

Экспериментальное исследование средней молекулярной массы и давления насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел

В.В. СЕЧЕННЫХ, канд. техн. наук Ю.В. СЕМЕНОК, д-р техн. наук В.П. ЖЕЛЕЗНЫЙ
Одесская государственная академия холода

The paper presents the results of the experimental investigation of the average molecular mass and pressure of saturated vapors on the boiling line of six compressor oils, which are widely used in refrigerating equipment: Planetelf ACD 100 FY, Reniso WF 15 A, HMI Azmol, Castrol Icematic SW22, Castrol Icematic SW32, XC 40. The description of experimental installation and the methods of experiments are presented.

Прогресс в решении задач теплофизического моделирования свойств реальных рабочих тел для холодильного оборудования, под которыми следует понимать свойства растворов хладагент/масло (РХМ), невозможен без информации о молекулярной массе компрессорных масел и давлении их насыщенных паров. В свою очередь, отсутствие данных о термодинамических свойствах и коэффициентах переноса РХМ в значительной мере затрудняет изучение процессов теплообмена в испарителе и конденсаторе, а также разработку и реализацию мероприятий, направленных на повышение эффективности холодильного оборудования.

Таблица 1

Средняя молекулярная масса M , псевдокритическая температура T_c и псевдокритическое давление p_c различных компрессорных масел

Тип масла	Масло [источник информации]	M , кг/моль	T_c , К	p_c , МПа
Полиэфирное	POE ISO 32 [11]	0,542	—	—
	POE ISO 68 [11]	0,412		
	POE ISO 100 [11]	0,97		
Алкилбензольное	AB32 ISO 32 [20]	0,39	857	1,015
	HAB 15 ISO 15 [20]	0,311	755	1,145
	HAB 32 ISO 32 [20]	0,328	758	1,073
Полиалкиленгликолевое	TEGDME [17]	0,222	713	2,486
Полиэфирное	PEC5 [17]	0,473	585	0,973
	PEB6 [17]	0,529	599	0,867
	PEB8 [17]	0,641	594	0,692
Минеральное	ХФ 12-18 [4]	0,312	2220	4,826
	ХА30 [4]	0,33	—	—
	ХФ 22-24 [4]	0,252	—	—
Полиалкиленгликолевое	32 ISO VG [9]	0,6	—	—
	80 ISO VG [9]	1,2	—	—
Полиэфирное	Castrol Icematic SW46 [10]	0,48	—	—
	Castrol Icematic SW32 [18]	0,547		
	Fluorolink D10H [19]	1,439		

Вместе с тем данных о молекулярной массе и давлении насыщенных паров промышленных образцов компрессорных масел, предназначенных для применения совместно с альтернативными хладагентами, в литературе содержится недостаточно [4, 8, 9, 10 – 12, 14, 16, 17, 20].

В справочнике [8] приведены данные о молекулярной массе компрессорных масел разного химического состава, которые предназначены для применения в установках, работающих на хлорсодержащих и хлорфторсодержащих хладагентах. Однако эти сведения недостаточны и нуждаются в обновлении с учетом тенденций перевода холодильной промышленности на альтернативные хладагенты.

Информация о значениях молекулярной массы некоторых компрессорных масел приведена в табл. 1.

При работе компрессоров часть смазки в виде тумана, капель и паров увлекается нагнетаемым газообразным

Таблица 2

Давление насыщенных паров на линии кипения для масел алкилбензольного и нафтенного типов 32 cSt (150 SSU) [3]

T, К	Давление насыщенных паров, Па	
	Алкилбензол 32 cSt (150 SSU)	Нафтен 32 cSt (150 SSU)
422	95	124
436	211	256
450	448	504
464	893	953
478	1733	1746
491	3240	3066
505	5840	5253

хладагентом. Количество масла, которое попадает вследствие этого в систему трубопроводов и аппаратов холодильной машины, зависит от многих факторов, связанных с конструктивными особенностями компрессоров и состоянием трущихся деталей. Как показано в работе [2], для смеси R22 с компрессорным маслом ХА 30 величина максимально возможного уноса масла в виде паров при температурах 373 ... 423 К лежит в пределах 0,065...0,386 г на 1 кг хладагента. При этом доля паров летучих компонентов масла в общем количестве уносимой из компрессора смазочной жидкости составляет 8...35 % [1], а иногда может достигать 50 – 60 % [6].

