozovsky T., Ivchenko D. Application Of Scaling Principles For Prediction Of Pseudo-Critical Parameters Of Refrigerant / Oil Solutions // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011.

15. Івченко Д.О., Мотовой І.В., Лозовський Т.Л. Експериментальне дослідження теплоємності рідкої фази розчинів диметилового етеру (DME) з триетиленгліколем (TEG) // XVI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми енергетики та екології», Одеська національна академія харчових технологій, 5–8 жовтня, 2016.

16. Chen G., Zhelezny V., Shestopalov K., Motovoy I., Ivchenko D. Experimental study of liquid phase heat capacity of dimethyl ether and triethylene glycol solution. - Proc. 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Seoul, Republic of Korea - 23 - 26 April, 2017. DOI: 10.18462/iir.tptpr.2017.0126

17. Zhelezny V., Motovoy I., Ivchenko D., Chen G., Shestopalov K. Caloric Properties of Dimethyl Ether and Triethylene Glycol Solutions // Proc. the 6th

International Conference on Cryogenics and Refrigeration Shanghai, China, April 12-14, 2018 - No.258.

19. Zhelezny V., Faik A., Khliyeva O., Motovoy I., Ivchenko D., Grosu Y., Nikulin A. Caloric properties of R600a solutions in compressor oil containing fullerenes C60. Natural refrigerant solutions for warm climate countries: proc. the 13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants. Valencia, Spain. June 18 to 20, 2018. DOI: 10.18462/iir.gl.2018.1176.

## ЗМІСТ

Вступ.....	17
1 Короткий огляд літературних джерел, присвячених дослідженню термодинамічних властивостей розчинів холодоагент / мастило .....	22
1.1 Огляд експериментальних досліджень термодинамічних властивостей розчинів холодоагент/мастило .....	22
1.2 Список використаних джерел за розділом.....	33
2 Результати експериментального дослідження термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG .....	41
2.1 Опис експериментальної установки і методики дослідження рівноваг рідина-рідина і густини розчинів DME / TEG.....	42
2.2 Опис експериментальної установки і методики дослідження фазових рівноваг і поверхневого натягу розчинів DME / TEG.....	47
2.3 Опис експериментальної установки для дослідження калоричних властивостей мастил і розчинів холодоагентів в мастилах .....	57
2.4 Аналіз невизначеності експериментальних даних .....	64
2.5 Список використаних джерел за розділом.....	68
3 Обробка отриманих експериментальних даних .....	71
3.1 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання густини ....	71
3.2 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання тиску насиченої пари.....	76
3.3 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання капілярної постійної і поверхневого натягу.....	79
3.4 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання калоричних властивостей.....	82
3.5 Висновки за розділом .....	90
3.6 Список використаних джерел за розділом.....	90
4 Прогнозування поверхневого натягу чистих речовин і розчинів холодоагент / мастило з використанням інформації про тиск насиченої пари.....	92

4.1 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари чистих холодоагентів .....	93
4.2 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари розчинів холодоагент / мастило .....	96
4.3 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари нанофлюїдів .....	103
4.4 Висновки за розділом .....	106
4.5 Список використаних джерел за розділом .....	106
5 Вплив домішок мастила на показники ефективності компресорної системи....	110
5.1 Вплив домішок мастила на теоретичні показники ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG.....	114
5.2 Вплив домішок мастила на теоретичні показники ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG із застосуванням регенеративного теплообмінника .....	121
5.3 Визначення теоретичних показників еколого-енергетичної ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG.....	123
5.4 Висновки за розділом .....	139
5.5 Список використаних джерел за розділом .....	140
Висновки.....	146
Додаток А Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	148
Додаток Б Документи про впровадження результатів дисертаційної роботи .....	152

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Реальним робочим тілом (РРТ) в парокомпресійних холодильних системах є розчин, що складається з холодоагенту і компресорного мастила (РХМ). Тому при розробці заходів, спрямованих на підвищення енергетичної ефективності холодильного обладнання, необхідно мати інформацію про термодинамічні властивості не чистого холодоагенту, а РРТ. Виконаний аналіз опублікованих даних про властивості РХМ показує, що більшість досліджень присвячено вивченню фазових рівноваг і в'язкості, в той час як дані про густину, капілярну постійну, поверхневий натяг РХМ в літературі практично відсутні.

Слід підкреслити, що розчини холодоагентів в мастилах відносяться до складних термодинамічних систем, оскільки складаються з невизначеної кількості компонентів, що значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями. Труднощі експериментального вивчення властивостей розчинів холодоагент / мастило пов'язані з тривалістю встановлення термодинамічної рівноваги, значним відхиленням термодинамічних функцій від поведінки ідеальних розчинів, наявністю градієнта концентрації холодоагенту в поверхневому шарі рідкої фази.

Створення теоретичних моделей для опису теплофізичних властивостей РХМ ускладнюється декількома факторами. По-перше, це відсутність інформації про склад компресорного мастила, яка є комерційною таємницею фірм-виробників. По-друге, в літературі практично відсутня інформація про критичні (псевдокритичні) параметри термічно нестабільних компресорних мастил. Цих труднощів можна уникнути, розглядаючи в якості об'єкта дослідження термодинамічні системи, що моделюють властивості РХМ. З урахуванням викладених складнощів вивчення властивостей розчинів холодоагент / мастило, а також велику практичну значущість даних про вплив домішок компресорного мастила на параметри ефективності холодильної компресорної системи, комплексні дослідження термодинамічних властивостей реальних робочих тіл є актуальними.

Серед вчених, які плідно працювали в рамках даних наукових напрямків, і на

публікації яких автор спирався при вирішенні розглянутих у дисертації задач, слід назвати такі імена як: Бадилькіс І.С., Вамлінг Л. (Vamling L.), Геллер В.З., Юбі-Ідрісі М. (Youbi-Idrissi M.), Барбоса Дж.Р. (Barbosa J. R.) Спаушус Х.О. (Spauschus H. O.), Йокозекі А. (Yokozeki A.), Лавренченко Г.К., Мазур В.О., Мельцер Л.З., Желєзний В.П. та ін.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано відповідно до: Постанови Кабінету Міністрів України №256 від 04.03.2004 р., яка затвердила програму призупинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин на 2004-2030 рр. Також дисертаційна робота є складовою частиною досліджень, проведених в рамках виконання науково-дослідної роботи МК 09/04, № держ. реєстр. 0109U000412 «Структура і термодинаміка інтелектуальних нанофлюїдів - нового покоління робочих середовищ з заданими властивостями» і кафедральної тематики «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в промисловості».

**Метою роботи** є створення науково обґрунтованої бази даних по термодинамічним властивостям розчинів холодоагенту RE-170 (диметилового етеру - DME) у триетиленгліколі (TEG); розробка методик моделювання термодинамічних властивостей розчинів холодоагент / компресорне мастило.

Основні задачі дослідження:

- виконати експериментально-розрахункове дослідження фазових рівноваг рідина-рідина, рідина-пара, густини, теплоємності і поверхневого натягу розчинів DME / TEG;
- розробити методику прогнозування поверхневого натягу холодоагентів і їх розчинів;
- розробити таблиці довідкових даних по термодинамічним властивостям розчинів DME / TEG;
- провести оцінку впливу домішок компресорного мастила в РРТ на показники енергетичної ефективності компресорної системи і розробити практичні рекомендації для забезпечення нормальної циркуляції домішок мастила в холодоагенті по контуру холодильної установки.

**Об'єктами дослідження** є розчини холодоагенту RE-170 (диметилового етеру - DME) у триетилєнґліколі (TEG).

**Предметом дослідження** є закономірності зміни властивостей розчинів холодоагентів з компресорними мастилами з урахуванням модельних уявлень Гуттенгейма у поверхневому шарі розчинів.

Рішення сформульованих завдань досягнуто в рамках наступних **методів дослідження**:

експериментальних досліджень: дослідження фазових рівноваг рідина-рідина і рідина-пара, густини, теплоємності і поверхневого натягу розчинів DME / TEG;

теоретичних досліджень:

- моделювання термодинамічних властивостей PXM;
- розрахунок таблиць довідкових даних по термодинамічним властивостям робочого тіла DME / TEG;
- оцінка показників ефективності компресорної системи з урахуванням впливу домішок мастила в холодоагенті на термодинамічні властивості робочого тіла DME / TEG.

**Наукова новизна** виконаної роботи полягає в тому, що:

- вперше отримано інформацію про параметри фазових рівноваг, густину, теплоємність, поверхневий натяг розчинів DME / TEG;
- вперше вивчено вплив модельного компресорного мастила TEG на ентальпію і ентропію холодоагенту DME (при концентрації 0,6 кг/кг і температурі 333,15 К максимальний внесок домішок мастила до величин надлишкової ентальпії 6,69 кДж/кг, надлишкової ентропії 0,0222 кДж/(кг·К));
- розроблені таблиці довідкових даних по термодинамічним (включаючи ентальпію і ентропію) властивостям розчинів DME / TEG;
- вперше виконано вивчення впливу домішок TEG на показники еколого-енергетичної ефективності компресорної системи, в якій використовується холодоагент DME (показано, що при параметрах циклу  $T_0 = 258 \text{ K}$ ,  $T_K = 303 \text{ K}$  та перегріві робочого тіла 6-7 К відносний внесок домішок

TEG в змінювання питомої холодопродуктивності складає 2,2% на 1% концентрації мастила у холодоагенті перед дросельним пристроєм);

- розроблені рекомендації та формули щодо розрахунку калоричних властивостей розчинів DME / TEG);
- вперше запропонована методика прогнозування поверхневого натягу нанофлюїдів, холодоагентів і розчинів холодоагент / мастило з використанням інформації про тиск насиченої пари (максимальне відхилення від даних для поверхневого натягу чистих речовин складає 0,15 мН/м, а для РХМ - 1,5 мН/м).

**Обґрунтованість та достовірність** отриманих наукових результатів підтверджується коректною постановкою виконаних досліджень, проведенням тарувальних експериментів і виконаним аналізом невизначеності експериментальних даних.

**Практичне значення** отриманих результатів роботи полягає в тому, що отримані дані по фазовій рівновазі рідина-рідина, поверхневому натягу, густині, тиску насиченої пари, ентальпії, ентропії та теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG можуть бути використані при проектуванні холодильного обладнання, моделюванні процесів кипіння у випарнику, розробці заходів, спрямованих на підвищення показників ефективності компресорної системи за рахунок контролю за циркуляцією мастила в апаратах холодильної машини.

Запропоновані методи прогнозування поверхневого натягу дозволяють істотно зменшити обсяг дорогих експериментальних досліджень.

**Особистий внесок автора.** Дисертація виконана при консультаціях наукового керівника. На окремих етапах в роботі брали участь співробітники лабораторії кафедри теплофізики та прикладної екології ОНАХТ - співавтори публікацій. Особисто здобувачем виконано основний обсяг експериментальних досліджень фазових рівноваг, густини, поверхневого натягу розчинів DME / TEG, розроблені таблиці довідкових даних по термодинамічним властивостям розчинів DME / TEG.

**Апробація роботи.** Основні результати виконаних досліджень доповідалися автором на 14 конференціях, у тому числі: IV Міжнародна науково-технічна



конференція "Низькотемпературні і харчові технології в XXI столітті" Санкт – Петербург. 25-27 листопада 2009; International Conference «Physics Liquid Matter: Modern problems» May 21 -24, 2010; 23rd IIR International Congress of Refrigeration, August 21-26, 2011, Prague, Czech Republic; VII міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», 14-16 вересня 2011; XVI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми енергетики та екології», Одеська національна академія харчових технологій, 5–8 жовтня 2016 р ; 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants. - 23 - 26 April 2017, Seoul, Republic of Korea; 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration Shanghai, China, April 12-14, 2018; 13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants. Valencia, Spain. June 18 to 20, 2018.

**Публікації.** Основний зміст дисертації викладено у 9 статтях, опублікованих у фахових періодичних журналах (2 з яких входять до БД Scopus); 7 друкованих праць, опублікованих у формі доповідей і тез у збірниках наукових праць міжнародних конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків. Робота містить 153 сторінок тексту, включаючи 60 рисунка, 16 таблиць.

## **1 КОРОТКИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ, ПРИСВЯЧЕНИХ ДОСЛІДЖЕННЮ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ХОЛОДОАГЕНТ / МАСТИЛО**

Докладний огляд проведених досліджень термодинамічних властивостей розчинів озонобезпечних холодоагентів в компресорних мастилах представлений в роботах [1-4]. У таблиці 1.1, отриманої з робіт [1-4], наведена коротка характеристика виконаних досліджень термодинамічних властивостей РХМ на основі альтернативних холодоагентів. Крім того, в таблицю 1.1 були додатково включені нові джерела інформації по термодинамічних властивостях розчинів холодоагент / мастило, опубліковані в 2010-2018 роках.

### **1.1 Огляд експериментальних досліджень термодинамічних властивостей розчинів холодоагент/мастило**

У статті [55] наведені результати дослідження термічних властивостей при високому тиску трьох зазвичай використовуваних полі ( $\alpha$ -олефінових) мастил РАО 2, РАО 4 і РАО 8. Використовуючи спеціальне відділення змінного об'єму, авторами були проведені вимірювання тиску, об'єму та густини при 298, 323, 348, 373 і 398 К. Використовуючи отриману експериментальну інформацію, авторами розраховані ізотермічна і адіабатична стисливість, ізобарний коефіцієнт розширення і ізохорний коефіцієнт тиску.

В роботі [56] автори наводять результати експериментальних вимірювань рівноваги рідина-пара бінарної суміші етиленфториду (HFC-161) і поліефірного компресорного мастила. У цій роботі містяться дані  $p$ - $T$ -х для HFC-161 + Planetelf ACD 32 в діапазоні температур  $T = (283,15-334,15)$  К і в усьому діапазоні складів. Автори відзначають, що тиск насиченої пари компресорного мастила дуже малий в порівнянні з тиском HFC-161 при тій же температурі. Таким чином в роботі [6] приймалося, що властивості пару суміші дорівнюють властивостям чистого HFC-161.

Таблиця 1.1 – Джерела інформації по термодинамічних властивостях розчинів холодоагент / мастило опубліковані в 2010-2018 роках

Об'єкт дослідження	Досліджувана властивість	Рік	Діапазон температур	Діапазон тисків	Діапазон концентрацій	Метод дослідження	Джерело інформації
1	2	3	4	5	6	7	8
R-13B1/алкілбензольне мастило	тиск насиченої пари	1991	283-313 К	до 2,3 МПа	0,324 - 1,000	статичний	[5]
Мастила і розчини холодоагент/мастило	термодинамічні властивості	1991	-	-	-	-	[6]
HFC-134a/EXP-0275,HFC-134a/EXP-0323,HFC-134a/ HT-25	тиск насиченої пари	1992	253-313 К	до 1,014 МПа	0,12-1,0	динамічний (циркуляційний)	[7]
R-134a/AP-150, R-134a/AP-500, R-134a/BRL-150,R-134a/BRL-300,R-134a/BRL-500	тиск насиченої пари	1992	283-343 К	до 2 МПа	0,1-0,9	статичний	[8]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
HFC-134a/169 SUS,HFC-134a/369 SUS	тиск насиченої пари	1993	253-323 К	310-1000 кПа	0,55- 1,0	статичний	[9]
HFC-134a/MW 600 (POE)		1993	263-323 К	до 1,3 МПа	0,14- 1,0	статичний, аналітичний	[10]
R-12/нафтові і парафінові мастила,R- 134a/поліалкіленгліколе ві і ефірні мастила	тиск насиченої пари	1993	227-394 К	-	0,012 -0,90	статичний	[11]
10 холодоагентів в семі мастилах	криві розшарування	1994	223-363 К	-	-	-	[12]
HFC-134a/мастила гліколевого типу	тиск насиченої пари	1994	268-353 К	90-960 кПа	-	-	[13]
R-134a/32 ISO VG,R- 134a/100 ISO VG	тиск насиченої пари, в'язкість, густина	1994	248-398 К	до 3.5 МПа	0,02- 0,65	Статичний, віскозиметр з вантажем, що вагається	[14]
R-22, R-134a и R-125 у складних ефірах	тиск насиченої пари	1996	263-323 К	до 2,1 МПа	-	динамічний (циркуляційний)	[15]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
HFC-32, HFC-125, HFC-134a, HFC-143a, HFC-152a у ефірному мастилі	розчинність	1999	303-363 К	0,05-1,9 МПа	-	статичний	[16]
R-134a/Icematic SW32, R-143a/Icematic SW32, R-236fa/Icematic SW32	тиск насиченої пари	1999	213-333 К	до 2 МПа	-	статичний	[17]
R-32/EMKARATE RL 68H, R-410A/EMKARATE RL 68H	тиск насиченої пари	1999	278-333 К	до 3,45 МПа	0,14-1,0	динамічний (циркуляційний)	[18]
R-32/R-134a/POE, R-32/R-125/R-134a/POE	тиск насиченої пари	1999	-	-	-	статичний	[19]
CO <sub>2</sub> /різні мастила	термодинамічні та гідродинамічні властивості	2000	278-373 К	до 15 МПа	-	статичний аналітичний	[20]
NH <sub>3</sub> /ХМРА-1, NH <sub>3</sub> /ХМРА-7, NH <sub>3</sub> /ХМРА-8	тиск насиченої пари	2001	220-280 К	до 1,9 МПа	0,05-0,95	статичний	[21]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Огляд публікацій по термодинамічних властивостях РХМ	термодинамічні властивості	2001	-	-	-	-	[22]
HFC-134a/TriEGDME	тиск насиченої пари, густина	2002	293-373 К	до 60 МПа	-	-	[23]
R-125, R-134a, R-143a, R-32 в алкілбензольних мастилах	тиск насиченої пари, в'язкість	2002	-	-	-	статичний, віскозиметр з вантажем, що вагається	[24]
1,1,1,2-тетрафлуороетан+гептилбензен	тиск насиченої пари, крива розшарування	2003	260-400 К	до 12 МПа	-	синтетичний	[25]
R-125, R-134a, R-143a, R-32 з мастилом Fluorolink D10H	тиск насиченої пари	2003	263-333 К	до 3,2 МПа	0-0,55	статичний	[26]
R-134a з PAG		2003	253-333 К	-	0.1-1	статичний, аналітичний	[27]
1,1,1,2-тетрафлуороетан+феніл октан	тиск насиченої пари, крива розшарування	2004	260-400 К	до 12 МПа	-	синтетичний	[28]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
HFC-134a/TEGDME	тиск насиченої пари, густина	2004	293-373 К	до 6 МПа	-	-	[29]
R-125, R-134a, R-143a, R-32 з Fomblin YLOX100 і Fluorolink D10H	тиск насиченої пари	2004	263-333 К	до 3,2 МПа	0-0,55	статичний	[30]
R-134a/Castrol Icematic SW22	тиск насиченої пари, капілярна постійна	2004	290-330 К	-	0,78-1,0	статичний, капілярного підняття	[31-32]
CO2/POE	розчинність	2006	283 К	-	-	статичний	[33]
CO2/POE32	розчинність, густина, в'язкість	2006	240-400 К	до 14 МПа	0-0,85	-	[34]
R-600a/XMI Азмол	тиск насиченої пари, густина, капілярна постійна	2005 - 2007	303-363 К	до 1,7 МПа	-	Статичний, пікнометра, капілярного підняття	[35-38]
R-134a/RAG, R-134a/POE	в'язкість	2007	283 К	-	0,84-1,0	віскозиметр з вантажем, що вагається	[39]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
R245fa/синтетичне мастило	розчинність, густина, поверхневий натяг	2007	333-425 К	до 3,3 МПа	0,3- 1,0	статичний, пікнометра, капіля рного підняття	[40]
R-600a/Reniso WF 15A	тиск насиченої пари, густина, капілярна постійна, поверхневий натяг	2007	298-363 К	до 1,7 МПа	0,2- 1,0	статичний, пікнометра, капіля рного підняття	[41]
R-600a/ поліефірне мастило	тиск насиченої пари, густина	2007	303-363 К	до 1,7 МПа	0,2- 1,0	статичний, пікнометра.	[42]
R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15 A, R245fa/Planetelf ACD 100 FY	в'язкість	2007	285-348 К	-	0,03- 0,4	метод кульки, що котиться	[43]
R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15 A, R245fa/Planetelf ACD 100 FY	в'язкість	2007	285-348 К	-	0,03- 0,4	метод кульки, що котиться	[44]
R-744/POE68, R- 744/AB32	розчинність, густина	2007	285-348 К	-	-	статичний	[45]
CO2/ поліефірне мастило	густина, в'язкість	2007	303-353 К	до 60 МПа	0,98- 1,0	-	[46]



Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
CO <sub>2</sub> /PEC4, PEC6, PEC8 (POE)		2008	243-343 К	-	-	статичний, аналітичний	[47]
R-600a/Reniso WF 15A	ентальпія	2008	273-353 К	-	0,0- 1,0	статичний	[48]
R-600a/поліефірне мастило	розчинність, густина, в'язкість	2008	283-333 К	-	0,05- 1,0	статичний	[49]
Огляд публікацій по термодинамічних властивостях РХМ	термодинамічні властивості	2008	-	-	-	-	[50]
HFC32, HFC125, HFC152a, HFC143a в Pluracol 975, Pluracol 355, Terol 352 (POE)		2009	-	-	-	статичний, аналітичний	[51]
HFC-32/125/161 + POE		2009	253–323 К	-	-	статичний, аналітичний	[52]
R-600a/LAB ISO 5 (алкібензольне мастило)		2009	296-353 К	-	-	статичний, аналітичний	[53]
CO <sub>2</sub> / PEVE6 (POE)		2010	283-343 К	до 10 МПа	-	статичний, аналітичний	[54]

Експериментальні дані зіставляються з даними, отриманими в рамках дворідинної (NRTL - non-random two-liquid model) моделі. Відносні відхилення (ARD) тиску насиченої пари становили 1,94%, а максимальне відносне відхилення тиску не перевищувало 5,71%. Дані по тиску пари показують, що мастило (Planetelf ACD 32) дуже впливає на тиск насиченої пари розчинів холодоагент / мастило при малих концентраціях холодоагенту в суміші, і цей ефект швидко знижується при збільшенні масової частки холодоагенту, особливо при низьких температурах.

У статті [57] наведені результати експериментальних вимірювань фазових рівноваг рідина-пара (VLE), розчинності і змішуваності суміші HFC-161 з алкілбензольним (AB) мастилом в інтервалі температур від 278,15 до 348,15 К. Отримані експериментальні дані вказують, що тиск насиченої пари розчинів зменшувався із збільшенням концентрації мастила. Експериментальні дані були описані дворідинним рівнянням (NRTL). Середнє відносне відхилення тиску склало 1,4%, а максимальне відносне відхилення тиску не перевищувало 4,2%. Автори відзначають, що при заданій концентрації і температурі холодоагент HFC-161 проявляє велику розчинність в поліефірному (POE), ніж в алкілбензольному (AB) компресорному мастилі.

У статті [58] автори представили результати вимірювання тиску насиченої пари розчинів діпентаерітрілового ефіру (DiPEs) у мастилі. Експериментальні дані отримані в діапазоні від  $2 \cdot 10^{-5}$  Па до 16 Па. Середнє значення абсолютного відхилення (AAD) для обох моделей складає від 0,2% до 1,3%, за винятком моделі DiPEC7, де AAD складає 4,4%.

Автори роботи [59] вивчили розчинність бінарних розчинів дифторметану (HFC-32) і 1,1-дифторетану (HFC-152a) з іонними рідинами (ILs) 1-етил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат ([Emim] OTf) і 1-бутіл-3-метилимидазолий трифторметансульфонат ([Bmim] OTf). Експериментальні дослідження проводилися при температурах 273,15 К, 298,15 К, 323,15 К і 348,15 К і при тисках від 0,04 МПа до 1,0 МПа. Експериментальні дані по розчинності були успішно зіставлені з коефіцієнтом активності дворідинної моделі

(NRTL). В роботі [59] було показано, що на розчинність гідрофторвуглеців (ГФВ) у ІЛs впливає зміна довжини алкільного ланцюга в катіоні. Автори відзначають, що розчинність HFC-32 більша за розчинність HFC-152a для одного і того ж ІЛ, а розчинність в [Bmim] OTf більша, ніж розчинність в [Emim] OTf для того ж HFC. Структурні зміни, такі як зміна довжини алкільного ланцюга в катіоні, значно впливають на розчинність ГФВ в суміші HFC-32 / HFC-152a. Також показано, що ІЛ можуть бути потенційними робочими тілами для поліпшення характеристик гібридних циклів стиснення / поглинання.

У статті [60] авторами була вивчена розчинність і параметри рівноваги рідина-пара 1,1,1,2-тетрафторетану (HFC-134a) у N, N- диметилформаміді (DMF) у температурному діапазоні  $T = (263,15 - 363,15)$  К. Виконані дослідження показують, що компоненти можуть змішуватися в будь-яких співвідношеннях. Експериментальні дані були описані моделлю NRTL. Результати добре узгоджуються з експериментальними даними. Загальне середнє відносне відхилення тиску становить 1,9%, а максимальне відносне відхилення тиску не перевищує 5,2%.

В роботі [61] були виміряні параметри рівноваги рідина-пара сумішей холодоагенту R23 в N, N-диметилформаміді (DMF) в інтервалі температур (283,15 - 336,15) К. Експериментальні дані були описані рівнянням Антуана. Середнє відносне відхилення (ARD) між експериментальними і розрахунковими результатами становить 1,8%. Ця робота показує, що розчин R23 / DMF може бути перспективним робочим тілом для циклу абсорбційного охолодження.

У статті [62] автори представили результати експериментального дослідження розчинності R1234yf в двох комерційних (PAG і DC-PAG) мастилах. Виміри проведені в температурному діапазоні від 258 К до 338 К. Зі зменшенням температури, розчинність збільшується. При температурах вище 293,15 К для PAG і 303,15 К для DC-PAG отримані дані вказують на розшарування рідкої фази (часткова незмішуваність) в області високих концентрацій R1234yf. Автори відзначають, що така поведінка може представляти проблему при використанні R1234yf і мастила PAG в якості робочих тіл в системах кондиціонування повітря.

Виконаний огляд проведених експериментальних досліджень термодинамічних властивостей РХМ дозволяє прийти до висновку, що в літературі міститься досить обмежена інформація по термічних властивостях розчинів озонобезпечних холодоагентів з компресорними мастилами. Практично відсутні дані по густині, калоричним властивостям, псевдокритичним параметрам і поверхневому натягу РХМ.

В [9] наведені існуючі теоретичні моделі для опису теплофізичних властивостей РХМ, які в основному зводяться до вирішення апроксимаційних задач опису фазових рівноваг в рамках припущення про рівність концентрацій летючого компонента на межі поділу фаз і в об'ємі рідкої фази. Треба зауважити, що ці моделі вимагають для свого застосування значного обсягу експериментальних даних.

Створення теоретичних моделей для опису теплофізичних властивостей РХМ ускладнюється декількома факторами. По-перше, це відсутність інформації про склад компресорного мастила, яка є комерційною таємницею фірм-виробників. По-друге, в літературі практично відсутня інформація про критичні (псевдокритичні) параметри термічно нестабільних компресорних мастил. Цих труднощів можна уникнути, розглядаючи в якості об'єкта дослідження термодинамічні системи, що моделюють властивості РХМ.

Основними вимогами, що пред'являються до речовини, що моделює властивості компресорного мастила, є:

- наявність інформації про критичні параметри;
- низьке значення тиску насиченої пари;
- високе значення молекулярної маси, інформація про яку є в літературі;
- необмежена змішуваність з холодоагентом в широкому інтервалі температур.

У пропонованій роботі в якості об'єкта дослідження обрано розчин диметилового ефіру (dimethyl ether - DME) в триетиленгліколі (triethylene glycol - TEG), який повністю задовольняє перерахованим вище вимогам.

## 1.2 Список використаних джерел за розділом

1. Анчербак С. Н. Термодинамические свойства растворов хладагента R-245fa с компрессорным полиэфирным маслом (Эксперимент, методы прогнозирования): Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Анчербак Сергей Николаевич – Одесса, 2007. – 244 с.
2. Ниченко С. В. Влияние компрессорных масел на термодинамические свойства рабочих тел холодильного оборудования: Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Ниченко Сергей Владимирович – Одесса, 2008. – 236 с.
3. Сеченых В. В. Вязкость растворов хладагента с компрессорными маслами (Эксперимент, методы прогнозирования): Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Сеченых Виталий Валериевич – Одесса, 2008. – 214 с.
4. Лозовский Т.Л. Термодинамические свойства растворов хладагента R410A в полиэфирном компрессорном масле: Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Лозовский Тарас Леонтиевич – Одесса, 2012. – 127 с.
5. Measurement of the vapor pressure of R13B1/syntetic oil solutions. Measurements and calculations : proc. International Congress of Refrigeration XVIII, (Montreal, Canada, 1991) / International Institute of Refrigeration – М. : IIR, 1991. – 985 p.
6. Handbook for Refrigeration : [ASHRAE]. – Atlanta : GA, 1998. – 520 p.
7. Shao Wei. A simple experimental investigation of saturated vapour pressure for HFC134a-oil mixtures / W. Shao, H. Kraft, E. Granryd // Int. J. Refrig. – 1992. – № 15. – P. 357-361.
8. Thomas R.H.P. Solubility and miscibility of environmentally safer refrigerant/lubricant mixtures / R.H.P. Thomas, H.T. Pham // ASHRAE Transactions. – Atlanta, GA (USA). – 1992. – № 98. – P. 783–788.
9. Eckels S. J. Using solubility data for HFC-134a and ester lubricant mixtures to model an in-tube evaporator or condenser / S. J. Eckels, S.C. Zoz, M. B. Pate // ASHRAE Transactions. – Atlanta, GA (USA). – 1993. – № 99. – P. 383–391.

10. Takaishi Y. Solubility of the solutions of HFC-134a and polyolester-based oil. / Takaishi Y., Oguchi K. // In: Proceedings of the IIR Commission B1–B2 Conference, Ghent, Belgium, 1993. – P. 141–148.
11. Grebner J. J. Measurement of pressure-temperature-concentration relations for mixtures of R12/mineral oil and R134a/synthetic oil / J.J. Grebner, R. R. Crawford // ASHRAE Transactions. – Atlanta, GA (USA). – 1993. – № 99. – P. 387–396.
12. Zoz S. C. Miscibility of seven different lubricants with ten different non-CFC refrigerants / S. C. Zoz, L. J. Berkenbosch, M. B. Pate // ASHRAE Trans. – 1994. – № 100. – P. 197–207.
13. Tseregounis S. I. Solubility of HFC-134a in glycol-type compounds: effects of glycol structure / S. I. Tseregounis, M. J. Riley // AIChE Journal – 1994. – № 40. – P. 726–737.
14. Cavestri R. C. Solubility, viscosity and density measurements of oil – refrigerant solutions. Part 2. Polyalkylenglikols in R134a / R. C. Cavestri, J. Munk, M. Menning // ASHRAE Transactions. – Atlanta, GA (USA). – 1994. – № 100. – P. 231–238.
15. Martz W. L. Vapor-liquid equilibrium for R22, R134a, R125, R32/R125 with polyolester lubricant: measurements and departure from ideality / W. L. Martz, C. M. Burton, A. M. Jacobi // ASHRAE Trans. – 1996. – № 102. – P. 367–374.
16. Wahlström Å. Solubility of HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, and HFC152a in a Pentaerythritol Tetrapentanoate Ester / Å. Wahlström, L. Vamling // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – № 44. – P. 823–834.
17. Tesser R. Description of the vapor–liquid equilibrium in binary refrigerant/lubricating oil systems by means of an extended flory–huggins model / R. Tesser, E. Musso, M. Di Serio, G. Basile, E. Santacesaria // J. Fluor. Chem. – 1999. – № 99. – P. 29–36.
18. Burton C.M. Vapour-liquid equilibrium for R32 and R410a mixed with a polyol ester: non-ideality and local composition modeling / C.M. Burton, A.M. Jacobi, S.S. Mehendale // Int. J. Refrig. – 1999. – № 22. – P. 458–471.

19. Solubilities of POE in R32/R134a (30/70 mass %) and R32/R125/R134a (23/25/52 mass %): proc. 20th International Congress of Refrigeration IIR, Sydney, Australia. Vol. 2 / International Institute of Refrigeration. – S. : IIR/IIF, 1999. – 707 p.

20. Hauk A. Thermodynamic and fluid-dynamic properties of carbon dioxide with different lubricants in cooling circuits for automobile application / A. Hauk, E. Weidner // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – № 39. – P. 4646–4651.

21. Zhelezny V.P. Study of Saturated Vapor Pressure of Solutions of Synthetic Compressor Oils XMPA in Ammonia / V.P. Zhelezny, F.R. Abed, M.V. Rybnikov // *High Temps.-High Press.* – 2001. – № 33. – P. 707–713.

22. Marsh K. N. Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils / K. N. Marsh, M. E. Kandil // *Fluid Phase Equilibria.* – 2002. – № 199. – P. 319–334.

23. Comuñas M.J.P. PpTx measurements for HFC-134a+triethylene glycol dimethylether system / M.J.P. Comuñas, J. Fernández, A. Baylaucq, X. Canet, C. Boned // *Fluid Phase Equil.* – 2002. – № 199. – P. 185–195.

24. Takigawa K. Solubility and viscosity of refrigerant/lubricant mixtures: hydrofluorocarbon/alkylbenzene systems / K. Takigawa, S.I. Sandler, A. Yokozeki // *Int. J. Refrig.* – 2002. – № 25. – P. 1014–1024.

25. Poot W. High pressure phase equilibria in the system 1,1,1,2-tetrafluoroethane+heptylbenzene / W. Poot, Th.W. de Loos // *Fluid Phase Equil.* – 2003. – № 210. – P. 69–75.

26. Tesser R. Vapour-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R32, R143a, R134a and R125 with a perfluoropolyether lubricant / R. Tesser, M. Di Serio, R. Gargiulo, G. Basile, L. Bragante, E. Santacesaria // *J. Fluor. Chem.* – 2003. – № 121. – P. 15–22.

27. Park Y. M. Vapor Pressure of the 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R- 134a) + Polyalkylene Glycol System / Park Y. M.; Kang J. O.; Yoo J.; Lee J. W. // *Int. J. Therm.* – 2004. – vol. 25, issue 6. – P. 1849-1861

28. Poot W. High Pressure Phase Behaviour of Binary Systems of Refrigerants and Phenylalkanes: the System 1,1,1,2-Tetrafluoroethane+Phenyloctane / W. Poot, de Th.W. Loos // *Fluid Phase Equil.* – 2004. – № 222. – P. 255–259.

29. Comuñas M.J.P. High-pressure volumetric behavior of x1,1,1,2-tetrafluoroethane+(1-x)2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane (TEGDME) mixtures / M.J.P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, X. Canet, J. Fernández // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – № 47. – P. 233–238.
30. Tesser R. Phase equilibria in binary mixtures refrigerant+fluorinated lubricating oil: vapor-liquid and liquid-liquid measurements / R. Tesser, A. Passaretti, M. Di Serio, L. Bragante, // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – № 49. – P. 838–846.
31. Проценко Д. А. Поверхностное натяжение растворов R134a/Castrol Icematic SW 22 / Д. А. Проценко, С. Н. Анчербак, В. П. Железный // Вестник Международной Академии Холода. – 2004. – № 4. – С. 16–22.
32. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование и расчет поверхностного натяжения растворов R134a/Castrol Icematic SW 22 / Д.А. Проценко, С.Н. Анчербак, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2004. – № 6. – С. 39–47.
33. Oil structure influence on the solubility of carbon Dioxide in POE lubricants: proc. of International Refrigeration and Air Conditioning Conference / National Institute of Standards and Technology, (Purdue, USA). – P.: NIST, 2006. – 523 p.
34. Thermophysical properties of CO<sub>2</sub>-lubricant mixtures and their affect on 2-phase flow in small channels (less than 1mm) : proc. of International Refrigeration and Air Conditioning Conference / National Institute of Standards and Technology, (Purdue, USA). – P.: NIST, 2006. – 523 p.
35. Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть I / В.П. Железный, Д.А. Проценко, С.Н. Анчербак, В.В. Сеченых // Холодильна техніка і технологія. – 2005. – № 5. – С. 41–50.
36. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть 2. / Д.А. Проценко, Ю.В. Семенюк, С.В. Ниченко, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2006, №4 (102). – С.29–34.



37. Исследования теплофизических свойств растворов изобутан/ХМИ Азмол: зб. наук. праць [“Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”] / М-во освіти і науки України, Одес. держ. академія холоду. – Одеса: ОДАХ, 2005. – 134 с.

