

Экспериментальное исследование растворимости хладагента R600a в компрессорном масле Reniso WF15A

Канд. техн. наук Ю.В. СЕМЕНЮК, С.В. НИЧЕНКО, д-р техн. наук В.П. ЖЕЛЕЗНЫЙ, В.В. СЕЧЕНЫХ
Одесская государственная академия холода

The paper presents the results of experimental investigation of solubility of the refrigerant R-600a in mineral oil Reniso WF15A and the pressure of saturated vapor of the system R-600a/Reniso WF15A. The measurements are fulfilled by static methods in the temperature range 288 < T < 393 K and with pressures up to 29 bar. The obtained experimental data are approximated by small constant equations within the frame of model ideas about thermodynamic similarity of solutions refrigerant/oil. The temperature and concentration dependencies of pressure of saturated vapors of solutions R-600a with the oil Reniso WF15A have been studied.

Переход на озононеразрушающие хладагенты потребовал разработки новых компрессорных масел, которые обеспечивают оптимальные условия эксплуатации современного холодильного оборудования. Наличие примесей масла в хладагенте оказывает существенное влияние на его термодинамические свойства. Поэтому энергетическая эффективность холодильного цикла, интенсивность теплообмена в испарителе и конденсаторе будут зависеть не только от примененного хладагента, но и от выбора компрессорного масла [1, 6, 7, 10, 13 – 16].

В качестве одного из наиболее перспективных рабочих тел для бытовой холодильной техники в настоящее время рассматривают растворы хладагента R600a с компрессорным маслом Reniso WF15A. Однако отсутствие в литературе информации о давлении насыщенных паров растворов R600a/Reniso WF15A различной концентрации значительно затрудняет разработку научно обоснованных рекомендаций, направленных на повышение энергетической эффективности холодильного оборудования нового поколения.

Целями настоящего исследования являлись:

✓ создание экспериментальной установки для исследования растворимости хладагентов в маслах;

✓ экспериментальное исследование давления насыщенных паров растворов R600a/Reniso WF15A и растворимости хладагента R600a в масле RenisoWF15A;

✓ аналитическая обработка полученных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования давления насыщенных паров были проведены статическим методом на установке, подробно описанной в работе [5].

Объекты исследования – хладагент R600a и компрессорное масло Reniso WF15A – были приобретены у фирмы ООО «AllChem». R600a имел чистоту 99,8 % (по мас- се). Перед заправкой в измерительную ячейку хладагент

подвергали многократному вакуумированию при его кристаллизации с целью удаления неконденсирующихся примесей. Удаление примесей воды и растворенных газов из масла осуществляли вакуумированием образца, нагретого до температуры 388 К. Степень чистоты масла

Таблица 1
Экспериментальные данные о давлении насыщенных паров растворов R600a/Reniso WF15A p_s в зависимости от концентрации хладагента w_R при различных температурах T

$T = 288,15 \text{ K}$		$T = 318,15 \text{ K}$		$T = 348,15 \text{ K}$		$T = 378,15 \text{ K}$	
$w_R, \text{ г/т}$	$p_s, \text{ бар}$						
1	2,587*	1	6,042*	1	12,1*	1	21,77*
0,888	2,528	0,886	5,914	0,882	11,81	0,874	21,06
0,806	2,471	0,8	5,844	0,789	11,65	0,767	20,35
0,664	2,383	0,66	5,632	0,654	11,03	0,641	19,59
0,539	2,294	0,527	5,306	0,512	10,45	0,641	19,59
0,362	2,058	0,357	4,712	0,345	9,09	0,329	15,27
0,207	1,704	0,197	3,754	0,185	6,56	0,169	10,36
$T = 303,15 \text{ K}$		$T = 333,15 \text{ K}$		$T = 363,15 \text{ K}$		$T = 393,15 \text{ K}$	
$w_R, \text{ г/т}$	$p_s, \text{ бар}$						
1	4,045*	1	8,687*	1	16,41*	1	28,4*
0,888	3,959	0,884	8,5	0,878	15,99	0,865	27,21
0,803	3,921	0,796	8,36	0,781	15,54	0,743	26,05
0,662	3,782	0,657	8,055	0,649	14,86	0,631	25,04
0,533	3,594	0,522	7,579	0,498	13,87	0,319	19,04
0,360	3,182	0,352	6,663	0,338	11,91	0,161	12,5
0,203	2,595	0,191	5,189	0,177	8,363		

* Значения давления для чистого R600a взяты из [9].

