

УДК 530.17:536.76

# Методы прогнозирования псевдокритических параметров растворов хладагент/масло

Д-р техн. наук В. П. ЖЕЛЕЗНЫЙ,  
канд. техн. наук Ю. В. СЕМЕНЮК, Т. Л. ЛОЗОВСКИЙ, А. С. МАРКВАРТ  
Одесская государственная академия холода  
65082, Украина, г. Одесса, ул. Дворянская 1/3

*In present paper a new method for the prediction of the pseudocritical parameters for the refrigerant/oil solution (ROS) is reported. The method is based on using limited experimental information. In proposed models for determination of the pseudocritical parameters of the ROS a few-constant scaling equations with universally changing indexes have been applied. The prediction results for the pseudocritical parameters of the ROS R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A and R245fa/Planetelf ACD 100FY are presented.*

**Key words:** solution refrigerant/oil, pseudocritical temperature, scaling equation, capillary constant, surface tension, saturated vapor pressure.

**Ключевые слова:** раствор хладагент/масло, псевдокритическая температура, уравнения скейлинга, капиллярная постоянная, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров.

## Введение

Информация о критических и псевдокритических параметрах веществ и растворов необходима для моделирования свойств сложных термодинамических систем. Используя критические параметры, можно выразить соотношения между различными свойствами в инвариантной форме и придать им универсальный характер.

Однако, вопросы прогнозирования критических параметров растворов хладагент/масло (РХМ) в настоящее время недостаточно изучены.

Компрессорные масла являются сложными или, как предпочитают называть некоторые авторы, «нетрадиционными» термодинамическими системами. Под этим термином следует понимать объекты исследования, для которых отсутствует информация о составе, псевдокритических параметрах, средней молекулярной массе.

Очевидно, что широко применяемые структурно-аддитивные методы расчета [1] из-за неопределенности состава компрессорных масел не могут быть использованы для прогнозирования псевдокритических параметров РХМ. Единственным достоверным источником информации о псевдокритических параметрах таких систем могут являться данные, полученные импульсным методом [2]. По этим причинам информация о псевдокритических параметрах сложных термодинамических систем до сих пор остается очень ограниченной.

Опубликованные в литературе данные о плотности, поверхностном натяжении, фазовых равновесиях систем жидкость–пар и жидкость–жидкость, вязкости, теплоемкости хладагентов и растворов хладагент/масло позволяют приступить к обобщению полученной эмпирической информации [3].

Следует отметить, что к настоящему времени опубликовано лишь несколько работ, в которых обсуждаются способы определения псевдокритических параметров РХМ [2–6].

В настоящей работе для определения псевдокритических параметров РХМ предлагается использовать наиболее доступную информацию (о давлении насыщенных паров, плотности и капиллярной постоянной РХМ)

с привлечением малокоэффициентных уравнений скейлинга [3, 7, 8].

Уравнения, которые используются для аппроксимации экспериментальных данных по термодинамическим свойствам веществ на линии насыщения в широком интервале температур, включая окрестность критической точки, должны отвечать нескольким требованиям:

- незначительное количество параметров, имеющих определенный физический смысл;
- высокие экстраполяционные возможности применяемых корреляций;
- инвариантность значений параметров корреляций относительно диапазона используемой эмпирической информации.

В полной мере указанным требованиям отвечают уравнения скейлинга с универсально изменяющимися эффективными показателями степени, предложенные в работах [3, 7, 9].

## Определение псевдокритической плотности РХМ

В основу предлагаемой методики определения псевдокритической плотности РХМ положена пропорциональная зависимость между скейлинговым значением парахора и критическим мольным объемом [9]:

$$[P]_c = 0,750\bar{V}_c. \quad (1)$$

Скейлинговое значение парахора является комплексом критических индексов и амплитуд [9]:

$$[P]_c = \frac{M\sigma_0^{\beta/\mu}}{\rho_0}, \quad (2)$$

где  $M$  — молекулярная масса;

$\rho_0, \sigma_0, \beta, \mu$  — критические амплитуды и критические показатели для разности ортобарических плотностей  $\Delta\rho$  и поверхностного натяжения  $\sigma$ , соответственно.

