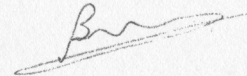


Автореферат
В68 9

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ВОЛЧОК ВІКТОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ



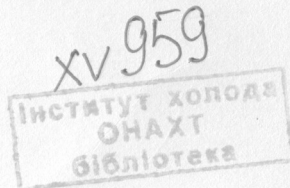
УДК 536.423.536.71:
621.564.2

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЬТЕРНАТИВНИХ
ХОЛОДОАГЕНТІВ СЕРІЇ R400**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова
теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Дисертація є рукописом

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій (ОНАХТ) Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – кандидат технічних наук, доцент

Лапардін Микола Інокентійович,
Одеська національна академія харчових технологій
МОН України, доцент кафедри теплоенергетики та
трубопровідного транспорту енергоносіїв

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, професор

Недоступ Вадим Іоаннович
фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, заступник директора з наукової
роботи

кандидат фізико-математичних наук, доцент

Гоцульський Володимир Якович
Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова
МОН України, доцент кафедри загальної фізики

Захист дисертації відбудеться « 03 » червня 2013 р. о 11:00 годині в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.088.03 в ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Здійснений « 25 » квітня 2013 р.

Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із шляхів подальшого розвитку холодильної техніки є застосування сумішей холодоагентів зі скороченням використання озоноруйнуючих речовин. Суміші мають порівняно з чистими речовинами ряд переваг: збільшення холодопродуктивності установок без особливих конструктивних змін, отримання низьких температур з високими об'ємними та енергетичними характеристиками.

Завдання застосування сумішей речовин в даний час стикається з необхідністю не тільки вивчення їх властивостей, але і з урахуванням їх екологічного впливу на навколишнє середовище в результаті неминучих витоків.

При розробці та проектуванні холодильного устаткування, що працює на багатокомпонентних сумішах часто виникають труднощі, пов'язані з відсутністю достовірної інформації про термодинамічні властивості (ТДВ) багатокомпонентних сумішей холодоагентів. Наявна в літературі інформація про ТДВ обмежена і не дозволяє поширювати отримані закономірності на інші системи. Можливості теоретичних методів розрахунку обмежені і дозволяють отримати лише якісну інформацію про властивості багатокомпонентних робочих тіл.

Істотне прикладне значення має розглянуте у дисертації питання, пов'язане з можливістю визначення ТДВ трикомпонентних сумішей на основі експериментальних даних про бінарні суміші холодоагентів.

При вирішенні розглянутих у дисертації завдань автор спирався на роботи таких відомих вчених як: Анісімов М.А., Бадильєс І.С., Ватанабе К. (Watanabe K.), Чайковський В.Ф., Геллер В.З., Йокозекі А. (Yokozeki A.), Лавренченко Г.К., Мазур В.О., Хмельнюк М.Г. та ін.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота виконана у відповідності до: Постанови Верховної Ради України від 04.02.2004 про ратифікації Кіотського протоколу, який набув чинності 16.02.2005; Постанови Кабінету Міністрів України №624 від 16.05.2002 р. «Про посилення державного регулювання ввезення та вивезення з України озоноруйнівних речовин»; Постанови Кабінету Міністрів України №256 від 04.03.2004 р., який затвердив програму призупинення виробництва та використання озоноруйнуючих речовин на 2004 — 2030 рр.

Мета і завдання досліджень є розробка достовірної інформації про ТДВ альтернативних холодоагентів серії R400. Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні задачі дослідження:

- розробити і створити експериментальні установки для визначення тиску кипіння двох- і багатокомпонентних сумішей холодоагентів і густини рідкої фази в діапазонах параметрів, які відповідають до умов їх технічного застосування;

- експериментально визначити тиск кипіння бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрійної суміші – холодоагенту R401A;

- експериментально визначити густину рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R124, R22/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрійної суміші – холодоагенту R401A;

- проаналізувати всю доступну інформацію про ТДВ холодоагентів серії R400 і їх компонентів, вибрати найбільш достовірні результати вимірювань і на основі використання цих даних спільно з результатами експериментів, виконаних у рамках цієї роботи, скласти рівняння стану (РС) і таблиці ТДВ холодоагентів серії R400;

- проаналізувати можливості використання різних РС (рівняння вільної енергії Гельмгольца (БЕГ), рівняння Лі-Кеслера (ЛК) і рівняння Пенга-Робінсона (ПР)), складених на основі наявних даних про тиск кипіння і густини рідкої фази;

- дослідити можливість використання параметрів рівняння БЕГ, знайдених для бінарних сумішей холодоагентів, для розрахунку ТДВ багатокомпонентних сумішей.

Об'єктами дослідження є альтернативні холодоагенти серії R400.

Предметом дослідження є ТДВ альтернативних холодоагентів серії R400, методи прогнозування ТДВ на лінії кипіння і густини рідини, таблиці ТДВ.

Методи досліджень:

експериментальні дослідження, включаючи:

- вимірювання тиску кипіння бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрійної суміші - холодоагенту R401A;

- вимірювання густини рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R124, R22/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрійної суміші - холодоагенту R401A.

розрахункові дослідження, включаючи:

- аналіз можливості використання різних РС: рівняння вільної енергії Гельмгольца, рівняння Лі-Кеслера і рівняння Пенга-Робінсона, складених на основі даних як про тиск кипіння так і густину рідкої фази;

- дослідження можливості використання параметрів рівняння БЕГ, знайдених для бінарних сумішей холодоагентів, для розрахунку ТДВ багатокомпонентних сумішей;

- складання рівняння стану і таблиць ТДВ холодоагентів серії R400.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в тому, що:

- вперше отримані експериментальні дані про тиск кипіння і густину рідини бінарної суміші холодоагентів R125/R22 у діапазонах температур 259...334 K і тисків 0.38...13.1 МПа;

- вперше отримані експериментальні дані про тиск кипіння і густину рідини холодоагенту R401A у діапазонах температур 265...342 K і тисків 0.58...9.4 МПа;

