

УДК 536.7

Второй вириальный коэффициент хладагента R23

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

The equation for second virial coefficient of refrigerant R23 is presented as function of temperatures. The deviations between the values of second virial coefficient derived from choosed experimental date and calculation using this equation from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ are as rule less 1%.

Keywords: second virial coefficient, refrigerant R23.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, хладагент R23.

Трифторметан является низкотемпературным холодильным агентом, который не разрушает озоновый слой атмосферы Земли, т. к. не содержит атомов хлора в своей молекуле. В соответствии с Монреальским протоколом он может использоваться как замена хладагента R503 (азеотропная смесь R13 и R23) и хладагента R13 (CF₃Cl) в низкотемпературном контуре каскадных холодильных машин. Основные характеристики трифторметана приведены в табл. 1.

Большинство экспериментальных исследований термодинамических свойств R23, использованных для расчета второго вириального коэффициента, было проведено в семидесятих годах прошлого столетия.

В 1970 г. Саттер и Коул [1] опубликовали значения второго вириального коэффициента R23, полученные обработкой экспериментальных данных: $B = -155 \pm 4 \text{ см}^3/\text{моль}$ (при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$); $B = -109 \pm 4 \text{ см}^3/\text{моль}$ (при $t = 96,3\text{ }^{\circ}\text{C}$); $B = -85 \pm 3 \text{ см}^3/\text{моль}$ (при $t = 131,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Хотя по оценке авторов погрешность B сравнительно высока (в пределах 2,6–3,7%), представленные значения второго вириального коэффициента хорошо согласуются с зависимостями, обобщающими результаты других исследований.

В том же году Лянге и Штейн [2] опубликовали экспериментальные данные по сжимаемости смесей R23 — R14 и чистых компонентов, из которых были выделены

Таблица 1

Основные параметры хладагента трифторметана

Параметры	Значения
Нормальная температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-82,02
Температура замерзания, $^{\circ}\text{C}$	-155,1
Молекулярная масса, кг/кмоль	70,014
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг · К)	118,755
Дипольный момент, Кл · м	$5,5 \cdot 10^{-30}$
Критическая температура, $^{\circ}\text{C}$	26,14
Критическое давление, бар	48,32
Критическая плотность, кг/м ³	526,5

значения второго вириального коэффициента для трифторметана:

$$B = -109,5 \pm 0,2 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } t = 95\text{ }^{\circ}\text{C});$$

$$B = -165,5 \pm 0,4 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } t = 40\text{ }^{\circ}\text{C});$$

$$B = -233,6 \pm 0,4 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } t = 0\text{ }^{\circ}\text{C});$$

$$B = -311,6 \pm 1,0 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } t = -30\text{ }^{\circ}\text{C}).$$

По оценке авторов, погрешность значений не превышала 0,3%, что соответствует высокой точности измерений.

Ряд исследований свойств хладагента R23 проводился и в СССР. Так, только в сборнике «Теплофизические свойства веществ и материалов» (выпуск 8 за 1975 г.) четыре статьи посвящены изучению свойств хладагента, а работы [3–5] связаны с определением температурной зависимости второго вириального коэффициента по разнородным опытными данным.