Как показано в работе [9], для расчета скейлингового значения парахора необходима информация о критических индексах и амплитудах. Эту информацию можно

получить при аппроксимации данных о разности плотностей на линиях кипения и конденсации и поверхностного натяжения уравнениями скейлинга с универсально изменяющимися эффективными показателями степени [3, 7, 9]

$$\Delta\rho = \rho' - \rho'' = \rho_0 t^{\beta F(t)}, \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 t^{\mu f(t)}, \quad (4)$$

где  $t = (1 - T/T_c)$  — приведенная температура;

$F(t)$  и  $f(t)$  — универсальные кроссоверные функции, которые могут быть рассчитаны по формулам, представленным в литературе [7]:

$$F(t) = 1 - 1,2278 \frac{t^2}{\ln(t)} + 1,3282 \frac{t^3}{\ln(t)}, \quad (5)$$

$$f(t) = 1 - 0,03534 \frac{t^{1,5}}{\ln(t)} - 0,31656 \frac{t^2}{\ln(t)} + 0,34246 \frac{t^3}{\ln(t)}. \quad (6)$$

Следует отметить, что в предложенных формах аппроксимационных зависимостей критические показатели, наряду с амплитудами, приобретают индивидуальные значения для каждого вещества. Однако в условиях ограниченной эмпирической информации (в задачах прогнозирования) их можно принять равными универсальным теоретическим величинам  $\beta = 0,3245$ ,  $\mu = 1,2586$  (см. [10]).

В настоящей работе скейлинговое значение парахора для РХМ предлагается рассчитывать по правилу аддитивности

$$[P]_{c,mix} = [P]_{c,ref} \xi_{ref} + [P]_{c,oil} (1 - \xi_{ref}), \quad (7)$$

где  $[P]_{c,ref}$  и  $[P]_{c,oil}$  — скейлинговые значения парахора для хладагента и масла, соответственно;

$\xi_{ref}$  — мольная доля хладагента в растворе.

Таким образом, располагая значением скейлингового парахора  $[P]_{c,mix}$  из (1), рассчитав среднюю (кажущуюся) молекулярную массу

$$M_{mix} = M_{ref} \xi_{ref} + M_{ref} (1 - \xi_{ref}) \quad (8)$$

и выполнив переход к массовым концентрациям  $x_{ref}$ , можно определить значение псевдокритической плотности РХМ

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_c &= \frac{0,750 M_{mix}}{[P]_{c,mix}} = \\ &= \frac{0,750}{x_{ref} (\sigma_0^{\beta/\mu} / \rho_0)_{ref} + (1 - x_{ref}) (\sigma_0^{\beta/\mu} / \rho_0)_{oil}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Отметим два важных достоинства формулы (9). Во-первых, для определения псевдокритической плотности РХМ не требуется информация о молекулярной массе масла. Во-вторых, для расчета псевдокритической плотности РХМ достаточно лишь данных о свойствах компонентов раствора.

Таким образом, в отличие от опубликованных методов определения псевдокритической плотности [4–6], точность предложенного метода прогнозирования не зависит от погрешности экспериментальной информации о свойствах РХМ.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости псевдокритической плотности РХМ, рассчитанные из данных [11–13] по описанной выше методике.

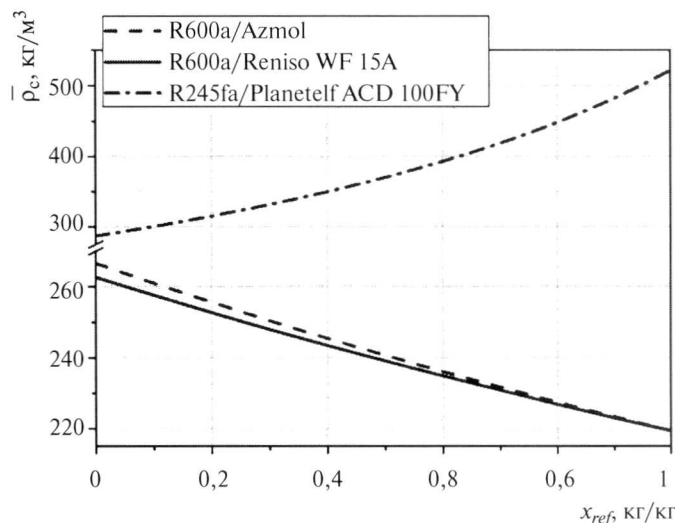


Рис. 1. Зависимость псевдокритической плотности от концентрации для растворов R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY

### Определение псевдокритической температуры РХМ по плотности на линии кипения

В основе предлагаемой методики лежит уравнение для аппроксимации плотности РХМ на линии кипения  $\rho_{mix}$ , которое было предложено в работе [7]:

$$\ln \rho_{mix} = \ln(\bar{\rho}_c(x_{ref})) + B_l(x_{ref}) \theta^{\beta F(\theta)}, \quad (10)$$

где  $B_l(x_{ref})$  — критическая амплитуда;

$$\theta = \ln(\bar{T}_c(x_{ref})/T);$$

$F(\theta)$  — универсальная для неассоциированных веществ кроссоверная функция

$$F(\theta) = 1 - 1,113 \frac{\theta^{0,4}}{\ln \theta}. \quad (11)$$

В предложенном уравнении (10) псевдокритическая температура может определяться как подгоночный параметр при описании данных о плотности РХМ. Выбор этого уравнения продиктован несколькими обстоятельствами. Во-первых, в уравнении содержится всего два подгоночных коэффициента —  $B_l(x_{ref})$  и  $\bar{T}_c(x_{ref})$ . Критический индекс для растворов определяется по правилу аддитивности. Во-вторых, коэффициент  $B_l(x_{ref})$  при  $x_{ref} = \text{const}$  практически не зависит от интервала температур, в котором содержится исходная информация [7]. В-третьих, уравнение позволяет описывать плотность жидкости на линии кипения практически во всем интервале температур существования жидкой фазы [7].

## Определение псевдокритической температуры РХМ по капиллярной постоянной

Температурная зависимость капиллярной постоянной является практически прямолинейной. Поэтому данное термодинамическое свойство может быть использовано для прогнозирования псевдокритической температуры термически нестабильных веществ, включая компрессорные масла и РХМ. Другим достоинством применения капиллярной постоянной для прогнозирования псевдокритической температуры является простота ее измерения в эксперименте без использования информации о других термодинамических величинах.

Однако при интерпретации экспериментальных данных и определении псевдокритических параметров РХМ в рамках термодинамического моделирования поверхностных свойств необходимо учитывать одно важное обстоятельство. Анализ результатов выполненных исследований показывает, что адсорбция летучего компонента (хладагента) на поверхности жидкой фазы раствора может привести к существенному изменению состава поверхностного слоя РХМ по сравнению с составом во всем объеме жидкости [1, 11, 14, 15]. Поэтому поверхностные свойства раствора, такие как капиллярная постоянная, поверхностное натяжение и давление насыщенных паров зависят, прежде всего, от эффективной концентрации его поверхностного слоя [1, 3, 11, 14, 15].

Очевидно, что измеренные в эксперименте значения объемных свойств (плотность, вязкость) и поверхностных свойств должны быть отнесены к соответствующим (отличающимся друг от друга) составам раствора. Если состав объемной фазы раствора  $x_{ref,V}$  может быть надежно определен при экспериментальном исследовании, то вопрос об эффективных значениях концентрации  $x_{ref,S}$  и толщины поверхностного слоя остается недостаточно изученным.

В работе [3] предлагается методика определения эффективного состава поверхностного слоя, основанная на применении парахорных корреляций. В рамках данной методики для трех экспериментально исследован-

ных РХМ были установлены зависимости между объемными  $x_{ref,V}$  и поверхностными  $x_{ref,S}$  концентрациями [11–13]. На рис. 2 показан пример такой зависимости.