38. Zhelezny P.V. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane-compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology / P.V. Zhelezny, D.A. Procenko, V.P. Zhelezny, S.N. Ancherbak // *Int. J. Refrig.* – 2007. – № 30. – P. 433–445.

39. Viscosity of R134a/oil mixtures at ambient temperatures and low oil-concentrations: proc. of 22th International Congress of Refrigeration / International Institute of Refrigeration, (Beijing, China). – G.: IIR, 2007. – 927 p.

40. Zhelezny V.P. An experimental investigation and modeling of the solubility, density and surface tension of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R-245fa)/synthetic polyolester compressor oil solutions / V.P. Zhelezny, Yu.V. Semenyuk, S.N. Ancherbak, A.J. Grebenkov, O.V. Beliaeva // *J. Fluor. Chem.* – 2007. – № 128. – P. 1029–1038.

41. Исследование давления насыщенных паров, плотности, капиллярной постоянной и поверхностного натяжения растворов изобутан/ Reniso WF 15A: зб. наук. праць [“Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”] / М-во освіти і науки України, Одес. держ. академія холоду. – Одеса: ОДАХ, 2005. – 148 с.

42. Семенюк Ю.В. Термодинамические свойства растворов R600a/компрессорное масло «ХМИ Азмол» / Ю.В. Семенюк, Д.А. Проценко, С.В. Ниченко, В.П. Железный // *Вестник МАХ.* – 2007. – №3. – С. 5–12.

43. Сеченых В.В. Экспериментально–расчетное исследование вязкости растворов R600a/ХМИ Азмол, R600a/Reniso WF 15 А И R245fa/Planetelf ACD 100 FY / В.В. Сеченых, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // *Вестник Международной Академии Холода.* – 2007. – № 4. – С. 4–10.

44. Сеченых В.В. Экспериментально–расчетное исследование вязкости растворов R600a/ХМИ Азмол И R245fa/Planetelf ACD 100 FY / В.В. Сеченых, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // *Холодильна техніка і технологія.* – 2006. – №6. – С. 82–87.

45. Solubility and density of mixtures of R-744 and two synthetic lubricant oils: proc. of 22th International Congress of Refrigeration / International Institute of Refrigeration, (Beijing, China). – G.: IIR, 2007. – 927 p.
46. Pensado A.S. Viscosity and density measurement for carbon dioxide + pentaerythritol ester lubricant mixtures at low lubricant concentration / A.S. Pensado, A.A.H. Pádua, M.J.P. Comuñas, J. Fernández // *Int. J. Refrig.* – 2007. – Vol. 44. – P. 172–185.
47. Pernechele F. Solubility of carbon dioxide in pentaerythritol tetrabutylate (PEC4) and comparison with other linear chained pentaerythritol tetraalkyl esters / Pernechele F., Bobbo S., Fedele L., Stryjek R., // *Int. J. Therm.* – 2009. – № 30 (4). – P. 1144–1154.
48. Ниченко С.В. Экспериментальные исследования энтальпии растворов хладагента R-600a с маслом Reniso WF 15A / С.В. Ниченко, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // *Холодильна техніка і технологія.* – 2008. – № 1. – С. 4–9.
49. Marcelino Moisés A. Solubility, density and viscosity of mixture of R-600a and polyol ester oil / A. Marcelino Moisés, R. Barbosa Jader // *Int. J. Refrig.* – 2008. – № 31. – P. 34–44.
50. Youbi-Idrissi M. The effect of oil in refrigeration: Current research issues and critical review of thermodynamic aspects / M. Youbi-Idrissi, J. Bonjour // *Int. J. Refrig.* – 2008 – № 31. – P. 165–179.
51. Yelisetty S. Solubility of HFC32, HFC125, HFC152a, and HFC143a in Three Polyols / Satya S. Yelisetty and Donald P. Visco Jr. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – № 54 (3). – P. 781–785.
52. Experimental studies on a mixture of HFC-32/125/161 as an alternative refrigerant to HCFC-22 in the presence of polyol ester / Wang Qin, Xu Ying-jie, Chen Xi, [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2010. – Vol. 293, Issue 1. – P. 110–116.
53. Barbosa R. Solubility, density and viscosity of mixtures of isobutane (R-600a) and a linear alkylbenzene lubricant oil / Moisés A. Marcelino, Jader R. Barbosa Jr. // *Fluid Phase Equilibria.* – 2010. – № 292, Issues 1-2. – P. 7-12.

54. Fedele L. Solubility Measurements and Data Correlation of Carbon Dioxide in Pentaerythritol Tetra(2-ethylbutanoate) (PEBE6)/ L. Fedele, S. Bobbo, M. Scattolini, R. Stryjek // J. Chem. Eng. Data. – 2011. - № 56 (1). – P. 62–64.

55. Heather E. Grandelli, James S. Dickmann, Mark T. Devlin, John C. Hassler, and Erdogan Kiran Volumetric Properties and Internal Pressure of Poly( $\alpha$ -olefin) Base Oils, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17725–17734; dx.doi.org/10.1021/ie402644w

56. Yingjie Xu, Zanjun Gao, Xiaorong Yuan, Xuehui Wang, Xiaohong Han, and Guangming Chen Experimental Data and Description of the Phase Equilibrium in the Binary System of Ethyl Fluoride and Polyol Ester Oil (Planetelf ACD 32), J. Chem. Eng. Data 2013, 58, 2311–2315; dx.doi.org/10.1021/je400302f

57. Lingyun Fang, Zanjun Gao, Xiaoyu Wang, Jun Lei, Xiaohong Han, and Guangming Chen Solubility and Miscibility for the Mixture of (Ethyl Fluoride + Alkylbenzene Oil), J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 1636–1642; dx.doi.org/10.1021/je500075h

58. Josefa García, Ramy Abou Naccoul, Josefa Fernandez, Antonio Razzouk, and Ilham Mokbel, Vapor-Pressure Measurements and Modeling of Dipentaerythritol Ester Lubricants, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 4231–4237; dx.doi.org/10.1021/ie102166r

59. Li Dong, Danxing Zheng, Guangming Sun, Xianghong Wu, Vapor Liquid Equilibrium Measurements of Difluoromethane + [Emim]OTf, Difluoromethane + [Bmim]OTf, Difluoroethane + [Emim]OTf, and Difluoroethane + [Bmim]OTf Systems, J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 3663–3668; dx.doi.org/10.1021/je2005566

60. Xiaohong Han, Zanjun Gao, Yingjie Xu, Yu Qiu, Xuwei Min, Xiaolong Cui, and Guangming Chen Solubility of Refrigerant 1,1,1,2-Tetrafluoroethane in the N,N-Dimethyl Formamide in the Temperature Range from (263.15 to 363.15) K, J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 1821–1826; dx.doi.org/10.1021/je100975b

61. Zanjun Gao, Yingjie Xu, Peng Li, Xiaolong Cui, Xiaohong Han, Qin Wang, Guangming Chen Solubility of refrigerant trifluoromethane in N,N-dimethyl formamide in the temperature range from 283.15 K to 363.15 K, international journal of refrigeration 35 (2012) 1372 -1376

62. Bobbo, S., Zilio, C., Scattolini, M., Fedele, L., R1234yf as a substitute of R134a in automotive air conditioning. Solubility measurements in two commercial PAG oils, *International Journal of Refrigeration* (2013), doi: 10.1016/j.ijrefrig.2013.08.002.
63. T. Regueira, P.J. Carvalho, M.B. Oliveira, L. Lugo, J.A.P. Coutinho, J. Fernandez, Experimental measurements and modelling of CO<sub>2</sub> solubility in sunflower, castor and rapeseed oils, *The Journal of Supercritical Fluids* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.07.010>
64. Rui Zhai, Yang Zhao, Biao Feng, Miscibility Performance of Trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene and Its Binary Blends with Lubricating Oil, *International Journal of Refrigeration* (2017), <http://dx.doi.org/doi: 10.1016/j.ijrefrig.2016.12.016>.
65. Mitsuhiro Fukuta, Junki Sumiyama, Masaaki Motozawa, Tadashi Yanagisawa Surface tension measurement of oil/refrigerant mixture by maximum bubble pressure method, *international journal of refrigeration* 73 (2017) 125–133

## **2 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ DME / TEG**

Наявність домішок мастила в холодоагенті значною мірою впливає на його термодинамічні властивості. Тому енергетична ефективність компресорної системи, інтенсивність теплообміну у випарнику і конденсаторі буде залежати не тільки від застосованого холодоагенту, а й від обраного компресорного мастила.

Перехід на природні озонобезпечні холодоагенти потребував розробки нових синтетичних мастил, які б забезпечували оптимальні умови експлуатації нового покоління холодильного обладнання. Разом із тим, аж по теперішній час обсяг інформації по термодинамічним властивостям розчинів холодоагент/мастило (РХМ) залишається вкрай обмеженим.

Існуючі теоретичні моделі для опису теплофізичних властивостей РХМ в основному зводяться до вирішення апроксимаційних задач опису фазових рівноваг в рамках припущення про рівність концентрацій летючого компонента на межі розділу фаз і в об'ємі рідкої фази. Крім того, ці моделі вимагають для свого застосування значного обсягу експериментальних даних.

Найбільший методичний інтерес представляють експериментальні дослідження густини і поверхневого натягу розчинів DME / TEG. Слід зауважити, що, незважаючи на значну кількість експериментальних і теоретичних робіт, присвячених вивченню властивостей розчинів холодоагент / мастило, дані по поверхневому натягу і густині залишаються обмеженими. Ця обставина ускладнює вирішення завдання визначення ефективної концентрації поверхневого шару рідкої фази РХМ. У свою чергу, відсутність інформації про густину і властивості поверхневого шару РХМ стримує прогрес у розвитку методів моделювання поверхневого натягу і тиску насиченої пари.

## 2.1 Опис експериментальної установки і методики дослідження рівноваг рідина-рідина і густини розчинів DME / TEG

Інформація про параметри кривої розшарування розчинів DME / TEG (фазові рівноваги рідина-рідина) необхідна при проектуванні холодильного обладнання і при науково обґрунтованому виборі робочих тіл, оскільки взаємна розчинність компонентів РХМ забезпечує нормальну циркуляцію робочого тіла по контуру компресорної системи.

На рисунку 2.1 показана схема експериментальної установки, яка використовувалася для дослідження кривої розшарування і густини рідкої фази розчинів DME / TEG.

Основним елементом експериментальної установки є скляний вимірювальний осередок 6 (товстостінна скляна ампула), яка встановлена в скляному термостаті 16, заповненому уайтспіритом. У середині вимірювального осередку розташована магнітна мішалка 4. До верхньої частини скляної ампули через коварову трубку прилютован «гарячий» вентиль 1. У вимірювальний осередок заправляється певна маса компонентів РХМ. Отримання низьких температур в термостаті досягалося за рахунок пропускання парів рідкого азоту з посудини Дьюару 14 через змійовик 10. Створення рівномірного температурного поля в термостаті забезпечувала мішалка 3. При дослідженні фазових рівноваг рідина-рідина вимірювання температури виконувалося лабораторним ртутним термометром, а при дослідженні густини - платиновим термометром опору ПТС-10. Спостереження за появою опалесценції в скляному вимірювальному осередку проводилося за допомогою катетометра 2. Дозаправка вимірювального осередку холодоагентом (при переході до нової концентрації РХМ) здійснювалася через заправний балон 1. Установка була також оснащена вакуумною системою і системою терморегулювання.

Повний об'єм вимірювального осередку та об'єми при різних положеннях межі поділу парової і рідкої фаз були попередньо визначені в тарувальному експерименті з використанням даних по густині води з бази даних [1]. Повний

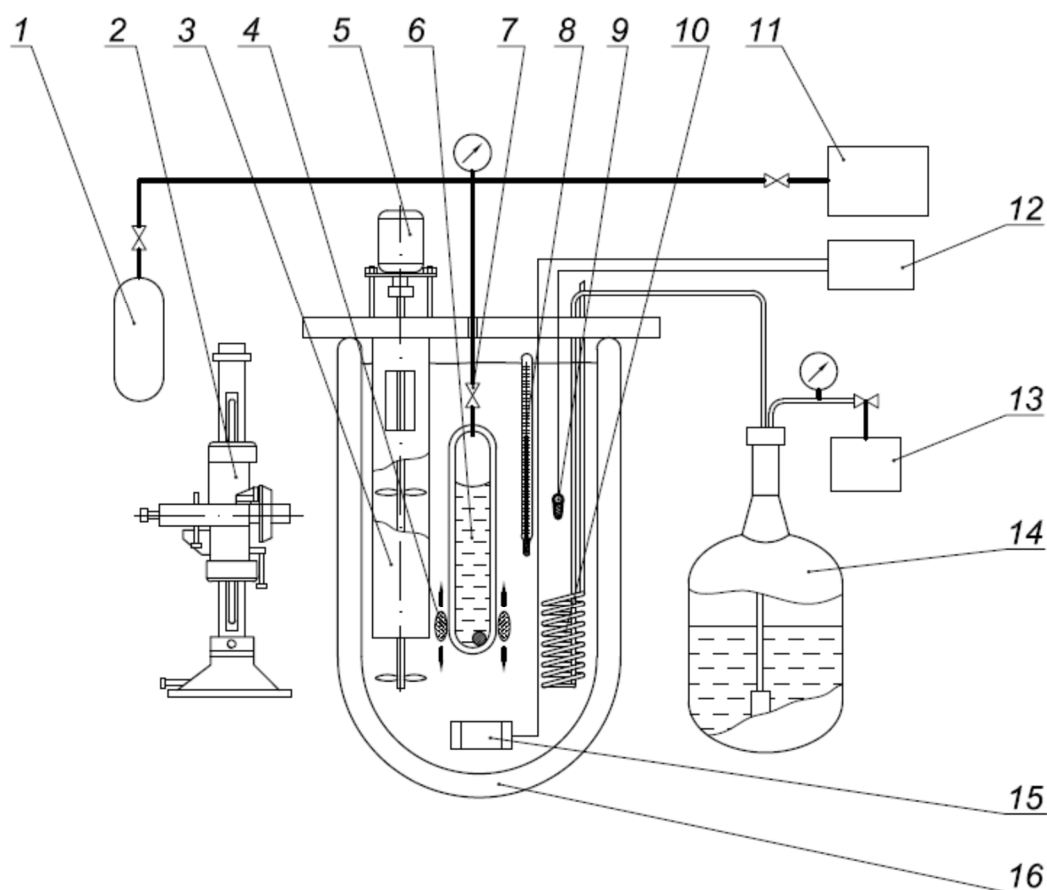


Рисунок 2.1 - Схема експериментальної установки для дослідження фазових рівноваг рідина-рідина і густини РХМ:

- 1 - заправний балончик; 2 - катетометри; 3 - мішалка; 4 - магнітна мішалка;  
 5 - двигун мішалки; 6 - скляний вимірювальний осередок; 7 - гарячий вентиль;  
 8 - термометр; 9 - датчик автоматичної системи регулювання температури;  
 10 - теплообмінник; 11 - вакуумна система; 12 - автоматична система  
 регулювання температури; 13 - регулятор тиску; 14 - посудина Дьюара;  
 15 - регулювальний нагрівач; 16 - скляний термостат (посудина Дьюара)

об'єм вимірювального осередку склав –  $V_0 = 13,264 \pm 0,017 \text{ см}^3$ . Залежність об'єму рідкої фази РХМ від висоти меніска в вимірювальному осередку була апроксимована рівнянням

$$V^{liq} = -0,6821 + 0,10991 \cdot \Delta h, \quad (2.1)$$

де  $V^{liq}$  – об'єм рідкої фази РХМ,  $\text{см}^3$ ;  $\Delta h$  – різниця висот меніска і мітки, нанесеної на пікнометр, мм.

Невизначеність величини  $V^{liq}$  по рівнянню (2.1) складає  $0,04 \text{ см}^3$ .

Вимірювання температури здійснювалося скляними лабораторними ртутними термометрами ТЛ-4 з ціною поділки  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Підготовка зразка досліджуваного РХМ здійснювалася безпосередньо в вимірювальному осередку. Певна кількість компресорного мастила, очищеного від неконденсуючих домішок (компонентів повітря), заправлялася в вимірювальний осередок. Кількість мастила, яке потрапило в осередок, визначалося по зміні маси вимірювального осередку. Потім вимірювальний осередок герметизувався і охолоджувався рідким азотом до температури кристалізації компресорного мастила. З метою видалення повітря після кристалізації мастила осередок вакуумувався. Необхідна концентрація розчину забезпечувалася заправкою з балончика 1 певної маси деаерованого зразка DME. Точна кількість заправленого холодоагенту визначалася по зміні маси вимірювального осередку. Для зважувань використовувалися аналітичні ваги АДВ-200 ( $\Delta m = 5 \cdot 10^{-7} \text{ кг}$ ).

Заправлений зразком РХМ вимірювальний осередок поміщався в термостат, в якому збільшувалася (або зменшувалася) температура до появи в зразку РХМ опалесценції. Поява опалесценції при заданій в термостаті температурі фіксувалося за допомогою катетометра. Якщо при заданій температурі поділ фаз не спостерігався, температура в термостаті змінювалася, таким чином, щоб розчин зазнавав фазовий перехід в напрямку гомогенна  $\rightarrow$  гетерогенна рідка фаза. При реалізації такої методики можна отримувати відтворювані і точні значення температури початку помутніння, яка і приймалася за температуру фазового перетворення. При зворотному напрямку наближення до кривої розшарування РХМ потрібно трохи більший перегрів (переохолодження) або перемішування для гомогенізації зразку розчину, що ускладнює отримання достовірних значень температури фазового переходу.

Концентрація холодоагенту в розчині, що знаходиться в осередку при температурі початку опалесценції, визначалася з урахуванням кількості



холодоагенту, що знаходиться в паровій фазі, за формулою

$$x_{Ref} = \frac{m_{Ref} - m_{Ref}^{vap}}{m_{Ref} + m_{Oil} - m_{Ref}^{vap}}, \quad (2.2)$$

де  $m_{Oil}$  – маса заправленого в осередок компресорного мастила, кг;  $m_{Ref}$  – маса заправленого в осередок холодоагенту, кг;  $m_{Ref}^{vap} = \rho_{Ref}'' (V_0 - V^{liq})$  – маса газоподібного холодоагенту в вимірювальному осередку, кг,  $V^{liq}$  визначався з (2.1), а густина пари холодоагенту  $\rho_{Ref}''$  з бази даних [1].

Експериментальне дослідження показало повне розчинення модельного холодоагенту (DME) в модельному мастилі (TEG) в діапазоні температур  $-30 - 60^\circ\text{C}$ .

Густина рідкої фази PXM визначалася пікнометричним методом і розраховувалася на підставі отриманої інформації про маси компонентів розчинів DME / TEG, які заправлені в вимірювальний осередок, і певного об'єму гомогенної рідкої фази PXM при температурі термостатування за формулою

$$\rho'_{mix} = \frac{m_{mix}^{liq}}{V^{liq}} = \frac{m_{Ref} + m_{Oil} - m_{Ref}^{vap}}{V^{liq}}, \quad (2.3)$$

де  $m_{mix}^{liq}$  – маса PXM, заправленого в вимірювальний осередок, кг;  $V^{liq}$  – об'єм рідкого розчину в осередку,  $\text{м}^3$ .

Отримані експериментальні значення густини наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати експериментального дослідження густини розчинів DME / TEG

$T, \text{K}$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
283,04	1,000	685,2
282,35	0,752	786,4
283,05	0,752	787,5

Продовження таблиці 2.1

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
283,15	0,698	812,1
283,15	0,636	820,0
283,18	0,561	876,3
283,15	0,497	877,1
283,15	0,201	1013,7
283,15	0,201	1016,3
283,04	0,000	1132,3
293,35	1,000	669,2
293,35	0,752	772,0
293,35	0,000	1123,8
308,16	1,000	644,9
308,08	0,751	751,3
308,25	0,751	750,7
308,05	0,633	790,6
308,15	0,554	849,2
308,35	0,495	846,5
308,15	0,200	995,0
308,16	0,000	1111,3
328,17	1,000	608,9
328,12	0,750	721,2
328,25	0,750	723,2
328,18	0,629	764,1
328,25	0,629	763,4
328,15	0,545	830,1
328,15	0,545	830,4
328,15	0,197	978,5
328,17	0,000	1094,1
353,07	1,000	555,9
353,02	0,749	683,3
353,05	0,749	684,2
352,80	0,620	734,5
353,10	0,528	808,7
353,15	0,527	809,6
353,15	0,194	959,9
353,07	0,000	1072,2

Проведений аналіз отриманих експериментальних даних показує, що розширена невизначеність вимірювання густини не перевищує  $0.00002 \text{ кг/см}^3$ .

Концентраційна залежність густини розчинів DME / TEG при різних температурах демонструє рисунок 2.2.

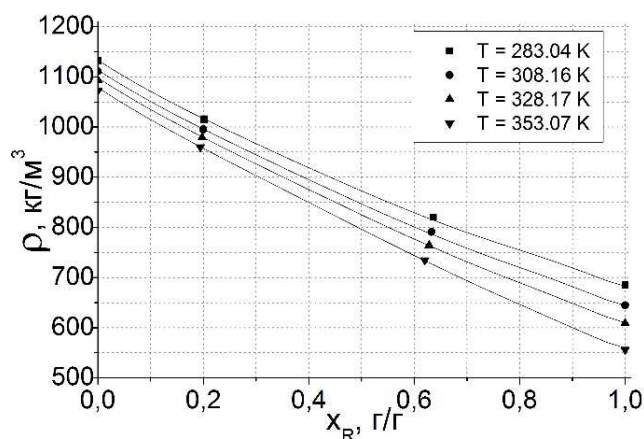


Рисунок 2.2 - Концентраційна залежність густини розчинів DME / TEG при різних температурах

## 2.2 Опис експериментальної установки і методики дослідження фазових рівноваг і поверхневого натягу розчинів DME / TEG

Дослідження термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG були виконані на експериментальній установці, яка пройшла хорошу апробацію в роботі [2]. У цій установці одночасно можуть бути реалізовані вимірювання тиску насиченої пари статичним методом і поверхневого натягу методом капілярного підняття. Дослідження зазначених властивостей РХМ проводилися у вимірювальному осередку, оснащеному оглядовими вікнами. Така конструкція вимірювального осередку дозволяє проводити експериментальні дослідження фазових рівноваг, критичних параметрів, густини розчинів холодоагентів в мастилах (РХМ). Крім того, у вимірювальному осередку встановлено декілька капілярів різного діаметру, що дозволяє проводити дослідження поверхневого натягу РХМ диференційним методом капілярного підняття.

Схема експериментальної установки наведена на рисунку 2.3.

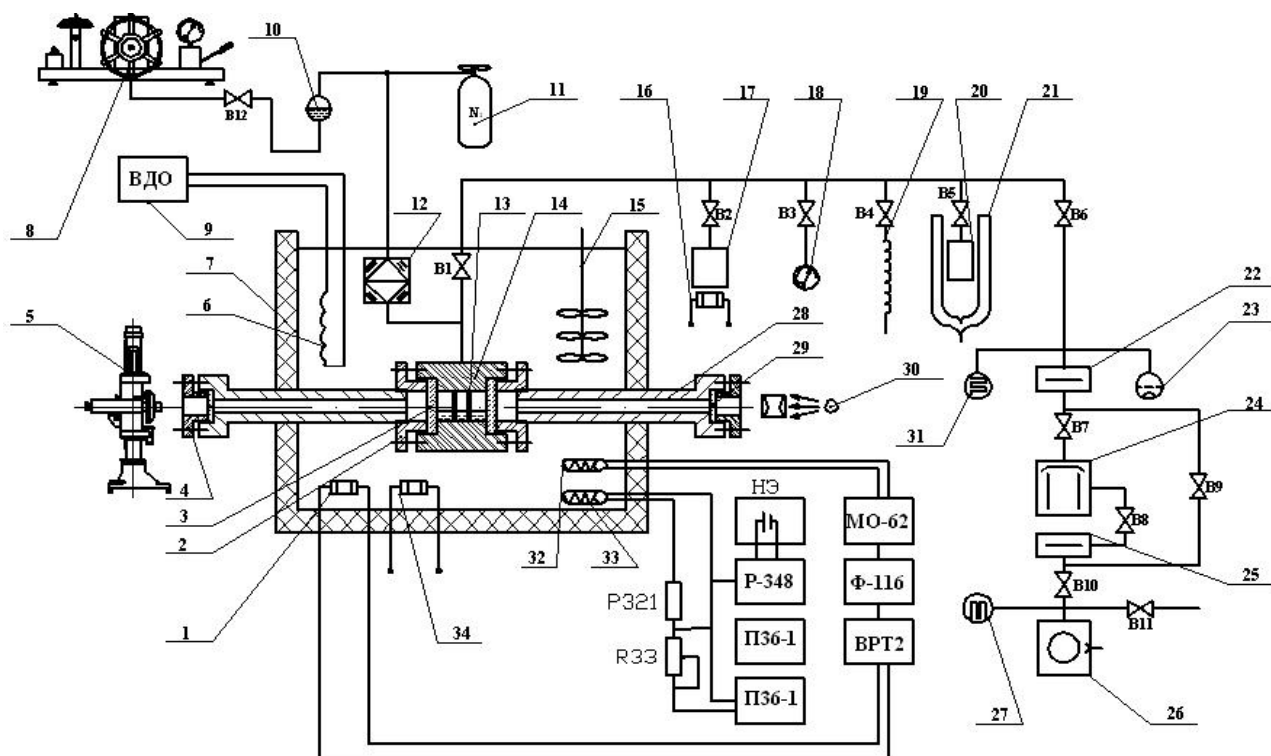


Рисунок 2.3 - Принципова схема експериментальної установки для

дослідження тиску насиченої пари і капілярної постійної холодоагентів і РХМ:

1 - регулюючий нагрівач; 2, 4 - фланці; 3, 29 - кварцові вікна; 5 - катетометр; 6 - теплообмінник; 7 - термостат; 8 - грузопоршневий манометр МП-60; 9 - водоохолоджувач; 10 – роздільник мастила; 11 - балон із газом; 12 - мембранний нуль-індикатор; 13 - касета з капілярами; 14 - вимірювальний осередок; 15 - насос-мішалка; 16 - нагрівач; 17, 20 - балончики для заправки і випуску холодоагенту; 18 - зразковий манометр; 19 – натікач; 21 - посудина Дьюару; 22, 25 - криогенна пастка; 23 - іонізаційний вакуумметр; 24 - дифузійний насос; 26 - форвакуумний насос; 27, 31 - термопарний манометр; 28 - оглядові тубуси; 30 - лампа розжарювання; 32 - термометр системи регулювання температури; 33 - платиновий термометр опору ПТС-10; 34 - розгінний нагрівач; В1 ... В12 - вентилі.

Вимірювальний осередок 14 виконано у вигляді горизонтального сталевого циліндру, в якому є наскрізний отвір діаметром 50 мм. Всередині осередку встановлена касета 13 з п'ятьма вимірювальними каліброваними капілярами різних радіусів:  $r_1=0.1169$  мм,  $r_2=0.0798$  мм,  $r_1=0.0466$  мм,  $r_1=0.0965$  мм,  $r_1=0.3163$  мм.

Об'єм пьезометру (до запірної голки гарячого вентиля) було визначено в спеціальних тарувальних дослідах з використанням даних по густині води [1]. Результати тарировки об'єму пьезометру представлені в роботі [2]. За результатами багаторазових вимірювань внутрішній об'єм вимірювального осередку при 20 °С дорівнює  $191,335 \pm 0,022 \text{ см}^3$ . Для визначення густини рідкої фази РХМ також було проведено калібрування внутрішнього об'єму вимірювального осередку в залежності від рівня межі поділу фаз РХМ. При проведенні тарувального експерименту були використані дані по густині холодоагенту R134a, що містяться в [1].

Отримані в тарувальному експерименті дані були апроксимовані залежністю

$$V^{liq} = 464.849 - 41.186 \cdot \Delta H + 1.551 \cdot \Delta H^2 - 0.021 \cdot \Delta H^3, \quad (2.4)$$

де  $\Delta H$  – різниця рівнів межі поділу фаз і ризки, нанесеної на поверхню оглядового вікна.

Виконаний аналіз похибки дозволяє стверджувати, що розширена невизначеність визначення об'єму рідкої фази РХМ не перевищує  $0.14 \text{ см}^3$ .

В процесі обробки отриманих даних враховувалася термічна деформація вимірювального осередку  $\Delta V_T$ , яка визначалася за рівнянням

$$V_T = V_0 \cdot f(\Delta H) + \Delta V_T, \quad (2.5)$$

де  $V_0$  – об'єм вимірювального осередку при температурі тарировки.

Багаторазово виконані тарировочні досліди дозволяють оцінити розширену невизначеність визначення об'єму парової і рідкої фаз в середньому не гірше 0,1-0,2%.

Для виключення баластних об'ємів вимірювальний осередок 14, мембранний роздільник 12 і «гарячий» вентиль В1 розміщені всередині термостату 7. Всі деталі, що мають контакт з досліджуваним зразком в процесі експерименту, виготовлені зі сталі Х18Н10Т.

Установка оснащена вакуумною системою, системою регулювання температури і системою заправки холодоагентом. Вимірювання температури здійснювалося десятиомним платиновим термометром опору 33 типу ПТС-10 по компенсаційній схемі, із застосуванням потенціометра Р-348 класу 0,002 і зразкової котушки Р-321 класу 0,01, з похибкою не гірше  $\pm 0,02$  К. Термометр встановлювався поблизу середньої частини вимірювального осередку.

Візуальні спостереження за положення межі поділу фаз і менісків у вимірювальних капілярах проводилися за допомогою катетометру 5 (КМ-6) з лінзою 20-кратного збільшення, через оглядові тубуси 28 і кварцеві плоскопаралельні вікна 3 і 2.

Заправка осередку необхідною кількістю компресорного мастила здійснювалася попередньо поза термостату через магістраль, до якої кріпиться «гарячий» вентиль В1. Заповнення вимірювального осередку досліджуваним холодоагентом проводилося із заправного балончика 17.

### ***Методика проведення експерименту і отримані експериментальні дані***

Похибка отриманої експериментальної інформації по теплофізичних властивостях розчинів холодоагент / мастило в значній мірі залежить від якості підготовки компонентів досліджуваних сумішей, коректності виконаної процедури заправки вимірювального осередку та встановлення факту термодинамічної рівноваги в об'єкті дослідження. Методика проведення експерименту на цій установці детально викладена в роботі [2].

Видалення домішок води і газів з ТЕГ здійснювалося при нагріванні зразку до температури  $T = 378$  К і подальшим вакуумуванням протягом 1 хвилини. Процедура очищення мастила від домішок атмосферних газів і води повторювалася кілька разів. Ступінь чистоти контролювалася універсальним лабораторним рефрактометром ИРФ–23.

Заздалегідь розрахована (в залежності від досліджуваної концентрації РХМ) кількість очищеного від супутніх домішок мастила заправляється у вимірювальний осередок 14. Кількість заправленого зразка мастила визначалося по зміні маси

заправного шприцу. Потім вимірювальний осередок поміщався у термостат 7 з термостатуючою рідиною.

Перед заправкою вимірювального осередку холодоагентом, він вакуумувався через вентиля В1 і В6 за допомогою вакуумних насосів 24 і 26. Для запобігання потрапляння парів робочих рідин вакуумних насосів в вимірювальний осередок вакуумна система забезпечена кріогенними пастками 22 і 25.

Після вакуумування вимірювальний осередок заповнювався холодоагентом шляхом повільної переконденсації з заправного балончика 17. Для цього балончик нагрівається на кілька градусів вище температури вимірювального осередку. З метою забезпечення можливості проведення вимірювань в широкому інтервалі параметрів кількість заправленого розчину холодоагент / мастило підбиралася таким чином, щоб вона приблизно відповідала питомому критичного об'єму об'єкту дослідження у вимірювальному осередку.

Необхідна концентрація розчину забезпечувалася заправкою певної кількості холодоагенту. Зважування шприца і заправного балончика здійснювалися на аналітичних вагах АДВ-200М з похибкою  $5 \cdot 10^{-7}$  кг. Розрахунок складу рідкої фази РХМ здійснювався з урахуванням прийнятого допущення рівності нулю парціального тиску насиченої пари мастила. Концентрація рідкої фази РХМ розраховувалася за формулою

$$w_R = \frac{m_R - m_R^{vap}}{m_R + m_{oil} - m_R^{vap}}, \quad (2.6)$$

де  $m_{oil}$  – маса заправленого в осередок мастила, кг;  $m_R$  – маса заправленого в осередок холодоагенту, кг;  $m_R^{vap}$  – маса газоподібного холодоагенту у вимірювальному осередку, кг.

За допомогою системи регулювання температури в термостаті встановлювався необхідний температурний режим. Критеріями встановлення термодинамічної рівноваги зразка РХМ у вимірювальному осередку є незмінність

показань зразкового платиногового термометра опору та тиску насиченої пари і стале положення менісків рідини в капілярах (нерухомість межі поділу фаз). З метою зменшення впливу випадкових і методичних похибок термодинамічні параметри необхідно вимірювати як при зростанні, так і при зниженні температури в термостаті.

Після того, як у вимірювальному осередку встановлювалася термодинамічна рівновага, за допомогою потенціометра проводилися вимірювання падіння напруги на зразковій котушці Р321 і на платиновому термометрі опору для визначення температури. Для визначення капілярної постійної РХМ за показаннями катетометру КМ-6 вимірювали висоту підйому досліджуваного розчину у вимірювальних капілярах.

Опір термометра ПТС-10 розраховувалося за формулою

$$R_{ПТС} = \frac{U_{ПТС}}{R_K U_K}, \quad (2.7)$$

де  $R_K$  – опір катушки, Ом;  $U_{ПТС}$ ,  $U_K$  – падіння напруги на термометрі і зразковій котушці, відповідно, В.

Абсолютний тиск у вимірювальному осередку  $P$  розраховувався як сума показань грузопоршневого манометру –  $P_M$ , барометричного тиску –  $P_{бар}$ , поправки на мембранний роздільник  $\Delta P_{мембр.}$  за формулою

$$P = \left[ \frac{g_{Od} (m_0 + m_{zp}) \cdot \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho} \right)}{g \cdot S} + \Delta P_{мембр.} \right] \cdot 0,98066 \cdot 10^5 + P_{бар}, \quad (2.8)$$

де  $m_0$  – маса поршня МП-60, кг;  $m_{zp}$  – маса важків, кг;  $\rho_g$  і  $\rho$  – густина повітря і матеріалу важків, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  і  $g_{Od}$  – прискорення вільного падіння ( $g=9,8066$  м/с<sup>2</sup>,  $g_{Od}=9,8074$  м/с<sup>2</sup>);  $S$  – площа поршня, м<sup>2</sup>.



Барометричний тиск  $P_{бар}$  визначався за допомогою чашкового гідростатичного барометра КБ.

Середньоквадратичне відхилення результатів тарировки мембранного роздільника (нуль-індикатора) 12 розраховувалося за формулою

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (P_i - P)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.9)$$

де  $P$  - тиск насиченої пари тарувальних рідин, в якості яких використовувалися R134a і R600a. Дані по тиску насиченої пари тарувальних рідин бралися з бази даних [1].

Проведене дослідження показує, що розширена невизначеність поправки на роздільник не перевищує  $\Delta P_{мембр.} = \sigma t_{\alpha}(n) = 7,73 \cdot 10^{-3}$  МПа. Стабільність показань мембранного роздільника 12 підтверджувалася шляхом проведення тарувальних експериментів після кожної серії вимірювань.

У даній роботі для вимірювання капілярної постійної використовувався модифікований диференціальний метод [3]. У цьому методі проводяться вимірювання різниці висот підняття менісків рідини в декількох парах капілярів з подальшою статистичною обробкою дослідних даних і знаходженням середньозваженого значення  $\bar{a}^2$ .

Значення капілярної постійної РХМ для кожної пари капілярів обчислювалися зі співвідношення

$$a_{i,k}^2 = \frac{\Delta h_{i,k}}{\frac{1}{b_i} - \frac{1}{b_k}}, \quad (2.10)$$

де  $\Delta h_{i,k}$  – різниця висот підняття менісків рідини в капілярах, мм;  
 $b_i$  і  $b_k$  – радіуси кривизни менісків рідини, мм.