контролировали по значениям показателя преломления, измерявшегося универсальным лабораторным рефрактометром ИРФ-23. Полученные экспериментальные данные о давлении насыщенных паров растворов R600a/Reniso WF15A приведены в табл. 1.

Непосредственно в эксперименте, реализующем статический метод, измеряют температуру и давление насыщенных паров. Массовая концентрация хладагента в жидкой фазе раствора W_R рассчитывалась в предположении, что паровая фаза смеси состоит только из чистого хладагента, находящегося в состоянии перегретого пара:

$$w_R = \frac{m_R - m_{v,R}}{m_R + m_{OIL} - m_{v,R}}, \quad (1)$$

где m_{OIL} и m_R – массы заправленных в ячейку масла и хладагента соответственно;

$m_{v,R}$ – масса хладагента, находящегося в газовой фазе; $m_{v,R} = \rho_{v,R} V_v$, где $\rho_{v,R}$ – плотность перегретого пара R600a при параметрах опыта [9]; V_v – определяемый в опытах объем измерительной ячейки, занимаемый паровой фазой.

Относительная погрешность определения массовой концентрации лежит в интервале 0,01 – 0,15 %, погрешность измеренных значений давления насыщенных паров раствора хладагент – масло (РХМ) составляет 0,28 – 2,74 %.

Такая методика изучения растворимости фазовых равновесий РХМ [8] неприменима для исследования растворов, содержащих смесевые хладагенты, которые состоят из компонентов, обладающих различной растворимостью в компрессорных маслах. В этом случае корректная коли-