Таким образом, давление насыщенных паров смазочных материалов на линии кипения является определяющей величиной при оценке величины уноса паров низкипящих фракций компрессорного масла. Вместе с тем в литературе информация о давлении насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел практически отсутствует. Судить об этой величине можно лишь по информации, приведенной в [8] для масел алкилбензольного и нафтенного типов [32 cSt (150 SSU)]. Эти данные приведены в табл. 2.

Причины, объясняющих недостаточный для практики и термодинамического моделирования объем информации о свойствах новых компрессорных масел, несколько. Во-первых, номенклатура применяемых в холодильных машинах компрессорных масел чрезвычайно обширна [8]. По-прежнему широко применяются минеральные масла, которые могут быть получены как при переработке нефти, так и путем формирования многокомпонентных смесей углеводородов, синтезированных химическим путем. В современных компрессорах, работающих на галоидопроизводных озоноразрушающих хладагентах, используются масла на полиэфирной основе (POE) или на основе полиалкиленгликолевых (PAG) соединений. Во-вторых, для улучшения отдельных эксплуатационных характеристик компрессорных масел в их состав вводят различные присадки (вязкостные, антиокислительные, антикоррозионные, антипенные, понижающие температуру застывания, улучшающие противоизносные качества, а также многофункциональные), что отражается на значениях как средней молекулярной массы, так и

Таблица 3

Свойства компрессорных масел

Свойства	Reniso WF 15A	ХМИ Азмол	Planetelf ACD 100 FY	Castrol Icematic SW22	Castrol Icematic SW32	XC40
Цветность	0,5**	1**	—	300**	300**	0**
Плотность при 288 К (15 °С), кг/м ³	889*	881*	976*	—	—	840*
Плотность при 293 К (20 °С), кг/м ³	885*	877*	972*	994**	993**	837*
Кинематическая вязкость при 313 К (40 °С), мм/с	14,7**	10,7*	100**	22**	32**	62*
Кинематическая вязкость при 373 К (100 °С), мм/с	3,1**	2,68*	11,3**	4,7**	5,7**	9,6*
Кислотное число, мг КОН/г	0,02**	0,02**	< 0,1**	—	—	0,02**
Температура воспламенения, К	437**	426**	543**	513**	525**	537**
Температура помутнения, К	222**	—	—	—	—	—
Температура хлопьеобразования, К	214** (9 % в R600a)	186* (5 % в R600a)	249* (5 % в R245fa)	215* (5 % в R134a)	—	—
Температура застывания, К	—	223**	—	213**	219**	215**
Псевдокритическая температура, К	—	767***	807***	813***	—	801***
Псевдокритическое давление, МПа	—	1,2***	0,8***	0,66***	—	0,55***

* Данные получены в лаборатории кафедры инженерной теплофизики ОГАХ.

** Данные производителя компрессорного масла.

*** Данные получены импульсным методом в Институте теплофизики Уральского научного центра Российской академии наук [15].

давления насыщенных паров на линии кипения. В-третьих, состав промышленных образцов масел всегда неизвестен, поскольку он является коммерческой тайной производителей. Таким образом, получение информации о молекулярной массе и давлении насыщенных паров выпускаемых промышленностью компрессорных масел расчетным путем крайне затруднено по причине неопределенности их состава, а также наличия в них технологических присадок.