- вперше за наявними експериментальними значеннями на лінії кипіння та одержаними додатково в роботі, а також даними густини рідини, складено рівняння стану бінарної суміші холодоагентів R152a/R124;

- досліджено фазову і об'ємну поведінку в системах рідина-пар бінарних сумішей холодоагентів і показано, що дані про тиск кипіння мають найбільший вплив на величину псевдокритичної температури, а дані про густину рідкої фази на величину псевдокритичного об'єму суміші;

- проведено аналіз можливості використання трьох форм РС при описанні термодинамічної поверхні зеотропних сумішей і зіставлені результати розрахунку

ТДВ по оригінальній версії РС ПР, модифікованому РС ЛК и РС БЕГ з оптимальними перехресними параметрами;

- вперше отримані перехресні параметри РС БЕГ досліджених сумішей і складені таблиці ТДВ 14 багатокомпонентних сумішей холодоагентів R401A (R22/R152a/R124), R401B (R22/R152a/R124), R401C (R22/R152a/R124), R402A (R125/R290/R22), R402B (R125/R290/R22), R405A (R22/R152a/R142b/RC318), R406A (R22/R600a/R142b), R408A (R125/R143a/R22), R409A (R22/R124/R142b), R409B (R22/R124/R142b), R411A (R1270/R22/R152a), R411B (R1270/R22/R152a), R414A (R22/R124/R600a/R142b), R414B (R22/R124/R600a/R142b);

- на підставі порівняння розрахункових значень з експериментальними даними показано, що наведені у Додатку В таблиці ТДВ холодоагентів серії R400 мають точність, прийнятну для інженерних розрахунків та можуть бути використані при проектуванні та експлуатації холодильної техніки.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечені коректною постановкою виконаних досліджень і підтверджується проведенням аналізом похибок експериментальних даних та узгодженістю отриманих даних про тиск кипіння і густину рідини з доступною літературною інформацією про ТДВ об'єктів досліджень.

Практичне значення отриманих результатів роботи полягає в тому, що отримані достовірні експериментальні дані про тиск кипіння бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b і R152a/R124 еквімолярного складу і потрійної суміші - холодоагенту R401A і густини рідини бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R124, R22/R142b і R152a/R124 і потрійної суміші - холодоагенту R401A.

На основі спільної обробки даних про тиск кипіння і густину рідини знайдено оптимальні перехресні параметри рівняння БЕГ.

Отримані результати використані для розрахунку ТДВ багатокомпонентних сумішей холодоагентів, необхідні при проектуванні та експлуатації холодильної техніки.

Особистий внесок автора. Дисертація виконувалась за консультацій наукового керівника. На окремих етапах роботи в ній брали участь співробітники кафедр теплоенергетики та трубопровідного транспорту енергоносіїв, процесів, апаратів і енергетичного менеджменту, екології ОНАХТ - співавтори публікацій. Особисто здобувачем створені експериментальні установки з визначення тиску кипіння сумішей холодоагентів і густини рідини, проведений огляд літературної інформації про ТДВ сумішей холодоагентів, знайдені перехресні коефіцієнти рівнянь ЛК і БЕГ, уточнені рівняння стану багатокомпонентних холодоагентів серії R400, розраховані таблиці довідкових даних ТДВ холодоагентів серії R400.

Апробація роботи. Апробація результатів дисертації проведена в ході обговорення їх на II Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, 2002; на IV Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, 2005; на XI Російській конференції з теплофізичних властивостей речовин, м. Санкт-Петербург (Росія, 2005); на Всеукраїнському науково-технічному семінарі «Удосконалення малої хладотеплотехники і

забезпечуються нею технологічних процесів», м. Донецьк, 2008; на Міжнародній науково-технічній конференції присвяченій 90-річчю з дня народження проф. В.Ф.Чайковського «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології», м. Одеса, 2011; на II Міжнародній науково-технічній конференції «Інновації в суднобудуванні і океанотехніці», м. Миколаїв, 2011; на VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Сталий розвиток і штучний холод», м. Одеса, 2012.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 7 статтях, надрукованих у фахових періодичних журналах, і 5 друкованих працях, опублікованих у формі тез доповідей у збірниках наукових праць міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і трьох додатків. Робота містить 185 сторінок тексту, включаючи 24 малюнок, 46 таблиць і 142 найменування бібліографічних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, відображено її зв'язок з існуючими державними програмами, сформульовано мету й визначено завдання дослідження. Наведена наукова новизна, зазначено особистий внесок здобувача та відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи й публікації.

У першому розділі наведені основні принципи та перспективи заміни озоноруйнівних хлорфторуглеводнів (ХФВ) альтернативними холодоагентами, основні принципи оцінки безпеки холодоагентів, представлені особливості ТДВ перехідних альтернативних холодоагентів серії R400, наведено огляд і аналіз опублікованих експериментальних і теоретичних робіт, присвячених вивченню фазових рівноваг рідина-пара та густини бінарних сумішей холодоагентів R22/R142b, R22/152a, R22/R124, R124/R142b і R152a/R124.

Огляд наукових праць обраної тематики свідчить про те, що загроза зміни клімату і збільшення емісії парникових газів вимагають від світової спільноти прийняття жорстких економічних обмежень не тільки на виробництво, але й на застосування ХФВ.

Останнім часом посилилися вимоги, пропонувані до застосування холодоагентів. Численність і різноманітність цих вимог роблять питання переходу на альтернативні холодоагенти складним технічним завданням.

Необхідно мати досить великий обсяг інформації про ТДВ альтернативних холодоагентів. Особливо слід звернути увагу на характерну особливість зеотропних сумішей холодоагентів серії R400 - наявність температурного глайда.

Проведений огляд доступних літературних даних показав, що експериментальна інформація про ТДВ деяких бінарних сумішей відсутня, а наявна або недостатня або суперечлива.

На підставі проведеного аналізу визначено методи вирішення поставлених у дисертації завдань, спрямованих на поглиблене вивчення ТДВ багатокомпонентних сумішей.