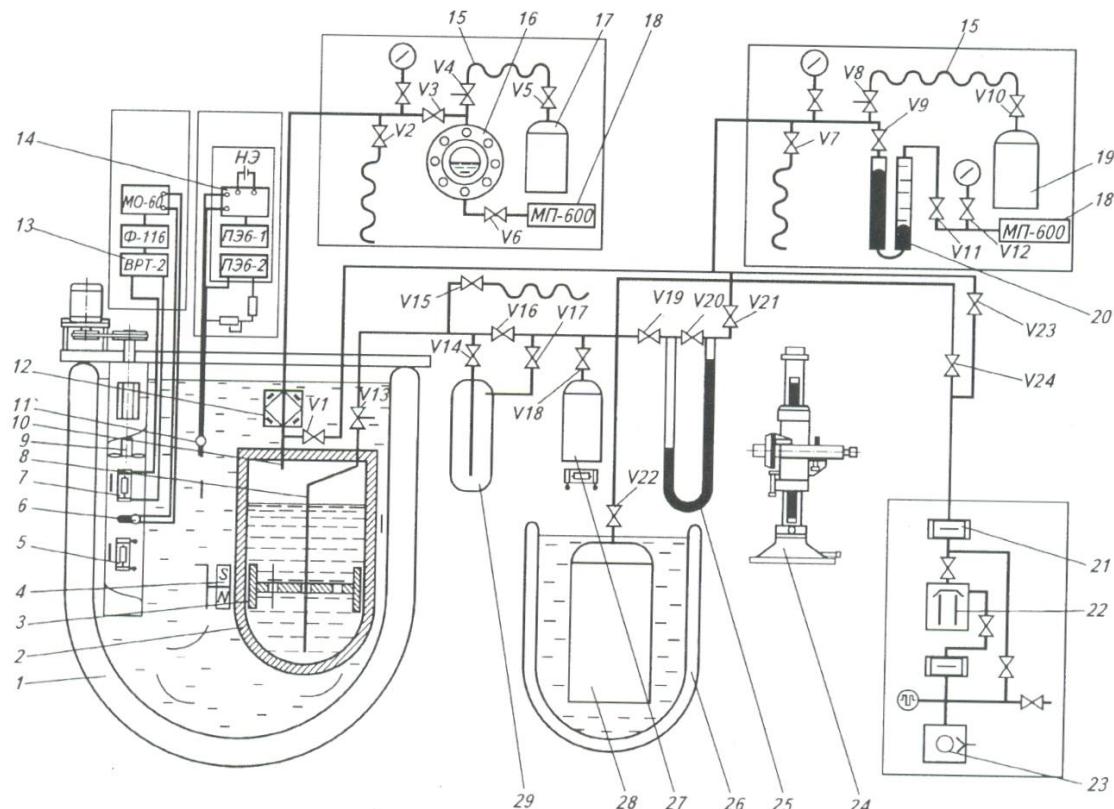


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования растворимости хладагентов в компрессорных маслах:
 1 – термостат; 2 – камера смешения; 3 – магнитная мешалка; 4 – постоянный магнит; 5 – разгонный нагреватель;
 6 – датчик системы терморегулирования; 7 – нагреватель системы терморегулирования; 8 – капилляр для отбора проб
 жидкой фазы раствора; 9 – электромеханическая мешалка термостата; 10 – трубка для подачи в камеру смешения
 компонентов раствора; 11 – платиновый термометр сопротивления ПТС-10; 12 – мембранный нуль-индикатор
 разделителя системы измерения давления; 13 – регулятор температуры ВРТ-2; 14 – потенциометр Р-348; 15 – капилляр; 16 – газожидкостный
 разделитель системы измерения давления; 17 – баллон с газообразным азотом; 18 – грузопоршневой манометр МП-600 или
 МП-60; 19 – заправочный баллончик; 20 – ртутный разделитель держащей системы; 21 – вакуумная ловушка;
 22 – диффузионный насос ЦВЛ-100; 23 – форвакуумный насос ВН-461М; 24 – катетометр КМ-8; 25 – дифференциальный
 ртутный манометр; 26 – термостат для волюметрического сосуда; 27 – баллончик для определения массы растворенного
 в пробе РХМ хладагента; 28 – волюметрический сосуд; 29 – ловушка; V1 – V29 – вентили

чественная оценка концентрации компонентов смесевых хладагентов в паровой и жидкой фазах РХМ принципиально невозможна.

Необходимо подчеркнуть, что вследствие селективной растворимости компонентов смесевого хладагента в масле может нарушиться исходный состав рабочего тела, циркулирующего по контуру компрессорной системы, что оказывается на показателях эффективности компрессорной системы и затрудняет нормальную эксплуатацию холодильного оборудования. Поскольку большинство применяемых в настоящее время хладагентов состоит из нескольких компонентов, задача изучения селективной растворимости представляется актуальной, а ее решение возможно в рамках аналитических методов исследования фазовых равновесий РХМ.

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к экспериментальным установкам, предназначенным для исследования растворимости газов в жидкостях [3, 4], создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1. Изучение растворимости хладагента R600a в компрессорном масле RenisoWF15A проводилось статическим методом с последующим анализом состава отобранных проб жидкой фазы РХМ.

Основным рабочим узлом установки является измерительная ячейка, состоящая из камеры смешения 2, «горячего» вентиля VI, вентиля VI3 для выпуска пробы жидкой фазы РХМ и мембранный нуль-индикатора 12. В камеру смешения 2 введены капилляр 8 с внутренним диаметром 0,5 мм для отбора проб жидкой фазы раствора и трубка 10, через которую осуществлялось вакуумирование и заправка компонентов РХМ в измерительную ячейку. Для ускорения процесса растворения хладагента в компрессорном масле внутри камеры смешения установлена магнитная мешалка 3. Возвратно-поступательное перемещение мешалки осуществляется под действием постоянного магнита 4 с механическим приводом. Все детали измерительной ячейки, имеющие контакт с исследуемым образцом РХМ, изготовлены из нержавеющей стали X18H10T.

Конструкция и принцип действия мембранный нуль-индикатора 12 приведены в работе [4]. Тарировочные эксперименты по измерению давления насыщенных паров R600a, R134a и R22 показали, что чувствительность мембранный нуль-индикатора в диапазоне исследуемых параметров остается стабильной в пределах 80...100 Па. Компенсирующее давление в полости над мембраной нуль-индикатора создается азотом из баллона 17 и передается через газожидкостный разделитель 16 на грузопоршневой манометр 18 марки МП-60 класса точности 0,05.

С целью исключения балластных объемов в измерительной ячейке все её элементы размещены внутри термостата 1, где также находятся разгонный 5 и регулируемый 7 нагреватели, установленные в потоке термо-стабилизирующей жидкости на выходе из насоса-мешалки 9. В качестве термостабилизирующей жидкости используют кремнийорганическую жидкость ПМС-100 и уайт-спирит. Датчиком автоматической системы регулирования температуры служит пла-

тиновый термометр сопротивления 6, установленный на выходе из насоса-мешалки 9.

Проведенные исследования показывают, что примененная стандартная система термостабилизации на базе высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 (13) обеспечивает поддержание температуры с колебаниями, не превышающими $\pm 0,002$ К.