Следует заметить, что попытки создания корреляций для расчета молекулярной массы компрессорных масел известны. Например, в работе [11] для расчета молекулярной массы полиэфирных масел приведен ряд уравнений, которые рекомендуется использовать при допущении, что указанные масла должны рассматриваться как гипотетически чистые жидкости. В работе [20] для упрощения процедуры термодинамического моделирования введено понятие "универсальное" масло и предлагается модель расчета свойств компрессорных масел независимо от их типа и состава.

Из сказанного выше следует, что наиболее надежным способом получения информации о средней молекулярной массе и давлении насыщенных паров на линии кипения для компрессорных масел является экспериментальное исследование.

Объектами проведенного в лаборатории кафедры инженерной теплофизики ОГАХ исследования являлись образцы компрессорных масел Planetelf ACD 100 FY, ХМИ Азмол, Reniso WF 15A, Castrol Icematic SW22, Castrol Icematic SW32, XC40, нашедших широкое применение в современном холодильном оборудовании. Краткая информация о свойствах указанных масел приведена в табл. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КОМПРЕССОРНЫХ МАСЕЛ

Для определения средней молекулярной массы компрессорных масел была создана экспериментальная установка, реализующая эбуллиоскопический метод исследования [3]. Этот метод основан на измерении разности температур кипения чистого растворителя и его раствора с исследуемым маслом. При этом считается справедливым предположение о том, что растворы с небольшой концентрацией примесей масла могут рассматриваться как идеальные. Схема установки, на которой были проведены измерения молекулярной массы и давления насыщенных паров компрессорных масел, приведена на рис. 1.

Основные элементы измерительной ячейки установлены в конической колбе 3, соединенной с атмосферой (или вакуумной системой) через конденсатор 8. Для нагрева растворителя до температуры кипения и поддержания необходимой температуры во время проведения эксперимента использовался электрический нагреватель 5, подключенный к источнику постоянного тока ЛИПС-35 6. Разность температур кипения чи-

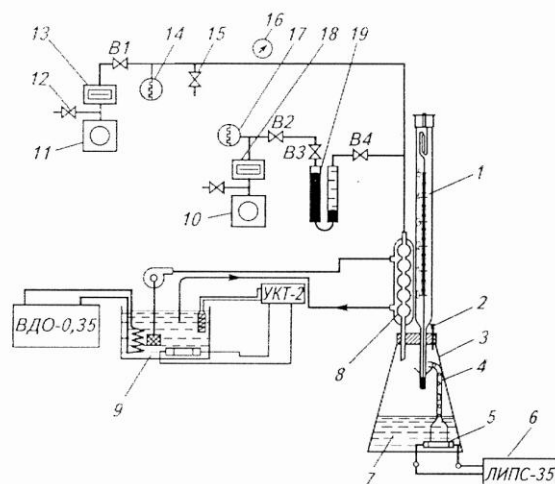


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования молекулярной массы и давления насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел:

- 1 – термометр Бекмана (при измерениях молекулярной массы) или лабораторный ртутный термометр (при измерениях давления насыщенных паров); 2 – трубка для введения исследуемого образца (при измерениях молекулярной массы); 3 – стеклянная колба; 4 – насос Коттрелля (при измерениях молекулярной массы); 5 – нагреватель; 6 – источник постоянного тока марки ЛИПС-35; 7 – раствор бензола с образцом масла (при измерениях молекулярной массы) или образец масла (при измерениях давления насыщенных паров); 8 – конденсатор; 9 – водоохладитель ВДО-0,35; 10, 11 – форвакуумный насос ВН-461М; 12, 15 – натекабель; 13, 18 – криогенная ловушка; 14, 17 – термопарный манометрический преобразователь; 16 – образцовый манометр; 19 – микроманометр МКВ-0,25.

стого растворителя и его раствора с маслом 7 измерялась термометром Бекмана 1 с ценой деления шкалы 0,01 К. Для уменьшения влияния перегрева кипящего раствора на показания термометра Бекмана использовался насос Коттрелля 4.