Середньозважене значення капілярної постійної розраховувалося за формулою

$$\bar{a}^2 = \frac{\sum_{\substack{i \neq k \\ i=1}}^k a_{i,k}^2 \cdot p_{i,k}}{\sum_{\substack{i \neq k \\ i=1}}^k p_{i,k}}, \quad (2.11)$$

де  $i$  – номер пари капілярів;  $k$  – загальна кількість робочих пар капілярів;  $p_{i,k}$  – статистична вага  $i$ -ї пари капілярів;  $a_{i,k}^2$  – капілярна постійна  $i$ -ї пари капілярів, мм<sup>2</sup>

Статистична вага  $p_{i,k}$  розраховувалася як величина, зворотня максимальній відносній похибці вимірювання капілярної постійної  $a_{i,k}^2$ . Така методика розрахунку дозволила значно зменшити вплив випадкових похибок при проведенні експерименту і підвищила його точність.

В умовах значної зміни похибки досліджуваної термодинамічної функції, переваги методики вимірювання капілярної постійної на системі з декількох вимірювальних капілярів проявляються особливо яскраво. Для збереження певного рівня похибки (0,3-0,6%) досить провести лише чотириразове вимірювання перепадів висот меніска рідини при заданій температурі.

Густина рідкої фази РХМ розраховувалася на підставі отриманої інформації про маси холодоагенту і мастила, які заправлені у вимірювальний осередок і певного при температурі термостатування об'єму рідкої фази РХМ за формулою

$$\rho_{l,mix} = \frac{m_{mix}^{liq}}{V_{mix}^{liq}} = \frac{m_R + m_{OIL} - m_R^{vap}}{V_{mix}^{liq}}, \quad (2.12)$$

де  $m_{mix}^{liq}$  – маса розчину холодоагент / мастила, заправленого у вимірювальний осередок, кг;  $V_{mix}^{liq}$  – об'єм рідкого розчину в осередку, який розраховувався за результатами тарувального експерименту, м<sup>3</sup>.

Коефіцієнт поверхневого натягу розраховувався за відомим співвідношенням [4, 5]

$$\sigma = \frac{(\rho_{mix}^{liq} - \rho_R^{vap})}{2} \cdot \bar{a}^2 \cdot g_{Od}, \quad (2.13)$$

де  $\rho_{mix}^{liq}$  – густина рідкої фази досліджуваного розчину;  $\rho_R^{vap}$  – густина парової фази холодоагенту [1].

Результати експериментального дослідження тиску насиченої пари, капілярної постійної і розраховані значення поверхневого натягу розчинів DME / TEG наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати експериментального дослідження тиску насиченої пари і капілярної постійної розчинів DME / TEG

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$P_S, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$
280,41	0,749	-	4,032	15,18
283,15	0,000	0,0	8,324	46,25
283,00	0,510	-	3,501	14,77
283,48	0,708	353,0	-	-
283,15	0,800	356,5	-	-
283,15	1,000	373,2	3,909	12,98
286,02	0,707	-	3,834	14,57
300,31	0,742	-	3,425	12,41
301,99	0,302	586,3	-	-
303,16	0,000	0,0	8,139	44,60
303,16	0,217	-	3,532	16,99
303,16	0,497	635,6	-	-
303,15	0,502	630,3	-	-
303,16	0,740	642,3	-	-
303,16	1,000	679,7	3,271	10,25
323,21	0,000	0,0	7,942	42,92
323,27	0,200	863,7	-	-
323,27	0,475	1055,7	-	-
323,14	0,680	1053,7	-	-
323,25	0,726	1074,7	2,953	10,20
323,15	0,789	1079,2	-	-

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$P_S, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$
323,21	1,000	1144,8	2,630	7,66
343,14	0,000	0,0	7,733	41,20
343,13	0,180	1225,9	-	-
343,13	0,441	1619,4	2,559	10,12
343,16	0,442	1625,4	-	-
343,13	0,701	-	2,367	7,80
343,16	0,778	1690,6	-	-
343,14	1,000	1806,9	1,988	5,25
363,10	0,000	0,0	7,513	39,46
363,08	0,162	1566,5	-	-
363,00	0,388	2271,3	2,368	9,28
363,17	0,596	-	1,965	6,53
363,16	0,759	2498,6	1,823	5,26
363,10	1,000	2719,3	1,337	3,06
363,67	0,651	2490,2	1,862	5,89
383,15	0,000	0,0	7,278	37,66
383,14	0,148	1889,7	3,421	15,52
383,14	0,346	-	2,625	10,13
383,17	0,506	3306,5	-	-
383,18	0,721	-	1,230	3,23
383,15	1,000	3951,3	0,663	1,15

Концентраційні залежності тиску насиченої пари, капілярної постійної і поверхневого натягу демонструють рисунки 2.4 - 2.5. Аналіз отриманих експериментальних даних вказує на значну зміну концентрації рідкої фази модельної системи при збільшенні температури зразку у вимірювальному осередку. Причому ці зміни концентрації тим більші, чим вище концентрація ТЕГ в розчині.

Як відомо, на повільно протікаючий процес дифузії в заповнених РХМ капілярах істотно впливають процеси адсорбції на межі поділу фаз між рідиною і газом [6-9]. Тому час встановлення термодинамічної рівноваги в вимірювальному осередку великий [10-12]. Крім того, капілярна постійна буде залежати не тільки від складу рідкої фази РХМ, але і від складу поверхневого шару розчину, який буде збагачений компонентом, додавання якого зменшує поверхневий натяг (DME) [4-5,10-17]. Цей факт відображає концентраційна залежність капілярної постійної і поверхневого натягу (див. рисунок 2.5).

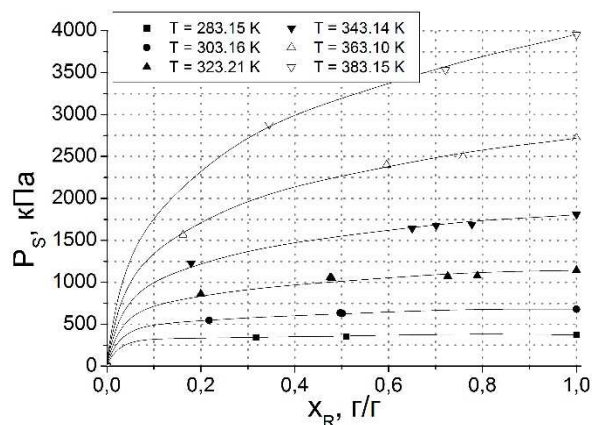


Рисунок 2.4 - Концентраційна залежність тиску насиченої пари розчинів DME / TEG при різних температурах

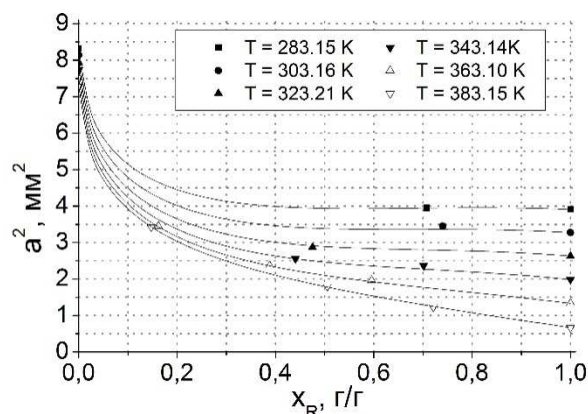


Рисунок 2.5 - Концентраційна залежність капілярної постійної розчинів DME / TEG при різних температурах

Невеликі домішки DME в мастилі призводять до значного зменшення поверхневого натягу рідкого розчину (див. рисунок 2.5). Адсорбція низькокиплячого компонента може бути настільки інтенсивною, що поверхневий шар рідкої фази РХМ буде в основному складатися з молекул DME. В цьому випадку концентраційна залежність капілярної постійної носитиме дуже пологий характер. Саме такий характер концентраційної залежності капілярної постійної спостерігається в інтервалі концентрацій (див. рисунок 2.5). Подібний характер спостерігається і для поверхневого натягу РХМ при високих концентраціях холодоагенту (див. рисунок 2.5).

### 2.3 Опис експериментальної установки для дослідження калоричних властивостей мастил і розчинів холодоагентів в мастилах

Схема низькотемпературної адіабатичної калориметричної установки представлена на рисунку 2.6.

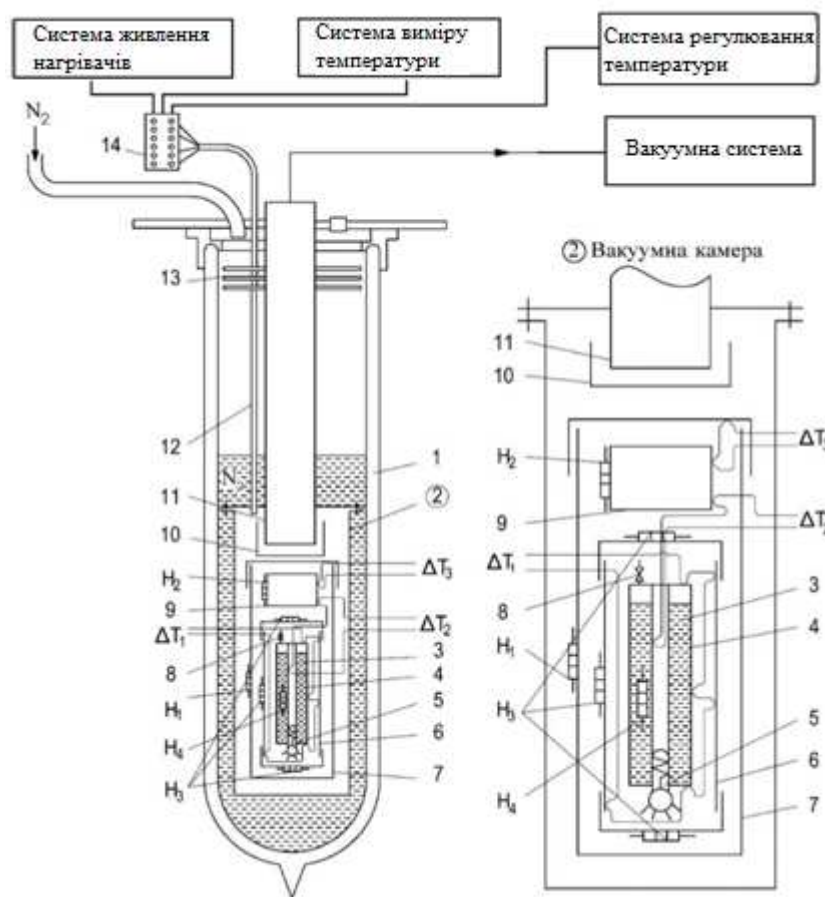


Рисунок 2.6 - Принципова схема низькотемпературної адіабатичної калориметричної установки:

1 - посудина Дьюара з рідким азотом; 2 - вакуумна камера; 3 - досліджуваний зразок; 4 - контейнер; 5 - платиновий термометр опору; 6 - внутрішній адіабатичний екран; 7 - зовнішній термостатуючий екран; 8 - заправний мікровентиль; 9 - терморегулююче кільце; 10, 13 - екрани; 11 - вакуумопроводи; 12 - електровод; 14 - вакуумний електроз'єднувач;  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  і  $H_4$  - нагрівачі термостатуючого екрану, кільця, адіабатичного екрану і контейнера зі зразком, відповідно;  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$  – диференційні термопари.

Кріостат погрузного типу являє собою вакуумну камеру 2, яка знаходиться в посудині Дьюара з рідким азотом 1. Усередині вакуумної камери змонтовані елементи калориметричної системи і контейнер 4 із зразком досліджуваної речовини 3. Радіаційний теплообмін мінімізується за рахунок електролітичного сріблення внутрішньої поверхні адіабатичної оболонки 6, а також покриття полірованою алюмінієвою фольгою зовнішньої поверхні контейнеру 4.

Зразки для досліджень калоричних властивостей завантажувалися в герметичний контейнер об'ємом 72 мл, всередині якого розташований калориметричний нагрівач  $H_4$  і термометр опору 5. Контейнер для зразка виготовлений з нержавіючої сталі. У верхній частині контейнера розташований мікровентиль 8, через який здійснюється заправлення досліджуваного зразка або теплообмінного газу (гелію) при визначенні теплового значення калориметра.

Зменшення конвективного теплообміну між контейнером і калориметричною оболонкою досягається за рахунок створення у вакуумній камері тиску 0.0013 Па. Вакуумна система установки складається з форвакуумного і дифузійного насосів, вакуумних пасток, іонізаційного і термопарного перетворювачів тиску, а також натікача. Для швидкого виведення калориметричної системи на заданий оператором температурний рівень передбачена можливість заповнення вакуумної камери газоподібним гелієм.

Передача теплоти по електричних проводах була максимально знижена за рахунок використання проводів малого діаметру (0,05 - 0,08 мм) і використання терморегулюючого кільця 9. На це кільце намотана ділянка проводів, які йдуть від електровводів 12 до адіабатичного екрану 6. Температура терморегулюючого кільця 9 підтримувалася рівній температурі контейнера 4 за допомогою додатково розміщеного на ньому регулюючого нагрівача  $H_2$ . Зовнішній термостатуючий екран 7 необхідний для забезпечення сталості умов теплообміну з адіабатичним екраном 6 в широкому діапазоні температур.

Таким чином, всі елементи калориметричної системи укладені в оболонку з приблизно однаковою температурою. Занурена в посудину Дьюара з рідким азотом 1 вакуумна камера 2 оснащена потужним мідним екраном 10, який має хороший тепловий контакт з кришкою вакуумної камери 2. Така конструкція вакуумної камери запобігає теплообміну випромінюванням між калориметричною системою та зовнішнім середовищем через вакуумопроводи 11. У конструкції кріостату передбачені екрани 13, які призначені для зменшення променевого теплообміну між рідким азотом і навколишнім середовищем.

Контроль за теплообміном між елементами адіабатичної системи здійснюється за допомогою мідь-константанових диференційних термопар  $-\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  і  $\Delta T_3$  (рисунок 2.6), що володіють високою чутливістю ( $dE/dT = 20 - 40$  мкВ/К). У даній конструкції калориметру необхідно регулювати різницю температур між наступними елементами: контейнер зі зразком - адіабатичний екран (диференційна термопара  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T = 0$ ); контейнер зі зразком - «гаряче» кільце (диференційна термопара  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T = 0$ ); «гаряче» кільце - зовнішній екран (диференційна термопара  $\Delta T_3$ ,  $\Delta T \geq 0$ ). Сигнал від кожної з диференційних термопар надходить на вхід електронного пропорційно-інтегрально-диференціального регулятора температури ВРТ-2. Регулятор управляє напругою на нагрівачі відповідного елементу калориметричної системи через підсилювач потужності. Сигнал кожної з термопар вимірювався прецизійним мультиметром з інтервалом 6 секунд і передавався на комп'ютер для подальшої обробки, відображення на екрані і збереження отриманих результатів експерименту.

Для вимірювання температури контейнера використовувався платиновий термометр опору 5. Оскільки вимірювання температури калориметра термометром опору проводилось компенсаційним методом, в процесі дослідження вимірювалися падіння напруги на термометрі і котушці опору. Вимірювання падінь напруги і часу проводилися цифровим мультиметром Rigol DM3064.

Розташування нагрівача  $H_4$  в об'ємі досліджуваної рідини всередині контейнера забезпечує однорідність розподілу температур по внутрішньому об'єму зразка в контейнері.

Першим етапом проведення калориметричного дослідження є заправка контейнера досліджуваною речовиною, яка виконується на окремому стенді. Перед заправкою контейнер вакуумувався. Потім контейнер зважувався на електронних вагах AND GR-300 з невизначеністю вимірюваних значень маси, що не перевищує  $5 \cdot 10^{-7}$  кг. Після чого, контейнер заповнювався досліджуваним зразком, повторно зважувався і встановлювався у вакуумну камеру (адіабатну систему). Невизначеність вимірювання концентрації зразків не перевищувала 0.02%. Для швидкого виведення калориметричної установки на заданий рівень температур



вакуумна камера заповнювалася газоподібним гелієм з балона. При досягненні заданої температури гелій відкачувався з вакуумної камери за допомогою вакуумної системи. Вимірювання теплоємності зразків виконувалось методом монотонного нагріву.

Для визначення питомих теплових втрат і термічних величин калориметра при різних температурах було проведено спеціальні тарувальні експерименти. Температурна залежність теплових втрат від калориметра була апроксимована залежністю

$$P_{hl} = a + b / T^2, \quad (2.14)$$

де  $P_{hl}$  – питомі теплові втрати, Вт;  $a$  і  $b$  - коефіцієнти:  $a = 2,2747 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = -39,0627$ .

Експериментальні дані по тепловому значенню калориметра були апроксимовані рівнянням

$$A = \exp(a + b \cdot \ln T / T), \quad (2.15)$$

де  $A$  - теплове значення калориметра, Дж/К;  $a$  і  $b$  - коефіцієнти:  $a = -2.8968$ ,  $b = -20.1543$ ;  $T$  – абсолютна температура, К.

При реалізації методу монотонного нагріву швидкість нагріву досліджуваних зразків у калориметрі має не перевищувати  $dT/dt < 10^{-3}$  град/сек. При цьому безперервно подається потужність на калориметричний нагрівач була не більше 0,5 Вт. При реалізації режиму безперервного нагріву попередньо встановлюється нульова різниця температур між контейнером з зразком і адіабатичною оболонкою. У цьому випадку енергія, що виділяється калориметричним нагрівачем, і теплоти фазових переходів визначають характер зміни температури досліджуваного зразка.

У методі монотонного нагріву теплоємність досліджуваних зразків

розраховувалася за співвідношенням

$$c_V^{(2)} = \frac{P_{sh} - P_{hl}}{m \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}} - \frac{A(T)}{m}, \quad (2.16)$$

де  $c_V^{(2)}$  - ізохорна теплоємність у двофазній області, Дж/(кг·К);  $P_{sh}$  - середня потужність, що підводиться до калориметру, Вт;  $P_{hl}$  - потужність теплових втрат при середній температурі дослідів  $T_{av}$ , Вт;  $\Delta T$  - зміна температури калориметра за час  $\Delta t$ , К;  $m$  - маса досліджуваного зразка, кг;  $A(T)$  - теплове значення калориметра при середній температурі дослідів  $T_{av}$ , Дж/К.

Результати дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області для розчинів DME / TEG і чистих компонентів наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області для розчинів DME / TEG

$T$ , К	$x_R$ , г/г	$c_V^{(2)}$ , Дж/кг·К	$T$ , К	$x_R$ , г/г	$c_V^{(2)}$ , Дж/кг·К	$T$ , К	$x_R$ , г/г	$c_V^{(2)}$ , Дж/кг·К
262,94	0	2143,7	321,48	0	2286,7	266,18	0,7470	2226,1
264,00	0	2152,6	302,50	0,6017	2367,1	268,10	0,7470	2236,3
266,11	0	2163,8	304,12	0,6014	2374,8	270,20	0,7470	2243,1
268,06	0	2167,4	304,66	0,6013	2387,3	270,41	0,7470	2244,1
270,02	0	2164,7	308,12	0,6011	2405,8	272,09	0,7470	2250,2
271,96	0	2166,9	314,18	0,5996	2391,0	274,19	0,7470	2258,3
274,05	0	2172,4	314,97	0,5995	2407,4	276,07	0,7469	2263,0
275,99	0	2172,2	318,10	0,5992	2432,4	278,15	0,7469	2264,0
278,08	0	2172,0	318,36	0,5991	2461,2	284,15	0,7469	2275,1
280,01	0	2174,8	318,88	0,5990	2438,2	286,02	0,7468	2284,1
282,08	0	2179,6	320,43	0,5987	2435,8	286,64	0,7468	2286,3
284,00	0	2182,9	302,03	0,7466	2337,4	288,06	0,7468	2291,3
286,07	0	2189,8	304,02	0,7466	2350,3	290,10	0,7468	2299,7
287,98	0	2194,6	306,01	0,7466	2363,5	294,19	0,7467	2313,8
290,03	0	2198,7	308,19	0,7466	2373,9	296,01	0,7467	2323,9
292,08	0	2200,6	310,16	0,7465	2383,7	296,20	0,7467	2325,0
293,97	0	2203,8	312,12	0,7465	2386,3	300,04	0,7466	2338,2
296,01	0	2209,9	314,08	0,7464	2388,2	302,05	0,7466	2343,6
298,04	0	2217,4	316,04	0,7464	2399,9	302,25	0,7466	2344,2

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$c_V^{(2)}, \text{Дж/кг}\cdot\text{К}$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$c_V^{(2)}, \text{Дж/кг}\cdot\text{К}$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$c_V^{(2)}, \text{Дж/кг}\cdot\text{К}$
300,06	0	2222,6	318,18	0,7464	2408,0	308,06	0,7466	2367,7
302,07	0	2229,5	320,13	0,7464	2415,1	312,99	0,7464	2389,4
304,08	0	2234,4	322,06	0,7464	2427,2	260,14	1	2250,6
305,95	0	2238,9	324,18	0,7463	2426,9	262,03	1	2256,8
307,95	0	2244,2	326,10	0,7464	2435,4	264,14	1	2264,3
309,94	0	2251,7	328,01	0,7464	2460,3	266,01	1	2271,1
312,06	0	2258,6	330,10	0,7464	2459,3	268,11	1	2278,4
314,04	0	2263,5	332,00	0,7463	2461,7	270,19	1	2285,6
316,02	0	2268,6	334,08	0,7463	2484,5	272,04	1	2291,9
317,99	0	2275,2	262,13	0,7471	2221,1	274,11	1	2298,9
320,08	0	2282,2	264,06	0,7471	2220,3	276,18	1	2305,6

Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності в двофазній області зображені на рисунку 2.7.

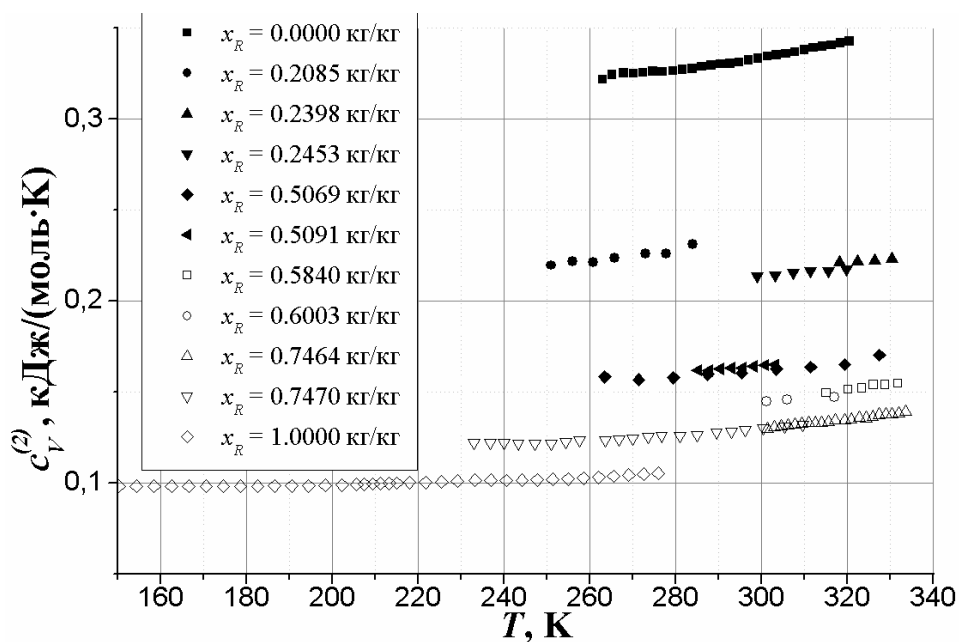


Рисунок 2.7 - Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області для розчинів DME / TEG при різних концентраціях

Оскільки зразок РХМ в контейнері 6 знаходиться в двофазному стані частина підведеної до зразку енергії витрачалася на нагрів насиченої пари. Тому з

використанням отриманої раніше інформації про термічні властивості розчинів DME / TEG [18] вводилася поправка на кількість енергії на нагрів парової фази двофазного зразка.

У проведених дослідженнях використовувалися зразки DME і TEG з вмістом основного продукту 99,95% і 96,4%, відповідно.

Виконаний аналіз похибки вимірювання теплоємності досліджуваних зразків показує, що розширена невизначеність отриманих даних не перевищує 0.75%.

## **2.4 Аналіз невизначеностей вимірювання термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG**

При вимірюванні будь-якої термодинамічної функції або параметра неможливо отримати їх справжнє значення. Це пояснюється як похибкою застосовуваних засобів вимірювання, так природою і чистотою самих досліджуваних об'єктів.

Оцінка невизначеностей вимірювань була виконана відповідно до методики, викладеної в [19, 20].

Згідно [19, 20] прийнято наступну термінологію:

- невизначеність вимірювань - параметр, пов'язаний з результатом вимірювань і характеризує розсіювання значень, які могли б бути обґрунтовано приписані вимірюваній величині;
- стандартна невизначеність - невизначеність результату вимірювань, виражена у вигляді стандартного відхилення;
- оцінювання невизначеності за типом A ( $U_A$ ) – метод оцінювання невизначеності шляхом статистичного аналізу ряду спостережень; стандартну невизначеність вимірювань вхідної величини ( $x$ ), при яких результат визначають як середнє арифметичне ( $\bar{x}$ ), обчислюють за формулою

$$U_{A,x} = \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} ; \quad (2.17)$$

- оцінювання невизначеності за типом Б ( $U_B$ ) – метод оцінювання невизначеності, відмінний від статистичного аналізу ряду спостережень (наприклад на основі даних повірки, калібрування, відомостей виробника про прилад і т.п.). Невизначеності цих даних зазвичай представляють у вигляді меж відхилення значення величини від її оцінки ( $\theta_x$ ). Найбільш поширений спосіб формалізації неповного знання про значення величини ( $x$ ) полягає в прийнятті в якості закону розподілу можливих значень цієї величини закону рівномірного розподілу. При цьому стандартну невизначеність, яка обчислюється за типом Б для симетричних меж, визначають за формулою

$$U_{B,x} = \frac{\theta_x}{\sqrt{3}}; \quad (2.18)$$

- сумарна стандартна невизначеність ( $U_c$ ) - стандартна невизначеність результату вимірювань, отриманого через значення інших величин, що дорівнює позитивному квадратному кореню суми членів, причому члени є дисперсіями або коваріаціями цих інших величин, зваженими відповідно до того, як результат вимірювань змінюється при зміні цих величин; в разі некорельованих оцінок сумарну стандартну невизначеність ( $U_c$ ) визначають за формулою

$$U_{c(y)} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 U^2(x_i)}; \quad (2.19)$$

- розширена невизначеність ( $U$ ) - величина, яка визначає інтервал навколо результату вимірів, в межах якого, як очікується, знаходиться велика частина розподілу значень, які з достатньою підставою могли б бути приписані вимірюваній величині. Визначалася за формулою

$$U = k \cdot U_c, \quad (2.20)$$

де  $k$  – коефіцієнт охоплення, який в загальному випадку вибирають відповідно до формули

$$k = t_p(\nu_{eff}), \quad (2.21)$$

де  $t_p(\nu_{eff})$  - квантиль розподілу Стюдента з ефективним числом ступенів свободи  $\nu_{eff}$  і довірчою імовірністю  $p=0,95$ . Значення коефіцієнта  $t_p(\nu_{eff})$  наведені в [19].

Ефективне число ступенів свободи визначають за формулою

$$\nu_{eff} = \frac{U_c^4}{\sum_{i=1}^m \frac{U^4(x_i)}{\nu_i} \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^4}, \quad (2.22)$$

де  $U_c$  - сумарна стандартна невизначеність;  $U(x_i)$  - відповідна невизначеність від  $i$ -ої вхідної величини ( $x_i$ );  $\nu_i$  – число ступенів свободи при визначенні  $i$ -ої вхідної величини, при цьому  $\nu_i = n - 1$  для обчислення невизначеності за типом А;  $\nu_i = \infty$  для обчислення невизначеності за типом Б.

Результати виконаної оцінки невизначеностей вимірювань властивостей розчинів DME / TEG наведені в таблиці 2.4

Таблиця 2.4 – Результати виконаної оцінки невизначеностей вимірювань властивостей розчинів DME / TEG

Опис	Позначення, розмірність	Значення
Температура термостатуючої рідини		
Діапазон значень	$t, ^\circ\text{C}$	7,26-110,03
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,t} ^\circ\text{C}$	0,015
Розширена невизначеність	$U_b, ^\circ\text{C}$	0,03
Склад рідкої фази		

Опис	Позначення, розмірність	Значення
Діапазон значень	$x_R$	0,00-1,00
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,x_R}$ , г/г	0,00011-0,0014
Розширена невизначеність	$U_{x_R}$ , г/г	0,00029-0,0067
Тиск насиченої пари		
Діапазон значень	$P_S$ , кПа	0-3951
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,P_S}$ , кПа	1,8-2,1
Розширена невизначеність	$U_{P_S}$ , кПа	4,5-6,8
Густина рідкої фази РХМ		
Діапазон значень	$\rho_S^{liq}$ , г/см <sup>3</sup>	0,5559-1,1323
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,\rho_S^{liq}}$ , г/см <sup>3</sup>	0,007-0,017
Розширена невизначеність	$U_{\rho_S^{liq}}$ , г/см <sup>3</sup>	0,014-0,042
Капілярна постійна		
Діапазон значень	$a^2$ , мм <sup>2</sup>	0,663-8,324
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,a^2}$ , мм <sup>2</sup>	0,024-0,032
Розширена невизначеність	$U_{a^2}$ , мм <sup>2</sup>	0,051-0,072
Поверхневий натяг		
Діапазон значень	$\sigma$ , мН/м	1,15-46,25
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,\sigma}$ , мН/м	0,19-0,23
Розширена невизначеність	$U_{\sigma}$ , мН/м	0,23-0,67
Температура термостатуючої рідини при дослідженні кривої розшарування		
Діапазон значень	$t$ , °C	(-30)-60
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,t}$ , °C	0,5
Розширена невизначеність	$U_t$ , °C	0,7
Ізохорна теплоємність		
Діапазон значень	$c_V^{(2)}$ , кДж/(кг·К)	2,1299-2,4805
Сумарна стандартна невизначеність	$U_{c,c_V^{(2)}}$ , кДж/(кг·К)	0,0042-0,0068
Розширена невизначеність	$U_{c_V^{(2)}}$ , кДж/(кг·К)	0,011-0,019

## 2.5 Список використаних джерел за розділом

1. McLinden, M. O. NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Ver-sion 7.1 / McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W. and Peskin, A. P. G. // Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology – 2003.
2. Анчербак С. Н. Термодинамические свойства растворов хладагента R-245fa с компрессорным полиэфирным маслом (Эксперимент, методы прогнозирования): Дис...канд. техн. наук: 05.14.06 / Анчербак Сергей Николаевич – О., 2007. – 244 с.
3. Железный В.П. Исследование поверхностного натяжения холодильных агентов в широком диапазоне температур, включая окрестность критической точки / В.П. Железный // Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»). – 1985. – Вып. 20. – С. 117–127.
4. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей: Пер. с англ. / Под ред. А.С. Ахматова. – М.: – Л.: Гостехиздат, 1947. – 552 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. / Под ред. З.М.Зорина и В.М. Миллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
6. Solubility and density of mixtures of R-744 and two synthetic lubricant oils: proc. of 22th International Congress of Refrigeration / International Institute of Refrigeration, (Beijing, China). – G.: IIR, 2007. – 927 p.
7. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование и расчет поверхностного натяжения растворов R134a/Castrol Icematic SW 22 / Д.А. Проценко, С.Н. Анчербак, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2004. – № 6. – С. 39–47.
8. Gessner Tobias R. Modeling absorption of pure refrigerants and refrigerant mixtures in lubricant oil / R. Gessner Tobias, R. Jr. Barbosa Jader // Int. J. Refrig. – 2006. – № 29. – P. 773–780.
9. Wahlström A., Vamling L. Development of models for prediction of solubility for HFC working fluids in pentaerythritol ester compressor oils / A. Wahlström, L. Vamling // Int. J. Refrig. – 2000. – Vol. 23 – P. 597–608.



10. Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть I / В.П. Железный, Д.А. Проценко, С.Н. Анчербак, В.В. Сеченых // Холодильна техніка і технологія. – 2005. – № 5. – С. 41–50.

11. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть 2. / Д.А. Проценко, Ю.В. Семенюк, С.В. Ниченко, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2006, №4 (102). – С.29–34.

12. Zhelezny P.V. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane-compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology / P.V. Zhelezny, D.A. Procenko, V.P. Zhelezny, S.N. Ancherbak // Int. J. Refrig. – 2007. – № 30. – P. 433–445.

13. Исследования теплофизических свойств растворов изобутан/ХМИ Азмол: зб. наук. праць [“Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”] / М-во освіти і науки України, Одес. держ. академія холоду. – Одеса: ОДАХ, 2005. – 134 с.

14. Сеченых В. В. Экспериментальное исследование средней молекулярной массы и давления насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел / В. В. Сеченых, Ю. В. Семенюк, В. П. Железный // Вестник Международной Академии Холода. – 2008.

15. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.

16. Пугачевич П.П. Поверхностные явления в полимерах / П.П. Пугачевич, Э.М. Бегляров, Н.А. Лавыгин. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

17. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. – М.: ГХМ, 1963г. – 648 с.

18. Ивченко, Д.А., Семенюк Ю.В., Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов диметилового эфира (DME) в триэтиленгликоле (TEG) // Холодильная техника и технология. – 2011. – №4 (132). – С. 25-30.

19. РМГ 43-2001. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений» [Текст]. – Минск: Изд-во стандартов, 2001. – 26 с.

20. ГОСТ Р 54500.3-2011. Руководство по выражению неопределенности измерения [Текст]. – М.: Стандартиформ, 2012. – 100 с.

### **3 ОБРОБКА ОТРИМАНИХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ**

Розчини холодоагентів з мастилами відносяться до складних термодинамічних систем, оскільки складаються з компонентів, що значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями. Це необхідно враховувати як при розробці та реалізації методики проведення експериментальних досліджень, так і при створенні термодинамічних моделей.

Труднощі експериментального вивчення властивостей РХМ пов'язані із тривалістю встановлення термодинамічної рівноваги, зеотропним характером зміни тиску насиченої пари, градієнтом концентрації холодоагенту у поверхневому шарі рідкої фази.

Використання існуючих теоретичних моделей стосовно РХМ зводиться, в основному, до апроксимації експериментальних даних про фазові рівноваги рідина-пара. При цьому для досягнення прийнятної похибки опису фазових рівноваг потрібен значний обсяг експериментальних даних, які зазвичай містять похибки.

Слід зауважити, що похибка одержуваної експериментальної інформації по термодинамічних властивостях РХМ значною мірою залежить від урахування специфічних особливостей досліджуваних об'єктів і вірного вибору методів експериментального дослідження.

#### **3.1 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання густини**

Густина рідкої фази РХМ розраховувалася на підставі отриманої в експерименті інформації про маси холодоагенту і компресорного мастила, які заправлені у вимірювальний осередок, а також певного, при температурі термостатування, об'єму рідкої фази РХМ і кількості парів холодоагенту, що розраховувалась за формулою

$$\rho_{l,mix} = \frac{m_{mix}^{liq}}{V_{mix}^{liq}} = \frac{m_R + m_{OIL} - m_R^{vap}}{V_{mix}^{liq}}, \quad (3.1)$$

де  $m_{mix}^{liq}$  – маса розчину холодоагент / мастило, заправленого у вимірювальний осередок;  $V_{mix}^{liq}$  - об'єм рідкого розчину у вимірювальному осередку, який розраховувався за результатами тарувального експерименту.