Показана необхідність створення експериментальних установок для визначення тиску кипіння сумішей холодоагентів та густини рідкої фази.

Другий розділ дисертації присвячений експериментальному дослідженню ТДВ бінарних сумішей холодоагентів і холодоагенту R401A. Обґрунтован вибір методу експериментального визначення термічних властивостей сумішей холодоагентів. Його переваги і недоліки. На основі проведеного аналізу методів експериментального визначення термічних властивостей газів і рідин і у зв'язку із запланованою метою, в цій роботі використаний метод постійного об'єму, що відрізняється високою надійністю, точністю і достатньою простотою в реалізації.

Наведено опис експериментальних установок для визначення тиску кипіння багатокомпонентних сумішей холодоагентів та густини рідкої фази. Описуються методики проведення дослідження тиску кипіння бінарних сумішей холодоагентів і холодоагенту R401A та густини рідкої фази. У розділі наводяться результати експериментальних досліджень, проведено оцінку похибок вимірних величин. Схема експериментальної установки для вимірювання фазової рівноваги рідина-пара холодоагентів зображено на рис. 1.

Основним елементом установки є товстостінний циліндричний п'єзометр 1 об'ємом 75 см³, виготовлений з високолегованої сталі. Вимірювальний п'єзометр з'єднан з запорним вентилем 2 капіляром і розташований в рідинному термостаті 8, що дозволяє підтримувати температуру дослідів в діапазоні 240 ... 360 К. При проведенні дослідів у якості термостатуючої рідини використовувалася вода, а при низьких температурах водний розчин етилового спирту. Для досягнення низьких температур використовувався холодильний компресорно-конденсаторний агрегат 18 з водяним охолодженням і змієвиковим випарником 22. Для інтенсивного перемішування термостатуючої рідини в термостаті використовувалася мішалка і відцентровий насос 6. Всі вузли і комунікації виконані з високолегованої сталі. Автоматичне підтримання температури в термостаті проводилося за допомогою системи термостатування з позиційним регулюванням і використанням в якості датчика електроконтактного термометра 4. Прийнята система термостатування дозволяє тривалий час підтримувати температуру на заданому рівні з відхиленням не більше ± 0.02 К.

Температура вимірювалася зразковим платиновим термометром опору 3 типу ПТО-10, виготовленого і проградуйованого у ВНДІФТРД, з використанням цифрового вольтметру 11 типу ІЦ-31 класу 0.05. Похибка вимірювання температури не перевищувала ± 0.02 К.

Тиск вимірювався незалежно двома тензоперетворювачами типу "Setra-204" (13) і "Сапфір-22ДІ" (модель 2151) (14) за допомогою цифрового вольтметру ІЦ-301 класу 0.16. Атмосферний тиск визначався за барометром-анероїдом 15.

Внос тензоперетворювачів тиску в зону кімнатних температур зажадав проведення ретельного методичного опрацювання прямих експериментальних вимірювань. Таріровка датчиків тиску проводилася за допомогою зразкових вантажопоршневих манометрів типу МП60 і МП600 класу 0.05 в діапазоні тиску від 0.2 до 7.5 МПа в прямому та зворотному напрямках. Похибка виміру тиску при прямому і зворотному ході не перевищувала ± 1.5 кПа. Контрольні виміри тиску кипіння чистого компоненту R22 після проведення серії дослідів підтвердили цю оцінку.

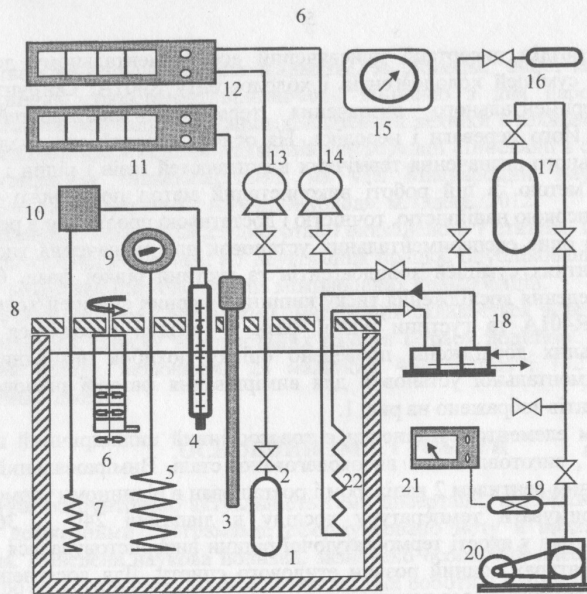


Рис. 1. Схема установки для вимірювання тиску кипіння сумішей холодоагентів: 1 - вимірювальний п'єзометр; 2 - запорний вентиль; 3 - термометр опору; 4 - термометр електроконтактний; 5 - розгінний нагрівач; 6 - мішалка і відцентровий насос; 7 - нагрівач; 8 - термостат; 9 - ЛАТР; 10 - блок автоматики; 11 - цифровий вольтметр Щ-31; 12 - цифровий вольтметр Щ-301; 13 - тензоперетворювач "Setra-204"; 14 - тензоперетворювач "Сапфір - 22ДІ"; 15 - барометр-анероїд; 16 - заправний балончик; 17 - балон; 18 - компресорно-конденсаторний агрегат; 19 - термопарна лампа; 20 - вакуум-насос; 21 - вакуумметр ВІТ-3; 22 - змієвиковий випарник

З метою отримання значень тиску насичення в точці кипіння вимірювальний п'єзометр заповнювався досліджуваною сумішшю таким чином, щоб частка рідини становила величину близько 98%. Для цього попередньо розраховувалася потрібна маса заправки суміші за значенням густини при максимальній температурі експерименту. Суміш холодоагентів складалася гравіметричним методом з використанням ваг ВЛА-200. Кількість суміші і її мольний склад розраховувалися за масами компонентів з похибкою 0.0002 мол. частки.