Загрузка исследуемых образцов масел в измерительную ячейку производилась через трубку 2. Возврат паров растворителя в колбу 3 обеспечивался конденсатором 8, через который прокачивалась вода из водоохладителя 9 типа ВДО-0,35, имевшая постоянную температуру. Для уменьшения теплообмена с окружающей средой измерительную ячейку теплоизолировали. В качестве растворителя в экспериментах использовался бензол, имевший чистоту 96 % (по массе).

В рамках примененного метода исследования молекулярная масса образцов компрессорных масел рассчитывалась по формуле [3]:

$$M = \frac{K_m}{(\Delta T / C)_{\text{нм}}}, \quad (1)$$

Таблица 4

Средняя молекулярная масса промышленных образцов компрессорных масел

Тип масла	Марка масла	М, кг/моль
Минеральное	XC40	0,58
Полиэфирное	Castrol Icematic SW 32	0,463
Полиэфирное	Castrol Icematic SW 22	0,419
Полиэфирное	Planetelf ACD 100 FY	0,894
Минеральное	Reniso WF 15A	0,319
Минеральное	ХМИ Азмол	0,415

где ΔT – разность температур кипения раствора и чистого растворителя, К;

$$C = m_{\text{масла}} / m_{\text{бенз}};$$

$m_{\text{масла}}$ – масса масла, содержащегося в растворе, кг;

$m_{\text{бенз}}$ – масса бензола, кг;

$K_{\text{эб}}$ – эбуллиоскопическая константа растворителя;

$$K_{\text{эб}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_{\text{бенз}}}{r_{\text{бенз}}}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль);

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения бензола, К;

$M_{\text{бенз}}$ – молекулярная масса бензола, кг/моль;

$r_{\text{бенз}}$ – удельная теплота парообразования бензола, Дж/моль.

Поскольку эбуллиоскопическая константа сильно зависит от чистоты растворителя, при расчетах молекулярной массы использовалось значение $K_{\text{эб}}$, полученное по результатам тарировочного эксперимента. В качестве эталонного вещества с известной величиной молекулярной массы был применен *n*-нонан с чистотой 99,9% (по массе). По результатам проведенного исследования было получено значение эбуллиоскопической константы бензола $K_{\text{эб}} = 2,6$, которое отличалось на 1,5% от величины, рассчитанной по формуле (2). Расчет эбуллиоскопической константы выполнен с привлечением информации о свойствах бензола, взятой из базы данных NIST [3].

Измерения разности температур кипения раствора и чистого растворителя производились при нескольких различных составах раствора с целью получения зависимости комплекса $\Delta T/C$ от величины C . Так как свойства реальных растворов отклоняются от законов идеальных растворов, молекулярную массу компрессорных масел определяли с использованием значения комплекса $\Delta T/C$, полученного путем экстраполяции зависимости $\Delta T/C = f(C)$ на значение $C=0$.

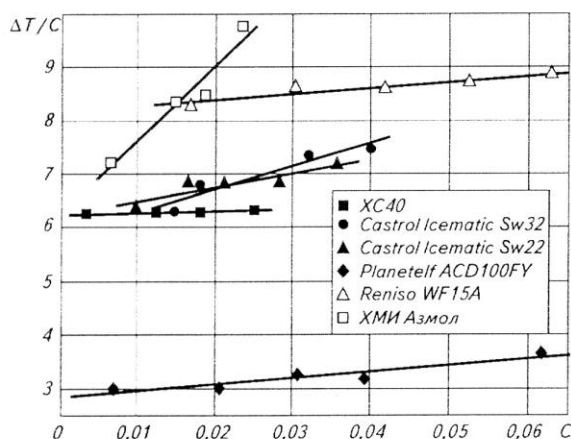


Рис. 2. Зависимость комплекса $\Delta T/C$ от величины C для исследованных образцов компрессорных масел

Зависимость комплекса $\Delta T/C$ от величины C для всех изученных масел представлена на рис. 2.