Отримані виконаного розрахунку по густині розчинів DME / TEG представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати виконаного розрахунку густини розчинів DME / TEG

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
283,15	0,00	1133,3	343,15	0,30	912,3	313,15	0,70	751,8
293,15	0,00	1125,5	353,15	0,30	902,8	323,15	0,70	738,3
303,15	0,00	1117,7	283,15	0,40	918,6	333,15	0,70	724,2
313,15	0,00	1109,9	293,15	0,40	909,2	343,15	0,70	709,3
323,15	0,00	1102,2	303,15	0,40	899,6	353,15	0,70	693,5
333,15	0,00	1094,4	313,15	0,40	889,9	283,15	0,80	754,5
343,15	0,00	1086,7	323,15	0,40	880,1	293,15	0,80	741,1
353,15	0,00	1078,9	333,15	0,40	870,1	303,15	0,80	727,2
283,15	0,10	1071,0	343,15	0,40	859,8	313,15	0,80	712,7
293,15	0,10	1063,0	353,15	0,40	849,4	323,15	0,80	697,6
303,15	0,10	1054,9	283,15	0,50	872,4	333,15	0,80	681,6
313,15	0,10	1046,9	293,15	0,50	862,3	343,15	0,80	664,5
323,15	0,10	1038,9	303,15	0,50	851,9	353,15	0,80	646,2
333,15	0,10	1030,8	313,15	0,50	841,4	283,15	0,90	719,2
343,15	0,10	1022,7	323,15	0,50	830,5	293,15	0,90	704,8
353,15	0,10	1014,6	333,15	0,50	819,4	303,15	0,90	689,8
283,15	0,20	1016,7	343,15	0,50	808,0	313,15	0,90	674,0
293,15	0,20	1008,3	353,15	0,50	796,2	323,15	0,90	657,4
303,15	0,20	999,9	283,15	0,60	828,8	333,15	0,90	639,7
313,15	0,20	991,5	293,15	0,60	817,8	343,15	0,90	620,8
323,15	0,20	983,0	303,15	0,60	806,5	353,15	0,90	600,1
333,15	0,20	974,5	313,15	0,60	794,8	283,15	1,00	682,8
343,15	0,20	965,9	323,15	0,60	782,8	293,15	1,00	668,1
353,15	0,20	957,2	333,15	0,60	770,3	303,15	1,00	652,6
283,15	0,30	966,5	343,15	0,60	757,4	313,15	1,00	636,4

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
293,15	0,30	957,7	353,15	0,60	743,8	323,15	1,00	619,2
303,15	0,30	948,8	283,15	0,70	789,4	333,15	1,00	600,8
313,15	0,30	939,8	293,15	0,70	777,3	343,15	1,00	580,9
323,15	0,30	930,8	303,15	0,70	764,8	353,15	1,00	559,0
333,15	0,30	921,6						

Аналітичний опис отриманих експериментальних даних по густині модельної системи DME / TEG виконано в рамках методики, основні положення якої викладені в роботах [1-3]. Запропоновані в цих роботах кореляції для апроксимації експериментальних даних наведені нижче:

$$\ln \rho = \ln \bar{\rho}_c(x_R) + B(x_R) \cdot \theta^{\beta \cdot f(\theta)}, \quad (3.2)$$

$$f(\theta) = 1 - 1,113 \cdot \frac{\theta^{0,4}}{\ln(\theta)}, \quad (3.3)$$

де  $\rho$  - густина досліджуваних розчинів;  $B$  - коефіцієнт, який визначається з експериментальних даних;  $x_R$  - масова концентрація DME в досліджуваних розчинах;  $\theta = \ln(T_C/T)$  - наведена температура;  $T_C$  і  $\rho_C$  - псевдокритичні параметри;  $\beta$  - показник ступеня, значення якого збігається з величиною критичного індексу, що фігурує в масштабній теорії [4],  $\beta = 0,3245$ ;  $f(\theta)$  - універсальна для нормальних рідин кросоверна функція [1-3].

Запропоновані для апроксимації експериментальних даних кореляції (3.2) - (3.3) містять невелику кількість коефіцієнтів. Ці рівняння мають високі екстраполяційні можливості і добре зарекомендували себе при вирішенні завдань прогнозування термодинамічних властивостей, як чистих речовин, так і РХМ [1, 2].

Значення псевдокритичних параметрів  $T_C$  і  $\rho_C$  розчинів DME / TEG були визначені за методикою, викладеною в роботах [1, 3]. Концентраційні залежності псевдокритичних параметрів апроксимовані рівняннями:

$$\bar{T}_C(x_L) = a + b \cdot x_L + c \cdot x_L^{2,5}, \quad (3.4)$$

$$\bar{\rho}_C(x_L) = a + b \cdot x_L^{1,5} + c \cdot x_L^{2,5} + d \cdot x_L^3, \quad (3.5)$$

де  $x_L = 1 - x_R$  - масова концентрація ТЕГ в досліджуваних розчинах.

Значення коефіцієнта  $B$  були отримані при обробці експериментальних даних. Його концентраційна залежність була апроксимована наступним рівнянням

$$B(x_L) = \frac{a + c \cdot x_L^2 + e \cdot x_L^4}{1 + b \cdot x_L^2 + d \cdot x_L^4}, \quad (3.6)$$

Коефіцієнти кореляцій (3.4) - (3.6) наведені в таблиці 3.2. Концентраційну залежність коефіцієнтів, розрахованих за рівнянням (3.4) - (3.6), демонструють рисунки (3.1) – (3.3).

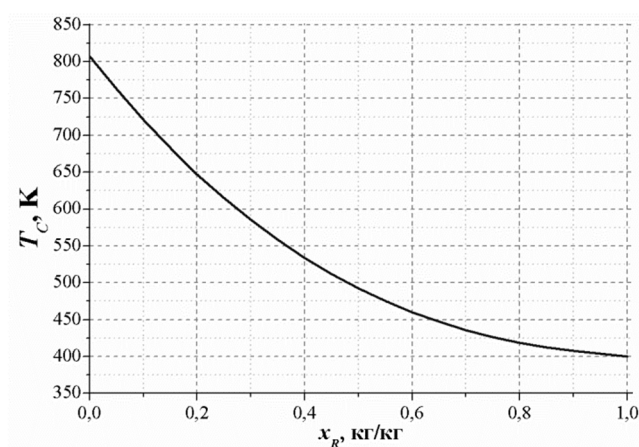


Рисунок 3.1 - Концентраційна залежність псевдокритичної температури, розрахованої за рівнянням (3.4)

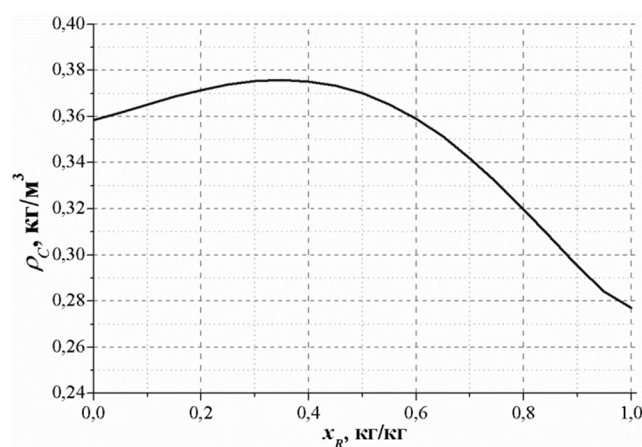


Рисунок 3.2 - Концентраційна залежність псевдокритичної густини, розрахованої за рівнянням (3.5)

Таблиця 3.2 – Значення коефіцієнтів в рівняннях (3.4) – (3.6)

	$T_c$	$\rho_c$	$B$
$a$	400,3	0,27701	1,612059
$b$	62,7988	0,69552	9,637789
$c$	343,9512	-1,46947	11,15595
$d$	-	0,855358	1,1632
$e$	-	-	6,56542

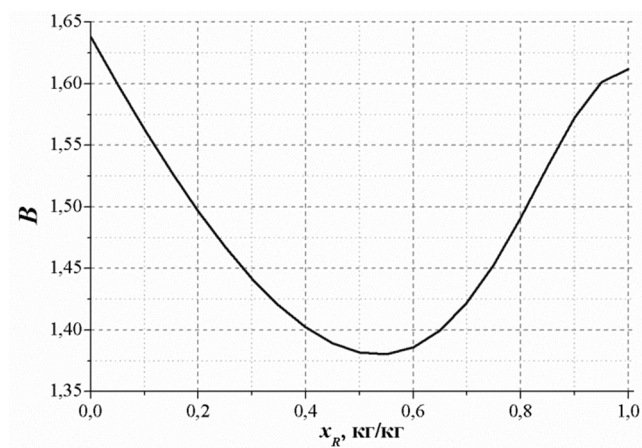


Рисунок 3.3 - Концентраційна залежність коефіцієнта, розрахованого за рівнянням (3.6)

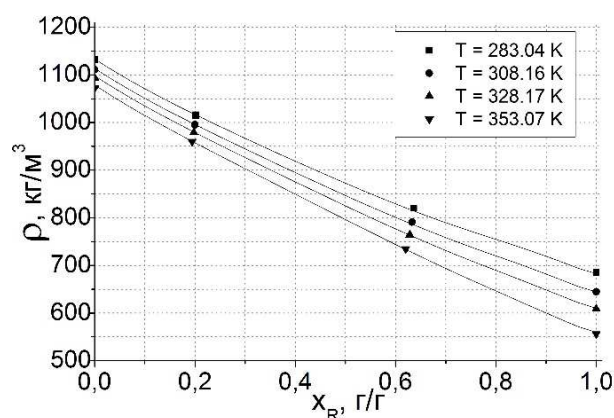


Рисунок 3.4 - Концентраційна залежність густини розчинів DME / TEG при різних температурах

Запропоновані рівняння адекватно описують отримані експериментальні дані. Абсолютні відхилення експериментальних даних по густині від значень величин, розрахованих за рівнянням (3.2) - (3.6), демонструє рисунок 3.5.

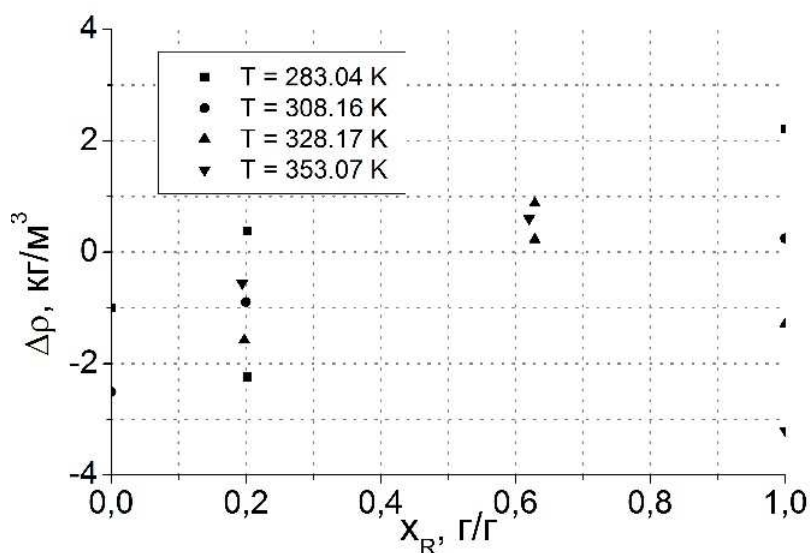


Рисунок 3.5 - Абсолютні відхилення експериментальних даних по густині розчинів DME / TEG від розрахованих за рівнянням (3.2)

### 3.2 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання тиску насиченої пари

Аналітичний опис отриманих експериментальних даних по тиску насиченої пари модельної системи DME / TEG виконано в рамках методики, основні положення якої викладені в роботах [1-3]. Запропонована кореляція для апроксимації експериментальних даних наведена нижче

$$\ln P_S = \ln \bar{P}_C(x_R) - \bar{\alpha}_R(x_R) \cdot \theta - b \cdot \theta^{2.64} \quad (3.7)$$

де  $P_S$  – тиск насиченої пари досліджуваних розчинів;  $\alpha_R$  – критерій Ріделя;  $b$  – коефіцієнт, який визначається з експериментальних даних;  $x_R$  – масова концентрація DME в досліджуваних розчинах;  $\theta = \ln(T_C/T)$  – наведена температура;  $P_C, T_C$  – псевдокритичні параметри.

Запропонована для апроксимації експериментальних даних кореляція (3.7) містить невелику кількість коефіцієнтів. Це рівняння має високі екстраполяційні можливості і добре зарекомендувало себе при вирішенні завдань прогнозування термодинамічних властивостей, як чистих речовин, так і РХМ [1,2].

Значення псевдокритичного параметра  $T_C$  розчинів DME / TEG було розраховано за рівнянням (3.4). Концентраційна залежність псевдокритичного тиску апроксимована рівнянням

$$\bar{P}_C(x_L) = \frac{a + c \cdot \sqrt{x_L} + e \cdot x_L + g \cdot \sqrt{x_L^3}}{1 + b \cdot \sqrt{x_L} + d \cdot x_L + f \cdot \sqrt{x_L^3}}, \quad (3.8)$$

де  $x_L = 1 - x_R$  – масова концентрація TEG в досліджуваних розчинах.

Значення коефіцієнтів  $\alpha_R$  і  $b$  були отримані при обробці експериментальних даних. Їх концентраційні залежності апроксимовані наступними рівняннями:



$$\alpha_R(x_L) = \sqrt{a + b \cdot x_L + c \cdot x_L^2}, \quad (3.9)$$

$$b(x_L) = 4.863585 - 3.8427097 \cdot x_L. \quad (3.10)$$

Концентраційні залежності коефіцієнтів  $P_C$ ,  $\alpha_R$  і  $b$  наведені на рисунках 3.6 – 3.8. Коефіцієнти апроксимаційних рівнянь (3.8), (3.10) наведені в таблицях 3.3 і 3.4.

Отримані апроксимаційні рівняння адекватно описують експериментальні дані для тиску насиченої пари розчинів DME / TEG.

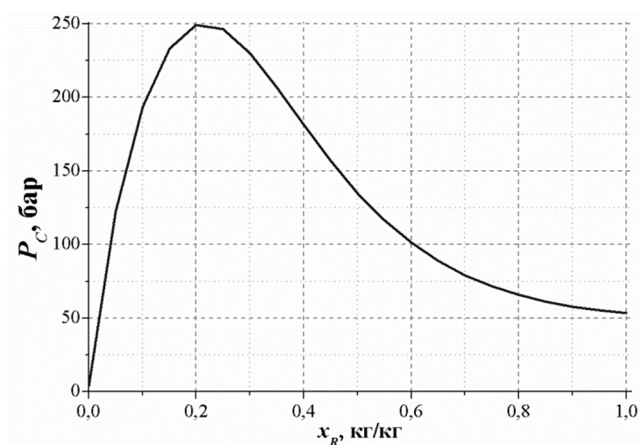


Рисунок 3.6 – Концентраційна залежність псевдокритичного тиску, розрахованого за рівнянням (3.8)

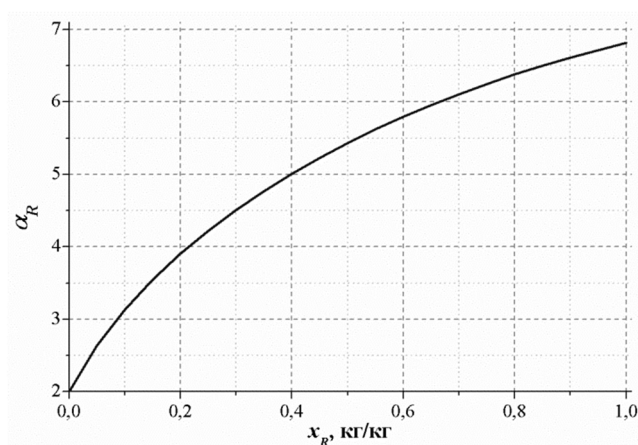


Рисунок 3.7 – Концентраційна залежність коефіцієнта Ріделя, розрахованого за рівнянням (3.9)

Таблиця 3.3 – Значення коефіцієнтів в рівнянні (3.8)

Коефіцієнт	Значення	Коефіцієнт	Значення
$a$	53,404945	$e$	178,3242
$b$	-3,0069408	$f$	-1,04814
$c$	-159,17195	$g$	-72,5443
$d$	3,0583132		

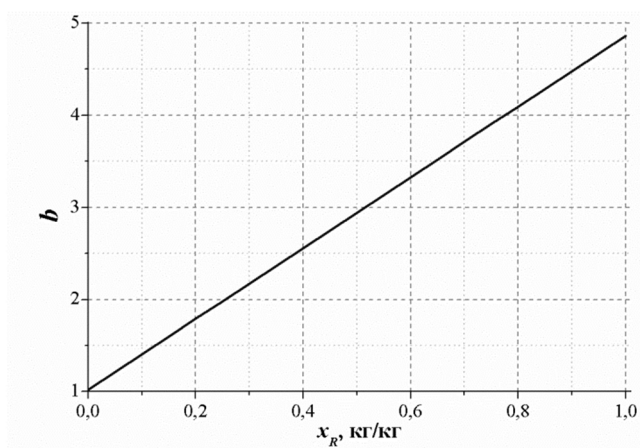


Рисунок 3.8 – Концентраційна залежність коефіцієнта, розрахованого за рівнянням (3.10)

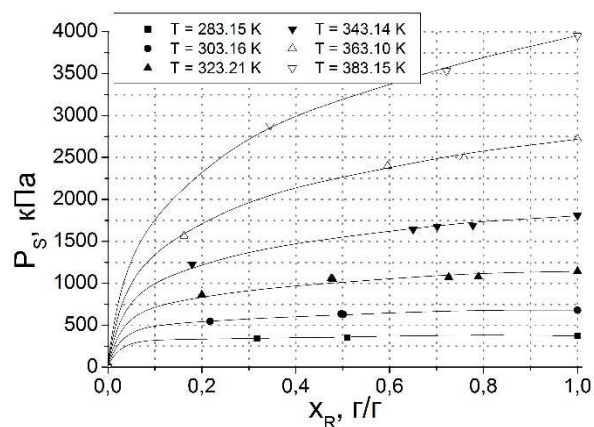


Рисунок 3.9 – Концентраційна залежність тиску насиченої пари розчинів DME / TEG при різних температурах

Таблиця 3.4 – Значення коефіцієнтів у рівнянні (3.9)

Коефіцієнт	Значення
$a$	46,455196
$b$	-25,21305
$c$	-17,23603

Відхилення експериментальних даних від значень величин, розрахованих за рівнянням (3.7) - (3.10), демонструє рисунок 3.10.

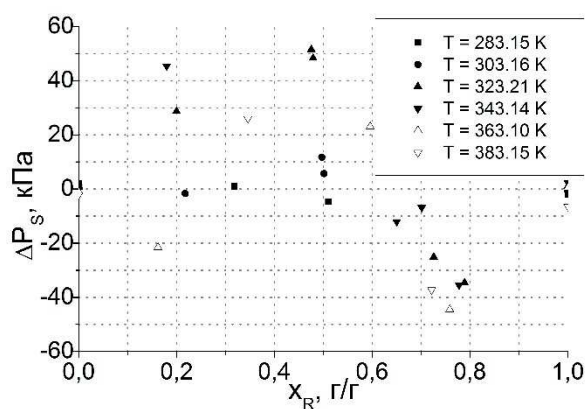


Рисунок 3.10 – Відхилення експериментальних даних по тиску насиченої пари розчинів DME / TEG від розрахованих за рівнянням (3.8)

### 3.3 Обробка отриманих експериментальних даних вимірювання капілярної постійної і поверхневого натягу

Експериментальні дані по капілярній постійній розчинів DME / TEG були апроксимовані поліномом

$$\bar{a}^2 = A(x_R) + B(x_R) \cdot T + C(x_R) \cdot T^2, \quad (3.11)$$

де  $A(x_R)$ ,  $B(x_R)$ ,  $C(x_R)$  – коефіцієнти, концентраційні залежності яких описані рівнянням виду

$$F(x_R) = a + b \cdot x_R + c \cdot x_R^3 + d \cdot \sqrt{x_R} + \frac{f}{e^{x_R}}. \quad (3.12)$$

Значення коефіцієнтів рівняння (3.12) для визначення коефіцієнтів в рівнянні (3.11) наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Значення коефіцієнтів рівнянь (3.11) і (3.12)

	$A$	$B$	$C$
$a$	212,373	-1,27581	1,994E-03
$b$	-168,018	1,137673	-1,815E-03
$c$	28,863	-0,19297	3,073E-04
$d$	13,372	-0,16391	2,428E-04
$f$	-202,763	1,275633	-2,009E-03

Коефіцієнт поверхневого натягу розраховувався за відомим співвідношенням [5,6], теоретичною основою якого є рівняння Лапласа

$$\sigma = \frac{(\rho_{mix}^{liq} - \rho_R^{vap})}{2} \cdot \bar{a}^2 \cdot g_{Od}, \quad (3.13)$$

де  $\rho_{mix}^{liq}$  – густина рідкої фази досліджуваного розчину;  $\rho_R^{vap}$  – густина парової фази холодоагенту [7];  $g_{Od}$  - прискорення вільного падіння в м.Одеса.

Отримані виконаного розрахунку по капілярній постійній, поверхневому натягу та тиску насиченої пари розчинів DME / TEG представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати виконаного розрахунку тиску насиченої пари, поверхневого натягу і капілярної постійної розчинів DME / TEG

$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$P_s, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$	$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$P_s, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$
283,15	0,00	15,5	8,280	46,09	343,15	0,50	1550,3	2,545	9,54
303,15	0,00	21,4	8,159	44,14	363,15	0,50	2268,0	2,174	7,40
323,15	0,00	28,5	7,971	42,07	383,15	0,50	3194,3	1,850	5,35
343,15	0,00	36,7	7,766	39,82	283,15	0,60	369,6	4,003	16,03
363,15	0,00	45,9	7,558	37,26	303,15	0,60	646,2	3,405	13,35
383,15	0,00	56,2	7,348	34,04	323,15	0,60	1052,8	2,873	10,83
283,15	0,10	319,6	4,972	28,44	343,15	0,60	1620,3	2,392	8,48
303,15	0,10	489,9	4,577	26,41	363,15	0,60	2381,1	1,955	6,30
323,15	0,10	713,7	4,274	24,35	383,15	0,60	3370,1	1,525	4,28
343,15	0,10	996,6	4,050	22,23	283,15	0,70	378,2	3,968	15,31
363,15	0,10	1343,2	3,923	19,99	303,15	0,70	665,3	3,357	12,54
383,15	0,10	1756,5	3,795	17,44	323,15	0,70	1089,2	2,794	9,94
283,15	0,20	333,6	4,449	22,33	343,15	0,70	1684,0	2,266	7,54
303,15	0,20	542,9	3,970	20,21	363,15	0,70	2486,4	1,767	5,35
323,15	0,20	833,2	3,619	18,12	383,15	0,70	3538,0	1,243	3,36
343,15	0,20	1218,2	3,380	16,03	283,15	0,80	382,1	3,941	14,49
363,15	0,20	1710,1	3,208	13,90	303,15	0,80	677,3	3,321	11,70
383,15	0,20	2319,5	3,099	11,63	323,15	0,80	1116,1	2,730	9,09
283,15	0,30	341,7	4,238	19,40	343,15	0,80	1735,7	2,160	6,68
303,15	0,30	576,1	3,710	17,16	363,15	0,80	2578,1	1,605	4,48
323,15	0,30	911,0	3,303	14,98	383,15	0,80	3692,5	1,008	2,55
343,15	0,30	1366,9	2,999	12,85	283,15	0,90	379,8	3,919	13,62
363,15	0,30	1962,9	2,764	10,76	303,15	0,90	680,3	3,292	10,88
383,15	0,30	2717,2	2,622	8,61	323,15	0,90	1130,8	2,676	8,30
283,15	0,40	350,1	4,123	17,78	343,15	0,90	1771,8	2,070	5,90
303,15	0,40	601,7	3,564	15,39	363,15	0,90	2650,7	1,462	3,72
323,15	0,40	967,1	3,109	13,09	383,15	0,90	3825,2	0,817	1,82

343,15	0,40	1471,1	2,739	10,90	283,15	1,00	375,2	3,902	12,90
363,15	0,40	2138,3	2,436	8,79	303,15	1,00	680,4	3,268	10,25
383,15	0,40	2992,5	2,216	6,70	323,15	1,00	1142,2	2,631	7,71
283,15	0,50	359,4	4,052	16,78	343,15	1,00	1804,9	1,991	5,30
303,15	0,50	624,3	3,470	14,23	363,15	1,00	2721,2	1,337	3,07
323,15	0,50	1011,9	2,974	11,82	383,15	1,00	3957,5	0,663	1,14

Температурну залежність капілярної постійної розчинів DME / TEG при різних температурах демонструє рисунок 3.11.

Рівняння адекватно описує отримані експериментальні дані по тиску насиченої пари розчинів DME / TEG при різних температурах і концентраціях. Відхилення експериментальних даних від розрахованих за формулами (3.12), (3.13) представлені на рисунку 3.12.

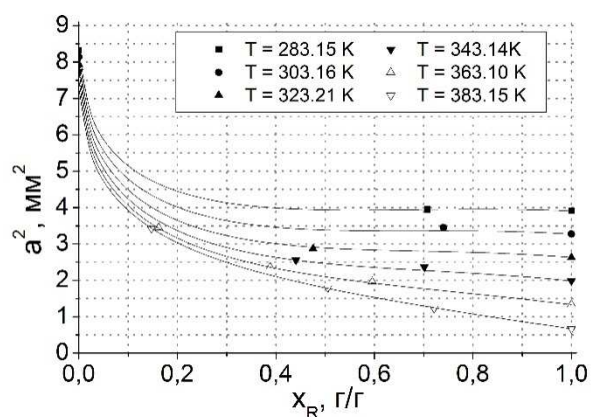


Рисунок 3.11 – Концентраційна залежність капілярної постійної розчинів DME / TEG при різних температурах

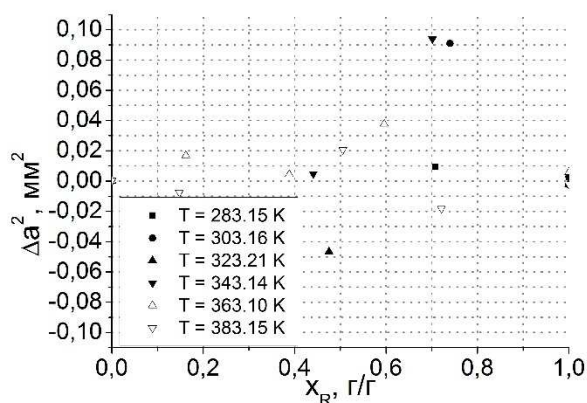


Рисунок 3.12 – Відхилення експериментальних даних по капілярній постійній розчинів DME / TEG від розрахованих за рівняннями (3.12), (3.13).

Аналіз отриманих експериментальних даних вказує на значну зміну концентрації рідкої фази РХМ при ізохоричному збільшенні температури зразка у вимірювальному осередку. Причому ці зміни концентрації тим більші, чим вище концентрація мастила у розчині і чим більше об'єм парової фази у вимірювальному осередку.

### 3.4 Обробка отриманих експериментальних даних виміру калоричних властивостей

На основі інформації про ізохорну теплоємність у двофазній області отримані значення ізохорної теплоємності на лінії насичення, теплоємності уздовж лінії насичення, ізобарної теплоємності на лінії насичення, ентальпії і ентропії для чистих компонентів і розчинів, значення яких наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Результати виконаного розрахунку калоричних властивостей на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

$T, \text{ К}$	$x_R, \text{ г/г}$	$c'_s, \text{ кДж/(кг·К)}$	$c'_p, \text{ кДж/(кг·К)}$	$c'_v, \text{ кДж/(кг·К)}$	$h', \text{ кДж/кг}$	$s', \text{ кДж/(кг·К)}$
243,15	0,00	2,0876	2,0876	2,0909	-10,91	-0,0435
253,15	0,00	2,1074	2,1073	2,1118	10,06	0,0397
263,15	0,00	2,1288	2,1288	2,135	31,3	0,1221
273,15	0,00	2,152	2,1519	2,1601	52,77	0,202
283,15	0,00	2,177	2,1768	2,1874	74,51	0,2798
293,15	0,00	2,2035	2,2035	2,217	96,53	0,3558
303,15	0,00	2,2322	2,2322	2,2491	118,86	0,4302
313,15	0,00	2,2629	2,2628	2,2836	141,52	0,5031
323,15	0,00	2,2956	2,2955	2,3208	164,54	0,5747
333,15	0,00	2,3305	2,3304	2,3607	187,94	0,6452
243,15	0,10	2,0878	2,0872	2,0912	-10,92	-0,0435
253,15	0,10	2,1075	2,1068	2,1122	10,07	0,0397
263,15	0,10	2,1289	2,1281	2,1355	31,34	0,1221
273,15	0,10	2,1521	2,1509	2,1607	52,84	0,2019
283,15	0,10	2,1771	2,1755	2,1882	74,6	0,2797
293,15	0,10	2,2036	2,202	2,218	96,65	0,3557
303,15	0,10	2,2324	2,2303	2,2503	119,01	0,4301
313,15	0,10	2,2631	2,2605	2,2851	141,7	0,503
323,15	0,10	2,2959	2,2928	2,3225	164,75	0,5746
333,15	0,10	2,3308	2,3272	2,3628	188,19	0,6451
243,15	0,20	2,0887	2,088	2,0923	-10,93	-0,0435
253,15	0,20	2,1085	2,1076	2,1134	10,08	0,0397
263,15	0,20	2,13	2,1289	2,1369	31,36	0,1221

$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$c'_S,$ кДж/(кг·К)	$c'_P,$ кДж/(кг·К)	$c'_V,$ кДж/(кг·К)	$h',$ кДж/кг	$s',$ кДж/(кг·К)
273,15	0,20	2,1532	2,1517	2,1623	52,88	0,2019
283,15	0,20	2,1783	2,1762	2,19	74,67	0,2797
293,15	0,20	2,205	2,2025	2,2201	96,74	0,3557
303,15	0,20	2,2338	2,2307	2,2527	119,13	0,4301
313,15	0,20	2,2647	2,2608	2,2879	141,85	0,503
323,15	0,20	2,2976	2,2929	2,3258	164,94	0,5747
333,15	0,20	2,3327	2,3269	2,3666	188,42	0,6452
243,15	0,30	2,0912	2,0904	2,095	-10,94	-0,0435
253,15	0,30	2,1111	2,1101	2,1163	10,09	0,0398
263,15	0,30	2,1328	2,1314	2,14	31,4	0,1222
273,15	0,30	2,1563	2,1543	2,1658	52,95	0,2021
283,15	0,30	2,1816	2,1789	2,1939	74,77	0,28
293,15	0,30	2,2086	2,2054	2,2245	96,88	0,3561
303,15	0,30	2,2378	2,2336	2,2577	119,31	0,4306
313,15	0,30	2,2691	2,2637	2,2935	142,09	0,5037
323,15	0,30	2,3024	2,2958	2,3322	165,24	0,5755
333,15	0,30	2,338	2,3298	2,3738	188,79	0,6462
243,15	0,40	2,096	2,0952	2,1	-10,96	-0,0436
253,15	0,40	2,1162	2,115	2,1217	10,11	0,0399
263,15	0,40	2,1383	2,1366	2,1458	31,47	0,1225
273,15	0,40	2,1622	2,1598	2,1722	53,08	0,2026
283,15	0,40	2,188	2,1847	2,201	74,96	0,2808
293,15	0,40	2,2156	2,2115	2,2324	97,14	0,3571
303,15	0,40	2,2455	2,2401	2,2665	119,65	0,4319
313,15	0,40	2,2776	2,2706	2,3034	142,51	0,5052
323,15	0,40	2,3118	2,3029	2,3433	165,76	0,5773
333,15	0,40	2,3484	2,3372	2,3863	189,42	0,6483
243,15	0,50	2,104	2,103	2,1083	-10,99	-0,0438
253,15	0,50	2,1247	2,1232	2,1304	10,15	0,04
263,15	0,50	2,1473	2,1453	2,1553	31,59	0,1231
273,15	0,50	2,1719	2,169	2,1825	53,29	0,2036
283,15	0,50	2,1987	2,1946	2,2123	75,27	0,2821
293,15	0,50	2,2272	2,222	2,2449	97,56	0,3589
303,15	0,50	2,2583	2,2513	2,2805	120,2	0,4341
313,15	0,50	2,2917	2,2825	2,319	143,2	0,5079
323,15	0,50	2,3274	2,3156	2,3608	166,61	0,5805
333,15	0,50	2,3656	2,3506	2,4059	190,45	0,652
243,15	0,60	2,1161	2,1149	2,1205	-11,04	-0,0441

$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$c'_S,$ кДж/(кг·К)	$c'_P,$ кДж/(кг·К)	$c'_V,$ кДж/(кг·К)	$h',$ кДж/кг	$s',$ кДж/(кг·К)
253,15	0,60	2,1374	2,1356	2,1434	10,2	0,0403
263,15	0,60	2,1609	2,1584	2,1692	31,78	0,1239
273,15	0,60	2,1866	2,183	2,1977	53,61	0,205
283,15	0,60	2,2146	2,2095	2,229	75,74	0,2841
293,15	0,60	2,2447	2,2381	2,2634	98,2	0,3615
303,15	0,60	2,2775	2,2686	2,3009	121,02	0,4373
313,15	0,60	2,3129	2,301	2,3418	144,23	0,5118
323,15	0,60	2,3508	2,3353	2,3862	167,87	0,5851
333,15	0,60	2,3915	2,3713	2,4343	191,98	0,6574
243,15	0,70	2,133	2,1316	2,1377	-11,11	-0,0444
253,15	0,70	2,1553	2,1531	2,1615	10,28	0,0406
263,15	0,70	2,18	2,1769	2,1887	32,04	0,125
273,15	0,70	2,2072	2,2027	2,2188	54,06	0,2069
283,15	0,70	2,237	2,2307	2,2522	76,41	0,2868
293,15	0,70	2,2694	2,2609	2,289	99,1	0,365
303,15	0,70	2,3046	2,2931	2,3293	122,18	0,4418
313,15	0,70	2,3428	2,3273	2,3734	145,69	0,5172
323,15	0,70	2,3839	2,3633	2,4214	169,65	0,5915
333,15	0,70	2,4281	2,4008	2,4737	194,11	0,6649
243,15	0,80	2,1558	2,154	2,1606	-11,22	-0,0449
253,15	0,80	2,1793	2,1767	2,1858	10,38	0,0411
263,15	0,80	2,2056	2,2019	2,2147	32,39	0,1265
273,15	0,80	2,2349	2,2295	2,2471	54,68	0,2093
283,15	0,80	2,2673	2,2595	2,2831	77,31	0,2903
293,15	0,80	2,3025	2,2919	2,3231	100,32	0,3697
303,15	0,80	2,3412	2,3266	2,3671	123,76	0,4476
313,15	0,80	2,3832	2,3633	2,4155	147,65	0,5243
323,15	0,80	2,4287	2,4016	2,4684	172,05	0,5999
333,15	0,80	2,4776	2,4411	2,5261	197	0,6747
243,15	0,90	2,1853	2,1834	2,1904	-11,35	-0,0454
253,15	0,90	2,2105	2,2076	2,2173	10,53	0,0416
263,15	0,90	2,2391	2,2346	2,2485	32,86	0,1283
273,15	0,90	2,2711	2,2646	2,2838	55,5	0,2124
283,15	0,90	2,3067	2,2974	2,3233	78,52	0,2947
293,15	0,90	2,3459	2,3329	2,3675	101,95	0,3755
303,15	0,90	2,389	2,371	2,4163	125,85	0,4549
313,15	0,90	2,4361	2,4111	2,4702	150,26	0,5332
323,15	0,90	2,4873	2,4529	2,5295	175,24	0,6106



$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$c'_S,$ кДж/(кг·К)	$c'_P,$ кДж/(кг·К)	$c'_V,$ кДж/(кг·К)	$h',$ кДж/кг	$s',$ кДж/(кг·К)
333,15	0,90	2,5427	2,4952	2,5944	200,83	0,6872
243,15	1,00	2,2228	2,2207	2,2283	-11,53	-0,0461
253,15	1,00	2,2502	2,2469	2,2578	10,71	0,0423
263,15	1,00	2,2815	2,2765	2,2914	33,49	0,1305
273,15	1,00	2,317	2,3097	2,3304	56,59	0,2163
283,15	1,00	2,3568	2,3463	2,3744	80,11	0,3003
293,15	1,00	2,4011	2,3861	2,4239	104,1	0,3828
303,15	1,00	2,4501	2,4289	2,479	128,61	0,4642
313,15	1,00	2,5039	2,4742	2,54	153,7	0,5445
323,15	1,00	2,5626	2,5212	2,6074	179,44	0,6242
333,15	1,00	2,6265	2,5683	2,6814	205,87	0,7032

Розрахунок зазначених калоричних властивостей був виконаний за формулами:

$$c'_V = c_V^{(2)} + T \cdot \left( \frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho} \right) \cdot \left( \frac{\partial^2 P_S}{\partial T^2} \right)_x, \quad (3.14)$$

$$c'_S = c_V^{(2)} - \frac{T}{(\rho_S)^2} \cdot \left( \frac{\partial \rho_S}{\partial T} \right)_x \cdot \left( \frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_x + T \cdot \left( \frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho} \right) \cdot \left( \frac{\partial^2 P_S}{\partial T^2} \right)_x, \quad (3.15)$$

$$c'_P = c'_S + \frac{1}{\rho_S} \cdot \left( \frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_x, \quad (3.16)$$

$$h' = \int_{T_0}^T \left( c'_S + \frac{1}{\rho_S} \cdot \left( \frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_x \right) dT + h_0 \quad s' = \int_{T_0}^T \left( \frac{c'_S}{T} \right) dT + s_0, \quad (3.17)$$

де  $c_V^{(2)}$  – ізохорна теплоємність у двофазній області;  $c'_V$ ,  $c'_S$ ,  $c'_P$  – ізохорна теплоємність на лінії кипіння, теплоємність вздовж лінії кипіння, ізобарна теплоємність на лінії кипіння, відповідно;  $h'$ ,  $s'$  – ентальпія і ентропія на лінії кипіння, відповідно;  $P_S$  – тиск насиченої пари;  $\rho_S$  – густина рідини на лінії насичення;  $h_0 = 0$  кДж/кг і  $s_0 = 0$  кДж/(кг·К) – ентальпія і ентропія на лінії кипіння при температурі нормального кипіння  $T_0 = T_{nb} = 248.37$  К, відповідно.