Вимірювальний п'єзометр 1, заправний балончик 16 і сполучні лінії ретельно вакуумірувались перед заправленням вакуум-насосом 20. Ступінь розрядження контролювалася термопарною лампою 19 в комплекті з вакуумметром 21 ВІТ-3. З балона в п'єзометр першим заправлявся висококиплячий компонент. Для цього заправний балончик 16 заповнювали з балона 17 необхідною кількістю речовини. Після цього п'єзометр 1 поміщали в посудину з рідким азотом і, відкривши відповідні вентилі, заповнювали її висококиплячим компонентом.

Маса компонента визначалася зважуванням заправного балончика 16 до і після заправки. Потім в балончик 16 подавався низькокиплячий компонент необхідної маси і переконденсувався в вимірювальний п'єзометр 1. П'єзометр з'єднувався з датчиками тиску і занурювався в термостатуючу рідину. При досягненні системою стану рівноваги вимірювалися тиск і температура досліджу. П'єзометр був розміщений в термостатуючій рідині, яка інтенсивно перемішувалася одночасно мішалкою і насосом. Якщо величина тиску в системі не змінювалася, вважалася, що стан рівноваги досягнуто.

Досліди проводили, починаючи з самої низької температури, з кроком 10...15 К. Особливу увагу було приділено вимірюванню баластового об'єму, під яким розуміється обсяг комунікацій, розташованих вище поверхні термостатуючої рідини на рівні температури навколишнього середовища, а також простір під мембранами датчиків тензоперетворювачів тиску. Баластний об'єм становив $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, а об'єм п'єзометру $75 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Вихідні холодоагенти були синтезовані фірмою "Solvay" і, згідно сертифікату, містили за обсягом не менш 99.9% основного компоненту.

На рис. 2 графічно представлені результати проведених експериментів і діапазони вимірювань тиску кипіння шістьох бінарних сумішей холодоагентів.

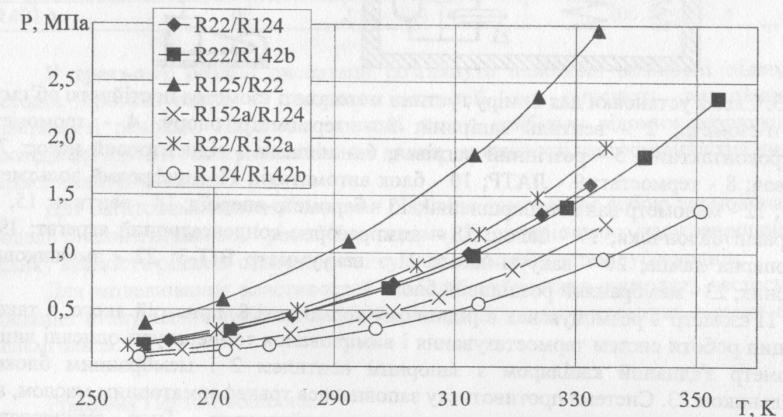


Рис. 2. Лінії тиску кипіння бінарних сумішей холодоагентів

Експериментальні значення тиску кипіння холодоагенту R401A знаходяться в діапазоні температур від 289 до 330 К при тиску від 0.58 до 1.73 МПа.

Крім вимірювань тиску кипіння на установці, що реалізує метод п'єзометру постійного об'єму, отримані P-u-T дані чотирьох бінарних сумішей холодоагентів та однієї потрійної - холодоагенту R401A в інтервалі температур від 260 до 340 К при

тиску від 2.2 МПа до 13 МПа. Принципова схема експериментальної установки наведена на рис. 3.

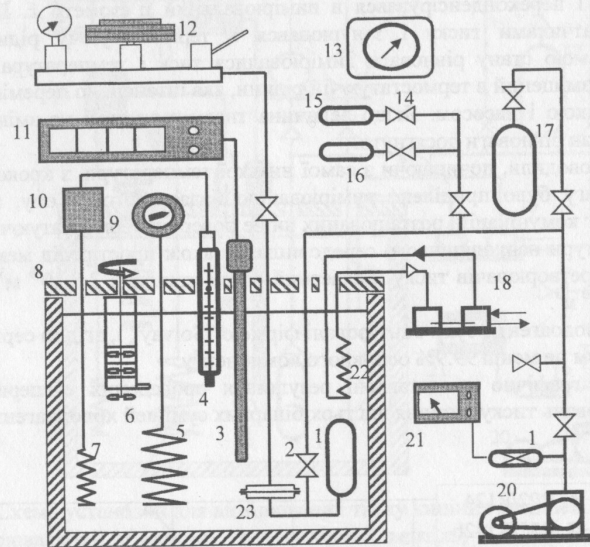


Рис. 3. Схема установки для виміру густини методом п'єзометра постійного об'єму: 1 – п'єзометр; 2 – вентиль запірний; 3 – термометр опору; 4 – термометр електроконтактний; 5 – розгінний нагрівач; 6 – мішалка і відцентровий насос; 7 – нагрівач; 8 – термостат; 9 – ЛАТР; 10 – блок автоматики; 11 – цифровий вольтметр Щ-31; 12 – манометр вантажопоршневий; 13 – барометр-анероїд; 14 – вентиль; 15, 16 – заправні балончики; 17 – балон; 18 – компресорно-конденсаторний агрегат; 19 – термоларна лампа; 20 – вакуум-насос; 21 – вакуумметр ВІТ-3; 22 – змієвиковий випарник; 23 – мембранний розділовий блок

П'єзометр 1 розміщувався в рідинному термостаті 8, пристрій якого, а також принципи роботи систем термостатування і вимірювання температури описані вище. П'єзометр з'єднаний капіляром з запорним вентилям 2 і мембранним блоком роздільником 23. Система противотиску заповнюється трансформаторним маслом, а у якості розділової рідини використовувався уайтспірит. Тиск вимірювався вантажопоршневими манометрами 12 МПІ-60 і МПІ-600 класу 0.05. Дійсне значення тиску в п'єзометрі обчислювалося з урахуванням поправки на попередній натяг мембрани. Атмосферний тиск визначалося за барометром-анероїдом 13. Для визначення густини суміші необхідно знати об'єм п'єзометру і комунікацій, що з'єднують його з запорним вентилям і мембранним блоком. При розрахунках об'єму п'єзометру при температурі і тиску досліду враховувалися поправки на баричне і термічне розширення. Об'єм п'єзометру, приведений до нормальних умов, склав 52.79 см^3 .

