

УДК 536.2

## Априорные расчеты теплопроводности жидких гидрофторуглеродов\*

Д-р техн. наук **О. Б. ЦВЕТКОВ**, канд. техн. наук **Ю. А. ЛАПТЕВ**

max\_iar@gunipt.spb.ru

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**Рассмотрены вопросы, возникающие на пути применения к жидким гидрофторуглеродам и их смесям дебаевской континуальной схемы описания теплопроводности.**

**Ключевые слова:** галогенопроизводные углеводородов, теплопроводность, насыщенная жидкость, зеотропные и азеотропные растворы.

### An correlation for the prediction of the thermal conductivity of liquid halogenated hydrocarbons

D. Sc. **O. B. TSVETKOV**, Ph. D. **Yu. A. LAPTEV**

max\_iar@gunipt.spb.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

**The need for and uses of transport properties in the selection of halogenated hydrocarbons and their mixtures for vapor compression cycle is reviewed. For the thermal conductivity of fluorocarbons and their mixtures correlation are given according to the theoretical approach by L. P. Filippov. The predicted thermal conductivity data obtained for saturated liquid state were compared to data by other authors.**

**Keywords:** halogenated hydrocarbons, refrigerants, thermal conductivity, mixtures of refrigerants, saturated liquid.

Как показано в работах Л. П. Филиппова [1, 2], концепция о связи теплопроводности жидкостей с переносом теплоты дебаевскими гипер акустическими волнами дает возможность аналитически описать температурную зависимость теплопроводности с помощью соотношения

$$\lambda = \psi u (C_p \rho)^{2/3} k^{1/3}, \quad (1)$$

где  $u$  — скорость гиперзвуковых волн;  $\lambda$  — теплопроводность;  $C_p$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\psi$  — эмпирический параметр.

С помощью корреляции (1) изучалась температурная зависимость теплопроводности сжиженных инертных и двухатомных газов, квантовых жидкостей, разветвленных изомеров углеводородов, фторхлорбромпроизводных предельных углеводородов [1–6].

Введение понятия критериальной единицы [1], позволило изучить теплопроводность жидкости, используя

связь критериальной теплопроводности с приведенными величинами. Теоретически такая возможность показана в форме соотношения [1]

$$\frac{\lambda}{\lambda^*} \sim \frac{1}{\varphi^2} f, \quad (2)$$

где  $\lambda^*$  — критериальная единица теплопроводности;  $\varphi$  — приведенный объем;  $f$  — поправочный множитель близкий к единице.

В работе [7] критериальная единица теплопроводности, на основе экспериментальных данных для ГХФУ-класса хладагентов, представлена в виде

$$\frac{1}{\lambda^*} = \xi Gu^4. \quad (3)$$

Здесь

$$\xi = \frac{M^{1/2} T_{кр}^{1/6}}{P_{кр}^{2/3}}; \quad (4)$$

$$Gu = \frac{T_{кр}}{T_0}, \quad (5)$$

где  $M$  — молекулярная масса, кг/кмоль;  $T_{кр}$ ,  $P_{кр}$  — критические температура и давление соответственно, К, бар;  $T_0$  — температура кипения при нормальном давлении, К.

В данной работе возможности подобного подхода использованы для оценок теплопроводности ГФУ-класса жидких хладагентов R23, R32, R125, R134a, R123, R152a, R143a, а также для хладагента R22.

Данные расчетов ( $\lambda_{рас}$ ), а также их отклонения от значений, приведенных в литературе ( $\lambda_{экс}$ ) [8–27], показаны в табл. 1. Максимальные отклонения наблюдаются для R32, имеющего значение приведенного дипольного момента  $\mu = 1,96D$ , в то время как данные расчета для R23 ( $\mu = 1,645D$ ), R143a ( $\mu = 2,35D$ ), R152a ( $\mu = 2,262D$ ) и R22 ( $\mu = 1,41D$ ) не выпадают из общего контекста согласованности с опубликованными данными.

Оценки теплопроводности растворов, с точки зрения гипотезы о переносе энергии коллективными тепловыми движениями — фононами, должны включать учет дополнительного механизма рассеяния носителей

\*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00337)