Полученная информация о составе поверхностного слоя РХМ позволила произвести коррекцию экспериментальных данных по поверхностным свойствам. Суть коррекции состоит в отнесении экспериментальных значений капиллярной постоянной к эффективному составу поверхностного слоя (вместо концентрации хладагента в жидкой фазе РХМ). Процедура коррекции экспериментальных данных показана на рис. 3. По мнению авторов, именно эти скорректированные экспериментальные данные должны использоваться при термодинамическом моделировании фазовых равновесий и поверхностного натяжения РХМ.

В рамках предлагаемой методики псевдокритическая температура определяется как подгоночный параметр при описании данных по капиллярной постоянной РХМ скейлинговым уравнением [7]

$$a_{mix}^2(x_{ref}) = a_0^2(x_{ref})t^{n\psi(t)}, \quad (12)$$

где  $a_0^2$ ,  $n$  — критические амплитуда и индекс, который для РХМ рассчитывается с использованием правила аддитивности для компонентов;

$\psi(t)$  — универсальная для нормальных жидкостей кроссоверная функция [7, 9]

$$\psi(t) = 1 - 0,04762 \frac{t^{1,5}}{\ln t}. \quad (13)$$

Поскольку концентрация хладагента в жидкой фазе раствора и эффективная концентрация хладагента в поверхностном слое различны, значения псевдокритических параметров, получаемых при описании объемных свойств (плотность, вязкость) и поверхностных свойств, должны отличаться. Однако при  $x = idem$  должно соблюдаться условие равенства псевдокритических параметров, найденных для поверхностного слоя и жидкой фазы раствора.

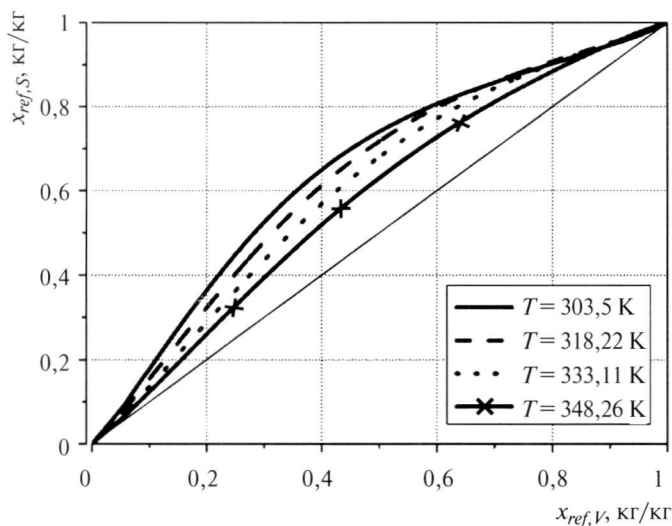


Рис. 2. Изотермы концентрации хладагента в поверхностном слое растворов R600a/Azsol

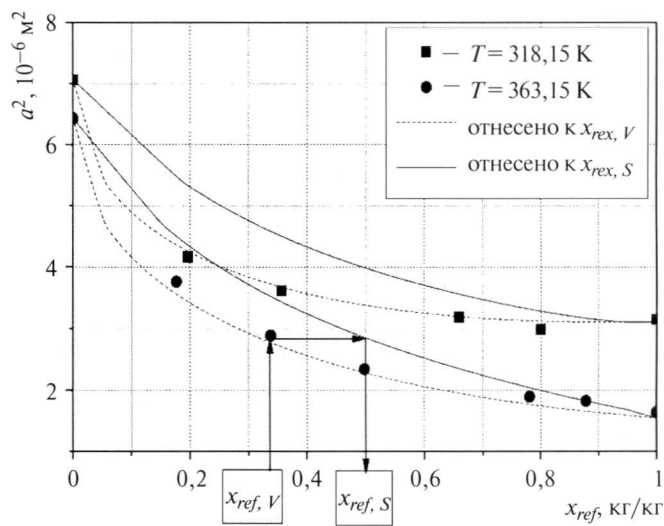


Рис. 3. Коррекция экспериментальных данных для капиллярной постоянной растворов R600a/Azsol

Проведенный анализ показывает, что значения псевдокритических температур, выделенных при описании плотности уравнением (10) и при описании капиллярной постоянной уравнением (12) согласуются в пределах 10–15 К (рис. 4). Этот результат косвенно подтверждает корректность методики определения эффективной концентрации поверхностного слоя [3].