Досліди проводилися за квазіізохорами, починаючи з найбільш низької температури. Вважалося, що система знаходилася в рівноважному стані в тому випадку, коли шляхом зміни навантаження на поршень вантажопоршневого манометру, спостерігалася чітке замикання і розмикання контактів мембрани блоку розподілу тиску. Після цього проводилися виміри температури і тиску в п'єзометрі. На кожній квазіізохорі знімали показники температури і тиску при 4-6 рівноважних станах. Крок по температурі становив 3...5 К. Після підвищення температури і досягнення максимального тиску досвіду, проводили частковий випуск суміші, що знаходилася в однофазному рідкому стані, в попередньо откакуваний балончик 16. Діапазони дослідження густини рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів наведено в табл. 1.

Діапазони дослідження густини рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів і холодоагенту R401A

Суміш	Діапазони досліджень	
	P, МПа	T, К
R125/R22	1.3 – 13.1	260.0 – 331.3
R22/R124	1.8 – 12.9	264.7 – 337.3
R152a/R124	1.3 – 12.7	262.6 – 331.9
R22/R142b	2.1 – 12.2	261.9 – 338.6
R401A	2.5 – 9.4	265.5 – 342.8

У третьому розділі дисертації розглянуто найбільш поширені підходи до методів прогнозування і створення моделей, що описують термодинамічні властивості речовин. Наведено стислий аналіз найбільш відомих розрахункових досліджень на базі експериментальних даних, можливості застосування тієї чи іншої термодинамічної моделі.

Для багатокomпонентної системи рівняння стану являє собою термодинамічну модель рівноваги парової і рідкої фаз окремо. До теперішнього часу запропоновано велику кількість рівнянь стану для опису властивостей систем вуглеводнів.

Для моделювання властивостей сумішей найчастіше знаходять застосування рівняння стану Пенга-Робінсона, Лі-Кеслера і рівняння в термінах вільної енергії Гельмгольца.

Рівняння Пенга-Робінсона:

-тиск суміші:
$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)}; \quad (1)$$

-правила “змішання”:

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad ; \quad a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad ; \quad a_{ij} = \ominus_{ij} \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad ; \quad (2)$$

-індивідуальні параметри:

$$b_i = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_{KPi}}{P_{KPi}} ; \quad a_i = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{KPi}^2}{P_{KPi}} \cdot \alpha_i(\tau) ; \quad (3)$$

Рівняння Лі-Кеслера:

-коефіцієнт стискальності суміші:

$$Z(\pi, \tau) = Z^O(\pi, \tau) + f(\omega) \cdot [Z^R(\pi, \tau) - Z^O(\pi, \tau)] , \quad (4)$$

де $f(\omega) = 2,444 \cdot \omega + 0,1755 \cdot \omega^2$;

-зведені параметри:

$$\pi = \frac{P}{P_{ПКР}} ; \quad \tau = \frac{T}{T_{ПКР}} ; \quad \phi = \frac{P_{ПКР} \cdot v}{R \cdot T_{ПКР}} ; \quad (5)$$

-псевдокритичні параметри суміші:

$$T_{ПКР} = \frac{\sum \sum x_i \cdot x_j \cdot v_{KPi j} \cdot T_{KPi j}}{\sum \sum x_i \cdot x_j \cdot v_{KPi j}} , \quad P_{ПКР} = \sum \sum x_i \cdot x_j \cdot P_{KPi j} , \quad (6)$$

$$v_{KPi j} = \frac{1}{8} (v_{KPi}^{1/3} + v_{KPi j}^{1/3})^3 , \quad T_{KPi j} = K_T \cdot \sqrt{T_{KPi} \cdot T_{KPi j}} ,$$

$$P_{KPi j} = \frac{K_P}{2} (P_{KPi} + P_{KPi j}) , \quad v_{KPi} = \frac{(0,2905 - 0,085 \cdot \omega_i) \cdot R \cdot T_{KPi}}{P_{KPi}}$$

-ацентричний фактор суміші:

$$\omega = \sum x_i \cdot \omega_i ; \quad (7)$$

-коефіцієнт стискальності простої (⁰) і еталонної (^R) речовини:

$$Z^{O,R} = 1 + \frac{B}{\phi} + \frac{C}{\phi^2} + \frac{D}{\phi^5} + \frac{\alpha}{\tau^3 \cdot \phi^2} \cdot (\beta + \frac{\gamma}{\phi^2}) \cdot \exp(-\frac{\gamma}{\phi^2}) , \quad (8)$$

$$\text{де } B = \sum \frac{b_n}{\tau^{n-1}} ; \quad C = \sum \frac{c_n}{\tau^{n-1}} ; \quad D \cdot 10^4 = d_O + \sum \frac{d_n}{\tau^{2n-1}}$$

Рівняння в термінах вільної енергії Гельмгольца:

$$a_{mix} = \sum_{j=1}^n [x_j (a_j^{id} + a_j') + x_j \ln x_j] + \sum_{p=1}^n \sum_{q=p+1}^n x_p x_q F_{pq} a_{pq}^{excess} \quad (9)$$

$$\text{де } a^{id} = \ln(\delta) + a_i \ln(\tau) + \sum_{k=2}^4 a_k \ln[1 - \exp(-b_k \tau)]$$

$$\alpha^r = \sum_{k=1}^{10} N_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \exp[-\delta^{t_k}] + \sum_{k=1}^{14} N_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \exp[-\eta_k (\delta - \varepsilon_k)^2] \exp[-\beta_k (\tau - \gamma_k)^2]$$

$$\tau = \frac{T^*}{T_{mix}} \quad T^* = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{T,pq} x_p x_q \frac{1}{2} (T_p^{crit} + T_q^{crit})$$

$$\delta = \frac{\rho_{mix}}{\rho^*} \quad \rho^* = \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n k_{\rho,pq} x_p x_q \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_p^{crit}} + \frac{1}{\rho_q^{crit}} \right)$$

Масив ісходних даних був сформований з 1421 наявних в літературі значень тиску кипіння та густини рідини у 14 джерелах, а також 124 експериментальних значень, отриманих в рамках цієї роботи.