Температурні і концентраційні залежності калоричних властивостей на лінії кипіння для розчинів DME / TEG показані на рисунках 3.13-3.22

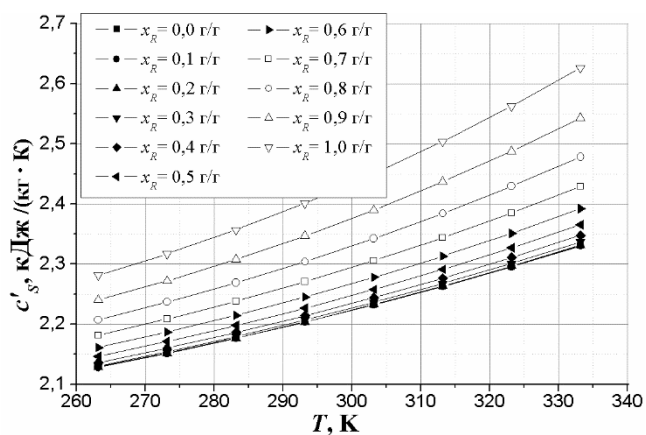


Рисунок 3.13 - Температурна залежність теплоємності уздовж лінії кипіння розчинів DME / TEG

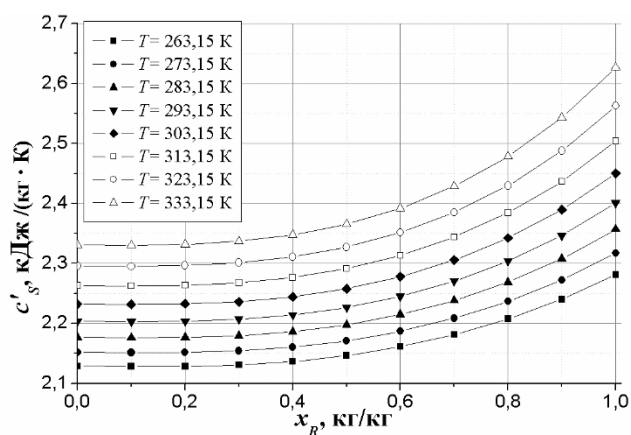


Рисунок 3.14 - Концентраційна залежність теплоємності уздовж лінії кипіння розчинів DME / TEG

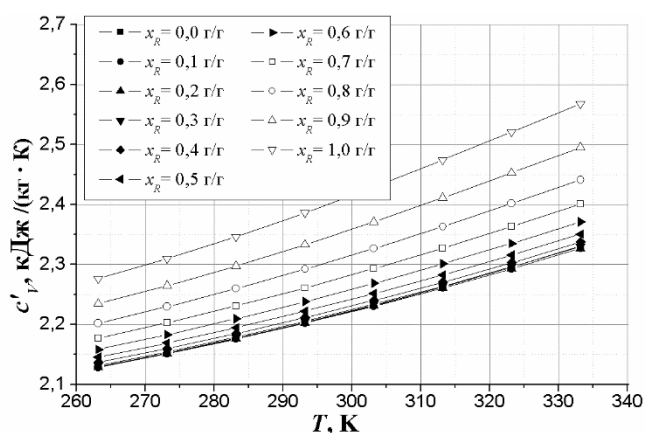


Рисунок 3.15 - Температурна залежність ізохорної теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG

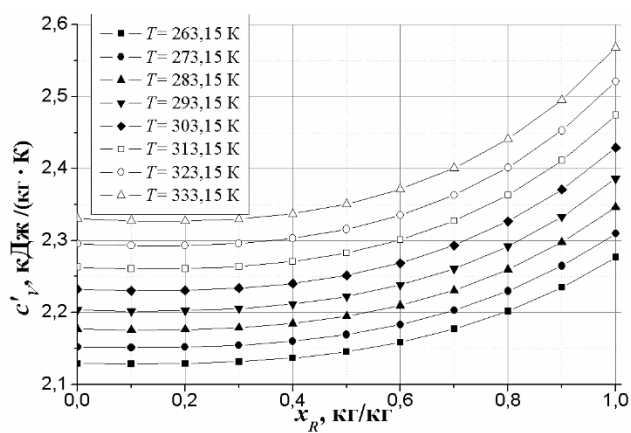


Рисунок 3.16 - Концентраційна залежність ізохорної теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG

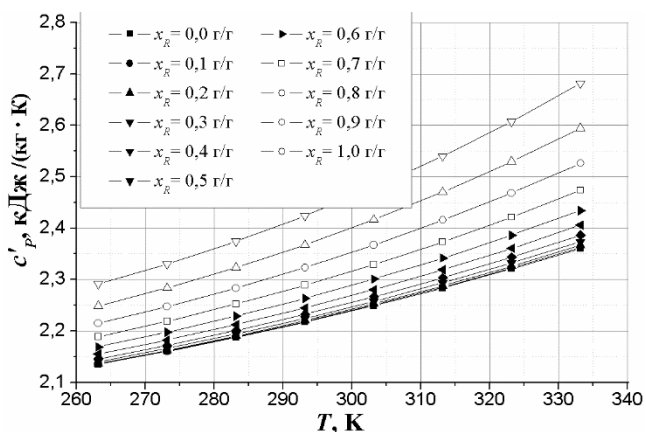


Рисунок 3.17 - Температурна залежність ізобарної теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG

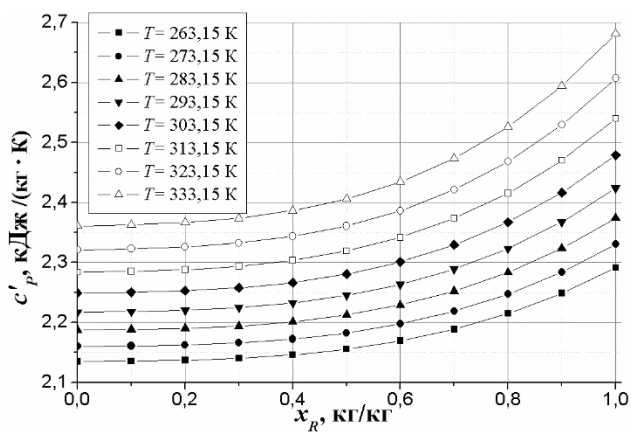


Рисунок 3.18 - Концентраційна залежність ізобарної теплоємності на лінії кипіння розчинів DME / TEG

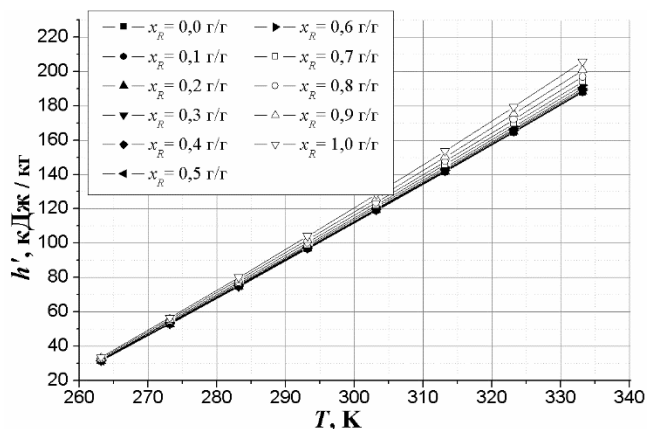


Рисунок 3.19 - Температурна залежність ентальпії на лінії кипіння розчинів DME / TEG

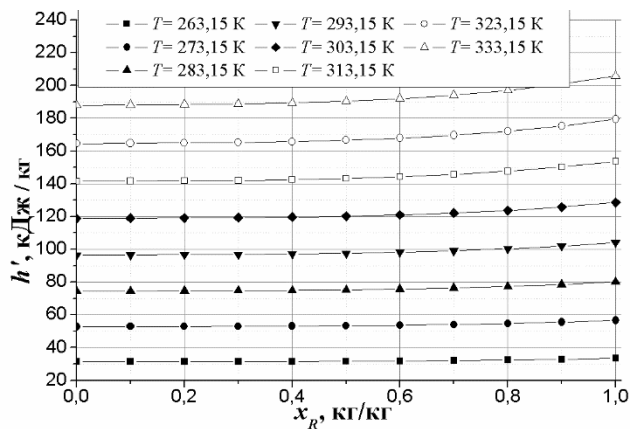


Рисунок 3.20 - Концентраційна залежність ентальпії на лінії кипіння розчинів DME / TEG

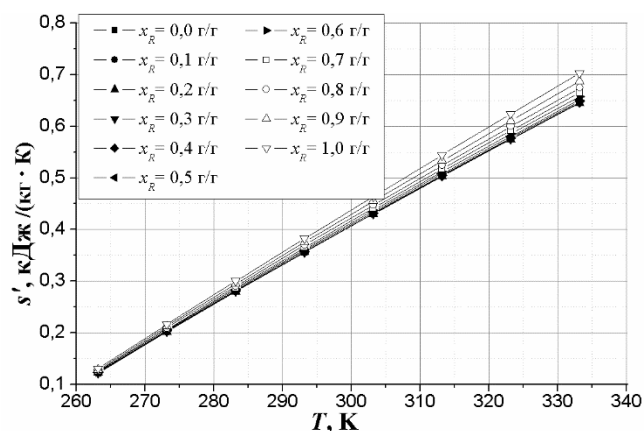


Рисунок 3.21 - Температурна залежність ентропії на лінії кипіння розчинів DME / TEG

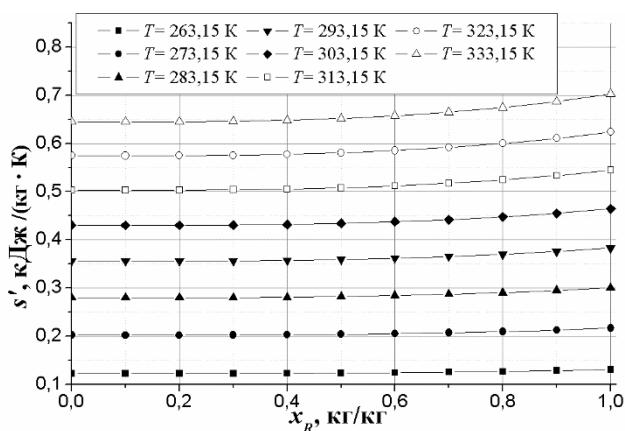


Рисунок 3.22 - Концентраційна залежність ентропії на лінії кипіння розчинів DME / TEG

Дані про теплоємності уздовж лінії кипіння на всіх концентраціях описані рівняннями виду:

$$Y_1 = A(x_R) + B(x_R) \cdot \left(\frac{T}{100}\right) + C(x_R) \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3, \quad (3.18)$$

$$Y_2 = D(x_R) + E(x_R) \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 + F(x_R) \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) \cdot \sqrt{\frac{T}{100}}, \quad (3.19)$$

де  $Y_1$  - питома теплоємність уздовж лінії кипіння  $c'_s$  або питома ізобарна теплоємність на лінії кипіння  $c'_p$  в кДж/(кг·К);  $Y_2$  - ентальпія  $h'$  в кДж/кг або ентропія  $s'$  в кДж/(кг·К);  $A, B, C, D, E, F$  – індивідуальні коефіцієнти залежать від

масової концентрації DME в розчині;  $x_R$  – масова концентрація DME в розчині в кг / кг.

Концентраційна залежність коефіцієнта  $A$  в рівнянні (3.18) була визначена рівнянням виду

$$\ln(A(x_R)) = a + b \cdot x_R^3 + c \cdot e^{x_R}. \quad (3.20)$$

Концентраційні залежності коефіцієнтів  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  і  $F$  в рівняннях (3.18) - (3.19) представлені в наступному вигляді

$$f(x_R) = a + b \cdot (x_R)^2 + c \cdot (x_R)^4 \quad (3.21)$$

Значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в рівняннях (3.20) - (3.21) наведено в таблицях 3.8 і 3.9.

Таблиця 3.8 – Значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для рівнянь (3.18), (3.20), (3.21)

	$c'_s$			$c'_p$		
	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$
$a$	0.6644	-0.003737	0.01089	0.6715	-0.04035	0.01354
$b$	0.2012	-0.05777	0.004598	0.1923	-0.1234	0.008828
$c$	-0.00166	-0.1535	0.01093	0.01871	-0.1353	0.009569

Таблиця 3.9 – Значення коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для рівнянь (3.19)-(3.21)

	$h'$			$s'$		
	$D$	$E$	$F$	$D$	$E$	$F$
$a$	-291.5	2.2804	181.6	-1.378	-0.007157	1.047
$b$	-2.038	0.5265	-5.252	-0.02904	0.0006528	0.0109
$c$	-7.3475	0.5713	-2.608	-0.03976	0.001474	0.004315

Результати виконаного розрахунку надлишкових функцій для теплоємності та ентальпії розчинів DME / TEG, виконаних по рівнянням (3.18) - (3.19) демонструють рисунки 3.23 і 3.24.

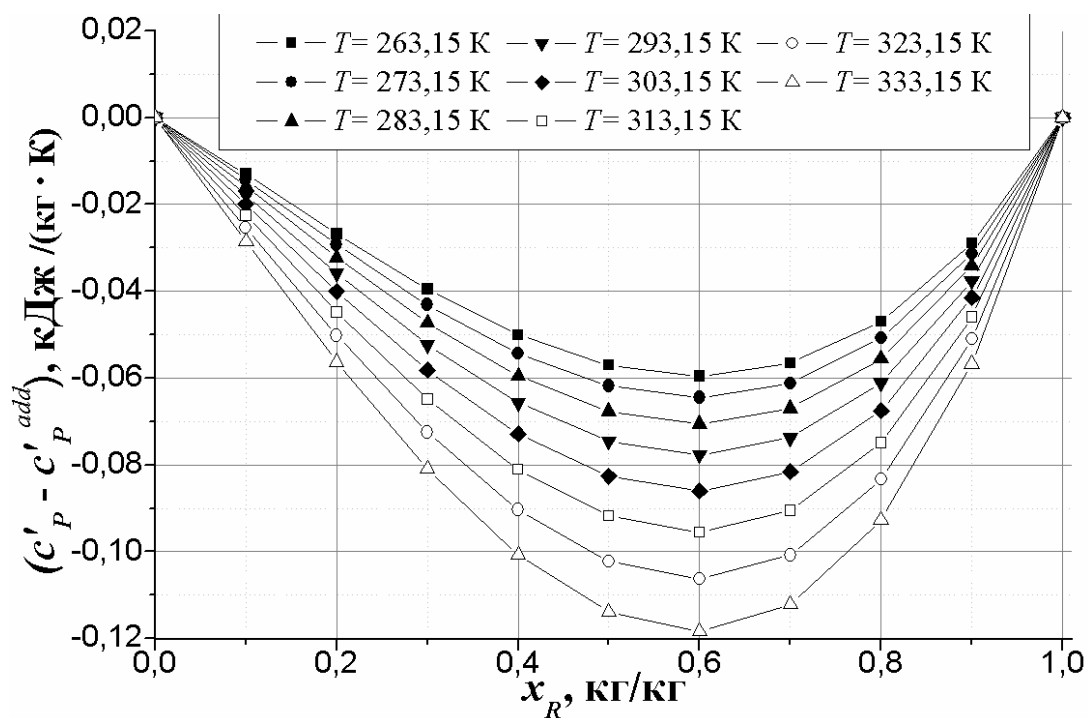


Рисунок 3.23 – Концентраційна залежність відхилень питомої ізобарної теплоємності  $c'_p$  від значень, розрахованих за правилом адитивності  $c_p^{add}$

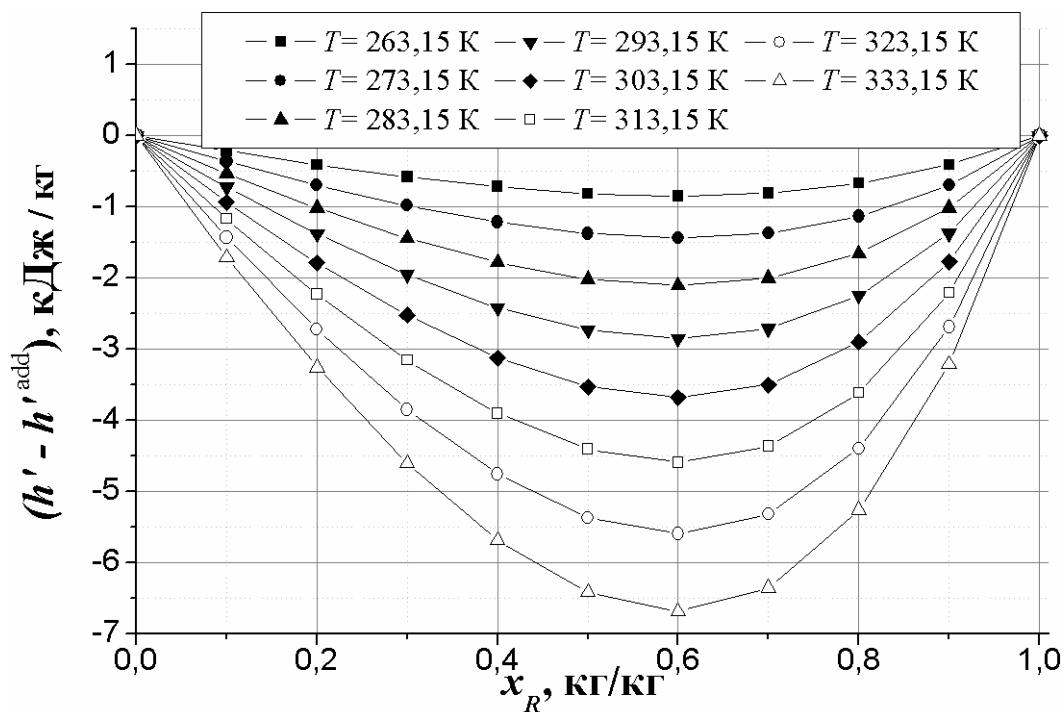


Рисунок 3.24 - Концентраційна залежність відхилень питомої ентальпії  $h'$  від значень, розрахованих за правилом адитивності  $h^{add}$

### 3.5 Висновки за розділом

З наведених рисунків випливає, що надлишкові термодинамічні функції мають негативне значення і збільшуються за абсолютною величиною в міру збільшення температури. Величина надлишкової теплоємності не перевищує 0.12 кДж/(кг·К). Це значення надлишкової теплоємності досить велике оскільки може вносити вклад в ізобарну теплоємність до 5%. Виходячи з цього, можна стверджувати, що розраховувати ізобарну теплоємність розчинів DME / TEG, а, отже, і розчинів холодоагент / мастило, з використанням правила адитивності представляється некоректним.

Значення надлишкової ентальпії для розчинів DME / TEG не перевищує 6,7 кДж/кг. Ця величина може вносити досить великий внесок в величину питомої холодопродуктивності і питомої теплоти конденсації, які представляють собою різницю ентальпій в характерних точках холодильного термодинамічного циклу.

Виходячи з аналізу надлишкових термодинамічних функцій, можна прийти до висновку про те, що при аналізі параметрів ефективності компресорної системи, в якій використовуються альтернативні холодоагенти, необхідно мати інформацію не тільки для чистих холодоагентів, але і калоричні властивості розчинів холодоагент / мастило. Детальніше це питання буде розглянуто в розділі 5.

### 3.6 Список використаних джерел за розділом

1. Medvedev O.O., Zhelezny P.V., Zhelezny V.P. Prediction of Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Refrigerant/Oil solutions // Fluid Phase Equil. -2004. -№215. –P.29-38.
2. Zhelezny V.P. 2003, The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point, Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids, Jaszowiec-Ustron, Poland, 10-14 May: 163-175.

3. Zhelezny P.V., Zhelezny V.P., Skripov P.V. Determination of the pseudocritical parameters for refrigerant/oil solutions // Fluid Phase Equil. -2003. -№212. –P.285-302.

4. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // УФН. – 1974. – Т. 114. – С. 248-294.

5. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей: Пер. с англ. / Под ред. А.С. Ахматова. – М.: – Л.: Гостехиздат, 1947. – 552 с.

6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. / Под ред. З.М.Зорина и В.М. Миллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

7. McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W. and Peskin, A. P. G., 2003, NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 (Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology).

#### **4 ПРОГНОЗУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ЧИСТИХ РЕЧОВИН І РОЗЧИНІВ ХОЛОДОАГЕНТ / МАСТИЛО З ВИКОРИСТАННЯМ ІНФОРМАЦІЇ ПРО ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ**

Важливим напрямком підвищення ефективності обладнання і інтенсифікації технологічних процесів є оптимальний вибір робочих тіл для холодильного обладнання. Однак високоефективне застосування та інтенсифікація процесів тепло- і масообміну неможливі без інформації про їх теплофізичним властивостям.

Незважаючи на велику кількість опублікованих експериментальних і теоретичних робіт, коефіцієнт поверхневого натягу  $\sigma$  є однією з найменш вивчених властивостей холодоагентів і розчинів холодоагент / мастило (РХМ). Разом з тим, поверхнева енергія відіграє винятково важливу роль у таких процесах, як випаровування, кипіння, конденсація, змочування поверхонь теплообмінних апаратів холодильного обладнання робочим тілом.

В даний час, опубліковані в літературі методики розрахунку поверхневого натягу сумішевих холодоагентів і РХМ залишаються недостатньо розробленими і вимагають свого подальшого розвитку [1]. Навпаки, інформація про тиск насиченої пари холодоагентів і РХМ є найбільш доступною. Ряд авторів підкреслюють [2-10], що на межі фаз рідина-пара спостерігаються великі градієнти густини і концентрацій. Однак кількісні залежності густини і концентрації по товщині поверхневого шару рідини залишаються недостатньо дослідженими. З цієї причини великий науковий і практичний інтерес представляє встановлення зв'язку між поверхневим натягом і тиском насиченої пари, як для холодоагентів, так і РХМ.

З урахуванням зазначених вище проблем, метою даного дослідження є розробка методики прогнозування поверхневого натягу складних термодинамічних систем, включаючи РХМ, з використанням доступної інформації про тиск насиченої пари.



#### 4.1 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари чистих холодоагентів

У даній роботі дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари чистих холодоагентів проведено для наступних зведених параметрів

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_{nb}}, \quad \pi(t) = \ln\left(\frac{P_c}{P_s(t)}\right), \quad (4.1)$$

де  $\varphi$ ,  $\pi$  – зведені поверхневий натяг і тиск насиченої пари, відповідно;  $\sigma_{nb}$  – поверхневий натяг насиченої рідини при температурі нормального кипіння;  $P_c$  – критичний тиск речовини.

Для опису температурної залежності даних про поверхневому натягу і тиску насиченої пари чистих холодоагентів [11] були використані двоконстантні рівняння [12]. Виконаний в роботах [13, 14] аналіз показує, що відхилення розрахованих даних по тиску насиченої пари і поверхневому натягу холодоагентів від довідкових даних [11] не перевищують похибки їх експериментального визначення в інтервалі наведених температур  $t = 0.05 \div 0.5$ . В роботі [14] було показано, що між поверхневим натягом чистих рідин і їх тиском насиченої пари існує функціональний зв'язок. Ця обставина дозволяє прогнозувати поверхневий натяг чистих холодоагентів в широкому інтервалі температур з використанням доступної інформації про тиск насиченої пари.

Аналіз залежності між розглянутими зведеними функціями  $\varphi$  і  $\pi$  показує (див. рисунок 4.1), що для різних холодоагентів вони носять подібний характер.

Для апроксимації залежностей  $\varphi(t) = f\{\pi(t)\}$  для чистих холодоагентів було використано рівняння виду

$$\varphi(t) = A_\varphi \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{C_\varphi} \cdot \ln\left\{\frac{\pi(t)}{B_\varphi}\right\}\right]^2\right) \cdot K, \quad (4.2)$$

де  $A_\varphi$ ,  $B_\varphi$ ,  $C_\varphi$  – універсальні для різних речовин коефіцієнти рівняння, які приймають такі значення:  $A_\varphi = 3,6105$ ,  $B_\varphi = 88,46$ ,  $C_\varphi = 1,9811$ ;  $K$  – коефіцієнт запропонованої моделі, який враховує індивідуальні властивості речовин.

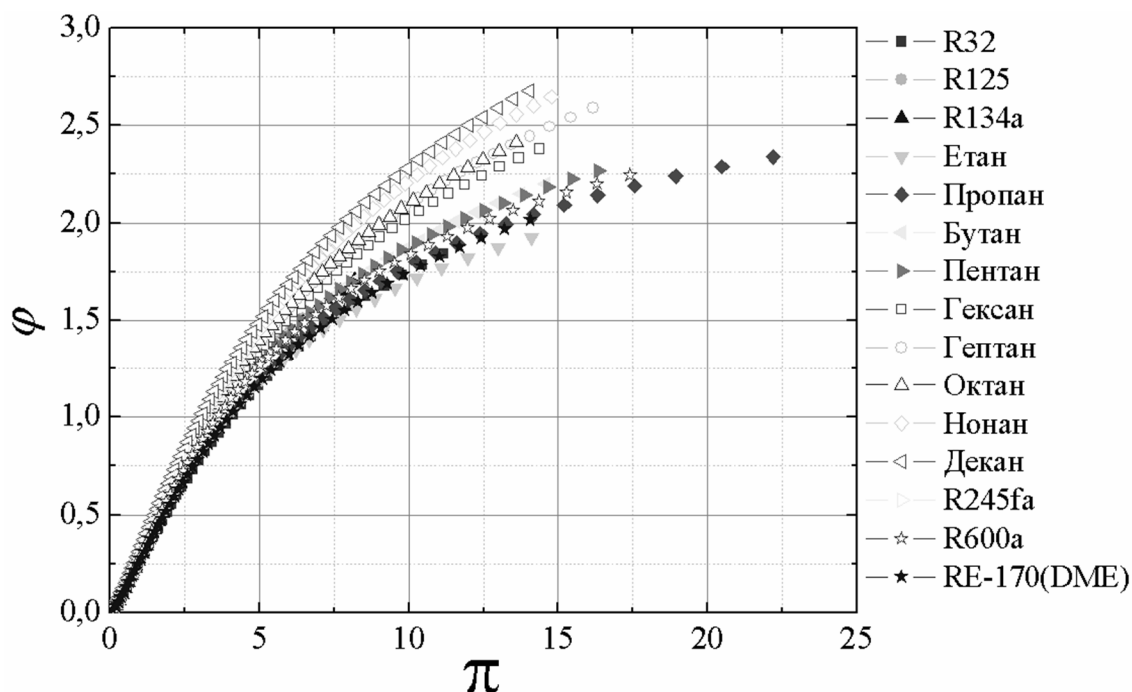


Рисунок 4.1 – Залежність між зведеними параметрами  $\varphi$  і  $\pi$  для різних холодоагентів

Для розрахунку коефіцієнта  $K$  запропонована наступна універсальна для різних речовин залежність

$$K = A + B \cdot \left( \frac{Mr}{Mr_*} \right) + C \cdot \exp \left\{ \frac{Mr}{Mr_*} \right\}, \quad (4.3)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – коефіцієнти, які мають значення:  $A = 1,03395465$ ,  $B = -0,04138098$ ,  $C = 0,015051832$ ;  $Mr$  – коефіцієнт Морачевського [15], значення якого розраховувалося за формулою (4.4);  $Mr_*$  – коефіцієнт Морачевського для базової речовини, в якості якої було прийнято холодоагент R134a –  $Mr_* = 0,031685$ .

$$Mr = 0,1 \cdot \ln(T_{nb}) - 0,122 \cdot \ln(V_{nb}^{жс}) + 0,006, \quad (4.4)$$

де  $T_{nb}$ ,  $V_{nb}^{жс}$  – температура і об'єм насиченої рідини, при температурі нормального кипіння.

Відхилення наведених в базі [11] даних по поверхневому натягу холодоагентів від розрахованих за запропонованою моделлю показані на рисунку 4.2. Аналізуючи наведену на рисунку 4.2 інформацію, можна констатувати, що відхилення розрахованих значень поверхневого натягу для різних речовин сумірні з точністю вихідної інформації.

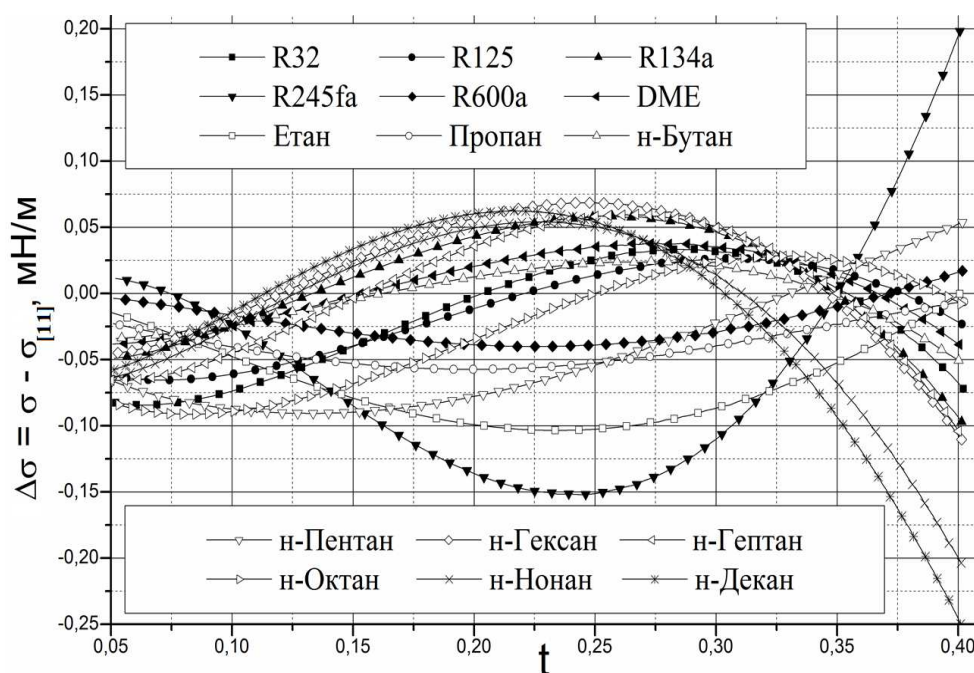


Рисунок 4.2 – Відхилення розрахованих за запропонованою моделлю (4.2) значень поверхневого натягу для різних речовин від даних наведених в [11]

#### 4.2 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари розчинів холодоагент / мастило

Накопичений досвід вивчення властивостей РХМ дозволяє прийти до висновку, що при моделюванні поверхневого натягу і фазових рівноваг таких складних термодинамічних систем необхідно враховувати ефект адсорбції летючого компонента (холодоагенту) в поверхневому шарі рідкої фази [4-6, 16]. Отже, поверхні властивості РХМ (капілярна постійна, поверхневий натяг і тиск насиченої пари) визначаються не тільки складом рідкої фази розчину, а й ефективною концентрацією його поверхневого шару [6, 16].

Тому, при вивченні теплофізичних властивостей РХМ повинна використовуватись, запропонована Гуттенгеймом, модель поверхневого шару рідкої фази [2, 6, 16]. В рамках цієї моделі рідка фаза РХМ буде складатися з об'ємної фази і поверхневого шару кінцевої товщини, збагаченого в порівнянні з об'ємною фазою холодоагентом (див. рисунок 4.3). Парова фаза внаслідок незначного парціального тиску насиченої пари мастила буде складатися тільки з молекул холодоагенту. Проведені на рисунку 4.3 чіткі межі між виділеними фазами умовні. Насправді мова йде про ефективні значення товщини, об'єму і концентрації поверхневої фази, яка має локальні властивості, відмінні від властивостей рідкої фази.

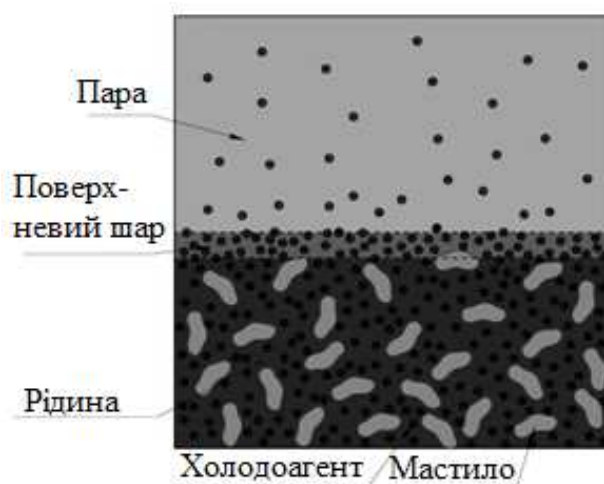


Рисунок 4.3 - Трифазна модель розчинів холодоагент / мастило.

Отже, в рамках викладеної термодинамічної моделі такі поверхневі властивості РХМ як тиск насиченої пари і поверхневий натяг, повинні бути віднесені не до складу рідкої фази РХМ, а до ефективної концентрації холодоагенту в поверхневому шарі розчину. Тому при моделюванні зазначених властивостей отримані експериментальні дані (включаючи і результати досліджень авторів [13]) повинні бути віднесені до ефективної концентрації поверхневого шару РХМ, методика визначення якої наведена в роботі [6]. Дані про концентрацію холодоагенту  $x_R$  в рідкій фазі і ефективну концентрацію поверхневого шару  $w_R$  розчинів DME / TEG наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати експериментального дослідження тиску насиченої пари, капілярної постійної та поверхневого натягу розчинів DME / TEG

$T, K$	$x_R, \text{г/г}$	$w_R, \text{г/г}$	$P_S, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$
280,41	0,749	0,884	-	4,032	15,18
283,15	0,000	0,000	0,0	8,324	46,25
283,00	0,510	0,788	354,3	3,501	14,77
283,48	0,708	0,870	353,0	-	-
283,15	0,800	0,904	356,5	-	-
283,15	1,000	1,000	373,2	3,909	12,98
286,02	0,707	0,870	-	3,834	14,57
300,31	0,742	0,884	-	3,425	12,41
301,99	0,302	0,659	586,3	-	-
303,16	0,000	0,000	0,0	8,139	44,60
303,16	0,217	0,572	-	3,532	16,99
303,16	0,497	0,784	635,6	-	-
303,15	0,502	0,786	630,3	-	-
303,16	0,740	0,883	642,3	-	-
303,16	1,000	1,000	679,7	3,271	10,25
323,21	0,000	0,000	0,0	7,942	42,92
323,27	0,200	0,528	863,7	-	-
323,27	0,475	0,758	1055,7	-	-
323,14	0,680	0,852	1053,7	-	-
323,25	0,726	0,871	1074,7	2,953	10,20
323,15	0,789	0,896	1079,2	-	-
323,21	1,000	1,000	1144,8	2,630	7,66
343,14	0,000	0,000	0,0	7,733	41,20
343,13	0,180	0,465	1225,9	-	-

$T, K$	$x_R, \Gamma/\Gamma$	$w_R, \Gamma/\Gamma$	$P_s, \text{кПа}$	$a^2, \text{мм}^2$	$\sigma, \text{мН/м}$
343,13	0,441	0,707	1619,4	2,559	10,12
343,16	0,442	0,708	1625,4	-	-
343,13	0,701	0,846	-	2,367	7,80
343,16	0,778	0,881	1690,6	-	-
343,14	1,000	1,000	1806,9	1,988	5,25
363,10	0,000	0,000	0,0	7,513	39,46
363,08	0,162	0,394	1566,5	-	-
363,00	0,388	0,623	2271,3	2,368	9,28
363,17	0,596	0,762	-	1,965	6,53
363,16	0,759	0,856	2498,6	1,823	5,26
363,10	1,000	1,000	2719,3	1,337	3,06
363,67	0,651	0,794	2490,2	1,862	5,89
383,15	0,000	0,000	0,0	7,278	37,66
383,14	0,148	0,335	1889,7	3,421	15,52
383,14	0,346	0,539	-	2,625	10,13
383,17	0,506	0,663	3306,5	-	-
383,18	0,721	0,817	-	1,230	3,23
383,15	1,000	1,000	3951,3	0,663	1,15

Залежність ефективної концентрації поверхневого шару  $w_R$  від концентрації об'ємної фази РХМ  $x_R$  при різних температурах для розчинів DME / TEG демонструє рисунок 4.4. Аналіз наведених залежностей вказує, що різниця в концентраціях поверхневого шару і об'ємної фази може досягати 30% при температурах 280 – 320 К. У міру збільшення температури ця різниця зменшується, що узгоджується з результатами дослідження адсорбції холодоагенту на поверхні рідкої фази РХМ [4-6]. Результати виконаної корекції наведених в роботі [13] експериментальних даних для тиску насиченої пари, капілярної постійної і поверхневого натягу розчинів DME / TEG демонструють рисунки 4.5 – 4.7.