Температура измеряется десятитомным образцовым платиновым термометром сопротивления 11 модели ПТС-10 по компенсационной схеме с применением потенциометра Р-348 класса точности 0,002 (14) и образцовой катушки Р-321 класса точности 0,01. Термометр 11 установлен вблизи средней части камеры смешения.

Измерение количества хладагента, растворенного в отбираемых пробах, осуществлялось в волюметре, который состоит из мерного термостабилизированного сосуда 28, дифференциального ртутного манометра 25, лабиринтной ловушки 29 и катетометра 24. Конструкция дифференциального манометра 25 позволяет перемещать в вертикальном направлении оба его колена, что дает возможность сохранять неизменным уровень ртути в левом колене, благодаря чему внутренний объем волюметра остается постоянным. Измерение разности уровней ртути в дифференциальном манометре осуществляется катетометром 24 марки КМ-8 с погрешностью не выше 0,015 мм. Температура волюметра измеряется ртутным термометром с погрешностью 0,1 К.

Отбор пробы жидкой фазы раствора в волюметр производится через 30 мин после достижения раствором равновесного состояния, критериями установления которого являются неизменность температуры в термостате и давления в камере смешения.

Концентрация хладагента w_R в отобранной из камеры смешения пробе исследуемого раствора рассчитывали по формуле

$$w_R = \frac{M_R}{M_R + M_{oil}}, \quad (2)$$

где M_{oil} и M_R – массы масла в ловушке и хладагента в волюметре.

Массу масла M_{oil} определяли как разность масс ловушки до и после отбора пробы РХМ. Взвешивание ловушки производили на аналитических весах АДВ-200М с погрешностью, не превышавшей $5 \cdot 10^{-7}$ кг.

Массу хладагента M_R , выделившегося из отобранной пробы насыщенного раствора, рассчитывали из уравнения состояния идеального газа

$$M_R = \frac{p(V_{vol} - V_{oil})\mu}{RT}, \quad (3)$$

где p – давление в волюметре;

V_{vol} – внутренний объем волюметра;

V_{oil} – объем масла в ловушке;

μ – молекулярная масса хладагента;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура волюметра.

Абсолютное давление в измерительной ячейке рассчитывали по формуле

$$p_s = p_M + p_{bar} + \Delta p_M + \Delta p_{TC}, \quad (4)$$

Таблица 2
Экспериментальные данные по растворимости хладагента R600a
в масле Reniso WF15A

T = 333,15 K		T = 348,15 K		T = 363,15 K		T = 378,15 K		T = 393,15 K	
w _R , г/г	p _s , бар	w _R , г/г	p _s , бар	w _R , г/г	p _s , бар	w _R , г/г	p _s , бар	w _R , г/г	p _s , бар
1	8,687	1	12,1	1	16,41	1	21,78	1	28,4
0,3965	7,004	0,3933	9,576	0,3885	12,54	0,3783	16,42	0,3668	20,51
0,2616	5,895	0,261	8,018	0,2654	10,55	0,2517	13,4	0,2432	16,53

где p_M – давление, измеренное грузопоршневым манометром;

$p_{\text{бар}}$ – атмосферное давление, измеренное инспекторским барометром с абсолютной погрешностью 30 Па;

Δp_M – поправка на чувствительность разделителя;

$\Delta p_{\text{ГС}}$ – поправка на разность высот гидростатических столбов в разделителе и грузопоршневом манометре.

Анализ погрешности экспериментальных данных показывает, что доверительные интервалы для измеренных в эксперименте величин не превышают: по давлению 0,08 бар; по концентрации 0,005 г/г; по температуре 0,01 К.

Экспериментальные данные по растворимости хладагента R600a в масле Reniso WF15A приведены в табл. 2.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Аналитическое описание полученных экспериментальных данных по растворимости хладагента R600a в компрессорном масле Reniso WF15A выполнено в рамках методики, основные положения которой изложены в работах [11, 12]. Предложенная в этих работах корреляция для аппроксимации экспериментальных данных по давлению насыщенных паров p_s имеет вид

$$\ln p_s(w_R) = \ln \bar{p}_C(w_R) - \bar{\alpha}_R(w_R) \ln \left(\frac{\bar{T}_C(w_R)}{T} \right) - b_d(w_R) \ln \left(\frac{\bar{T}_C(w_R)}{T} \right)^{2,64}, \quad (5)$$

где \bar{p}_C , \bar{T}_C – псевдокритические параметры РХМ;

$\bar{\alpha}_R$ – критерий Риделя;

b_d – коэффициент, определяемый из экспериментальных данных.