Полученные значения средней молекулярной массы приведены в табл. 4. Выполненный анализ показывает, что относительная погрешность данных, приведенных в табл. 4, не превышает 3,5%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НА ЛИНИИ КИПЕНИЯ КОМПРЕССОРНЫХ МАСЕЛ

В настоящей работе исследование давления насыщенных паров масел выполнено методом точек кипения [5] на установке, схема которой изображена на рис. 1.

Перед проведением измерений из масел удалялись примеси воды и растворенных газов. Эта процедура осуществлялась путем вакуумирования измерительной ячейки с заправленным в нее нагретым до температуры 388 К образцом масла. Затем в колбе 3 с помощью вакуумного насоса 11 и натекателя 15 создавалось и поддерживалось постоянным заданное давление, а масло нагревалось до температуры, при которой достигался режим устойчивого развитого пузырькового кипения при минимальной мощности нагревателя 5. Измерения давления проводились жидкостным микроманометром 19 марки МКВ-0,25 с классом точности 0,02. Одно колено микроманометра подключалось к конденсатору 8, а другое – к вакуумному насосу 10, который обеспечивал давление ниже 1 Па.

Температура кипящего масла измерялась лабораторным ртутным термометром 1 с ценой деления шкалы 1 К. Фиксация показаний термометра проводилась непрерывно через каждую минуту до тех пор, пока колебания температуры при постоянном давлении в измерительной ячейке не становились меньше 1 К. Затем, увеличивая поток воздуха через натекатель 15, повышали внешнее давление в ячейке, и эксперимент повторялся при новых параметрах кипения масла.

При выполнении исследований давления насыщенных паров масел на линии кипения предпринимались попытки устранить возможное изменение фракционного состава кипящего масла. С этой целью в конденсаторе 8, ох-

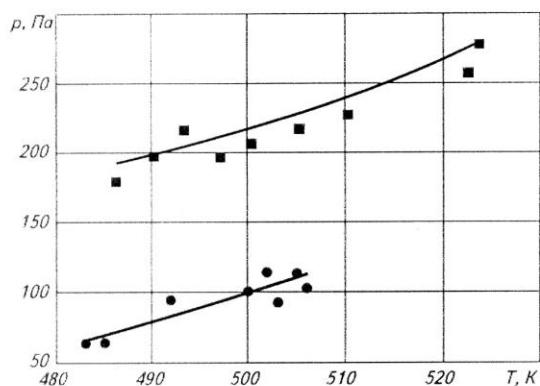


Рис. 3. Давление насыщенных паров на линии кипения компрессорного масла ХС40:
 ■ – результаты измерений в течение первых 3 ч эксперимента; ● – результаты измерений давления после длительного (более 6 ч) термостатирования при температурах выше 450 К

лаждаемом водой из водоохладителя 9, улавливались летучие компоненты, которые самотеком возвращались в измерительную ячейку.

Вместе с тем следует отметить, что длительное (более 6 ч) термостатирование одного и того же образца при температурах выше 450 К все же приводило к заметному снижению давления насыщенных паров масел. Этот эффект проявлялся в большей или меньшей мере для всех иссле-

дованных образцов масел, что, видимо, связано с необратимыми изменениями их химической структуры при высоких температурах [7]. Справедливость данного заключения подтверждается отмеченным увеличением показателя преломления для образцов, подвергавшихся длительному нагреванию. На рис. 3 представлено сравнение результатов опытов с минеральным компрессорным маслом ХС40, полученных в течение первых 3 ч эксперимента и после длительного (более 6 ч) термостатирования того же образца при температурах выше 450 К.

Результаты измерений давления паров на линии кипения компрессорных масел приведены в табл. 5.

Следует отметить, что давления насыщенных паров компрессорных масел при температурах, которые принимает рабочее тело в конце сжатия в компрессоре, или при температурах в конденсаторе чрезвычайно низки и не могут быть измерены прямыми методами. Поэтому получить данные, соответствующие эксплуатационным параметрам холодильных машин, можно только путем экстраполяции зависимости $p_s(T)$, полученной в области более высоких температур.