Таблица 1

**Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений теплопроводности жидкостей на линии фазового равновесия**

$T, K$	$\lambda_{рас} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{экс} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{рас}/\lambda_{экс}$	$T, K$	$\lambda_{рас} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{экс} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{рас}/\lambda_{экс}$
<b>R123</b>				<b>R134a</b>			
260,15	84,1	87,4	0,97	240,15	109,7	108,9	1,01
270,15	81,7	84,7	0,96	260,15	100,7	99,7	1,01
290,15	76,9	79,3	0,97	280,15	91,6	89,3	1,03
330,15	67,3	69,2	0,97	320,15	73,4	72,0	1,02
370,15	57,7	59,5	0,96	36015	55,3	57,0	0,97
<b>R125</b>				<b>R23</b>			
253,15	83,8	83,6	1,00	233,15	106,4	103,2	1,03
273,15	75,0	75,1	1,00	253,15	91,6	89,1	1,03
293,15	66,2	66,6	0,99	263,15	84,2	82,2	1,02
313,15	57,5	58,1	0,99	273,15	76,8	75,3	1,02
323,15	53,1	53,8	0,99	283,15	69,4	68,3	1,02
<b>R143a</b>				<b>R152a</b>			
233,65	105,4	99,4	1,06	240	137,0	128,4	1,07
247,45	98,4	91,7	1,07	280	114,8	110,4	1,04
272,45	85,6	78,8	1,09	320	92,5	91,4	1,01
298,85	72,2	66,3	1,09	360	70,2	70,5	1,00
323,45	59,6	57,6	1,03	380	59,0	62,7	0,94
<b>R32</b>				<b>R22</b>			
240,15	150,8	170,9	0,91	233,15	115,5	115,0	1,00
260,15	138,0	155,5	0,90	263,15	110,9	100,8	1,00
280,15	125,2	141,3	0,88	293,15	86,3	86,6	1,00
300,15	106,0	128,3	0,85	323,15	71,7	74,2	0,97

Таблица 2

**Сравнение расчетных значений теплопроводности жидких смесей R407C, R507, R410A, R404A ( $\lambda_{рас}$ ) с опубликованными данными ( $\lambda_{экс}$ ) [8–27]**

$T, K$	$\lambda_{рас} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{экс} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{рас}/\lambda_{экс}$	$T, K$	$\lambda_{рас} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{экс} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\lambda_{рас}/\lambda_{экс}$
<b>R407C</b>				<b>R507</b>			
229,07	123,5	124,4	0,99	223,15	103,4	99,1	1,05
254,9	110,4	110,4	1,00	243,15	94,2	89,9	1,05
272,72	100,1	101,1	1,00	283,15	75,6	72,6	1,04
295,32	90,7	89,3	1,02	303,15	67,2	64,2	1,05
318,85	79,4	76,7	1,03	323,15	58,3	55,7	1,05
<b>R410A</b>				<b>R404A</b>			
228,16	140,4	141,4	0,99	233,65	94,9	95,1	1,00
248,84	128,1	128,9	0,99	273,75	77,3	75,3	1,03
268,17	117,0	117,1	1,00	298,15	66,3	63,1	1,05
292,06	105,0	102,0	1,03	322,85	55,7	56,3	0,99
308,39	95,3	91,0	1,05	—	—	—	—
322,99	86,6	80,4	1,08	—	—	—	—

на флуктуациях концентрации. Влияние этого вклада, по мнению авторов работы [1], более приоритетно в сравнении с ролью «диффузионной» теплопроводности. Развитием подобных представлений стало классическое соотношение Филиппова — Новоселовой [2] и, в частности, соотношение интерпретирующее так называемую «избыточную» теплопроводность бинарной смеси

$$\delta\lambda = |\lambda_p - \lambda_{ад}| \quad (6)$$

в виде [2, 7]

$$\delta\lambda = \beta\lambda_{ад} \xi_1 \xi_2, \quad (7)$$

где  $\lambda_p$  — теплопроводность раствора;  $\lambda_{ад}$  — аддитивное значение теплопроводности;  $\beta$  — коэффициент, характеризующий отклонение от аддитивности [2, 7];  $\xi_1, \xi_2$  — массовые концентрации компонентов.

Возможности расчетов по соотношениям (6) и (7), с учетом [7] для нового поколения рабочих веществ низкотемпературной техники — зеотропных и азеотропных растворов жидких фторуглеродов на линии фазового равновесия, демонстрирует табл. 2.

Рассмотренная методика была использована для сопоставления с результатами экспериментальных исследований авторов для зеотропной смеси R32

Таблица 3

**Результаты сопоставления расчетных  
и экспериментальных значений теплопроводности  
зеотропа R32/R134a**

$T, K$	296,57	305,87	323,40	334,42	343,84
$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	90,0	86,0	81,0	77,0	72,0
$\lambda_{\text{рас}} \cdot 10^3, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	94,0	88,3	79,8	75,6	71,8
$\lambda_{\text{рас}}/\lambda_{\text{экс}}$	1,04	1,03	0,99	0,98	1,00
$\lambda_{\text{рас}}^* \cdot 10^3, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	87,3	83,3	75,9	71,3	67,3
$\lambda_{\text{рас}}^*/\lambda_{\text{экс}}$	0,97	0,97	0,94	0,93	0,94

\* данные получены по методике Латини, Пассерини, Полонара [8].