Уравнение (5) содержит небольшое число коэффициентов, обладает высокими экстраполяционными возможностями и хорошо зарекомендовало себя при решении задач прогнозирования как для чистых веществ, так и для растворов [2, 11, 12].

В результате совместной обработки двух массивов разнородных данных (по давлению насыщенных паров РХМ и растворимости хладагента R600a в масле Reniso WF15A) получены концентрационные зависимости псевдокритических параметров и коэффициентов уравнения (5), которые были аппроксимированы уравнениями:

$$\bar{T}_C = 409,5596 - 0,86479w_R - 4,32638w_R^2 + 2,870057/w_R; \quad (6)$$

$$\bar{p}_C = \frac{7,415877 + 147,02074w_R}{1 + 2,52475w_R + 0,773475w_R^2}; \quad (7)$$

$$\bar{\alpha}_R = \frac{3,136818 + 149,04238w_R}{1 + 22,00485w_R - 0,314558w_R^2}; \quad (8)$$

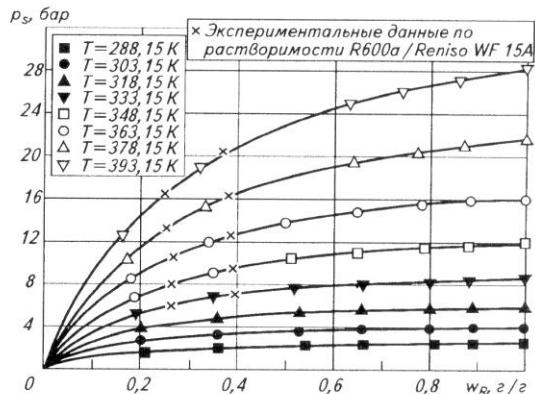


Рис. 2. Зависимость давления насыщенных паров растворов R600a/RenisoWF15A от концентрации хладагента при различных температурах

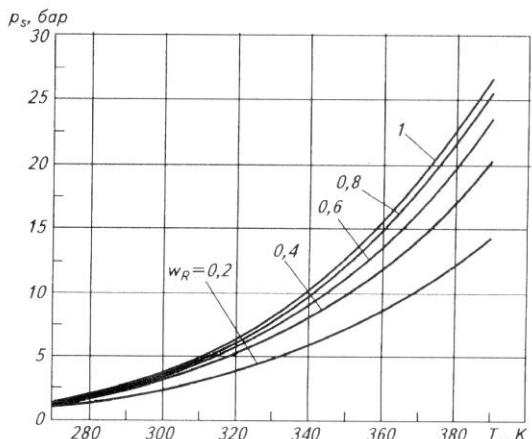


Рис. 3. Зависимость давления насыщенных паров растворов R600a/RenisoWF15A от температуры при различных концентрациях раствора

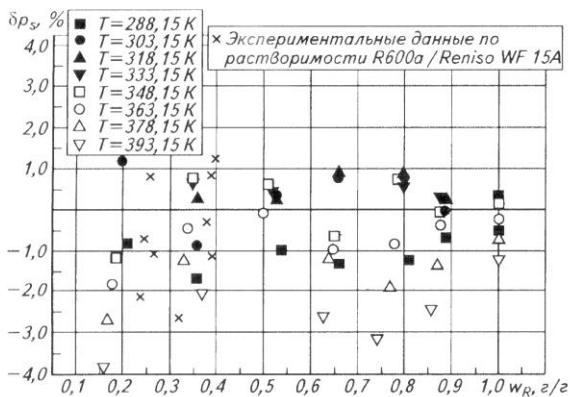


Рис. 4. Относительные отклонения $\delta\rho_s$ экспериментальных данных по давлению насыщенных паров растворов R600a/RenisoWF15A от рассчитанных по уравнению (5)