Известно, что уравнение вида

$$\ln p_s = A - B/T \quad (3)$$

с приемлемой точностью описывает практически всю кривую упругости, что позволяет решать экстраполяционные задачи при расчете давления насыщенных паров в области низких температур.

При аналитическом описании экспериментальных данных наряду с правильным выбором формы уравнения не менее важным является определение статистического веса отдельных результатов измерений. Однако решение последней задачи в данном случае затруднено, поскольку невозможно корректно оценить погрешность полученных значений p_s , так как одни из них крайне малы, а другие содержат непрогнозируемую погрешность, обусловленную химическими структурными изменениями масел при высоких температурах.

Для решения указанной проблемы предложено в массив экспериментальных данных включать значения псевдокритических параметров масел (см. табл. 3), измерен-

Таблица 5
 Результаты экспериментального исследования давления насыщенных паров p_s на линии кипения компрессорных масел

ХС40		Casrol Icematic SW32		Casrol Icematic SW22		Planetelf ACD 100 FY		ХМИ Азмол	
Т, К	p_s , Па	Т, К	p_s , Па	Т, К	p_s , Па	Т, К	p_s , Па	Т, К	p_s , Па
474	52	429	178	470	439	467	178	404	125
497	198	429	188	471	449	471	188	411	157
499	240	430	178	471	439	473	188	417	188
500	209	460	480	481	679	479	188	418	198
505	219	460	470	482	668	485	198	419	240
510	230	479	721	483	658	494	188	420	282
522	261	480	721	483	679	497	188	422	292
523	282	–	–	–	–	498	178	421	334
524	292	–	–	–	–	497	188	427	554
–	–	–	–	–	–	500	178	431	543
–	–	–	–	–	–	520	178	440	930
–	–	–	–	–	–	520	178	448	1295
–	–	–	–	–	–	521	188	456	1859

Таблица 6
 Значения коэффициентов уравнения (3) для исследованных компрессорных масел

Марка масла	Коэффициенты уравнения (3)	
	A	B
ХС40	26,558	10706
Casrol Icematic SW32	22,999	7806,4
Casrol Icematic SW22	23,433	8160,2
Planetelf ACD 100 FY	26,421	10428
ХМИ Азмол	24,869	8059,4

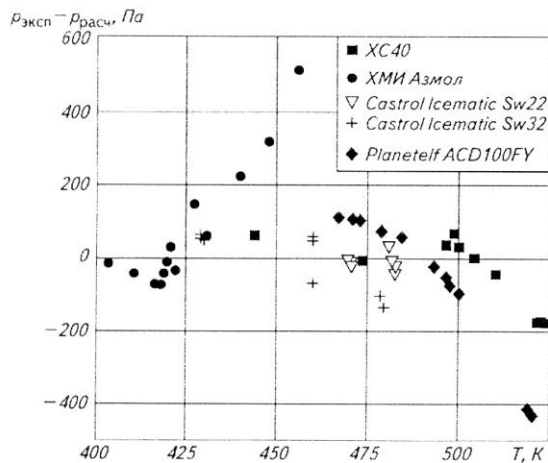


Рис. 4. Отклонения экспериментальных данных по давлению насыщенных паров компрессорных масел от значений, рассчитанных по уравнению (3)

ных импульсным методом [5] либо рассчитанных по методике, предложенной в работе [21].

Коэффициенты уравнения (3) для исследованных компрессорных масел приведены в табл. 6.

Отклонения экспериментальных данных (см. табл. 5) от рассчитанных по уравнению (3) представлены на рис. 4.

Приведенная в статье информация может быть использована при решении задач теплофизического моделирования свойств РХМ. Данные по давлению насыщенных паров на линии кипения масел могут быть также использованы для оценки количества масла, уносимого из компрессора в виде паров, и разработки технических решений, направленных на уменьшение доли масла в реальном рабочем теле, циркулирующем по контуру компрессорной системы.