Концентрационные зависимости псевдокритических температур для трех экспериментально исследованных РХМ [11–13] показаны на рис. 5.

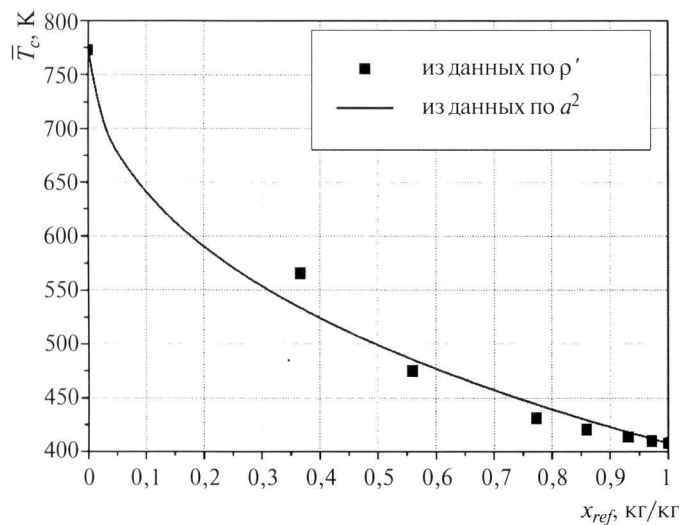


Рис. 4. Концентрационная зависимость псевдокритической температуры растворов R600a/Reniso WF 15A, полученная из экспериментальных данных по плотности и капиллярной постоянной

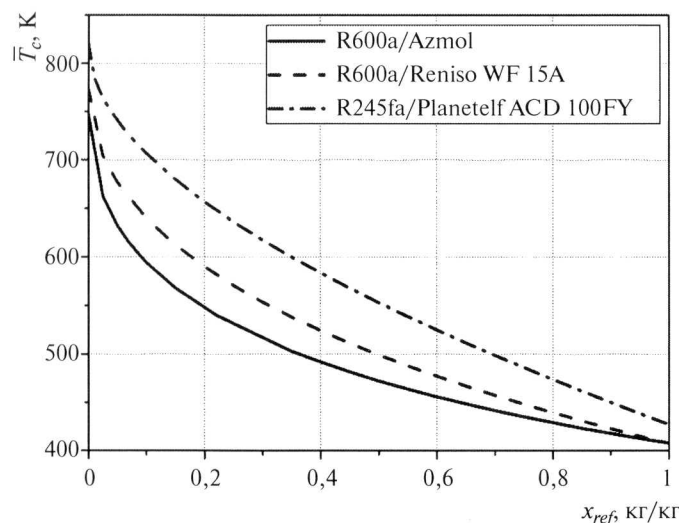


Рис. 5. Концентрационная зависимость псевдокритических температур растворов R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY

### Определение псевдокритического давления РХМ

Для прогнозирования значений псевдокритического давления РХМ предлагается использовать предложенную в работе [8] корреляцию для описания давления насыщенных паров РХМ на линии кипения  $P_{S,mix}$

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_c(x_{ref})) - \alpha_R(x_{ref})\theta - b(x_{ref})\theta^c, \quad (14)$$

где  $\alpha_R$  — критерий Риделя;

$b$  и  $c$  — подгоночные параметры.

Выбор уравнения (14) для прогнозирования псевдокритического давления РХМ продиктован несколькими обстоятельствами. Во-первых, в этом уравнении содержится всего три параметра:  $\alpha_R$ ,  $b$  и  $c$ , причем показатель  $c$  очень мало зависит от химической природы вещества. Поэтому его значение без особого ущерба для точности аппроксимации экспериментальных данных можно принять равным  $c = 2,64$  (см. [8]). Во-вторых, если экспериментальные данные достоверны, то значения коэффициентов уравнения (14) практически не зависят от интервала параметров, в котором содержится исходная информация. В-третьих, уравнение (14) позволяет описывать давление насыщенных паров веществ практически во всем интервале температур существования жидкой фазы.