Спільна обробка отриманих даних по густині рідкої фази і тиску кипіння зводилася до пошуку оптимальних значень перехресних констант зазначених вище рівнянь стану.

У четвертому розділі дисертації наведені результати досліджень та їх обговорення. Методика обробки результатів вимірювань передбачала попередню оцінку складів парової і рідкої фаз за допомогою бази даних REFPROP, а також густини парової фази при температурах баластового об'єму і п'єзометру, і густини рідкої фази. Проведена оцінка частки парової фази і пов'язана з цим зміна валового складу суміші в п'єзометрі. Слід зазначити, що валовий склад в п'єзометрі практично не змінювався, коли в баластному об'ємі була парова фаза.

Наведено порівняння експериментальних даних з результатами розрахунку за широко вживаними рівняннями стану: кубічному рівнянню ПР з оригінальними правилами комбінування індивідуальних параметрів, рівняння стану ЛК і фундаментального рівняння стану БЕГ. РС БЕГ було використане для розрахунку термодинамічних властивостей холодоагентів серії R400 (Додаток В, табл. В.1 – В.14).

Оригінальна версія автоматизованої системи REFPROP дозволяє розраховувати термодинамічні властивості речовин на основі експериментальних даних для 28 бінарних сумішей, що включають вуглеводні, двоокис вуглецю, азот, кисень, інертні гази і холодоагенти. Для прийнятих правил комбінування визначені перехресні параметри сумішей.

Відхилення експериментальних даних від розрахунків за рівнянням ПР складають: по густині суміші в рідкій фазі 1 - 4%, а по тиску кипіння 1 - 6%.

Емпіричні поправки до правил комбінування запропонованого раніше модифікованого рівняння стану ЛК перебували наступним чином. За даними про тиск кипіння суміші в першому наближенні виділявся параметр K_t , як функція наведеної температури; а далі уточнювалося його значення і визначався параметр K_p за умови найкращого спільного описання даних по тиску кипіння і густині суміші в рідкій фазі.

Для РС БЕГ оптимальні значення параметрів K_t і K_v для шістьох досліджуваних сумішей наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Значення параметрів K_t і K_v рівняння БЕГ для бінарних сумішей холодоагентів

Суміш	Оригінальна версія		Запропонована версія	
	K_t	K_v	K_t	K_v
R125/R22	0,9534	1	0,9568	1,0106
R22/R152a	1,0187	1	1,0350	1,0075
R22/R124	0,9513	1	1,0022	0,9815
R152a/R124	0,9878	1	1,0213	0,9707
R22/R142b	1,0006	1	1,0148	0,9986
R124/R142b	0,9964	1	1,0130	0,9953

Середньоквадратичні похибки при описі тиску кипіння і густини рідкої фази холодоагенту R401A складають: за рівнянням ЛК 0,86% і 0,99%, а за рівнянням БЕГ 0,74% і 0,24%, відповідно.

Переваги запропонованої версії з оптимальними параметрами K_t і K_v над оригінальною представлені у вигляді порівняння середньоквадратичних відхилень по тиску кипіння бінарних сумішей холодоагентів та холодоагенту R401A, а також по густині рідкої фази, показані в табл. 3.

Таблиця 3

Середньоквадратичні відхилення по тиску кипіння та густині рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів і холодоагенту R401A

Суміш	Середньоквадратична похибка, %			
	Тиск кипіння		Густина рідкої фази	
	Оригінал рівняння БЕГ	Модифікація рівняння БЕГ	Оригінал рівняння БЕГ	Модифікація рівняння БЕГ
R22/R152a	3.80	0.45	-	-
R22/R124	10.16	1.03	1.48	0.12
R152a/R124	6.76	0.50	1.41	0.56
R125/R22	1.00	0.54	0.22	0.06
R22/R142b	2.93	1.30	0.30	0.05
R124/R142b	3.82	0.54	-	-
R401A	6.34	0.74	1.13	0,24

На підставі порівняння з експериментальними даними інших авторів виконана оцінка погрішності розрахункових значень тиску кипіння холодоагенту R409A за РС ПР, ЛК і БЕГ.

Середньоквадратичні відхилення розрахункових значень тиску кипіння бінарних сумішей холодоагентів R22/R124, R22/R142b, R124/R142b, R22/R152a, R152a/R124, R125/R22 і холодоагенту R401A від експериментальних даних, отриманих декількома авторами, показані в додатку А дисертації.

Середньоквадратичні відхилення розрахункових значень густини рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів R22/R124, R22/R142b, R22/R152a, R152a/R124, R125/R22 і холодоагенту R401A від експериментальних даних, отриманих декількома авторами, показані у додатку Б дисертації.

Термодинамічні властивості альтернативних холодоагентів серії R400 представлені у додатку В дисертації.

ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

У дисертації розроблена база довідкових даних по термодинамічним властивостям альтернативних холодоагентів серії R400. Для досягнення поставленої задачі потрібно було вирішити ряд взаємопов'язаних експериментальних і теоретичних завдань. До найбільш важливих наукових і практичних висновків і результатів, отриманих у дисертації, можуть бути віднесені:

1. Створено експериментальні установки:

- для визначення тиску кипіння як індивідуальних речовин, так і сумішей на їх основі;

- для визначення густини рідкої фази як індивідуальних речовин, так і сумішей на їх основі.

2. Експериментально визначено:

- тиск кипіння бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрібної суміші - холодоагенту R401A;

- густина рідкої фази бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R124, R22/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрібної суміші - холодоагенту R401A.