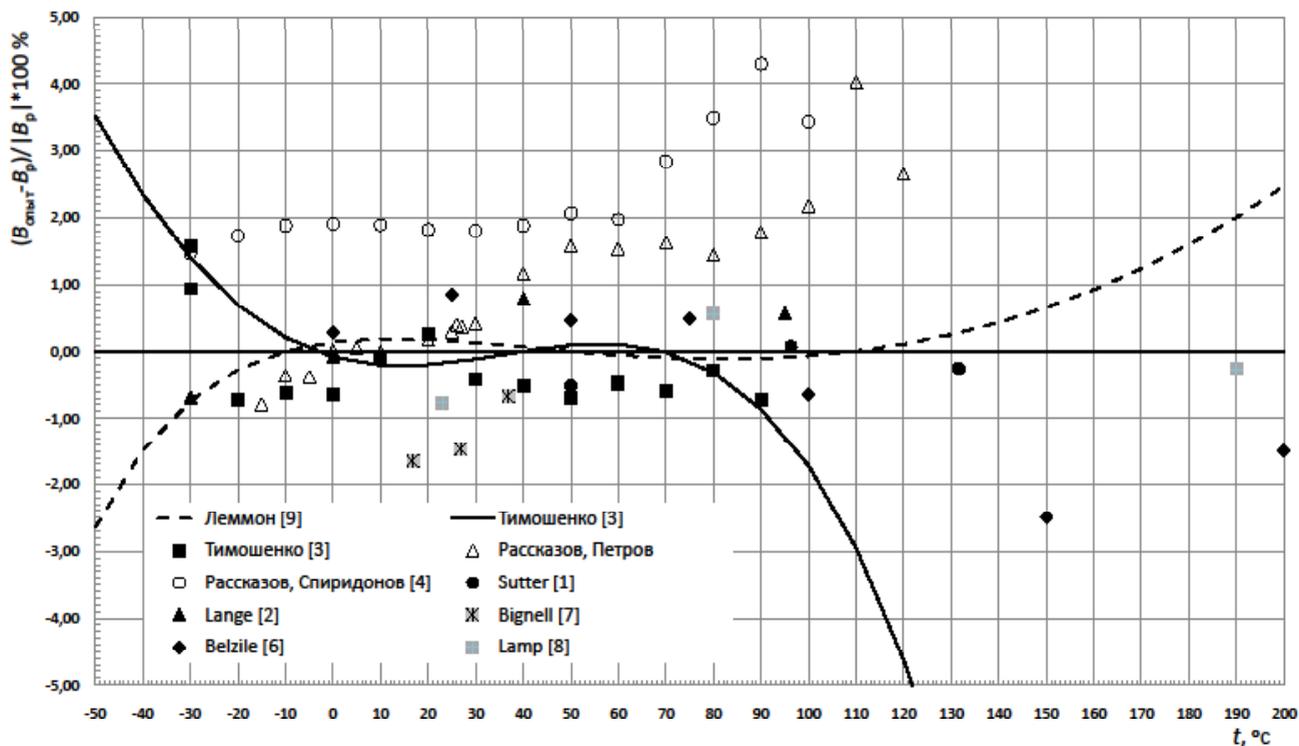
Н. И. Тимошенко с соавторами [3] по результатам собственных оптических измерений определили вириальные рефракционные коэффициенты, а затем по ним рассчитали второй вириальный коэффициент для диапазона температур от -30 до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и полученную информацию аппроксимировал уравнением

$$B = -10,3841587 + \frac{115,597177}{\tau} - \frac{477,404867}{\tau^2} + \frac{756,923628}{\tau^3} - \frac{469,095483}{\tau^4}, \quad (1)$$

здесь $\tau = T/100$.

Д. С. Рассказов с соавторами [4], по результатам собственных измерений изотермического дроссель-эффекта R23, рассчитали значения второго вириального коэффициента в диапазоне температур от -30 до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако при интегрировании было использовано не корректное значение $B = -3,270 \text{ см}^3/\text{г}$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В работе [5] авторами, по результатам собственных измерений p , ρ , T — зависимости R23, были вычислены значения второго вириального коэффициента в интервале температур от -15 до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они оказались более низкими, чем в работе [4], и лучше согласуются с результатами исследований, выполненных позднее. Результаты расхождений литературных данных представлены на рисунке.



Относительные расхождения между литературными данными и вычисленными по уравнению (3) значениями второго вириального коэффициента трифторметана

Белзиле с соавторами [6] провел исследования p , v , t — зависимости трифторметана с помощью метода Барнетта. Измерения проведены на изотермах 0, 25, 50, 75, 100, 150 и 200 °С. Обработкой полученных данных для этих значений температуры рассчитаны значения второго и третьего вириальных коэффициентов.

В 1993 г. Бигнелл и Данлоп [7] опубликовали результаты измерений второго вириального коэффициента метана и всех его фторпроизводных при температурах 290, 300 и 310 К. Использованный в эксперименте образец хладагента R23 имел низкую чистоту (98%), что могло сказаться на точности опытных данных:

$$B = -205,0 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } T = 290 \text{ К);}$$

$$B = -188,3 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } T = 300 \text{ К);}$$

$$B = -172,2 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (при } T = 310 \text{ К).}$$

Авторы сравнивают полученные результаты для R23 только со значениями второго вириального коэффициента, выделенными из p , v , T — измерений Михельса (1952 г.), и не приводят сопоставления с более поздними работами.

В работе [8] были определены значения второго вириального коэффициента при температурах 23, 80 и 190 °С для метана и его фторпроизводных, в том числе и для хладагента R23.

В работе Пеннокелло с соавторами [9], посвященной детальному анализу и аппроксимации термодинамических свойств хладагента R23, приводится уравнение состояния трифторметана, из которого следует выражение для температурной зависимости второго вириального коэффициента

$$B = \frac{1}{\rho_{\text{кр}}} (7,041529\tau^{0,744} - 8,259512\tau^{0,94} +$$

$$+ 0,00805304\tau^{4,3} - 0,186328\tau^{4,8} - 0,005045875\tau^{9,6}), \quad (2)$$

здесь $\rho_{\text{кр}} = 0,526504 \text{ г/см}^3$; $\tau = T_{\text{кр}}/T$; $T_{\text{кр}} = 299,293 \text{ К}$.