В предлагаемой методике определения псевдокритического давления используется псевдокритическая температура, определенная по изложенной выше методике. Критерий Риделя рассчитывался по известному в литературе (см. [1]) уравнению

$$\alpha_R = 4,926\omega + 5,818, \quad (15)$$

где  $\omega$  — критерий Питцера, который рассчитывается по формуле

$$\omega = -1 - \lg\left(\frac{P_S T/T_c}{\bar{P}_c}\right), \quad (16)$$

где  $T/T_c = 0,7$ .

После подстановки формул (15) и (16) в уравнение (14) и выполнения алгебраических преобразований, получаем:

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_c(x_{ref})) - b(k_1\theta + \theta^{2,64}) - k_2\theta, \quad (17)$$

где  $k_1 = 0,593767$ ;  $k_2 = 3,76446$ .

Проведенное исследование показывает, что критерий Риделя является линейной функцией коэффициента  $b$ :

$$\alpha_R = k_1 b + k_2. \quad (18)$$

Таким образом, в уравнении (17) остается два неизвестных параметра —  $\bar{P}_c$  и  $b$ , которые могут быть выделены из ограниченных по объему экспериментальных данных о давлении насыщенных паров РХМ.

Изложенная методика была применена для прогнозирования значений псевдокритического давления трех ранее изученных РХМ (см. [11–13]). При этом предварительно была проведена корректировка экспериментальных данных о давлении насыщенных паров РХМ. Приведенные в работах [11–13] значения давления  $P_{S,mix}$  были отнесены к рассчитанным значениям концентрации поверхностного слоя. Зависимости псевдокритического давления от концентрации хладагента в поверхностном слое показаны на рис. 6, а критические кривые изученных растворов хладагент/масло в координатах  $P$ – $T$  приведены на рис. 7.



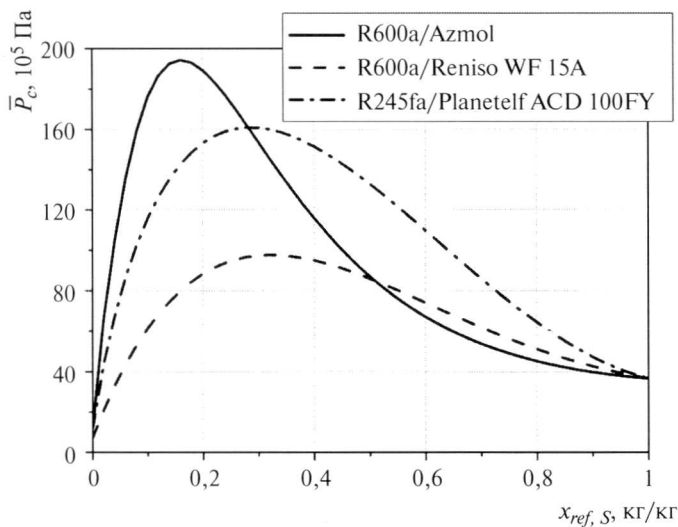


Рис. 6. Зависимость псевдокритического давления растворов R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY от концентрации поверхностного слоя

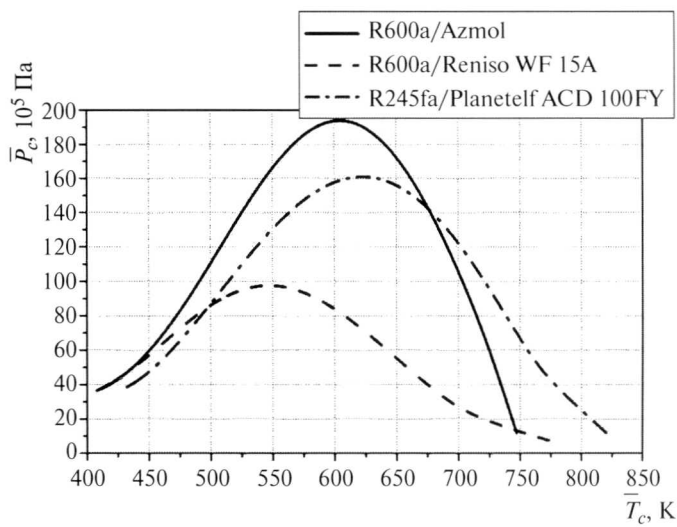


Рис. 7. Критические локусы  $P$ – $T$  растворов R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY, находящиеся в поверхностном слое