3. Детальне порівняння трьох форм РС при описанні тиску кипіння і густини рідини трьохкомпонентної зеотропної суміші - холодоагенту R401A показало:

- кубічне РС ПР при використанні обмеженої інформації і без урахування взаємодії компонентів суміші ($\Theta_{ij} = 1$) достатньо задовільно узгоджується з експериментальними даними (2,9% і 2,1%, відповідно);

- багатоконстантне РС ЛК в окремих випадках перевищує за точністю РС БЕГ для бінарних сумішей, але в цілому уступає йому при описанні термодинамічної поверхні багатоконстантних сумішей.

4. На основі найбільш достовірних результатів вимірювань, обраних після аналізу доступної інформації про ТДВ холодоагентів серії R400 і їх компонентів, спільно з результатами експериментів, виконаних у рамках цієї роботи, з урахуванням взаємодії компонентів у суміші дозволило проводити розрахунки тиску кипіння і густини рідини на основі многоконстантного РС ЛК з точністю, прийнятній для інженерних розрахунків.

5. Запропоновані автором значення перехресних параметрів k_t і k_v РС БЕГ, знайдені для досліджених бінарних сумішей холодоагентів, дозволяють значно зменшити похибку при розрахунку ТДВ багатоконстантних сумішей за програмою REFPROP.

6. Наведені у Додатку В таблиці довідкових даних по ТДВ холодоагентів серії R400, розрахованих за РС БЕГ, можуть бути використані при проектуванні та експлуатації холодильної техніки.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ Й ІНДЕКСИ

P – тиск; T – температура; v – питомий об'єм; R – газова стала; a, b, c, d, B, C, D – коефіцієнти залежностей; Z – стискальність; x – мольна доля компоненту; h – ентальпія; S – ентропія; ρ – густина; α – температурна функція; π – зведений тиск; τ – зведена температура; ϕ – зведений питомий об'єм; ω – фактор ацентричності; C – теплоємність; k – коефіцієнт.

Нижні символи: i, j – порядковий індекс; cr – властивості в критичній точці; mix – властивості суміші; ПСКР – псевдокритичні властивості; p, v, t – індекси коефіцієнтів.

Верхні символи: 0 – індекс простої речовини; R – індекс еталонної речовини; $crit$ – властивості в критичній точці; id – ідеально-газова складова; g – реально-газова складова.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лапардин Н.И. Равновесие жидкость-пар для бинарной смеси хладагентов R22/R125 [Текст] / Н.И. Лапардин, В.А. Волчок // Збірник наукових праць 2-ої Міжнародної науково-практичної конференції (додаток до журналу "Холодильна техніка і технологія"). – 2002. – С. 75-80.

Особистий внесок: огляд літературних даних, створення експериментальної установки, проведення експерименту, обробка експериментальних даних.

2. Термодинамические свойства бинарной смеси R22/R142b [Текст] / Н.Д. Захаров, В.З. Геллер, Н.И. Лапардин и др. // Холодильна техніка і технологія. – 2004. – №2. – С. 65-71.

Особистий внесок: удосконалення експериментальної установки, проведення експерименту, підготовка матеріалів до публікації.

3. Лапардин Н.И. Термодинамические свойства хладонов R401a и R401b [Текст] / Н.И. Лапардин, В.А. Волчок // Холодильна техніка і технологія. – 2005. – №1. – С. 77-82.

Особистий внесок: участь в експериментальних дослідженнях, виконання розрахунків і аналіз результатів.

4. Захаров Н.Д. Исследование сжимаемости бинарных смесей хладагентов [Текст] / Н.Д. Захаров, Н.И. Лапардин, В.А. Волчок // Материалы докладов и сообщений XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Санкт-Петербург. – 2005. – Т.1 – С. 28.

Особистий внесок: участь в експериментальних дослідженнях, підготовка матеріалів до публікації.

5. Лапардин Н.И. Фазовое равновесие некоторых бинарных смесей хладагентов [Текст] / Н.И. Лапардин, В.А. Волчок, С.Ф. Горыкин // Материалы докладов и сообщений XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Санкт-Петербург. – 2005. – Т.1 – С. 155.

Особистий внесок: проведення експерименту, участь в аналізі особливостей методів дослідження зеотропних сумішей.

6. Волчок В.А. Термодинамические свойства хладонов серии R400 [Текст] / В.А. Волчок, В.З. Геллер, Н.И. Лапардин // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк. -2008. – Вип. 19. – С. 9-14.

Особистий внесок: виконання розрахунків за запропонованими рівняннями стану та аналіз результатів, участь у підготовці матеріалів до публікації.

7. Волчок В.А. Переходные смесевые хладагенты серии R400 [Текст] / В.А. Волчок, Н.И. Лапардин // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк. - 2009. – Вип. 21. – С. 9-14.

Особистий внесок: розробка модифікації рівняння стану, виконання розрахунків, підготовка публікації.

8. Волчок В.А. Фазова рівновага «рідина-пар» бінарних сумішей [Текст] / В.А. Волчок // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ. - 2010. – Вип. 25. – С. 10-15.

9. Волчок В.А. Термодинамические свойства многокомпонентных хладагентов серии R400 [Текст] / В.А. Волчок, Н.И. Лапардин // Сборник научных трудов

международной научно-технической конференция посвященной 90-летию со дня рождения проф. В.Ф.Чайковского. Современные проблемы холодильной техники и технологии. Тезисы докладов. - Одесса. - 2011. – С. 116.

Особистий внесок: виконання розрахунків і аналіз результатів.

10. Волчок В.А. Термодинамические свойства многокомпонентных хладагентов серии R400 [Текст] / В.А. Волчок, Н.И. Лапардин // Вторая международная научно-техническая конференция. Инновации в судостроении и океанотехнике. - Николаев. - 2011. – С.328-329.

Особистий внесок: виконання розрахунків, аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації.

11. Лапардин Н.И. Свойства сервисных хладагентов R409A и R409B [Текст] / Н.И. Лапардин, В.З. Геллер, В.А. Волчок // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр.- Донецьк: ДонНУЕТ. - 2012. – Вип. 29. – С. 119-126.