Необходимо отметить, что в рассматриваемой работе опытные данные Бигнелла и Данлопа [7] отнесены к температурному интервалу 289–309 К, в то время как в оригинальной работе указан интервал 290–310 К. Кроме того, Пеннокелло [9] отмечает, что среднее арифметическое из абсолютных значений относительных погрешностей аппроксимации трех опытных точек [7] составляет 2,66%. По нашим проверочным расчетам эта величина 1,4%.

Обработкой перечисленных выше опытных данных в настоящей работе было получено простое уравнение для зависимости второго вириального коэффициента хладагента R23 от температуры

$$B = 1,1387 - \frac{724,74}{T} - \frac{3,7069 \cdot 10^7}{T^3}. \quad (3)$$

В табл. 2 приводится сравнение значений второго вириального коэффициента трифторметана, вычисленных по уравнениям (1)–(3).

Относительные отклонения между опытными данными и результатами расчета по зависимости (3) приводятся на рисунке. Там же показаны относительные расхождения между расчетами по уравнениям (1)–(3). Анализ графика, показанного на рисунке, позволяет сделать следующие выводы. В интервале температур от –10 до 75 °С расчет по трем уравнениям приводит к достаточно близким результатам. Предложенное в настоящей работе уравнение (3) имеет более простую структуру в сравнении с уравнениями (1) и (2) и в интервале температур –50 до 70 °С не только хорошо усредняет экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента, но и результаты расчета по уравнениям (1) и (2).

Таблица 2

Второй вириальной коэффициент хладагента R23

$t, ^\circ\text{C}$	$B, \text{см}^3/\text{г}$ по уравнениям			$t, ^\circ\text{C}$	$B, \text{см}^3/\text{г}$ по уравнениям		
	(1)	(2)	(3)		(1)	(2)	(3)
-50	-5,254	-5,589	-5,445	80	-1,761	-1,757	-1,755
-40	-4,780	-4,968	-4,895	90	-1,645	-1,633	-1,631
-30	-4,359	-4,453	-4,421	100	-1,543	-1,518	-1,517
-20	-3,982	-4,020	-4,009	110	-1,454	-1,412	-1,412
-10	-3,643	-3,650	-3,650	120	-1,376	-1,313	-1,315
0	-3,337	-3,329	-3,333	130	-1,308	-1,222	-1,225
10	-3,060	-3,048	-3,054	140	-1,250	-1,136	-1,141
20	-2,811	-2,800	-2,805	150	-1,201	-1,056	-1,063
30	-2,586	-2,579	-2,583	160	-1,161	-0,982	-0,991
40	-2,383	-2,381	-2,383	170	-1,128	-0,911	-0,923
50	-2,201	-2,203	-2,203	180	-1,102	-0,845	-0,859
60	-2,037	-2,040	-2,040	190	-1,082	-0,783	-0,799
70	-1,891	-1,893	-1,891	200	-1,068	-0,725	-0,743

При температуре 110 °C уравнение (3) дает совпадающий результат с уравнением (2), а при увеличении температуры оно приводит к более низким значениям второго вириального коэффициента. Однако расхождение при 200 °C не превышает 2,5%.

Полученное в настоящей работе уравнение (3) с высокой точностью воспроизводит температурную зависимость второго вириального коэффициента хладагента R23 и может быть использовано при разработке уравнения состояния и таблиц термодинамических свойств трифторметана.

Список литературы

1. Satter H., Cole R. H. Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52.
2. Lange H. B., Stein F. P. Volumetric behavior of polar-nonpolar gas mixture R23-CF₄ // J. Chem. Eng. Data. 1970. Vol. 15.
3. Тимошенко Н. И., Холодов Е. П., Татаринова Т. А. Вириальные коэффициенты и термодинамические свойства фреона-23 из данных рефрактометрических измерений // Теплофизические свойства веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов, 1975. Вып. 8.

4. Рассказов Д. С., Спиридонов Г. А., Крюков Л. А. Экспериментальное исследование калорических свойств фреона 23 // Теплофизические свойства веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов, 1975. Вып. 8.

5. Исследование p, v, t — зависимости фреона 23/Д. С. Рассказов, Е. К. Петров, Г. А. Спиридонов, Э. Р. Ушмайкин // Теплофизические свойства веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов, 1975. Вып. 8.

6. Belzile J. L., Kaliaguine S., Ramalho R. S. PVT study of trifluoromethane by burnet method // Can. J. Chem. Eng. 1976. Vol. 54.

7. Bignell C. M., Dunlop P. J. Second virial coefficients for fluoromethanes and inary mixtures with Helium and Argo // J. Chem. Eng. Data. 1993. Vol. 38.

8. Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., El-Geubcily. Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4.

9. S. G. Penocello, E. W. Lemmon, R. T. Jacobson, Z. Shan. A fundamental equation for triefluoromethane (R-23) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. Vol. 32. № 4.