Як було зазначено вище, основною метою цієї роботи була адаптація запропонованої методики прогнозування поверхневого натягу для чистих речовин стосовно розчинів холодоагентів у мастилах. Рішення цього завдання можливе лише в рамках використання трифазної моделі РХМ і віднесення отриманих експериментальних даних до концентрації поверхневого шару.

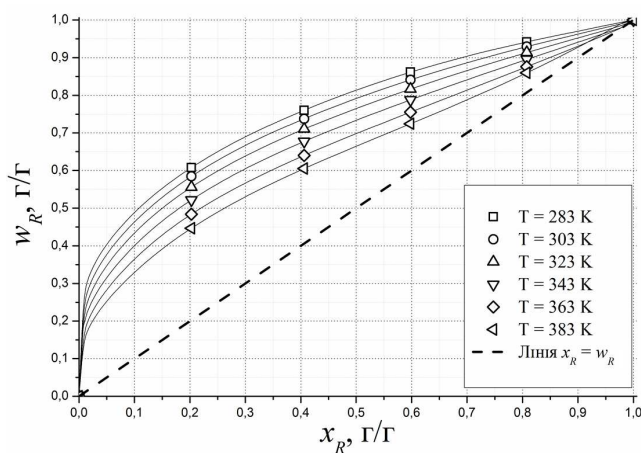


Рисунок 4.4 – Залежність ефективної концентрації поверхневого шару ( $w_R$ ) від концентрації рідкої фази розчинів DME / TEG ( $x_R$ ) при різних температурах

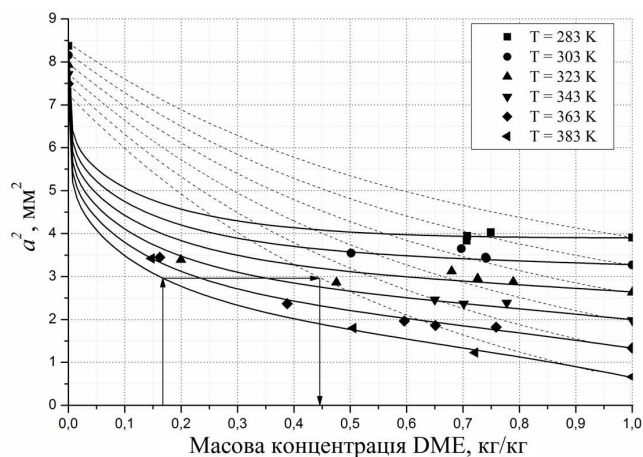


Рисунок 4.5 – Концентраційна залежність капілярної постійної розчинів DME / TEG при різних температурах

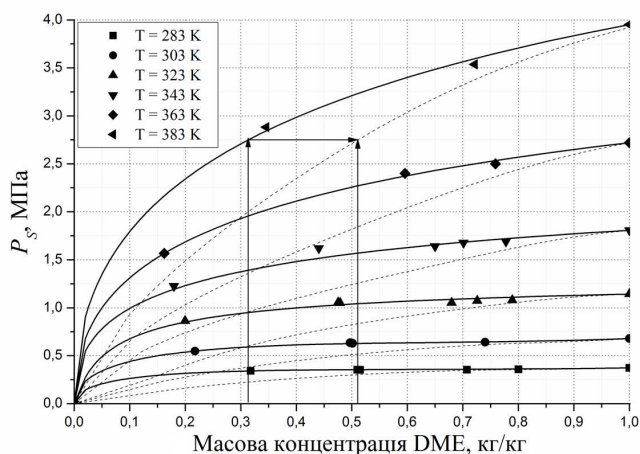


Рисунок 4.6 – Концентраційна залежність тиску насиченої пари розчинів DME / TEG при різних температурах

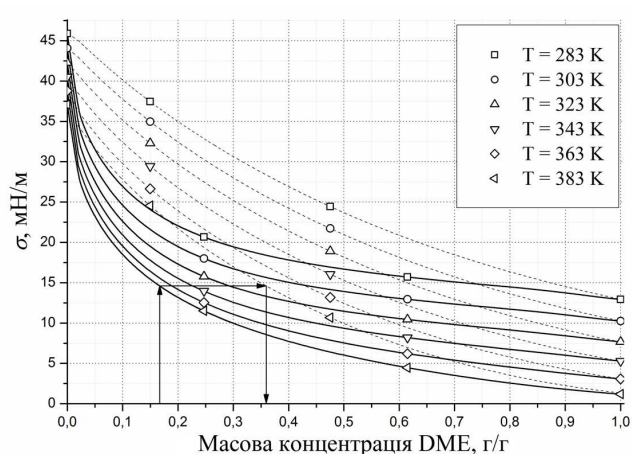


Рисунок 4.7 – Концентраційна залежність поверхневого натягу розчинів DME / TEG при різних температурах

На рисунках 4.5 - 4.7 введені наступні позначення:

———— розраховані значення відповідної теплофізичної властивості розчинів DME / TEG, віднесені до концентрації рідкої фази

----- розраховані значення відповідної теплофізичної властивості розчинів DME / TEG, віднесені до ефективної концентрації поверхневого шару

Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари РХМ проведено для наступних зведених параметрів

$$\varphi(w_R, t) = \frac{\sigma(w_R, t)}{\sigma_{nb}(w_R)}, \quad \pi(w_R, t) = \ln \left( \frac{\overline{P}_C(w_R)}{P_S(w_R, t)} \right), \quad (4.5)$$

де  $\varphi$ ,  $\pi$  – зведені поверхневий натяг і тиск насиченої пари РХМ, відповідно;  
 $\sigma_{nb}$  – поверхневий натяг насиченої рідини при температурі нормального кипіння;  
 $\overline{P}_C$  – псевдокритичний тиск РХМ (див. розділ 3).

Аналіз залежності між розглянутими зведеними функціями  $\varphi$  і  $\pi$  показує (див. рисунок 4.8), що для розчинів з різною концентрацією холодоагенту вони носять подібний характер.

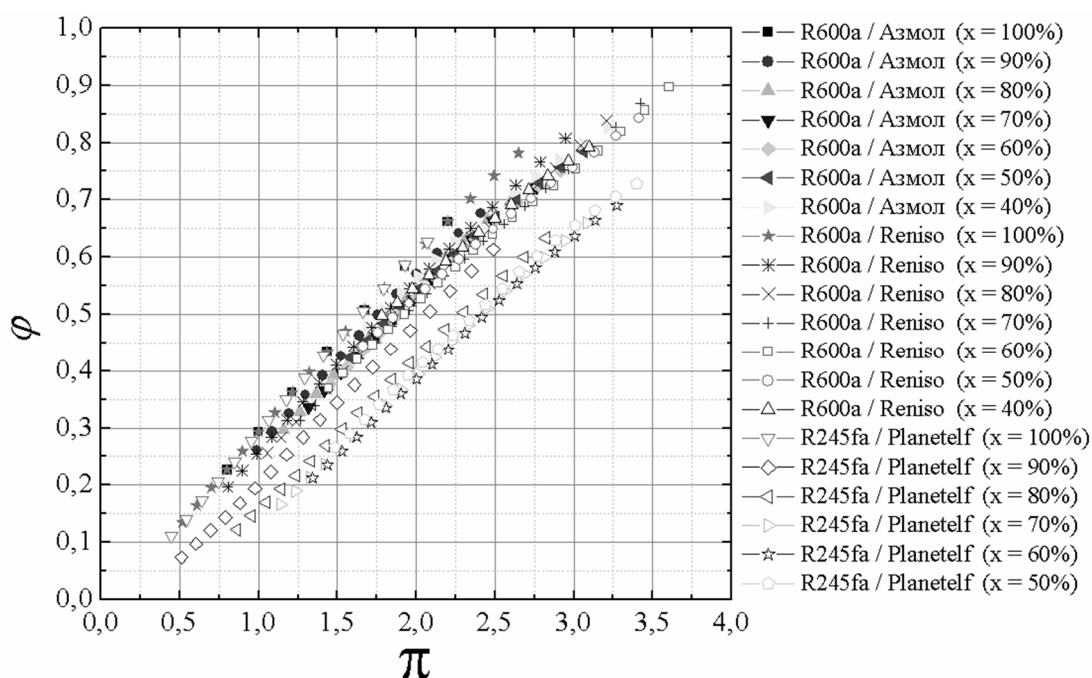


Рисунок 4.8 – Залежність між зведеними параметрами  $\varphi$  і  $\pi$  для розчинів з різною концентрацією холодоагенту

Для опису температурної залежності даних по поверхневому натягу і тиску насиченої пари РХМ (при  $w_R = const$ ) [4-6, 13] були використані рівняння розширеного скейлінгу [12].



Для апроксимації залежностей  $\varphi(w_R, t) = f\{\pi(w_R, t)\}$  для розчинів холодоагент / мастило було запропоновано рівняння виду

$$\varphi(w_R, t) = A_\varphi \cdot [1 + \delta \overline{P}_C(w_R)] \cdot K(w_R) \times \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{C_\varphi} \cdot \ln\left\{\frac{\pi(w_R, t)}{B_\varphi}\right\}\right]^2\right), \quad (4.6)$$

в якому коефіцієнти  $A_\varphi$ ,  $B_\varphi$ ,  $C_\varphi$  мають ті ж значення, що і в рівнянні (4.2);  $\delta \overline{P}_C$  – надлишкова функція, універсальна для різних РХМ, яка може бути розрахована за наступним рівнянням

$$\delta \overline{P}_C(w_R) = \frac{\overline{P}_C(w_R) - \overline{P}_C^0(w_R)}{\overline{P}_C^0(w_R)}, \quad (4.7)$$

де  $\overline{P}_C^0$  – псевдокритичний тиск РХМ, який визначається по адитивності через молярну концентрацію холодоагенту в поверхневому шарі;  $\overline{P}_C$  – псевдокритичний тиск РХМ, розрахований за рівнянням (3.8).

Для розрахунку коефіцієнта  $K$  в рівнянні (4.6) запропонована наступна універсальна для різних речовин залежність

$$K(w_R) = A(w_R) + B \cdot \left[\frac{Mr(w_R)}{Mr_*}\right], \quad (4.8)$$

де  $Mr$  – коефіцієнт Морачевського [15], який визначається за формулою (4.4) при заданій концентрації холодоагенту в поверхневому шарі  $w_R$ ; значення  $B$  і  $Mr_*$  відповідають значенням в моделі для чистих речовин (4.3);  $A$  – коефіцієнт рівняння, який може бути розрахований за рівняннями (4.9), (4.10):

$$\gamma(w_R) = \frac{Mr(w_R=1) - Mr(w_R)}{Mr_*}, \quad (4.9)$$

$$A(w_R) = \frac{a + c \cdot \gamma(w_R)}{1 + b \cdot \gamma(w_R)}. \quad (4.10)$$

В результаті аналізу опублікованих даних по поверхневому натягу різних РХМ [4, 5, 13] отримані наступні значення коефіцієнтів рівняння (4.10):  $a = 1,051735376$ ,  $b = 0,869939062$ ,  $c = -0,30919157$ .

Відхилення експериментальних даних по поверхневому натягу розчинів холодоагент / мастило [4, 5, 13] від розрахованих за запропонованою моделлю показані на рисунку 4.9.

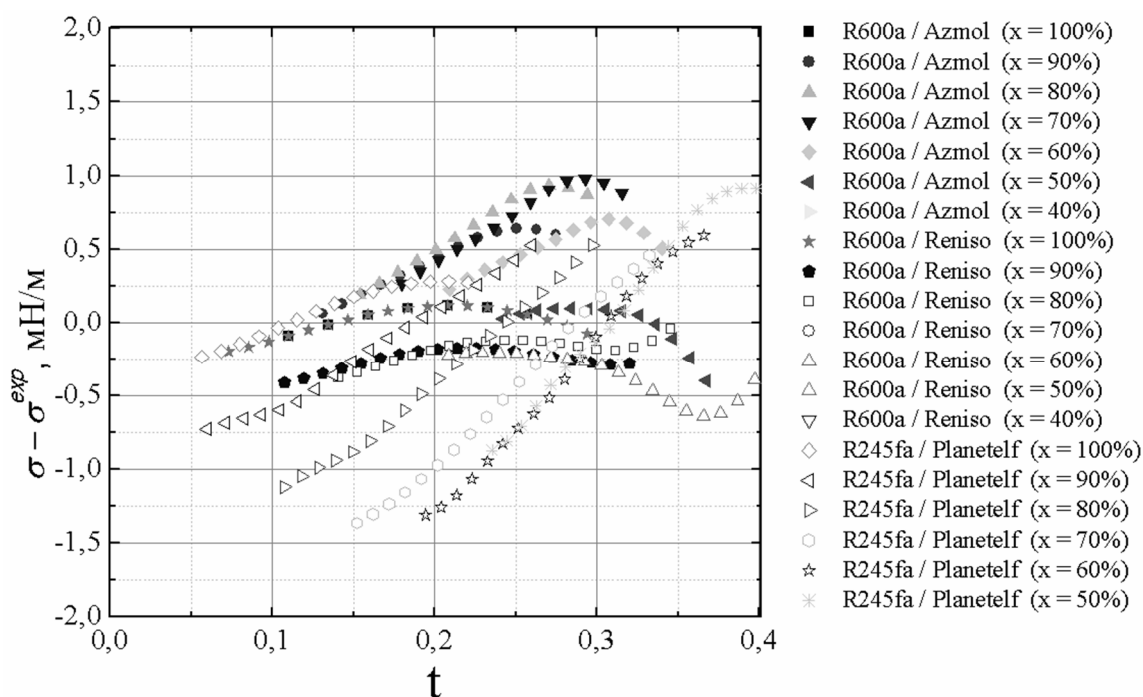


Рисунок 4.9 – Відхилення даних по поверхневому натягу РХМ наведених в роботах [4, 5, 13] від розрахованих за запропонованою моделлю (4.6)

Аналізуючи наведену на рисунку 4.8 інформацію, можна констатувати, що відхилення розрахованих значень поверхневого натягу РХМ порівнянні з точністю вихідної інформації.

### **4.3 Дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари нанофлюїдів**

Останнім часом можна відзначити зростаючий інтерес до вивчення перспектив використання нанофлюїдів як робочих рідин холодильного обладнання (розчин холодоагент / компресорне мастило / наночастинки) і в якості теплоносіїв (теплоносії, що містять наночастинки) [17-21]. Тому експериментальне дослідження і прогнозування теплофізичних властивостей нанофлюїдів, перспективних для охолодження, є актуальною проблемою.

Варто відзначити кілька причин, що створюють складності при дослідженні поверхневого натягу нанофлюїдів. По-перше, це тривалий час досягнення стану рівноваги у вимірювальному осередку з досліджуваними зразками [22]. По-друге, це вплив наночастинок на міжфазовий кут. Але для моделювання процесів кипіння з нанофлюїдами необхідна інформація про їх поверхневий натяг.

Поверхневий натяг рідин і тиск насиченої пари обумовлені специфічною міжмолекулярною взаємодією в поверхневому шарі, що розділяє їх. Крім того, склади поверхневого шару розчинів і нанофлюїдів і їх об'ємної рідкої фази не рівні [23]. Наявність наночастинок у базовій рідині впливає на склад і структуру поверхневого шару рідин. Встановлення залежності поверхневого натягу від параметрів стану нанофлюїдів ускладнюється відсутністю методів визначення складу поверхневого шару нанофлюїдів.

Об'єктами дослідження були два нанофлюїда: ізопропанол / наночастинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і розчин фулеренів  $\text{C}_{60}$  у о-Ксилолі.

Залежності тиску насиченої пари від поверхневого натягу при різній масовій частці наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і фулеренів  $\text{C}_{60}$  для досліджуваних нанофлюїдів демонструють рисунки 4.10-4.11.

Слід зазначити, що число можливих методичних помилок при вимірі тиску насиченої пари нанофлюїдів значно нижчий, ніж при вимірах поверхневого натягу. Тому встановлення зв'язку між поверхневим натягом і тиском насиченої пари нанофлюїдів представляє науковий і практичний інтерес.

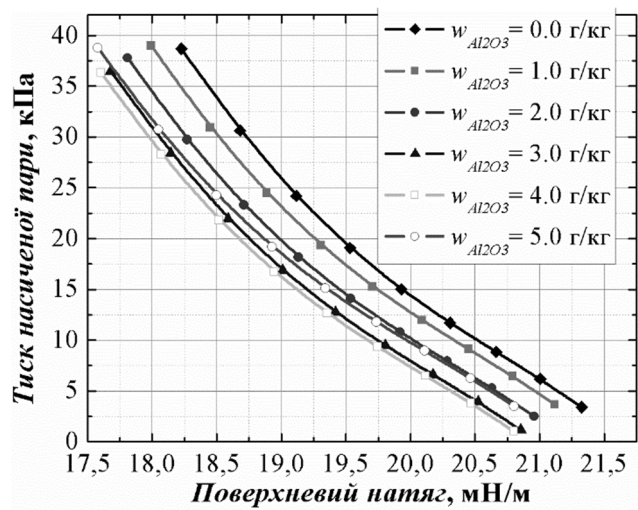


Рисунок 4.10 - Залежність тиску насиченої пари від поверхневого натягу при різній масовій частці наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для нанофлюїду ізопропанол /  $\text{Al}_2\text{O}_3$

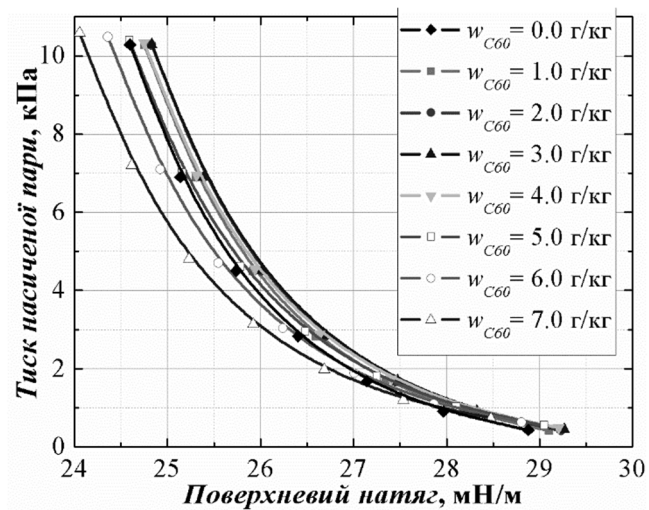


Рисунок 4.11 - Залежність тиску насиченої пари від поверхневого натягу при різній масовій частці фулеренів  $\text{C}_{60}$  для нанофлюїду о-Ксилол / фулерен  $\text{C}_{60}$

Дослідження проводилися з нанофлюїдом ізопропанол /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом наночастинок  $0,20 \pm 0,01$  кг/кг. Цей нанофлюїд був обран тому, що, як показано в [24], ізопропанол з наночастинами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  утворює стабільні в часі колоїдні розчини в широкому діапазоні температур і концентрацій. За словами виробника, розмір наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CAS 1344-28-1) не перевищував 50 нм. Зразки готували розведенням початкового нанофлюїду ізопропіловим спиртом (CAS 67-63-0, чистота 99,7%). Розбавлений нанофлюїд гомогенізували простим короткочасним механічним струшуванням.

Залежності зведеного поверхневого натягу від зведеного тиску насиченої пари при різній масовій концентрації наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і фулеренів  $\text{C}_{60}$  для досліджуваних нанофлюїдів демонструють рисунки 4.12-4.13.

У іншому нанофлюїді в якості базової рідини був обраний о-Ксилол, оскільки він є хорошим розчинником для фулерена  $\text{C}_{60}$  в широкому діапазоні температур і концентрацій [25]. Чистота  $\text{C}_{60}$  (CAS 99685-96-8) була не менше 99,5%. Зразки готували шляхом змішування фулеренів  $\text{C}_{60}$  з о-Ксилолом (CAS 95-47-6, чистота

99,7%). Розчин гомогенізували ультразвуком протягом 2 годин з використанням ультразвукової ванни.

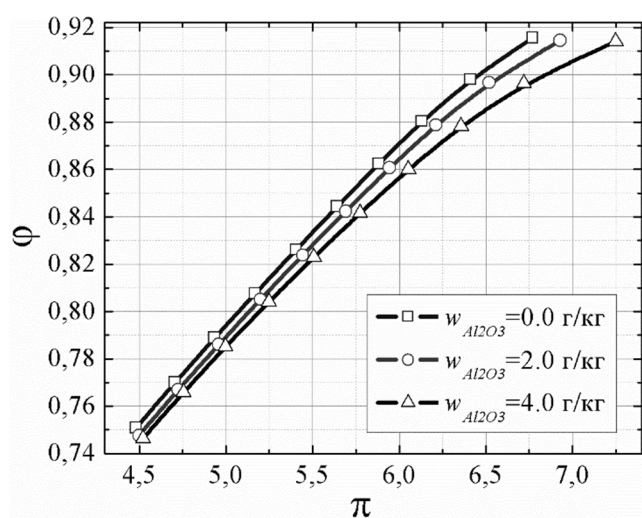


Рисунок 4.12 - Залежність зведеного поверхневого натягу від зведеного тиску насиченої пари при різних масовій частці наночастинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для нанофлюїду ізопропанол / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

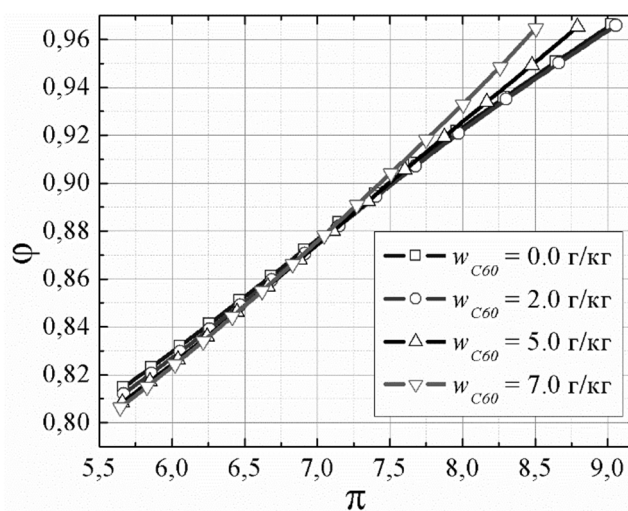


Рисунок 4.13 - Залежність зведеного поверхневого натягу від зведеного тиску насиченої пари при різних масовій частці фулеренів C<sub>60</sub> для нанофлюїду о-Ксилол / фулерен C<sub>60</sub>

Аналіз отриманих експериментальних даних показує, що для об'єктів дослідження в усіх діапазонах масових концентрацій наночастинок існує зв'язок між тиском насиченої пари і поверхневим натягом. Проведене дослідження показало можливість застосування моделі (4.6) до прогнозування властивостей нанофлюїдів. Аналіз відхилень розрахованих значень поверхневого натягу нанофлюїдів від експериментальних даних показав відповідність із результатами, отриманими при прогнозуванні поверхневого натягу розчинів холодоагент / мастило.

Цей висновок можна використовувати для розробки методів прогнозування поверхневого натягу з використанням більш доступної і точної інформації про тиск насиченої пари рідин, розчинів або нанофлюїдів.

#### 4.4 Висновки за розділом

Між зведеним поверхневим натягом холодоагентів і зведеним тиском насиченої пари холодоагентів існує універсальна для різних речовин залежність.

В якості вхідної інформації при прогнозуванні поверхневого натягу холодоагентів необхідно мати дані по критичному тиску, температурі нормального кипіння, об'єму та поверхневому натягу насиченої рідини при температурі нормального кипіння.

Отримана для холодоагентів універсальна залежність (4.6) справедлива і для розчинів холодоагент / мастило, але тільки в тому випадку якщо розглянута інформація про властивості РХМ буде віднесена до ефективної концентрації поверхневого шару рідкої фази.

Запропонована модель прогнозування поверхневого натягу холодоагентів і РХМ дозволяє розрахувати вказану властивість, використовуючи тільки доступну інформацію про тиск насиченої пари.

#### 4.5 Список використаних джерел за розділом

1. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
2. Guggenheim E.A., Adam N.K. The thermodynamics of adsorption at the surface of solution // Proc .Roy. Soc. (London), A139, 1933. - 218p.
3. Адамсон, А. Физическая химия поверхности [Текст] / А. Адамсон // – М.: Мир, 1979. – 567 с
4. Zhelezny P.V., Zhelezny V.P., Prochenko D.A., Ancherbak S.N. An Experimental Investigation and Modelling of the Thermodynamic Properties of Isobutane - Compressor Oil Solutions. Some Aspects of Experimental Methodology // International Journal of Refrigeration.-2007.-Vol.30.-P.433-445
5. Zhelezny V.P., Semenyuk Yu.V., Ancherbak S.N., Grebenkov A.J., Beliyeva O.V. An Experimental Investigation and Modeling of the Solubility, Density and Surface

Tension of 1,1,1,3,3,- Pentafluoropropane (R-245fa) synthetic polyole-ster Compressor Oil Solutions // Journal of Fluo-rine Chemistry -2007, № 128.- P1029-1038.

6. Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Ивченко Д.А., Приходченко Н.А., Железный В.П. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/ масло // Холодильная техника и технология, 2009, №6 (122).-С.38- 46.

7. Альохін О.Д., Дорош А.К., Рудніков Є. Г. Критичний стан речовини в полі гравітації Землі: Монографія. К.: ДП МОУ «Воєнне видавництво України «Варта», 2008.-404.

8. Oliveira M.B., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., Queimada A.J. Surface tension of chain molecules through a combination of the gradient theory with CPA EoS // Fluid Phase Equilibria.-2008.- Vol.267.- P.83-91

9. Шестова Т.Д., Лозовський Т.Л., Железный В.П. Прогнозування поверхневих властивостей холодоагентів на основі градієнтної теорії з кубічним рівнянням стану //Холодильна техніка і технологія, №3 (49), 2013.- С. 21-29.  
<https://doi.org/10.15673/0453-8307.3/2013.57401>

10. Железный В.П., Шестова Т.Д. Поверхностные свойства раствора диметилового эфира в триэтиленгликоле и азота в аргоне // Вестник Казанского технологического университета, 17 (19), 2014, С. 56-62.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.27986>

11. McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W. and Peskin, A. P. G., 2003, NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 (Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology).

12. Medvedev O.O., Zhelezny P.V., Zhelezny V.P. Prediction of phase equilibria and thermodynamic properties of refrigerant/oil solutions // Fluid Phase Equil. – 2004. – № 215. – P. 29-38.

13. Ивченко Д.А., Семенюк Ю.А., Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов деметилового эфира (DME) в

триэтиленгликолем (TEG) //Холодильная техника и технология, №4 (132), 2011.- С. 25-30.

14. Семенюк Ю.В., Ивченко Д.А., Железный В.П. Методика прогнозирования поверхностного натяжения жидкостей из данных по давлению насыщенных паров // Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв» Донецьк, 2010 – С.17-25.

15. Морачевский А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – Л.: Химия, 1987. – 187 с.

16. Semenyuk YU., Zhelezny V., Ivchenko D., Geller V. Refrigerant/Lubricant Mixtures: Problems of Application and Property Research // Book of Abstracts the 23<sup>rd</sup> IIR International Congress of Refrigerational. August 21-26, 2011 Prague, Czech Republic.-P78. (ID: 191).

17. Bhattad, A., Sarkar, J., Ghosh, P., 2018. Improving the performance of refrigeration systems by using nanofluids: A comprehensive review. Renew. Sust. Energ. Rev. 82, 3656-3669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.097>

18. Patil, M., Kim, S., Seo, J. H., Lee, M. Y., 2016. Review of the thermo-physical properties and performance characteristics of a refrigeration system using refrigerant-based nanofluids, Energies. 9 (1), 22. <https://doi.org/10.3390/en9010022>

19. Azmi, W. H., Sharif, M. Z., Yusof, T. M., Mamat, R., Redhwan, A. A. M., 2017. Potential of nanorefrigerant and nanolubricant on energy saving in refrigeration system – A review. Renew. Sust. Energ. Rev. 69, 415-428. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.207>

20. Celen, A. Çebi, A., Aktas, M., Mahian, O., Dalkilic, A. S., Wongwises, S., 2014. A review of nanorefrigerants: flow characteristics and applications. Int. J. Refrig. 44, 125- 140. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.05.009>

21. Zhelezny, V., Lukianov, N., Khliyeva, O., Nikulina, A., Melnyk, A., 2017. A complex investigation of the nanofluids R600a-mineral oil-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and R600a-mineral oil-TiO<sub>2</sub>. Thermophysical properties. Int. J. Refrig. 74, 488–504. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.11.008>



22. Zhelezny, P. V., Zhelezny, V. P., Procenko, D. A., Ancherbak, S. N., 2007. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane–compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology. *Int. J. Refrig.* 30(3), 433-445. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.09.007>

23. Zhelezny V., Sechenyh V., Ivchenko D., Semenyuk Yu., 2014. Prediction of the surface tension for refrigerants and refrigerant-oil solutions (ROS). *Int. J. Refrig.* 40, 241 - 245. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.12.003>

24. Zhelezny V., Geller V., Semenyuk Y., Nikulin A., Lukianov N., Lozovsky T., Shymchuk M., 2018. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Additives on the Density, Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol. *Int. J. Thermophys.* 39 (3), 38. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2361-8>

25. Semenov, K. N., Charykov, N. A., Keskinov, V. A., Piartman, A. K., Blokhin, A. A., Kopyrin, A. A., 2009. Solubility of light fullerenes in organic solvents. *J. Chem. Eng. Data.* 55(1), 13-36. <https://doi.org/10.1021/jc900296s>

## **5 ВПЛИВ ДОМІШОК МАСТИЛА НА ПОКАЗНИКИ ЕФЕКТИВНОСТІ КОМПРЕСОРНОЇ СИСТЕМИ**

Важливим напрямком підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів та інтенсифікації технологічних процесів є оптимальний вибір робочих тіл для холодильного обладнання. Для розвитку цього напрямку необхідно мати інформацію про термодинамічні властивості робочих тіл.

У парокомпресійних холодильних машинах і кондиціонерах компресорне мастило застосовується для безаварійної роботи компресора. Основне завдання застосування компресорного мастила полягає в забезпеченні існування тонкої плівки мастила, що дозволяє змащувати механічні рухомі елементи компресора (поршні, шатун / кривошип, клапани і т. д.), тобто захищає від зносу деталі компресора, що сполучаються. Однак, мастильний матеріал виконує ще кілька другорядних функцій, серед яких герметизація, зниження рівня шуму, а також сприяння видаленню хімічних домішок або відкладень, які можуть бути присутніми в компресорній системі. Крім того, в деяких типах холодильних машин мастило також використовується в якості теплоносія для охолодження компресора. Зазначені сприятливі фактори показують, що застосування компресорних мастил безумовно корисно в холодильних установках [1].

Однак наявність мастила також супроводжується рядом негативних ефектів. Взаємна розчинність мастила з холодоагентом істотно впливає як на характеристики ефективності компресорної системи, так і в цілому на роботу холодильної машини [2-6]. Енергетичні показники обладнання, пускові характеристики компресора, теплообмін в апаратах, циркуляція мастила по контуру компресорної системи, надійність компресора в значній мірі визначається теплофізичними властивостями не чистого холодоагенту, а застосовуваного реального робочого тіла [2, 3, 6-14]. Важливе значення, для нормальної циркуляції мастила і повернення його в компресор, також має розчинність мастила в холодоагенті [4, 15].

Для нормальної роботи автоматизованої холодильної машини необхідно дотримуватися таких умов:

- при сталому режимі роботи холодильної машини кількість мастила, що викидається компресором за одиницю часу, має за той же період повернутися в картер компресора [4];
- стан розчину, що повертається в картер, має бути якомога ближчим до стану його в картері компресора, щоб при змішуванні вплив довипаровування і спінювання розчину зводилося до мінімуму [4];
- мастило, що уноситься, не повинно накопичуватися в конденсаторі або ресивері. Цій умові найбільшою мірою задовольняють мастила з необмеженою розчинністю в холодоагенті при температурах конденсації [4].

Найбільш повно вплив домішок мастила в холодоагенті на властивості робочого тіла і холодильного обладнання розглянуто в роботах [3, 4, 15-23]. З проведених досліджень випливає, що розчинене в рідкому холодоагенті мастило знижує холодопродуктивність холодильної машини [1, 4, 15, 18, 22, 24-26]. Оскільки тиск розчину холодоагент / мастило у випарнику нижче тиску насиченої пари чистого холодоагенту, при заданій температурі кипіння, дійсна холодопродуктивність буде зменшуватися зі збільшенням концентрації мастила в робочому тілі [1, 22, 24, 27-30], циркулюючому по контуру компресорної системи.

Присутність мастила також викликає зміни в конфігурації потоку в апаратах холодильної машини, збільшує перепади тиску, змінює термодинамічну рівновагу і термодинамічні властивості холодоагенту (рівновагу рідина-пара, ентальпію, в'язкість, поверхневий натяг і т. д.). Питання про вплив мастила на процеси охолодження мають першорядне значення і обов'язково повинні розглядатися в контексті розробки нових екологічно чистих холодоагентів (або повторного відкриття «старих» холодоагентів за останні два десятиліття [1]).

З урахуванням розглянутих вище аспектів, в останні роки було проведено багато досліджень, спрямованих на оцінку впливу компресорних мастил [22].

У цьому розділі пропонується короткий аналіз публікацій, присвячених вивченню впливу домішок компресорного мастила на ефективну роботу

парокомпресійної холодильної машини.

В роботі [1] було проведено критичний аналіз виконаних досліджень і виділено кілька основних напрямків:

1. технологічно орієнтовані дослідження: в цих роботах часто розглядаються методи уприскування мастила, ефективність або якість мастила в компресорах, застосовувані датчики і принципи вимірювання співвідношення змішування мастила і холодоагенту в розчинах;

2. вимірювання / моделювання теплофізичних властивостей мастила або розчинів холодоагент / мастило (в'язкість, густина, питома теплоємність);

3. теплообмін і перепади тиску при циркуляції розчинів холодоагент / мастило в апаратах холодильної машини при кипінні і конденсації;

4. вимірювання / моделювання термодинамічних властивостей мастила або розчинів холодоагент / мастило (включаючи розчинність, змішуваність і ентальпію);

5. термодинамічний аналіз впливу мастила на всю компресорну систему або на її окремі елементи;

6. різні дослідження, мотивовані присутністю мастила в холодильному обладнанні (наприклад, крижана суспензія з мастилом в якості рідини-холодоносія, очищення мастила, яке застосовується в холодильному обладнанні і т. д.).

До третього напрямку можна віднести дослідження пов'язані з впливом фіктивного перегріву на параметри ефективності холодильної системи. Під фіктивним перегрівом розуміється різниця між температурою кипіння чистого холодоагенту і температурою кипіння реального робочого тіла у випарнику при тиску, що створюється компресором у всмоктуючому патрубку.

Як показали проведені дослідження [4, 22, 25, 28-32] значення фіктивного перегріву в випарнику в значній мірі визначають величину холодопродуктивності. Тому визначення величини фіктивного перегріву для різних режимів холодильної установки та різних робочих тіл є пріоритетним завданням, від раціонального вирішення якого залежить енергетична ефективність холодильного обладнання.

У кожухотрубних випарниках для нормальної роботи терморегулювальних вентилів (ТРВ) і повернення мастила в компресор зазвичай забезпечується перегрів пару робочого тіла на величину 1-5 К. З випарника мастило повертається в компресор з розчиненням у ньому холодоагентом. Компресор всмоктує холодоагент, що виділяється в результаті випаровування його з РХМ. Використання в холодильній машині регенеративного теплообмінника дозволяє знизити перегрів пару у випарнику і за рахунок цього отримати додаткове охолодження рідкого розчину після конденсатора [4, 22, 29, 30, 33]. У регенеративному теплообміннику має відбуватися випарювання холодоагенту (або довипаровування) з розчину, що знаходиться у всмоктуючому тракті, до концентрації, близької до складу розчину в картері компресора. Процес довипаровування дозволяє збільшити ступінь регенерації і практично звести до мінімуму шкідливий вплив циркуляції мастила на об'ємні характеристики компресора [22, 28-30].