Особистий внесок: виконання розрахунків за запропонованими модифікаціям, складання таблиць, підготовка публікації.

12. Волчок В.А. Моделирование термодинамических свойств смесей хладагентов серии R400 [Текст] / В.А. Волчок // Сборник научных трудов VIII международной научно-технической конференция посвященной 90-летию ОДАХ. Устойчивое развитие и искусственный холод. Материалы. - Одесса. - 2012. – С. 458-460.

АНОТАЦІЯ

Волчок В.О. Термодинамічні властивості альтернативних холодоагентів серії R400 – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика». – Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2013 р.

Дисертацію присвячено комплексному експериментально-розрахунковому вивченню термодинамічних властивостей альтернативних холодоагентів серії R400.

Для виконання поставлених у дисертації задач створені експериментальні установки, на яких проведено визначення тиску кипіння шістьох бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрібної суміші - холодоагенту R401A, а також густини рідкої фази чотирьох бінарних сумішей холодоагентів R125/R22, R22/R124, R22/R142b і R152a/R124 приблизно еквімолярного складу і потрібної суміші - холодоагенту R401A.

Знайдені перехресні параметри рівнянь стану Лі-Кеслера і вільної енергії Гельмгольца на основі спільних даних про тиск кипіння і густину рідини, що призвело до істотного поліпшення описання термодинамічних властивостей бінарних сумішей холодоагентів. При цьому дані про тиск кипіння мають найбільший вплив на коефіцієнт K_ϕ , а дані про густину рідкої фази на коефіцієнт K_ψ .

Отримані експериментальні дані спільно з результатами досліджень інших авторів, відібраними в результаті ретельного аналізу, використані для пошуку

оптимальних параметрів рівняння стану у формі рівняння вільної енергії Гельмгольца. У результаті суттєво підвищена точність опису термодинамічних властивостей бінарних сумішей холодоагентів за програмою REFPROP.

Досліджена можливість використання параметрів рівняння вільної енергії Гельмгольца, знайдених для бінарних сумішей холодоагентів, для розрахунку термодинамічних властивостей багатокомпонентних сумішей.

Розраховані таблиці термодинамічних властивостей холодоагентів серії R400.

Ключові слова: холодоагент, експеримент, термодинамічні властивості, перехресні параметри, суміш, рівняння стану.

АННОТАЦИЯ

Волчок В.А. Термодинамические свойства альтернативных хладагентов серии R400 - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 - «Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика». - Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, 2013 г.

Диссертация посвящена комплексному экспериментально-расчетному изучению термодинамических свойств альтернативных хладагентов серии R400.

Для выполнения поставленных в диссертации задач созданы экспериментальные установки, на которых проведено определение давления кипения шести бинарных смесей хладагентов R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b и R152a/R124 примерно эквимолярного состава и тройной смеси - хладагента R401A, а также плотности жидкой фазы четырех бинарных смесей хладагентов R125/R22, R22/R124, R22/R142b и R152a/R124 примерно эквимолярного состава и тройной смеси - хладагента R401A.

Найдены перекрестные параметры уравнений состояния Ли-Кеслера и свободной энергии Гельмгольца на основе совместных данных о давлении кипения и плотности жидкости, что привело к существенному улучшению описания термодинамических свойств бинарных смесей хладагентов. При этом данные о давлении кипения имеют наибольшее влияние на коэффициент K_v , а данные о плотности жидкой фазы на коэффициент K_ρ .

Полученные экспериментальные данные совместно с результатами исследований других авторов, отобранными в результате тщательного анализа, использованы для поиска оптимальных параметров уравнения состояния в форме уравнения свободной энергии Гельмгольца. В результате существенно повышена точность описания термодинамических свойств бинарных смесей хладагентов по программе REFPROP.

Исследована возможность использования параметров уравнения свободной энергии Гельмгольца, найденных для бинарных смесей хладагентов, для расчета термодинамических свойств многокомпонентных смесей.

Рассчитаны таблицы термодинамических свойств хладагентов серии R400.

Ключевые слова: хладагент, эксперимент, термодинамические свойства, перекрестные параметры, смесь, уравнение состояния.

ABSTRACT

Volchok V.A. Thermodynamic properties of alternative refrigerants series R400 - Manuscript.

Thesis for a candidate of science (engineering) degree by specialty 05.14.06 - «Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering». - Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, 2013.

The dissertation is devoted to the comprehensive experimental and calculated the study of thermodynamic properties of alternative refrigerants series R400.

To achieve these goals created experimental setup, which have been the definition of pressure boiling point of the binary mixtures of refrigerants R125/R22, R22/R152a, R22/R124, R22/R142b, R124/R142b and R152a/R124 about equimolar composition and triple mixtures - refrigerant R401A, as well as the density of the liquid phase of binary mixtures of refrigerants R125/R22, R22/R124, R22/R142b and R152a/R124 about equimolar composition and triple mixtures - refrigerant R401A.

Found cross-parameters of the equations of state of the Lee-Kessler and Helmholtz free energy on the basis of the general data about the pressure boiling point and density of the fluid, which has led to significant improvement of the description of thermodynamic properties of binary mixtures of refrigerants. The data on the pressure boiling point have the greatest impact on the ratio of K_v , and the data on the density of the liquid phase by a factor K_ρ .

The experimental data obtained in conjunction with the results of the research of other authors, selected as a result of a thorough analysis used for the search of optimal parameters of the equation of state in the form of free energy Helmholtz. As a result of substantially increased the accuracy of the description of thermodynamic properties of binary mixtures of refrigerants on the program REFPROP.

Investigate the possibility of using of parameters in the equation of the free energy of the Helmholtz found for binary mixtures of refrigerants for the calculation of thermodynamic properties of multicomponent mixtures.

Calculated tables of thermodynamic properties of refrigerants series R400.

Key words: refrigerant, experiment, thermodynamic properties, cross-parameters of the mixture, the equation of state.