## Выводы

Данные о псевдокритических параметрах растворов хладагент/масло имеют важное значение для моделирования термодинамических свойств этих растворов в условиях ограниченного объема экспериментальной информации, неопределенного состава и термической неустойчивости компрессорных масел. В статье приведена новая методика прогнозирования псевдокритических параметров для РХМ. Предложенная модель основана на применении малокоэффициентных уравнений расширенного скейлинга с универсально изменяющимися эффективными показателями степени для описания плотности жидкой фазы и капиллярной постоянной РХМ. Приведены результаты прогнозирования псевдокритических параметров для растворов R600a/Azmol, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY. Достоверность рассчитанных значений псевдокритических параметров РХМ подтверждается как согласованием с результатами экспериментального измерения псевдокритической температуры компрессорных масел импульсными методами [2], так и результатами моделирования фазовых равновесий и поверхностного натяжения изученных РХМ [3, 11–13].

Проведенные исследования показывают, что с использованием полученной информации о псевдокритических параметрах возможно термодинамическое моделирование фазовых равновесий в диапазоне приведенных температур до  $\tau = T/T_c = 0,9$ . Указанный интервал температур в полной мере охватывает интервалы параметров эксплуатации холодильной техники.

## Список литературы

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982.
2. Skripov P. V., Starostin A. A., Volosnikov D. V., Zhelezny V. P. Comparison of thermophysical properties for oil/refrigerant mixtures by use of pulse heating method // Int. J. of Refrigeration. 2003. N 26.
3. 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. Ч. 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло // Холодильная техника и технология. 2009. № 6 (122).

4. Рувинский Г. Я. Разработка кубических единых уравнений состояний для описания термодинамических свойств веществ и систем компрессорное масло–фреон // Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»). 1989. № 28.

5. Yokozeki A. Solubility of Refrigerants in Various Lubricants // Int. J. of Thermophys. 2001. Vol. 22. N 4.

6. Mermond Y., Feidt M., Marvillet C. Proprieties thermodynamiques et physiques des melanges de Fluides frigorigemes et d'huiles // International Journal of Refrigeration. 1999. Vol. 22. Issue 7.

7. Zhelezny V. P. The Methods of Prediction of the Properties of 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 2003, edited by S. J. Rzoska, V. P. Zhelezny.

8. Zhelezny V. P., Cheremnykh Y. V., Bisko E. G. New vapor pressure equation for non-associated substances // High Temperatures — High Pressures. 1999. Vol. 31. N 2.

9. Zhelezny V. P., Semenyuk Yu. V., Ancherbak S. N., Emel'yanenko N. V. The Temperature Dependence of Parachor // Russian J. of Phys. Chem. A. 2009. Vol. 83. N 2.

10. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. — М.: Наука, 1987.

11. Zhelezny V. P., Zhelezny V. P., Procenko D. A., Ancherbak S. N. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane-compressor oil solutions. Some aspects of experimental methodology // Int. J. of Refrigeration. 2007. Vol. 30.

12. Ниченко С. В., Семенюк Ю. В., Железный В. П. Экспериментальные исследования энтальпии растворов хладагента R600a с маслом Reniso WF 15A // Холодильная техника и технология. 2008. № 1 (111).

13. Zhelezny V. P., Semenyuk Yu. V., Ancherbak S. N., Skripov P. V. Investigacion experimental y modelo de las propiedades termodinamicas de las soluciones R245fa / lubricante del compresor Localización // Frio-calor y aire acondicionado. 2008. N 399.

14. Пугачевич П. П., Бегларов Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. — М.: Химия, 1982.

15. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967.