Найбільший вплив надає баластовий (розчинений в мастилі) холодоагент у впорскуваному мастилі в мастилозаповнених і ротаційних компресорах. Під час пуску компресорів при різкому зниженні тиску в картері відбувається закипання мастила (розчину). Утворюється піна, порушується робота мастилонасоса і всієї системи змащення. Одночасно відбувається переохолодження розчину в картері до температури нижче температури всмоктування в компресорі [4]. Концентрація холодоагенту в мастилі стає нижче рівноважної. Холодоагент починає адсорбуватися мастилом до насиченого стану, причому концентрація холодоагенту може стати вище початкової (до пуску компресора). Ненадійна робота компресора з високим вмістом холодоагенту в холодному мастилі триватиме, поки температура мастила не підніметься і концентрація холодоагенту в ньому не знизиться до величин безпечних для роботи системи змащення. Тому в сучасних компресорах, що працюють на галоїдопохідних холодоагентах, для підвищення надійності застосовують підігрівачі мастила в картері.

Через наявність плівки мастила на поверхні труб кожухотрубних теплообмінних апаратів знижуються коефіцієнти тепловіддачі при конденсації і

кипінні [9-11, 14, 34]. Тепловіддача при конденсації погіршується з підвищенням концентрації мастила. Тепловіддача при кипінні в об'ємі зі збільшенням концентрації мастила також погіршується.

З підвищенням в'язкості мастила внаслідок збільшення товщини плівки мастила на трубах [12, 34-36] погіршується тепловіддача при кипінні і конденсації. Умови теплопередачі в конденсаторах і випарниках при використанні мастил, що добре розчиняються в холодоагентах, краще, ніж при використанні мастил з обмеженою розчинністю. У випарниках з кипінням всередині труб при малих концентраціях мастила (3-4%) локальні коефіцієнти тепловіддачі можуть трохи збільшуватися за рахунок зміни форми потоку киплячого робочого тіла і кращої змочуваності теплопередаючих поверхонь [9, 10, 35, 36].

З викладеного випливає, що процеси, які відбуваються в окремих вузлах холодильної машини, значною мірою визначаються домішками мастила в холодоагенті. Ці домішки, змінюючи теплофізичні властивості холодоагенту, в значній мірі визначають інтенсивність процесів тепло- і масообміну у випарнику, конденсаторі і компресорі [22, 37-40].

### **5.1 Вплив домішок мастила на теоретичні показники ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG**

Розрахунки характеристик компресорної системи з прямоточним випарником проведені при параметрах, характерних для режиму роботи побутової холодильної машини: температура конденсації –  $T_k = 303$  К, температура початку кипіння –  $T_0 = 258$  К. Дані параметри були обрані таким чином, щоб результати розрахунку, в подальшому, можна було порівняти з результатами виконаних експериментальних досліджень [31, 35, 36]. Гідравлічні втрати тиску в теплообмінних апаратах у виконаних розрахунках не враховувалися.

Процес кипіння холодоагенту в прямоточном випарнику чутливий до присутності домішок мастила з кількох причин [4]. Перш за все, тому, що склад рідкої фази РХМ при кипінні у випарнику змінюється в широких межах (особливо

у випарнику проточного типу). Цей тип випарника з верхньою подачею рідкого агента і нижнім відведенням пару найбільш широко застосовують для малих і середніх холодильних установок.

Якщо установка має мастиловіддільник, то порівняно великі краплі відокремлюються в ньому. Застосування мастиловіддільника зазвичай зменшує концентрацію  $c_g$  приблизно на 30% [4, 25]. Дрібні краплі у вигляді туману проникають в конденсатор, де змішуються з агентом. Далі мастило просувається разом з холодоагентом через дросельний вентиль у випарник.

Концентрація мастила  $c_g$  в РРТ перед дросельним пристроєм при наявності мастиловіддільника зазвичай незначна [4, 25]. Після дроселювання холодоагент з домішками мастила надходить у випарник, де швидко змішується з киплячим в ньому робочим тілом. Температура в кожній точці випарника буде визначатися тиском на всмоктуючому патрубку компресора (якщо знехтувати гідравлічними втратами) і складом киплячого РХМ, який суттєво відрізняється від концентрації робочого тіла, що надходить з конденсатора  $c_g$ . Тому середня концентрація мастила в проточному випарнику збільшується до 8 до 16% [4, 25].

Мастило, яке вноситься з компресора в конденсатор, а звідти у випарник, має знову повернутися в компресор. В іншому випадку порушиться нормальне змащення компресора. По ходу кипіння робочого тіла у випарнику (збільшення ступеня сухості парорідинної суміші) концентрація мастила у рідкій фазі РХМ буде зростати, що сприяє зниженню як інтенсивності теплообмінних процесів [9, 10, 22], так і ефективності обладнання в цілому [22, 24, 25, 41]. Концентрації рідкої фази робочого тіла, що повертається в картер, і РХМ в компресорі повинні бути приблизно рівні, для того щоб усунути вплив недовипареного холодоагенту на коефіцієнт подачі і зменшити процес піноутворення в компресорі.

Кількість недовипареного з РРТ холодоагенту –  $\Delta m_r$  по ходу просування по прямооточному випарнику зменшується за лінійним законом, а концентрація мастила –  $w_{oil}$  у залишковій рідкій фазі зростає за законом гіперболи [4] (див. рисунок 5.1). Всі наведені нижче результати отримані при розрахунку циклів за умови переохолодженні РРТ після конденсатора на 7 К.

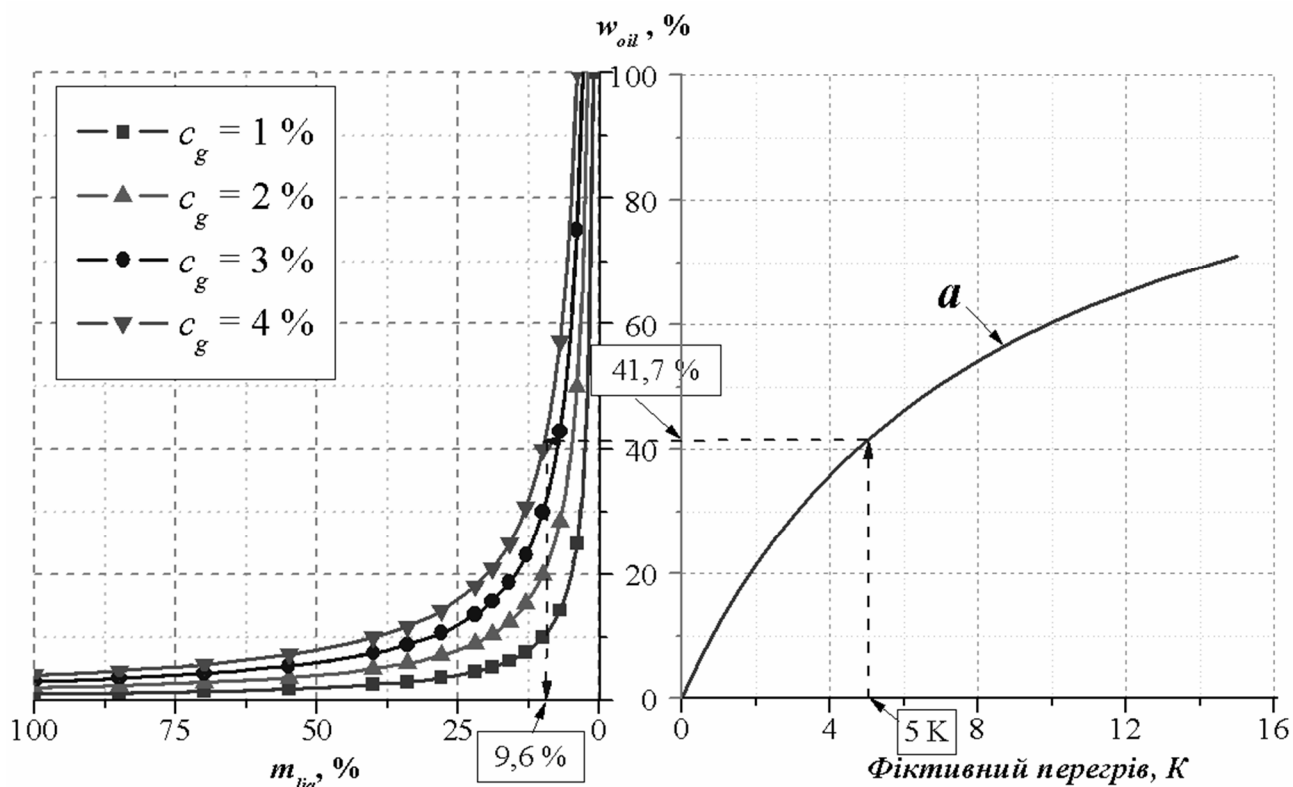


Рисунок 5.1 – Залежність концентрації мастила у залишковій рідині -  $w_{oil}$  в прямоточному випарнику від кількості залишкової рідини у випарнику -  $m_{liq}$  для робочого тіла DME / TEG. (Температура кипіння чистого DME - 258 K). Допоміжна крива "a" служить для визначення  $w_{oil}$  і  $m_{liq}$  при різних значеннях температур фіктивного перегріву.

Таким чином, склад –  $w_{oil}$  і маса рідкої фази РХМ –  $m_{liq}$  в різних точках випарника залежать як від концентрації  $c_g$ , так і від величини фіктивного перегріву [42]. Особливо швидко зростання концентрації мастила в залишковій рідині відбувається при високих ступенях сухості РРТ у випарнику. Наприклад, при  $c_g$  рівній 4 %, концентрація мастила в залишковій рідині РРТ зростає до 41.7 %. Отримані результати показують, що для хорошої роботи випарника потрібно, перш за все, знизити винесення мастила з компресора в конденсатор.

Таким чином, позитивна різниця між температурою кипіння РХМ і чистого агента створює фіктивний перегрів, який повинен враховуватися при налаштуванні терморегулюючого вентиля, оскільки місце установки термочутливого датчика визначає масу залишкової рідини –  $m_{liq}$  і її концентрацію.



Збільшення допустимого перегріву РРТ сприяє реалізації таких позитивних факторів як:

- зменшення маси залишкової рідини на виході з випарника  $m_{liq}$  і маси холодоагенту в залишковій рідині –  $\Delta m_r$ , який не випарився з рідкої фази РХМ;
- збільшення концентрації мастила в залишковій рідині РРТ.

Разом з тим, збільшення перегріву погіршує використання кінцевої частини випарника, яка працює при меншій середній різниці температур між робочим тілом і охолоджуючим середовищем, а, отже, при меншому тепловому навантаженні [4]. У свою чергу зниження теплового навантаження призведе до значного зменшення коефіцієнта тепловіддачі при кипінні РРТ у випарнику при високих ступенях сухості РРТ [9, 10].

Слід також враховувати, що вища температура фіктивного перегріву обмежена ще й умовами необхідності підтримки постійної низької температури в холодильній камері. При установці термочутливого датчика регулюючого вентиля на менший перегрів виникає додаткова небезпека зменшення холодопродуктивності компресорної системи –  $q_{0\,ppt}$  при довипаровуванні РРТ у всмоктуючому трубопроводі в порівнянні з холодопродуктивністю чистого холодоагенту –  $q_0$ .

Проведені розрахунки показують, що мінімально достатнє, з точки зору вирішення холодильних завдань, значення фіктивного перегріву [42, 43] – (МДП) для даного робочого тіла становить приблизно 5-6 К. В даному випадку мова йде не про «оптимальне» (з точки зору вирішення енергетичних та економічних завдань при виробництві холоду) значення фіктивного перегріву, а про величину різниці температур кипіння робочого тіла на виході і на вході у випарник, при якій значення похідних  $dq/d\Delta T_{sup}$ ,  $dl/d\Delta T_{sup}$  і  $d\varepsilon/d\Delta T_{sup}$  практично перестають змінюватися, забезпечується достатня ізотермічність процесу кипіння реального робочого тіла у випарнику і гарантується виключення вологого ходу при стисненні РРТ в компресорі. Виконані розрахунки показують, що зміни величини питомої роботи процесу стиснення в

компресорі зі збільшенням дійсного (для чистого холодоагенту) та фіктивного (для RPT) перегріву носять досить складний характер (див. рис. 5.2 – 5.5).

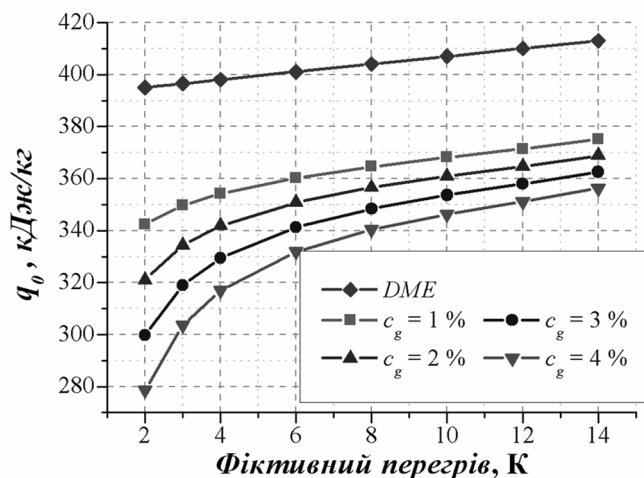


Рисунок 5.2 – Залежність холодопродуктивності від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

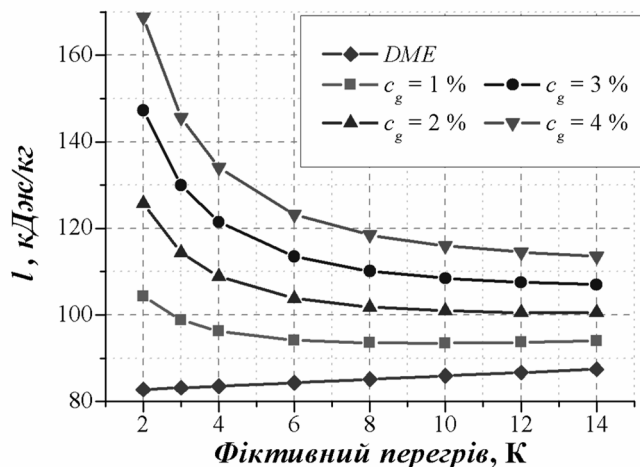


Рисунок 5.3 – Залежність роботи стиснення в компресорі від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

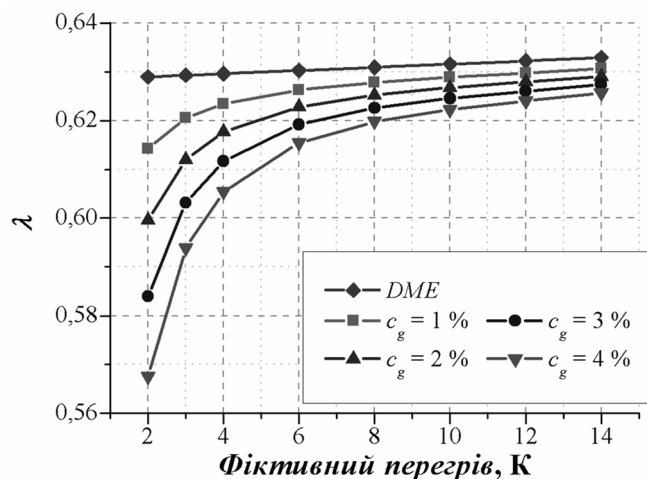


Рисунок 5.4 – Залежність коефіцієнта подачі від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

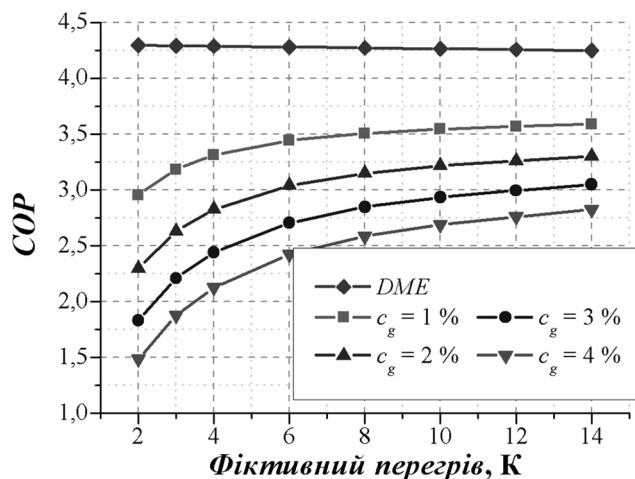


Рисунок 5.5 – Залежність холодильного коефіцієнта від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

При перегрівих вище 5-6 К питома адіабатна робота стиснення має характерну для чистих холодоагентів тенденцію до монотонного збільшення. Причому питома адіабатна робота стиснення для РРТ завжди більше, ніж для чистого холодоагенту. Відносний внесок домішок мастила на абсолютне значення роботи процесу стиснення складає близько 11% на 1% концентрації  $c_g$ .

Загальний негативний вплив домішок мастила в холодоагенті на абсолютне значення холодильного коефіцієнта залежить як від температури кипіння у випарнику, так і від концентрації  $c_g$ . При МДП робочого тіла для даного робочого тіла DME / TEG відносний внесок домішок мастила лежить в межах 6-9% на 1% концентрації мастила  $c_g$ . При оцінці ефективності компресорної системи, слід також враховувати, що можливе довиваровування холодоагенту з рідкої фази РХМ, що потрапляє в картер компресора, є причиною зменшення коефіцієнта подачі –  $\lambda$ . Крім того, через спінювання РХМ в картері компресора, може збільшитися концентрація мастила на виході з конденсатора.

Як показують дослідження термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG (див. розділи 2, 3), присутність мастила в холодоагенті завжди зменшує різницю між ентальпією на вході у випарник і виході з нього в порівнянні з чистим холодоагентом. Цей ефект знаходить своє відображення в зміні питомої холодопродуктивності РРТ і адіабатній роботі стиснення (див. рис. 5.2 - 5.5).

Проведені нещодавно експериментальні дослідження [25] показують, що при збільшенні фіктивного перегріву зменшується масова витрата холодоагенту, а, отже, і загальна холодопродуктивність установки. Отже, з метою забезпечення заданої холодопродуктивності холодильного обладнання, витрата реального робочого тіла в порівнянні з чистим холодоагентом (тобто без мастила) має бути збільшена. Причому за своїм впливом на холодопродуктивність компресорної системи вибір сорту мастила часом має не менше значення, ніж вибір самого холодоагенту [22-25, 44].

На рисунках 5.6 – 5.9 показано порівняння величини холодопродуктивності, роботи стиснення, холодильного коефіцієнта та коефіцієнта  $tewi$  компресорної системи для різних робочих тіл

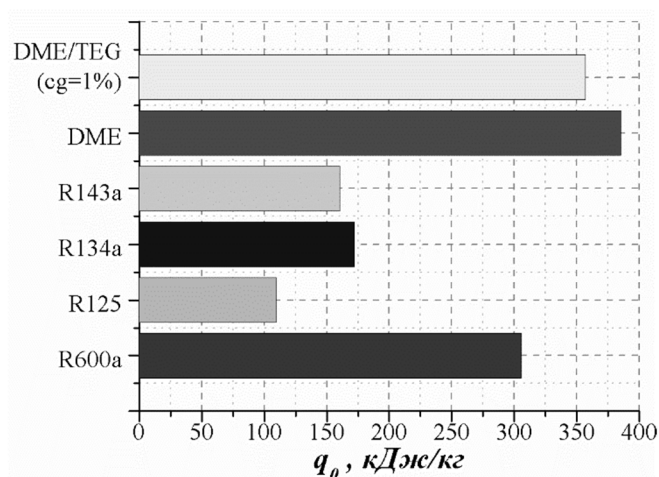


Рисунок 5.6 – Порівняння величини холодопродуктивності компресорної системи для різних робочих тіл

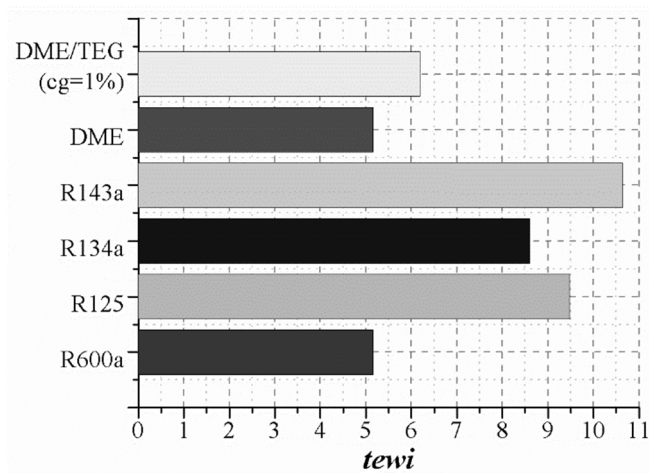


Рисунок 5.7 – Порівняння величини коефіцієнта  $tewi$  компресорної системи для різних робочих тіл

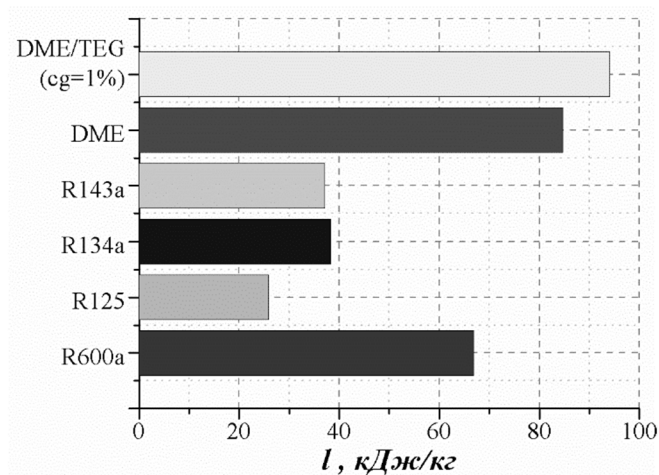


Рисунок 5.8 – Порівняння величини роботи стиснення в компресорі компресорної системи для різних робочих тіл

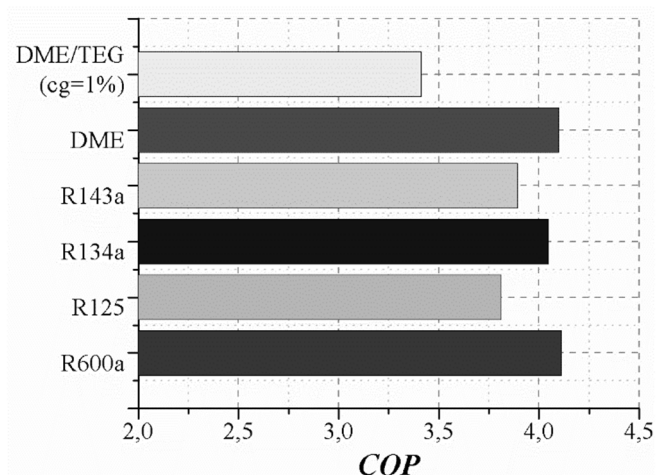


Рисунок 5.9 – Порівняння величини холодильного коефіцієнта компресорної системи для різних робочих тіл

Парова фаза, що виходить з випарника РРТ, практично не містить мастила. Тому для повернення мастила в картер компресора з випарника відбирається волога пара. Точніше - парова фаза чистого холодоагенту з краплями рідкого РХМ. Якщо процес охолодження повинен здійснюватися при постійній температурі, необхідно або скоротити інтервал дегазації у випарнику, або знизити в ньому тиск [4].

Обидва ці рішення мають негативні наслідки. З одного боку, якщо в компресор буде надходити волога пара, то це призведе до зменшення коефіцієнта подачі і зростання концентрації  $c_g$ . З іншого - прагнення до значного інтервалу дегазації за рахунок зниження тиску всмоктування призведе до збільшення ступеня стиснення в компресорі. Внаслідок цього також відбудеться зниження коефіцієнта подачі і збільшення роботи стиснення робочого тіла в компресорі [42].

Ці негативні фактори можна усунути шляхом застосування регенеративного теплообмінника. Відпрацьоване в прямоточном випарнику РРТ доцільно направляти в регенеративний теплообмінник для його довипаровування. При цьому буде досягатися переохолодження основного потоку рідкого робочого тіла, що надходить на дроселювання. Термочутливий датчик при цьому повинен встановлюватися після теплообмінника [4, 42].

## **5.2 Вплив домішок мастила на теоретичні показники ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG із застосуванням регенеративного теплообмінника**

Процес регенеративного теплообміну при циркуляції мастила по контуру компресорної системи має істотні відмінності від процесів з чистим холодоагентом [4, 22]. У регенераторі відбувається не перегрів чистої пари, а процес довипаровування при зростаючій температурі пари. Початок процесу регенерації вже не фіксується правою кривою насичення чистого холодоагенту, а залежить від прийнятого в розрахунку або на практиці рівня фіктивного перегріву РРТ у випарнику [4, 22].

Розрахунки характеристик компресорної системи з прямоточним випарником

проведені при параметрах, характерних для режиму роботи побутової холодильної машини: температура конденсації –  $T_k = 303$  К, температура початку кипіння –  $T_0 = 258$  К. Гідравлічні втрати тиску в теплообмінних апаратах у виконаних розрахунках не враховувалися. При виконанні розрахунків було прийнято, що в випарнику ступінь сухості, відповідає фіктивному перегріву в 5 К.

Виконані розрахунки показують, що зміни величини питомої роботи процесу стиснення в компресорі зі збільшенням дійсного (для чистого холодоагенту) та фіктивного (для РРТ) перегріву носять досить складний характер (див. рис. 5.10 - 5.13).

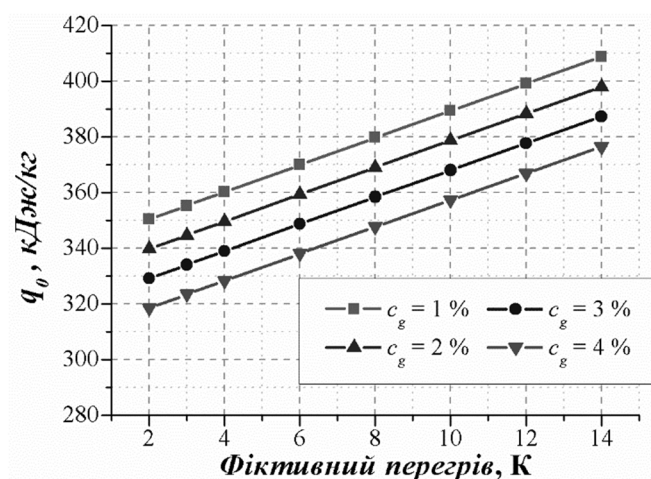


Рисунок 5.10 – Залежність холодопродуктивності від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

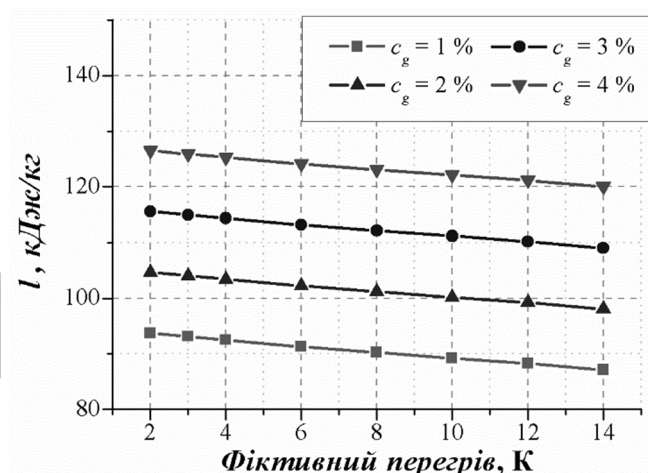


Рисунок 5.11 – Залежність роботи стиснення в компресорі від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME/ TEG

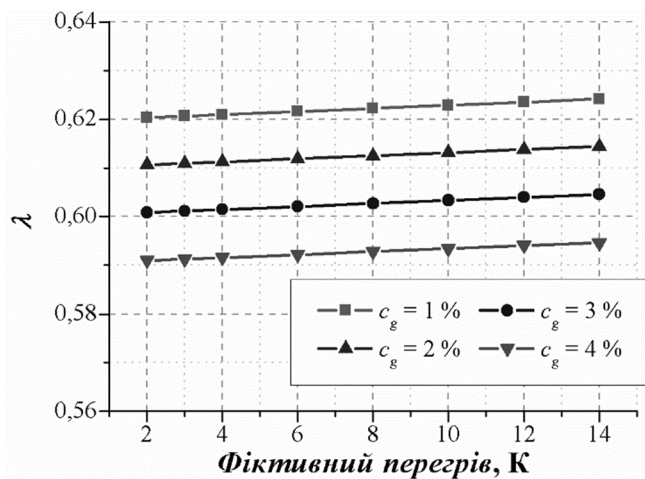


Рисунок 5.12 – Залежність коефіцієнта подачі від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

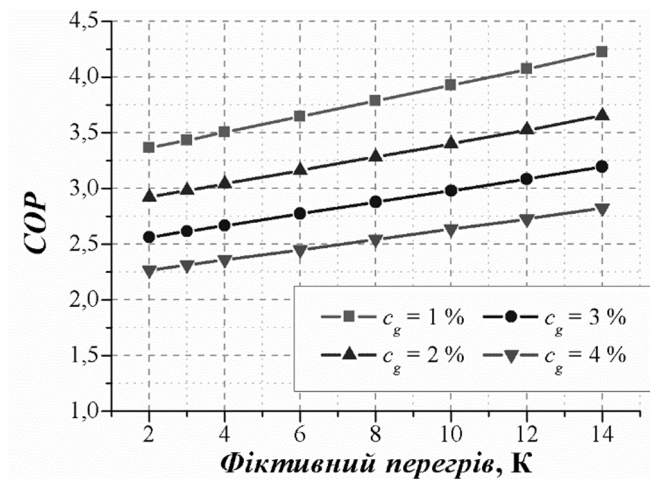


Рисунок 5.13 – Залежність холодильного коефіцієнта від величини фіктивного перегріву при різних концентраціях мастила перед дросельним пристроєм для робочого тіла DME / TEG

### 5.3 Визначення теоретичних показників еколого-енергетичної ефективності компресорної системи для реального робочого тіла DME / TEG

Визначення ефективності окремих апаратів, установок і систем в цілому базується на ексергетичному методі аналізу, що дозволяє не лише розраховувати ексергетичний ККД (коефіцієнт корисної дії), але й визначити втрати ексергії в окремих апаратах, машинах і елементах установок.

Розрахунки характеристик компресорної системи з прямоточним випарником проведені при параметрах, характерних для режиму роботи побутової холодильної машини: температура конденсації –  $T_k = 303$  К, температура початку кипіння –  $T_0 = 258$  К. Гідравлічні втрати тиску в теплообмінних апаратах у виконаних розрахунках не враховувалися.

Спочатку визначилися параметри робочого тіла у характерних точках холодильного циклу. По різниці ентальпій в характерних точках циклу визначалися питомі теплові навантаження окремих теплообмінних апаратів.

## Розрахунок ексергетичних характеристик вузлів холодильної установки.

### *Електродвигун.*

Питома кількість ексергії, підведеної до електродвигуна компресора

$$e_{ex} = l_{cm} \quad (5.1)$$

де  $l_{cm}$  - питома робота компресора.

Питома ексергія, що підводиться до компресору

$$e_{\epsilon} = e_{ex} \cdot \eta_{em}, \quad (5.2)$$

де  $\eta_{em}$  - електромеханічний ККД компресора.

Електромеханічні втрати ексергії

$$d_{em} = e_{ex} - e_{\epsilon}. \quad (5.3)$$

### *Компресор.*

Ексергетичний баланс компресора можна представити у вигляді

$$e_1 + e_{\epsilon} = e_2 + d_{cm}. \quad (5.4)$$

де  $e_1, e_2$  – питомі ексергії робочого тіла в характерних точках.

Внутрішні втрати ексергії в компресорі (див. рис. 5.14):

$$d_{cm} = e_{\epsilon} - (e_2 - e_1). \quad (5.5)$$



## Ексергетичний ККД компресора

$$\eta'_{\text{КМ}} = \frac{e_2}{e_6 + e_1}, \quad (5.6)$$

$$\eta''_{\text{КМ}} = \frac{e_2 - e_1}{e_6}, \quad (5.7)$$

де  $\eta'$  - ексергетичний ККД, який визначається як відношення сумарної вихідної ексергії системи до сумарної вхідної ексергії;  $\eta''$  - ексергетичний ККД, який визначається як відношення повного корисного ефекту, отриманого у системі, до загальної кількості ексергетичних втрат.

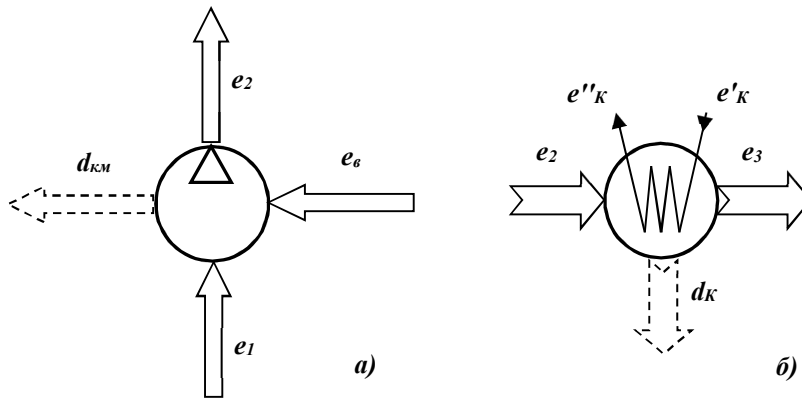


Рисунок 5.14 - Схема потоків ексергії:

а) - в компресорі; б) - в конденсаторі.

**Конденсатор.**

Тепловий баланс конденсатора виглядає як

$$(h''_K - h'_K) \cdot G_K = (h_2 - h_3) \cdot G_{\text{ХЛ}}, \quad (5.8)$$

де  $h'_K$ ,  $h''_K$  - ентальпії охолоджуючої рідини (води) на вході та виході з конденсатору, відповідно, кДж/кг;  $h_2$ ,  $h_3$  - ентальпії робочого тіла на вході та виході

з конденсатору, відповідно, кДж/кг;  $G_K$  - витрата охолоджуючої рідини на охолодження робочого тіла в конденсаторі, кг/с.

Витрати охолоджуючої рідини в конденсаторі визначалися за рівнянням

$$G_K = \frac{q_K}{h_K'' - h_K'} \cdot G_{ХЛ}, \quad (5.9)$$

де  $q_K$  – питоме теплове навантаження конденсатора, кДж/кг.

Ексергетичний баланс конденсатора виглядає як

$$e_2 + e_K' = e_3 + e_K'' + d_K, \quad (5.10)$$

але при умові, що теплота охолоджуючої рідини на виході з конденсатора не використовується, можна припустити  $e_K'' = 0$  і рівняння (5.10) прийме вигляд

$$e_2 + e_K' = e_3 + d_K. \quad (5.11)$$

Визначення величин ексергій охолоджуючої рідини, які були введені і виведені з конденсатора, проводилось за рівняннями:

$$e_K' = \left[ h_K' - h_{oc}^B - T_{oc} \cdot (s_K' - s_{oc}^B) \right] \cdot \frac{G_K}{G_{ХЛ}}, \quad (5.12)$$

$$e_K'' = \left[ h_K'' - h_{oc}^B - T_{oc} \cdot (s_K'' - s_{oc}^B) \right] \cdot \frac{G_K}{G_{ХЛ}}, \quad (5.13)$$

де  $s_K'$ ,  $s_K''$  - ентропії охолоджуючої рідини (води) на вході та виході з конденсатору, відповідно, кДж/(кг·К);  $h_{oc}^B$ ,  $s_{oc}^B$  - ентальпія і ентропія охолоджуючої рідини при параметрах оточуючої середовища.