и R134a с содержанием 21,8% первого компонента по массе [27] (табл. 3).

Можно видеть, что результаты для азеотропа R507, зеотропных растворов R407A, R410A, R404A и системы R32/R134a адекватно передают результаты измерений.

Рассмотренные подходы способны уменьшить объем проводимых экспериментов, расширить поиск новых перспективных хладагентов, используя приведенные априорные оценки.

### Список литературы

1. Филиппов Л. П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. — М.: Изд-во МГУ, 1988.
2. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1970.
3. Богатов Г. Ф. Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. — М. МЭИ, 1992.
4. Геллер В. З. Комплексное исследование теплофизических свойств фреонов и разработка обобщенных методов расчета и прогнозирования коэффициентов переноса: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. — Казань, 1980.
5. Григорьев Б. А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук. — Баку: Азинефтехим, 1979.
6. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963.
7. Цветков О. Б. Теплопроводность холодильных агентов. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.
8. Latini G., Passerini G., Polonara F. A new approach to the evaluation on transport properties of azeotropic and quasi-azeotropic refrigerant mixtures // Proc. of 13<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, June 22–24, 1997, Boulder.
9. Proprietes thermophysiques R404A/Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. — Paris, 2001.
10. Proprietes thermophysiques R410A/Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. — Paris, 2001.
11. Proprietes thermophysiques R407C/Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. — Paris, 2001.
12. Proprietes thermophysiques R507/Tables et diagrammes pour l'industrie du froid // Inst. Int. Friod. — Paris, 2001.
13. Железный В. П., Медведев О. О., Семеник Ю. В. Методика расчета поверхностного натяжения смесевых озонобезопасных хладагентов // Вестник Международной академии холода. 2001. №3.
14. Gross U., Song Y. W. Thermal conductivities of new refrigerants R125 and R32 measured by the transient hot-wire method // Proc. 12th Symposium on thermophysical properties, 12–24 June 1994, USA, Boulder, 1994.
15. Теплофизические свойства фреонов. Том 1. Фреоны метанового ряда: Справочные данные/В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. К. Петров и др. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
16. Гребеньков А. Ж., Котелевский Ю. Г., Саплица В. В. Экспериментальное исследование теплопроводности холодильных агентов и их смесей на базе R125 и R134a // Вестник МАХ. 2000. Вып. 2.
17. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A., Asambaev A. G. Thermal conductivity of refrigerants R123, R134a, and R125 at low temperatures // Intern. Journal of Thermophysics. 1994. Vol. 15. N 2.
18. Гребеньков А. Ж., Котелевский Ю. Г., Саплица В. В. Изучение теплопроводности тройной смеси озонобезопасных фреонов (R32+R125+R134a) // Вестник Международной академии холода. 2002. №3.
19. Geller V. Z., Paulaitis M. E. Thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32) in the supercritical region // Prepr. 12<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 1994.
20. Tillner-Roth R., Krauss R. Extended thermophysical properties of R134a // Tables and diagrams for the refrigeration industry. — IIR, Paris. 1995.
21. Gross U., Y. W. Song Y. W., Hahne E. Thermal conductivity of the new refrigerants R134a, R152a, and R123 measured by the transient hot-wire method // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. №6.
22. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Экспериментальное исследование и молекулярно-структурное обобщение по теплопроводности жидкого гидрофторуглерода R152a // Вестник Международной академии холода. 2010. №4.
23. Spindler K., Hoffman N., Heine E. Wärmeleitfähigkeit von HFKW-Gemischen // Luft- und Kältetechnik. 1997. N 1.
24. Lee S. N., Kim M. S., Ro S. T. Measurement of the thermal conductivities of 1,1,1-trifluoroethane (R143a) and R404A in the liquid phase // Proc. 14<sup>th</sup> Thermophysical Conference, Boulder, USA. 2000.
25. Асамбаев А. Ж., Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Теплопроводность хладагентов R142b, R152a, жидких двойных систем R22-R142b и R22-R152a в области низких температур // Тез. докл. Всесоюз. НТК. — Л., 1991.
26. Цветков О. Б., Лантев Ю. А., Ушакова А. К. Теплопроводность зеотропного хладагента R32/R134a // Вестник Международной академии холода. 2012. №3.
27. Экспериментальные исследования теплопроводности жидких гидрофторуглеродов/О. Б. Цветков, Ю. А. Лаптев, А. К. Ефременкова, Г. Л. Пятаков // Вестник Алмаатинского технол. ун-та. 2013. №1.