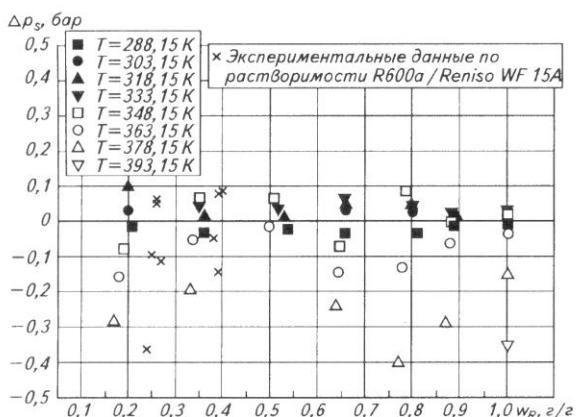


Рис. 5. Абсолютные отклонения $\Delta\rho_s$ экспериментальных данных по давлению насыщенных паров растворов R600a/RenisoWF15A от рассчитанных по уравнению (5)

$$b_d = (4,48785 + 44,73685w_R - 23,14575w_R^2)^{0,5}. \quad (9)$$

Зависимости давления насыщенных паров растворов R600/RenisoWF15A от концентрации хладагента и температуры показаны на рис. 2 и 3. Отклонения экспериментальных данных, полученных двумя методами исследования фазовых равновесий, от рассчитанных по уравнению (5) значений давления насыщенных паров R600/RenisoWF15A приведены на рис. 4 и 5.

Из приведенных рисунков следует, что полученные экспериментальные данные адекватно аппроксимированы уравнением (5) с отклонениями, не превышающими погрешность эксперимента.

Проведенное исследование позволяет констатировать, что данные по растворимости R600a в компрессорном

масле RenisoWF15A совпадают в пределах погрешности измерений с данными, полученными из информации о давлении насыщенных паров изученных растворов. Однако этот вывод справедлив только для однокомпонентных хладагентов, растворимых в компрессорных маслах. Предложенная в работе методика позволяет определять селективную растворимость многокомпонентных хладагентов в маслах, что имеет большое практическое значение при решении задач оптимального выбора рабочих тел для холодильного оборудования.

Список литературы

- Железный В.П., Лысенко О.В., Фаиз Абед Реза. Влияние примесей растворимого в аммиаке компрессорного масла на калорические свойства рабочего тела и энергетическую эффективность холодильного цикла // Холодильная техника и технология. 1998. № 2.(59).
- Железный В.П., Анчебрак С.Н., Проценко Д.А. Методы прогнозирования свойств вещества на линии насыщения, включая окрестность критической точки // Холодильная техника и технология. №5 (91) 2004.
- Хала Э., Пик И. Равновесие между жидкостью и паром машин. – М.: Иностранная литература, 1962.
- Цыклус Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – М.: Химия, 1976.
- Ancherbak S.N., Semenyuk Yu.V., Skripov V.P. Zhelezny V.P. An Experimental Investigation and Modeling of the Thermodynamic Properties of R245fa/Compressor Oil Solutions// Proceedings of International Conference on Compressors and Coolants "Compressors 2006" Papiernicka, Clovack Republic. 2006.
- Corr S., Morrison J.D., Murphy F.T. An Evaluation of the Effects of Lubricants on the Thermodynamic Properties and Performance of Refrigerant Mixtures in Refrigeration and Air Conditioning Cycles. In Proceedings of the International Refrigeration Conference, Purdue University, 1996; Purdue, USA.
- Lottin O., Guillemet P., Lebreton J.M. 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 // Int. J. Refrig. 2003 № 26.
- Marsh K.N., Kandil M.E. Review of thermodynamic properties of refrigerants+lubricant oils // Fluid Phase Equil. 2002. № 199.
- McLinden M. O., Klein S. A., Lemmon E. W., 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).
- Spausches H.O. Thermodynamic Properties of Refrigerant-Oil Solutions // ASHRAE J. 1963. № 2.
- Zhelezny V.P. Medvedev O.O. Zhelezny P.V. Prediction of phase equilibria and thermodynamic properties of refrigerant/oil solution// Fluid Phase Equilibria 2004. v.215.
- Zhelezny P.V., Zhelezny P.V., Skripov P.V. Determination of the pseudocritical parameters for refrigerant /oil solutions // Fluid Phase Equilibria. 2003.212.
- Zircher O., Thome J.R., Favrat D. In-Tube Flow Boiling of R-407C and R-407C/Oil Mixtures Part I: Microfin Tube // HVAC&R Research. 1998. № 4.
- Zircher O., Thome J.R., Favrat D. In-Tube Flow Boiling of R-407C and R-407C/Oil Mixtures Part II: Plain Tube Results and Predictions // HVAC&R Research. 1998. № 4.
- Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Marvillet C., Meunier F. Impact of Refrigerant-Oil Solubility on an Evaporator performances working with R-407C // Int. J. Refrig. 2003 №26.
- Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Terrier M.F., Marvillet C., Meunier F. Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model // Int. J. Refrig. 2004 № 27.