Список литературы

1. Затворницкий Ю. Г. Влияние характеристик смазочного масла на его унос и циркуляцию в холодильной машине: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Одесский технологический институт холодильной промышленности. — Одесса, 1988.
2. Мельцер Л.З. Смазка фреоновых холодильных машин. — М.: Пищевая промышленность, 1969.
3. Рафиков С.Г., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. — М.: Изд. Академии наук СССР, 1963.
4. Рувинский Г.Я., Лавренченко Г.К., Канаев В.В. Разработка кубических единых уравнений состояния для описания термодинамических свойств малоизученных веществ и систем компрессорное масло—фреон / Теплофизические свойства веществ и материалов / ГСССД. 1989. Вып. 28.
5. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилли О. Равновесие между жидкостью и паром. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.

6. Чек А. А. Экспериментальное исследование процессов циркуляции масла в трубопроводах холодильных машин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / Одесский технологический институт холодильной промышленности. — Одесса, 1983.
7. Шлёнский О.В., Шашков А.Г., Аксёнов Л.Н. Теплофизика разлагающихся материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
8. ASHRAE Handbook for Refrigeration, Atlanta, GA, 1998.
9. Cavestri R. Solubility, viscosity and density measurements of oil—refrigerant solutions. Part 2. Polyalkylenglikols in R134a. / ASHRAE Transactions, 1994.
10. Fleming J.S., Yan Y. The prediction of vapour—liquid equilibrium behaviour of HFC blend—oil mixtures from commonly available data. / International Journal of Refrigeration, 2003. № 26.
11. Huber M.L., Lemmon E.W., Friend D.G. Modelling bubble points of mixtures of hydrofluorocarbon refrigerants and polyolester lubricants. / Fluid Phase Equilibria, 2002. № 194.
12. Marsh K.N., Kandil M.E. Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils. / Fluid Phase Equilibria, 2002. № 199.
13. McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W. and Peskin, A. P. G., 2003, NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 (Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology).
14. Monsalvo M.A., Baylaucq A., Reghem P., Quicones-Cisneros S. E., Boned C. Viscosity measurements and correlations of binary mixtures: 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+tetraethylene glycol dimethylether (TEGDME). / Fluid Phase Equilibria, 2005. №233.
15. Skripov P.V., Starostin A.A., Volosnikov D.V., Zhelezny V.P. Comparison of thermophysical properties for oil/refrigerant mixtures by use the pulse heating method // Int. J. Refig. 2003. №26.
16. Takigawa K., Sandler S.I., Yokozeki A. Solubility and viscosity of refrigerant / lubricant mixtures: hydrofluorocarbon / alkylbenzene systems. / International Journal of Refrigeration, 2002. № 25.
17. Teodorescu M., Lugo L., Fernández J. Modeling of gas solubility data for HFCs—lubricant oil binary systems by means of the srk equation of state. / International Journal of Thermophysics, 2003. Vol. 24. № 4.
18. Tesser R., Musso E., Di Serio M., Basile G., Santacesaria E. Description of the vapor—liquid equilibrium in binary refrigerant/lubricating oil systems by means of an extended Flory—Huggins model. / Journal of Fluorine Chemistry, 1999. № 99.
19. Tesser R., Di Serio M., Gargiulo R., Basile G., Bragante L., Santacesaria E. Vapour—liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R32, R143a, R134a and R125 with a perfluoropolyether lubricant. / Journal of Fluorine Chemistry, 2003. № 121.
20. Yokozeki A. Solubility of refrigerants in various lubricants. / International Journal of Thermophysics, 2001. Vol. 22. № 4.
21. Zhelezny P.V., Zhelezny V.P., Skripov P.V. Determination of the pseudocritical parameters for refrigerant /oil solutions // Fluid Phase Equilibria, 2003. 212.