Виходячи з (5.11) ексергетичні втрати в конденсаторі визначалися за рівнянням

$$d_K = (e_2 - e_3) + e'_K. \quad (5.14)$$

Ексергетичні ККД конденсатора визначали як:

$$\eta'_K = \frac{e_3}{e'_K + e_2}, \quad (5.15)$$

$$\eta''_K = \frac{e''_K - e'_K}{e_2 - e_3}. \quad (5.16)$$

### ***Переохолоджувач.***

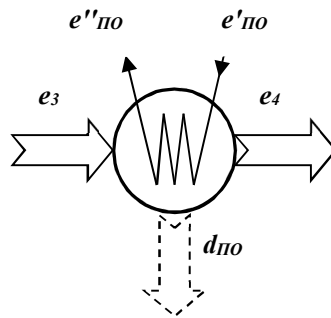


Рисунок 5.15 - Схема потоків ексергії в переохолоджувачі

Ексергетичний баланс переохолоджувача

$$e_3 + e'_{\text{по}} = e_4 + e''_{\text{по}} + d_{\text{по}}. \quad (5.17)$$

Тепло води на виході з переохолоджувача не використовується і  $e''_{\text{по}} = 0$ . Оскільки вода на вході в переохолоджувач знаходиться в рівновазі з оточуючим середовищем, то  $e'_{\text{по}} = 0$ .

$$e_3 = e_4 + d_{\text{по}}. \quad (5.18)$$

Ексергетичні втрати в переохолоджувачі

$$d_{\text{ПО}} = e_3 - e_4. \quad (5.19)$$

Визначаємо температуру води на виході з переохолоджувача

$$t''_{\text{ПО}} = \frac{G_{\text{ХЛ}} \cdot (h_3 - h_4)}{C_p^B \cdot G_{\text{ПО}}} + t'_{\text{ПО}}. \quad (5.20)$$

Ексергія, винесена охолоджуючою рідиною з переохолоджувача

$$e''_{\text{ПО}} = \left[ h''_{\text{ПО}} - h_{oc}^B - T_{oc} \cdot (s''_{\text{ПО}} - s_{oc}^B) \right] \cdot \frac{G_{\text{ПО}}}{G_{\text{ХЛ}}}, \quad (5.21)$$

де  $h''_{\text{ПО}}$ ,  $s''_{\text{ПО}}$  - ентальпія і ентропія охолоджуючої рідини на виході з переохолоджувача:

Ексергетичний ККД переохолоджувача:

$$\eta'_{\text{ПО}} = \frac{e_4}{e_3} \quad (5.22)$$

$$\eta''_{\text{ПО}} = \frac{e''_{\text{ПО}} - e'_{\text{ПО}}}{e_3 - e_4}. \quad (5.23)$$

**Регулюючий клапан (дросель).**

Ексергетичний баланс дроселя

$$e_4 = e_5 + d_{\text{РД}}. \quad (5.24)$$

Ексергетичні втрати в дроселі

$$d_{PD} = e_4 - e_5. \quad (5.25)$$

Ексергетичний ККД дроселя

$$\eta'_{PD} = \frac{e_5}{e_4}. \quad (5.26)$$

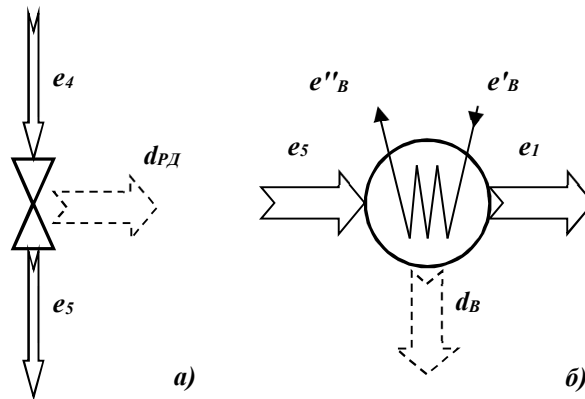


Рисунок 5.16. Схема потоків ексергії в дроселі (а) і випарнику (б).

### **Випарник.**

Ексергетичний баланс випарника

$$e_5 + e'_B = e_1 + e''_B + d_B \quad (5.27)$$

Оскільки властивості холодоносія нам не відомі, ексергетичну холодопродуктивність (ексергію, отриману холодоносієм) визначаємо з виразу

$$e_0 = \Delta e_B = e''_B - e'_B = q_0 \cdot \overline{(\tau_q)_B}, \quad (5.28)$$

де  $\overline{(\tau_q)_B}$  - коефіцієнт роботоздатності холодоносія;  $\overline{T_B}$  - середня логарифмічна температура холодоносія.

$$\overline{T_B} = \frac{T'_B - T''_B}{\ln\left(\frac{T'_B}{T''_B}\right)} \quad (5.29)$$

$$\overline{(\tau_q)_B} = 1 - \frac{T}{\overline{T_B}} \quad (5.30)$$

Ексергетичні втрати у випарнику

$$d_B = (e_5 - e_1) - \Delta e_B. \quad (5.31)$$

Ексергетичний ККД випарника

$$\eta''_B = \frac{\Delta e_B}{e_5 - e_1}. \quad (5.32)$$

Ексергетичний баланс установки

$$e_{ex} + e'_K = e_0 + \Sigma d, \quad (5.33)$$

де  $\Sigma d$  - сума ексергетичних втрат установки.

$$\Sigma d = d_{em} + d_{km} + d_K + d_{ПО} + d_{РД} + d_B \quad (5.34)$$

### **Визначення еколого-енергетичних характеристик установки.**

На початку 1990-х років при оцінюванні перспектив використання альтернативних холодоагентів почав використовуватися метод TEWI-аналізу. Величина Повного Еквіваленту Глобального Потепління - TEWI (Total Equivalent Warming Impact) була запропонована для врахування енергетичних і екологічних факторів, що впливають на збільшення парникового ефекту. Цей критерій враховує

як прямий вклад у збільшення парникового ефекту від емісії холодоагентів, так і непрямий вклад від викиду CO<sub>2</sub> при виробленні електроенергії, необхідної для експлуатації холодильного обладнання [22].

$$TEWI = GWP_{XЛ} \cdot L_{XЛ} \cdot N + GWP_{XЛ} \cdot m_{XЛ} \cdot (1 - \alpha) + \\ + GWP_{BA} \cdot m_{BA} + \beta \cdot N_{ПОЛН} \cdot N \quad (5.35)$$

де  $GWP_{XЛ}$ ,  $GWP_{BA}$  – потенціали глобального потепління холодоагенту і спеніваючого агента у ізоляції, відповідно, кг(CO<sub>2</sub>) / кг;  $L_{XЛ}$  – витік холодоагенту, кг / рік;  $m_{XЛ}$  – маса холодоагенту в установці, кг;  $N_{ПОЛН}$  – потужність, що споживається компресором;  $N$  – строк експлуатації холодильного обладнання;  $\beta$  – емісія CO<sub>2</sub> при виробленні 1кВт·години електроенергії, кг(CO<sub>2</sub>)/кВтгодина, прийнята для України  $\beta = 0.7$ ;  $\alpha$  – ступінь утилізації холодоагенту (частка утилізованого після закінчення експлуатації холодоагенту), приймаємо  $\alpha = 0$ .

Як результат подальшого розвитку методики TEWI-аналізу, було включення в нього розрахунку непрямого внеску від енергозатрат на створення обладнання і ексергетичних втрат, було отримано метод еколого-термoeкономiчного аналізу холодильного обладнання. Сформульовані в рамках цього метода коефіцієнти (наприклад, коефіцієнт  $tewi$ ) дуже зручні при аналізі ефективності, оскільки вони не залежать від продуктивності обладнання.

Найбільш простим і зручним для попереднього аналізу перспектив застосування того чи іншого альтернативного холодоагенту є питоме (віднесене до холодопродуктивності) значення  $TEWI'$  і коефіцієнт питомої емісії парникових газів [22]

$$tewi = \frac{TEWI}{TEWI_Q}, \quad (5.36)$$

де  $TEWI_Q$  – емісія CO<sub>2</sub> від частини енергії, що перетворена на холод, кг(CO<sub>2</sub>)

$$TEWI_Q = \beta \cdot e_0 \cdot N \quad (5.37)$$

Як зазначено в [22] коефіцієнт питомої емісії парникових газів характеризує екологічну чистоту (з точки зору впливу на парниковий ефект) отримання одиниці холоду (ексергії холоду). Значення  $tewi$  завжди більше одиниці. Чим менше значення  $tewi$ , тим менше рівень екологічного впливу на природу при створенні одиниці ексергії отриманого холоду

Результати еколого-енергетичного розрахунку холодильної установки для чистого холодоагенту та реального робочого тіла (розчину DME / TEG) наведені у таблиці 5.1



Таблиця 5.1 – Результати еколого-енергетичного розрахунку холодильної установки для чистого холодоагенту та реального робочого тіла

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
Визначення енергетичних характеристик установки				
питома холодопродуктивність	$q_0$	402.5867	366.0257	кДж/кг
питоме теплове навантаження конденсатора	$q_{кд}$	439.5589	437.0469	кДж/кг
питоме теплове навантаження переохолоджувача	$q_{по}$	47.77159	12.27789	кДж/кг
питома внутрішня робота компресора	$l$	84.74378	83.29914	кДж/кг
питома електрична потужність	$l_{км}$	94.15976	92.5546	кДж/кг
Перевірка енергетичного балансу				
	$q_k + q_{по}$	487.3304	449.3248	кДж/кг
	$q_0 + l$	487.3304	449.3248	кДж/кг
холодопродуктивність	$Q_0$	7.800405	7.31493	кВт
теплове навантаження конденсатора	$Q_k$	8.516768	8.734272	кВт
теплове навантаження переохолоджувача	$Q_{по}$	0.925609	0.24537	кВт

Продовження таблиці 5.1

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
внутрішня робота компресора	$L$	1.641971	1.664712	кВт
електрична потужність	$N_e$	1.824413	1.84968	кВт
холодильний коефіцієнт	$\varepsilon$	4.27557	3.9547	
Визначення ексергетичних характеристик установки				
компресор				
питома ексергія, підведена до установки	$e_{ex}$	94.15976	92.5546	кДж/кг
електромеханічні втрати ексергії	$d_{эм}$	9.415976	9.25546	кДж/кг
питома внутрішня ексергія	$e_{\sigma}$	84.74378	83.29914	кДж/кг
питомі внутрішні втрати ексергії в компресорі	$d_{км}$	9.389183	9.254175	кДж/кг
ККД "корисний ефект на витрати"	$\eta_{км}$	0.889205	0.888904	
ККД "вихід на вхід"	$\eta_{км}$	0.910867	0.911862	
конденсатор				
ентальпія води на вході в конденсатор	$h'_k$	96.5566	96.5566	кДж/кг(води)

Продовження таблиці 5.1

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
ентропія води на вході в конденсатор	$s'_k$	0.339054	0.339054	кДж/(кг(води)*К)
ентальпія води при параметрах ОС	$h^6_{oc}$	29.52552	29.52552	кДж/кг(води)
ентропія води при параметрах ОС	$s^6_{oc}$	0.106364	0.106364	кДж/(кг(води)*К)
ексергія води на вході в конденсатор	$e'_k$	1.842955	1.842955	кДж/кг(води)
		77.48969	77.04686	кДж/кг
ентропія води на виході із конденсатора	$s''_k$	0.374206	0.374206	кДж/(кг(води)*К)
ексергія води на виході із конденсатора	$e''_k$	2.449262	2.449262	кДж/кг(води)
		102.9828	102.3943	кДж/кг
питомі внутрішні втрати ексергії в конденсаторі	$d_{k\partial}$	112.9326	112.2263	кДж/кг
КПД "вихід на вхід"	$\eta_{k\partial}$	0.348864	0.3505	
ККД "корисний ефект на витрати"	$\eta_{k\partial}$	0.719272	0.720517	
переохолоджувач				
питомі внутрішні втрати ексергії	$d_{no}$	2.111707	0.947467	кДж/кг

Продовження таблиці 5.1

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
температура води на виході з переохолоджувача	$t''_{no}$	8.474821	7.390962	°C
ентальпія води на виході з переохолоджувача	$h''_{no}$	35.71856	31.16765	кДж/кг(води)
ентропія води на виході з переохолоджувача	$s''_{no}$	0.128412	0.112221	кДж/(кг(води)*К)
ексергія води на виході з переохолоджувача	$e''_{no}$	0.016242	0.001145	кДж/кг(води)
		0.125744	0.008592	кДж/кг
КПД "вихід на вхід"	$\eta_{no}$	0.9651	0.984356	
ККД "корисний ефект на витрати"	$\eta_{no}$	0.059546	0.009068	
дросель				
питомі внутрішні втрати ексергії в дроселі	$d_{op}$	3.64233	7.689248	кДж/кг
ККД	$\eta_{op}$	0.937626	0.871018	

Продовження таблиці 5.1

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
випарник				
середня логарифмічна температура розсолу у випарнику	$t_{cp_n}$	-5.51526	-5.51526	°C
	$\tau$	-0.04676	-0.04676	
різниця питомих ексергій розсолу	$e''_n - e'_n$	18.82594	17.11626	кДж/кг
питомі внутрішні втрати ексергії у випарнику	$d_{исп}$	15.33175	13.11255	кДж/кг
ККД	$\eta_{исп}$	0.551148	0.566223	
сума питомих втрат ексергії	$\Sigma d$	152.8235	152.4852	кДж/кг
Перевірка ексергетичного балансу				
	$e_{ex} + e'_s$	171.6494	169.6015	кДж/кг
	$e_0 + \Sigma d$	171.6494	169.6015	кДж/кг
Ексергетичний ККД установки	$\eta_{ex}$	0.109677	0.10092	
Визначення еколого-енергетичних характеристик				

Продовження таблиці 5.1

Параметр		DME	DME/TEG	Розмірність
коефіцієнт зведеної емісії парникових газів	$\beta$	0.7	0.7	кг(CO <sub>2</sub> )/кВт
	$\alpha$	0	0	
<i>GWP</i> для PPT	<i>GWP</i>	1	1	кг(CO <sub>2</sub> )/кг
<i>TEWI</i>	<i>TEWI</i>	167890	170214.1	кг(CO <sub>2</sub> )
потенціал глобального потепління, за 100 років	$TEWI' = TEWI / Q_0$	21523.24	23269.41	
$TEWI_Q$	$TEWI_Q$	33551.18	31463.05	кг(CO <sub>2</sub> )
<i>tewi</i>	<i>tewi</i>	5.003996	5.409967	

Результати еколого-енергетичного розрахунку холодильної установки були представлені у вигляді діаграми ексергетичних потоків компресійної холодильної установки та зображені на рисунку 5.17

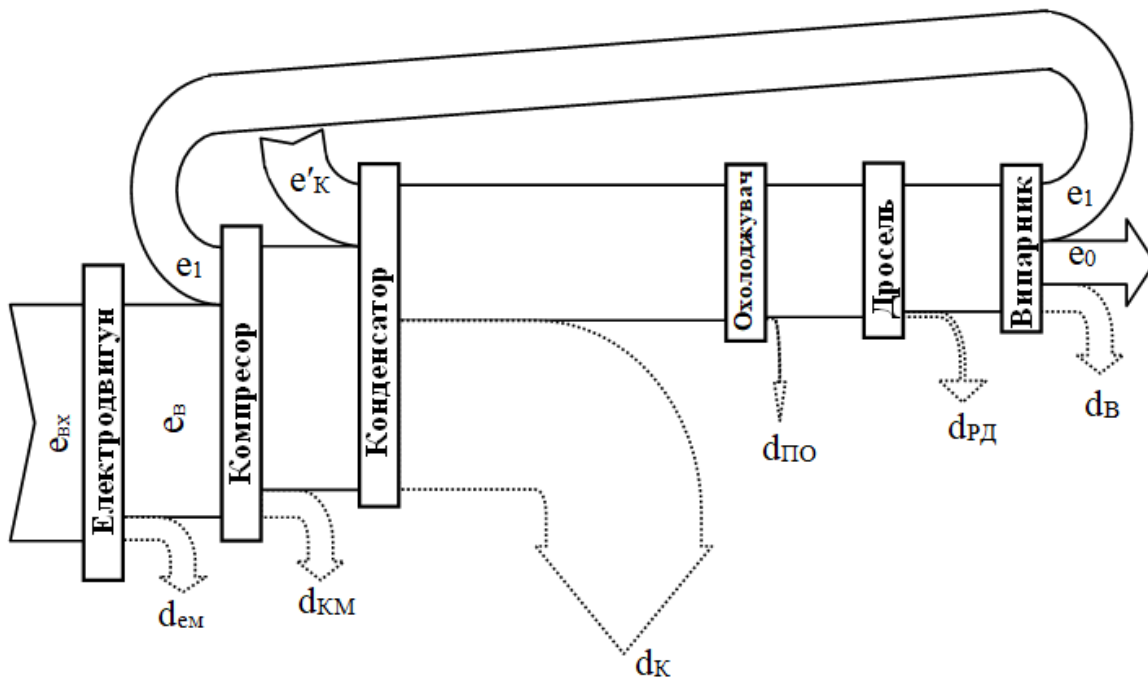


Рис. 5.17 - Діаграма ексергетичних потоків компресійної холодильної установки

#### 5.4 Висновки за розділом

Виконане дослідження показує, що при температурах кипіння  $T_0 = 258$  К, конденсації  $T_K = 303$  К, при заданому фіктивному перегріві 6-7 К відносний внесок домішок мастила в зміну роботи стиснення складає близько 11%, питомої холодопродуктивності - 2,2%, холодильного коефіцієнта - 6-9% на 1% концентрації мастила у холодоагенті перед дросельним пристроєм. Показники еколого-енергетичної ефективності компресорної системи, в якій використовується холодоагент DME, за рахунок впливу домішок компресорного мастила змінюються на 15-17%. Цю обставину необхідно враховувати при оцінці перспектив

застосування альтернативних холодоагентів у новому поколінні холодильного обладнання.

### 5.5 Список використаних джерел за розділом

1. Youbi-Idrissi M. The effect of oil in refrigeration: Current research issues and critical review of thermodynamic aspects / M. Youbi-Idrissi, J. Bonjour // *Int. J. Refrig.* – 2008 – № 31. – P. 165-179.
2. Bambach G. Gas Verhalten von Mineralol – F12 / G. Bambach // *Kaltemaschinen Abhandlung.* – 1955. – № 9. – P. 17–21.
3. Spauschus H.O. Thermodynamic Properties of Refrigerant-Oil Solutions / H.O. Spauschus // *ASHRAE J.* – 1963. – Part 2. – P. 63–71.
4. Мельцер Л. З. Смазка фреоновых холодильных машин / Л. З. Мельцер. – Москва : Пищевая промышленность, 1969. – 132 с.
5. Мельцер Л.З. Теплофизические свойства холодильных масел и их растворов с фреоном 22 / Л.З. Мельцер, Т.С. Дремлюх, С.К. Чернышев // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1977. – №11. – С. 99–118.
6. Estimation of possibility of usage of quasiazeotropic mixture R134a/R152a in refrigerating engineering: proc. of 4th IIR Gustav Lorentzen Conf. of Natural Working Fluids / National Institute of Standards and Technology, (Purdue, USA). – P.: NIST, 2000. – 623 p.
7. Bambach G. Kaltetechnik. – 1956. – №7.
8. Andrade E.N. Oil concentration in Refrigerants: in situ measurement / E.N. Andrade, E. Skowron, V.W. Goldschmidt, E.A. Groll // *Int. J. Refrig.* – 1999. – № 22. – P. 499–508.
9. Zürcher O. In-Tube Flow Boiling of R-407C and R407C/Oil Mixtures Part I: Microfin Tube / O. Zürcher, J.D. Thom, D. Favrat // *HVAC&R Research.* – 1999. – № 4. – P. 347-372.



10. Zürcher O. In-Tube Flow Boiling of R-407C and R407C/Oil Mixtures Part II: Plain Tube Results and Predictions / O. Zürcher, J.D. Thom, D. Favrat // HVAC&R Research. 1999. – № 4. – P. 373-399.
11. Kedzierski M.A. Enhancement of R123 pool boiling by the addition of hydrocarbons / M.A. Kedzierski // Int. J. Refrig. – 2000. – № 23. – P. 89-100.
12. Kedzierski M.A. The effect of lubricant concentration, miscibility, and viscosity on R134a pool boiling / M.A. Kedzierski // Int. J. Refrig. – 2001. – № 24. – P. 348-366.
13. Lebreton J-M. Oil Concentration Measurement in Saturated Liquid Refrigerant Flowing Inside a Refrigeration Machine / J-M. Lebreton, L. Vuillame, E. Morvan, O. Lottin // Int. J. Appl. Therm. – 2001. – № 2. – P. 53–60.
14. Kedzierski M.A. A semi-theoretical model for predicting refrigerant/lubricant mixture pool boiling heat transfer / M.A. Kedzierski // Int. J. Refrig. – 2003. – № 26. – P. 337-348.
15. Затворницкий Ю. Г. Влияние характеристик смазочного масла на его унос и циркуляцию в холодильной машине: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.14.05 / Ю.Г. Затворницкий – Од., 1988. – 18с.
16. Дремлюх Т. С. Экспериментальное исследование свойств растворов фреонов и масел: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Т.С. Дремлюх – Од., 1967.
17. Силина Л. Б. Исследование эксплуатационных характеристик новых смазочных масел для холодильных машин и совершенствование квалификационных методов их испытаний: Дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Л.Б. Силина – Од., 1977. – 256с.
18. Мельцер Л.З. Теплофизические свойства холодильных масел и их растворов с фреоном 22 / Л.З. Мельцер, Т.С. Дремлюх, С.К. Чернышев // Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»). – 1977. – №11. – С. 99–118.

19. Чек А. А. Экспериментальное исследование процессов циркуляции масла в трубопроводах холодильных машин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / А.А. Чек – Од., 1983. – 17с.
20. Прогнозирование термодинамических свойств экологически чистых рабочих тел для холодильных машин: Тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конференции [Пути интенсификации производства с применением искусственного холода] / М-во освіти і науки України, Одес. держ. академія холоду. – Одеса: ОДАХ, 2006. – 168 с.
21. Marcelino Moisés A. Solubility, density and viscosity of mixture of R-600a and polyol ester oil / A. Marcelino Moisés, R. Barbosa Jader // Int. J. Refrig. – 2008. – № 31. – P. 34-44.
22. Железный В.П. Рабочие тела пароконденсационных холодильных машин: свойства, анализ, применение : моногр. [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Фенікс. – 2012. – 420 с. – ISBN 978-966-438-612-5.
23. Железный, В.П. Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах: моногр. [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Феникс, 2013. – 419с.
24. Youbi-Idrissi M., Bonjour J, Marvillet C., Meunier F. Impact of Refrigerant-Oil Solubility on an Evaporator performances working with R-407C / M. Youbi-Idrissi, J. Bonjour, C. Marvillet, F. Meunier // Int. J. Refrig. – 2003. – Vol. 26. – P. 284–292.
25. Youbi-Idrissi M. Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model / M. Youbi-Idrissi, J. Bonjour, M.F. Terrier, C. Marvillet, F. Meunier // Int. J. Refrig. – 2004 – № 27. – P. 215–224.
26. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть 2. / Д.А. Проценко, Ю.В. Семенюк, С.В. Ниченко, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. - 2006, №4 (102). - С.29-34.
27. Железний В.П. Реальне робоче тіло R134a/Castrol Icematic SW22 / В.П. Железний, Д.О. Проценко, С.М. Анчербак, В.В. Сечених // Холод М+Т. – 2004. – № 6. – С. 15–19.

28. Железный В.П. Влияние примесей масла на теоретические показатели эффективности холодильной системы / В.П. Железный, Д.А. Проценко, С.В. Ниченко // Холодильная техника. – 2005. – №11. – С.42–45.
29. Железный В.П., Проценко Д.А., Ниченко С.В. Влияние примесей масла на теоретические показатели эффективности холодильной системы / В.П. Железный, Д.А. Проценко, С.В. Ниченко // Холодильная техника. – 2005. – №12. – С.34–37.
30. Влияние примесей компрессорного масла Planetelf ACD 100 FY на эффективность термодинамического цикла теплового насоса на хладагенте R245fa: зб. наук. праць міжнародної науково-технічної конференції [Промисловий холод і аміак] (Одеса, 28-30 серпня 2006 р.) / Одесский технологический институт холодильной промышленности. – О.: ОТИХП, 1989. – 209 с.
31. Lottin O. Effects of synthetic oil in a compression refrigeration system using R410A. Part I: modelling of the whole system and analysis of its response to an increase in the amount of circulating oil / O. Lottin, P. Guillemeta, J-M. Lebreton // Int. J. Refrig. – 2003. – № 26. – P. 772-782.
32. Influence of compressor oil admixtures on thermodynamic efficiency of compressor system : proc. 5-th international conference [“Compressors – 2006”], (Papiernička, Slovak Republic, 2006) / International Institute of Refrigeration – P. : IIR, 2004. – 785 p.
33. Практические аспекты применения диаграмм давление-энтальпия для реальных рабочих тел: зб. наук. праць [“Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”] / М-во освіти і науки України, Одес. держ. академія холоду. – Одеса: ОДАХ, 2005. – 134 с.
34. Monde M. Boiling heat transfer on a fine horizontal wire in a refrigerant-oil mixture / M. Monde, H. Masanori // Heat Transfer-Japanese Research. – 1987. – Vol. 16. – P.48–60.
35. Мельник А. В. Процессы кипения в трубе растворов изобутана с компрессорным маслом (Эксперимент, моделирование): Дисс. канд.тех.наук. – Одесса. – 2014. 149 с.

36. Лукьянов Н. Н. Изучение перспектив применения нанотехнологий в бытовой холодильной технике (теплофизический эксперимент, моделирование, эколого-энергетический анализ): Дисс. канд.тех.наук. – Одесса. – 2015. 201 с.

37. Medvedev O.O., Zhelezny P.V., Zhelezny V.P. Prediction of phase equilibria and thermodynamic properties of refrigerant/oil solutions (2004) // Fluid Phase Equilibria, 215 (1) , pp. 29-38.

38. Zhelezny P.V., Zhelezny V.P., Prochenko D.A., Ancherbak S.N. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane-compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology (2007) // International Journal of Refrigeration, 30 (3) , pp. 433-445.

39. Zhelezny V.P., Semenyuk Yu.V., Ancherbak S.N., Grebenkov A.J., Beliaeva O.V. An experimental investigation and modelling of the solubility, density and surface tension of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R-245fa)/synthetic polyolester compressor oil solutions (2007) // Journal of Fluorine Chemistry, 128 (9) , pp. 1029-1038.

40. Zhelezny V.P., Sechenyh V.V., Semenyuk Yu.V., Grebenkov A.J., Beliaeva O.V. An experimental investigation and modelling of the viscosity refrigerant/oil solutions (2009) // International Journal of Refrigeration, 32 (6) , pp. 1389-1395.

41. An evaluation of the effects of lubricants on the thermodynamic properties and performance mixtures in refrigeration and air conditioning cycles : proc. of Int. Refrig. Conf. / National Institute of Standards and Technology, (Purdue, USA). – P.: NIST, 1996. – 933 p.

42. Ниченко С. В. Влияние компрессорных масел на термодинамические свойства рабочих тел холодильного оборудования: Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Ниченко Сергей Владимирович – Одесса, 2008. – 236с.

43. Influence of Compressor Oil Admixtures on Efficiency of a Compressor system / V.P. Zhelezny, S.V. Nichenko, Yu.V. Semenyuk, [et al.] // International Journal of Refrigeration – 2009. – V.32, №7 – P. 1526-1535.

44. Желєзний В.П. Термодинамічні властивості озононеруйнівних холодоагентів та їх розчинів з мастилами (Експеримент, методи прогнозування,

проблеми екології): Дис. докт. техн. наук: 05.14.06 / Желєзний Віталій Петрович –  
Одесса, 2002. – 441с.

## ВИСНОВКИ

У дисертації отримані експериментальні дані по термодинамічних властивостях розчинів холодоагенту RE-170 (DME) у модельному мастилі TEG. Велика частина результатів вимірювань отримана вперше, при цьому використані незалежні методи дослідження, що підвищує достовірність експериментальних даних. На підставі отриманих експериментальних даних розроблено методи моделювання термодинамічних властивостей розчинів холодоагент / мастило, вивчено вплив домішок компресорного мастила на термодинамічні властивості холодоагенту DME та показники еколого-енергетичної ефективності компресорної системи, розроблені таблиці довідкових даних по термодинамічних властивостях розчинів DME / TEG.

За результатами проведеного дослідження можна сформулювати наступні висновки:

1. На підставі проведеного експериментально-розрахункового дослідження розроблені таблиці довідкових даних по термодинамічним (включаючи ентальпію і ентропію) властивостям розчинів DME / TEG. Розроблено рекомендації щодо розрахунку термодинамічних властивостей розчинів DME / TEG.

2. Вивчено вплив модельного компресорного мастила TEG на ентальпію і ентропію холодоагенту DME. Показано, що домішки компресорного мастила в значній мірі впливають на термодинамічні властивості PPT. Основні відхилення властивостей чистого холодоагенту від властивостей PXM ( $c_g = 4\%$ ) спостерігаються на виході з випарника при температурі 258 K: для ентальпії 46 кДж/кг; ентропії 0.17 кДж/(кг·K).

3. Показано, що для розчинів холодоагент / мастило, компонентами якого є холодоагенти і компресорні мастила на вуглеводневій основі, ентальпія і ентропія PPT можуть в технологічних додатках розраховуватися за правилами адитивності.

4. На підставі проведених досліджень показано, що для моделювання тиску насиченої пари і поверхневого натягу PXM необхідно враховувати, що склад поверхневого шару має більшу концентрацію холодоагенту ніж в рідкій фазі. У

дисертації запропонована нова методика прогнозування поверхневого натягу холодоагентів і розчинів холодоагент / мастило з використанням інформації про тиск насиченої пари.

5. Виходячи з аналізу надлишкових термодинамічних функцій калоричних властивостей розчинів DME / TEG, можна прийти до висновку про те, що при аналізі параметрів ефективності компресорної системи, в якій використовуються альтернативні холодоагенти, необхідно мати інформацію не тільки для чистих холодоагентів, але і калоричні властивості розчинів холодоагент /мастило.

6. Виконане дослідження показує, що при температурах кипіння  $T_0 = 258$  К, конденсації  $T_K = 303$  К, при заданому фіктивному перегріві 6-7 К відносний внесок домішок мастила в зміну роботи стиснення складає близько 11%, питомої холодопродуктивності - 2,2%, холодильного коефіцієнта - 6-9% на 1% концентрації мастила у холодоагенті перед дросельним пристроєм. Показники еколого-енергетичної ефективності компресорної системи, в якій використовується холодоагент DME, за рахунок впливу домішок компресорного мастила змінюються на 15-17%. Цю обставину необхідно враховувати при оцінці перспектив застосування альтернативних холодоагентів у новому поколінні холодильного обладнання.

**Додаток А****СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО  
АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**



## Праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

### Статті у наукових журналах

1. Семенюк Ю.В., Лозовский Т.Л., Ивченко Д.А., Железный В.П. Методические аспекты исследования теплофизических свойств растворов хладагент/масло // Наукові праці ОНАХТ. – 2009. – Вып. 35. С. 130-136.
2. Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Ивченко Д. А., Приходченко Н. А., Железный В.П. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент, методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло. // Холодильна техніка і технологія. – 2009, №6. – С. 38–46.
3. Ивченко Д.А., Семенюк Ю.В., Железный В.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов диметилового эфира (DME) в триэтиленгликоле (TEG) // Холодильная техника и технология. – 2011. – №4 (132). – С. 25-30
4. Семенюк Ю.В., Железный В.П., Ивченко Д.О., Геллер В.З. Розчини холодоагент/компресорне мастило: проблеми застосування та дослідження властивостей // Холодильна техніка та технологія. – 2013. – № 5 (145) – с.28-34
5. Zhelezny V., Sechenyh V., Ivchenko D., Semenyuk Yu. Prediction of the surface tension for refrigerants and refrigerant-oil solutions (ROS) // International Journal of Refrigeration. – 2014. – Vol. 40. – P. 241-245. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.12.003>
6. Ивченко Д.А., Железный В.П., Мотовой И.В., Шестопалов, К.А.. Экспериментальное исследование теплоемкости растворов диметилового эфира в триэтиленгликоле. Холодильная техника и технология. – 2016. – 52(6), 48-53. <https://doi.org/10.15673/ret.v52i6.475>
7. Ивченко Д.О., Мотовий І.В., Хлієва О.Я., Железный В.П. Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG). Холодильная техника и технология. – 2018. – 54(5), 68-76. <https://doi.org/10.15673/ret.v54i5.1268>

8. Khliyeva O.Y., Ivchenko D.A., Khanchych K.Y., Motovoy I.V., Zhelezny V.P. Взаємозв'язок між поверхневим натягом та тиском насиченої пари для модельних нанофлюїдів. Холодильная техника и технология. – 2019. – 55(1), 40-46. <https://doi.org/10.15673/ret.v55i1.1352>

9. Zhelezny, V. Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C60 solutions / V. Zhelezny et al. // International Journal of Refrigeration. – 2019. – Vol.106. – P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.06.011>

### **Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації**

10. Железный В.П., Семенюк Ю.В., Лозовский Т.Л., Ивченко Д.А. Обобщение результатов выполненных исследований теплофизических свойств растворов хладагент/масло // Материалы IV Международной научно-технической конференции "Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке" Санкт – Петербург. 25-27 ноября 2009.- С.132-134. *Доповідь співавтора.*

11. Semenyuk YU., Zhelezny V., Ivchenko D., Geller V. Refrigerant/Lubricant Mixtures: Problems Of Application And Property Research // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011 - No.191. *Власна доповідь.*

12. Nikitin D., Zhelezny V., Prihodchenko N., Ivchenko D. Surface Tension, Viscosity, And Thermal Conductivity Of Nanolubricants And Vapor Pressure Of Refrigerant/Nanolubricant Mixtures // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011 - No.194. *Власна доповідь.*

13. Zhelezny V., Semenyuk YU., Lozovsky T., Ivchenko D. Application Of Scaling Principles For Prediction Of Pseudo-Critical Parameters Of Refrigerant / Oil Solutions // Proceedings of the 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, August 21-26, 2011 - No.195. *Власна доповідь.*

14. Chen G., Zhelezny V., Shestopalov K., Motovoy I., Ivchenko D. Experimental study of liquid phase heat capacity of dimethyl ether and triethylene glycol solution. -

Proc. 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Seoul, Republic of Korea - 23 - 26 April, 2017 - No.126. <https://doi.org/10.18462/iir.tptpr.2017.0126> *Доповідь співавтора.*

15. Zhelezny V., Motovoy I., Ivchenko D., Chen G., Shestopalov K. Caloric Properties of Dimethyl Ether and Triethylene Glycol Solutions // Proc. the 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration Shanghai, China, April 12-14, 2018 - No.258. *Доповідь співавтора.*

16. Zhelezny V., Faik A., Khliyeva O., Motovoy I., Ivchenko D., Grosu Y., Nikulin A. Caloric properties of R600a solutions in compressor oil containing fullerenes C60. Natural refrigerant solutions for warm climate countries: proc. the 13th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants. Valencia, Spain. June 18 to 20, 2018 - No.1176. <https://doi.org/10.18462/iir.gl.2018.1176>. *Доповідь співавтора, входить до БД Scopus.*

**Додаток Б****ДОКУМЕНТИ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ  
РОБОТИ**

**ПрАТ "УКпостач"**

62301, Харківська обл., Дергачівський р-н,  
м. Дергачі, вул. Залізнична, буд. 31-с  
т/факс: (057) 7869019, (050) 6379488  
E:mail [secretar@uksnab.beer-co.com](mailto:secretar@uksnab.beer-co.com)

**ЧАО «УКснаб»**

62301, Україна, Харьковская обл.,  
Дергачевский р-н, г. Дергачи,  
ул. Железнодорожная, 31-С  
т/факс: (057) 7869019, (050) 6379488  
E:mail [secretar@uksnab.beer-co.com](mailto:secretar@uksnab.beer-co.com)

Вих. № 020/08-140  
від 10.09. 2019р.

Міністерство освіти і науки України

**ДОВІДКА**

про отримання результатів дисертаційної роботи Івченка Дмитра Олександровича «ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ДИМЕТИЛОВОГО ЕТЕРУ У ТРИЕТИЛЕНГЛИКОЛІ (ЕКСПЕРИМЕНТ, МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ)» зі спеціальності 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

ПрАТ «УКпостач», що входить до холдингу «UBC Group», є одним з найпотужніших підприємств України, яке працює у сфері холодильної техніки. Серед основних бізнес-напрямів UBC Group – розробка та виробництво холодильної техніки та надання послуг з модернізації промислового холодильного обладнання. Керівництво UBC Group зацікавлено у реалізації інноваційних проектів, спрямованих на підвищення енергетичної ефективності й конкурентоспроможності вироблюваної продукції.

Беручи до уваги вищевикладене, вважаємо, що наведена в дисертаційній роботі інформація становить інтерес для нашого підприємства з точки зору можливостей подальшого підвищення конкурентоспроможності холодильного обладнання, що випускається, а отримані у дисертації результати розглядаються як такі, які можуть у подальшому використовуватися при реалізації різноманітних проектів ПрАТ «УКпостач».

**Виконавчий директор**  
**ПрАТ «УКпостач»**

**А.Б. Мельничук**