

УДК 536.2

Теплопроводность зеотропного хладагента R32/R134a*

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

By means of the coaxial cylinder method the thermal conductivity of refrigerants R32, R134a and R32/R134a zeotrop mixture was measured. The measured data are presented. The overall accuracy of the measurements is estimated.

Keywords: thermal conductivity, coaxial cylinder method, fluorochlorohydrocarbons, refrigerants R32, R134a, zeotrop mixture, liquid state.

Ключевые слова: теплопроводность, метод коаксиальных цилиндров, гидрофторхлоруглероды, хладагенты R32, R134a, зеотропная смесь, жидкое состояние.

Азеотропные и неazeотропные смеси органических соединений в последние годы стали эффективной заменой хладагентов в низкотемпературных системах и тепловых насосах. В азеотропных смесях в состоянии равновесия состав паровой и жидкостной фаз не изменен. В зеотропных смесях в условиях фазового перехода появляется «температурный гайд», т. е. неравенство температур пара и жидкости в состоянии насыщения. В соответствии с величиной гайда смеси термодинамически часто условно делят на квазиазеотропные и зеотропные. В первом случае гайд не превышает 1 °C, во втором — достигает 5 °C и более.

Настоящая работа посвящена измерению теплопроводности зеотропных композиций. Использован стационарный метод коаксиальных цилиндров. Ячейка проводимости состояла из двух вертикальных коаксиальных цилиндров, разделенных зазором величиной 0,22 мм. Длина внутреннего цилиндра составляет 100,1 мм, наружный диаметр равен 14,67 мм. По оси наружного цилиндра диаметром 108 мм и длиной 320 мм просверлено отверстие диаметром 15,11 мм. Коаксиальные цилиндры изготовлены из электролитической меди и тщательно полированы. Наружная поверхность внутреннего цилиндра хромировалась. Рабочий зазор между цилиндрами обеспечивают восемь фторопластовых штифтов диаметром 1 мм, запрессованные в специальные сверления по краям внутреннего цилиндра. Особенностью конструкции измерительной ячейки стал монтажный узел для размещения центрального нагревателя ячейки и термопар, представлявший собой металлическую плашку с вваренными капиллярами из нержающей стали. При монтаже внутренний цилиндр надевали на капилляры, плашка уплотнялась в выточке наружного цилиндра и обеспечивала герметичность. Наличие монтажного узла, в сочетании с центрирующими штифтами, обеспечивает на-

дежную установку рабочего зазора.

Для уменьшения аксиальных утечек теплоты с торцов внутреннего цилиндра применялись фторопластовые пробки. Верхняя пробка вставлялась в специальное углубление, нижняя представляла собой фторопластовые диски, надеваемые на капилляры монтажного узла. Пробки заполняли свободное пространство, обеспечивая отсутствие эффекта «печной трубы» в ячейке.

Нагреватель из никромовой проволоки диаметром 0,3 мм, сопротивлением 138 Ом с использованием бифилярной намотки обеспечивал равномерность теплового потока по длине внутреннего цилиндра. Нагреватель имел потенциальные отпайки для измерения мощности нагревателя.

Перепад температур в слое вещества измеряли трехспайной медь-константановой термопарой. Термопары изготовлены из константановой и медной проволоки многолетней выдержки, проверенной на гомогенность. Дополнительные отпайки термопар позволяли измерять абсолютные температуры цилиндров. Для уменьшения контактных термических сопротивлений в местах заделки спаев термопар использовались специальные высокотемпературные теплопроводные пасты. Спаи и провода термопар электрически изолированы от защитных капилляров. Спаи термопар в наружном и внутреннем цилиндрах находились на одном уровне. За пределами зоны терmostатирования термопары подсоединялись к потенциометру через свободные от термо-ЭДС и защищенные от колебаний наружной температуры переключатели.

Для градуировки термопар «по месту» использовали образцовый платиновый термометр сопротивления ПТС-10, аттестованный в институте метрологии им. Д. И. Менделеева. Термометр сопротивления размещали в запаянной гильзе в специальном сверлении наружного цилиндра.

Тепловая инерция наружного медного цилиндра массой почти 20 кг совместно с системой автоматического поддержания температур обеспечивала приемлемую стабильность не хуже 0,005 °C.

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

Контроль температуры по высоте наружного цилиндра обеспечивала четырехспайная медь-константановая дифференциальная термопара, спаи которой были равномерно распределены по высоте ячейки.

Вакуумирование гидравлической системы производилось форвакуумным насосом ВН-461М и высоковакуумным насосом марки Н-0,0025-2. Для контроля служил измерительный комплекс ВИТ-3 и образцовые вакуумметры.

Требуемое давление создавали тепловым мультиплексором. Давление измеряли образцовым манометром марки МО класса 0,16 и цифровым измерительным преобразователем давления типа ИПДЦ класса 0,06.

Питание основного нагревателя осуществляли высокостабилизированным источником постоянного тока типа КБНС-4. Электрические измерения проводили с помощью полуавтоматического потенциометра типа Р363/1 класса 0,001 через бестермосточный переключатель БП-220. Цифровые приборы использовались для визуального контроля измеряемых величин. Нормальный элемент и образцовые катушки сопротивления измерительной системы терmostатировались в масляной ванне при температуре $20 \pm 0,2$ °C. Монтаж электроизмерительных цепей установки выполнен экранированным кабелем с индивидуальным заземлением.

Смеси хладагентов готовили массовым способом. Погрешность определения состава не превышала 0,2%. Опыты проводили по изобарам. Использовались различные перепады температур для контроля конвективных искажений молекулярного переноса. Линии фазовых равновесий зеотропов оценивали по методике ИПЭ НАН Беларуси [1]. На квазизохорах изменяли давление жидкой фазы до перехода в область пара, что фиксировалось по заметному изменению перепада температур в слое измеряемой композиции. «Ступеньки» изменения давлений не превышали в области ожидаемого фазового перехода 0,01–0,02 МПа. Контроль за устойчивостью фазового состояния осуществлялся измерениями для найденных номиналов давления в диапазоне $\pm (0,2–0,3)$ МПа. При этом имели место «выбросы» теплопроводности при поиске точек фазового равновесия из-за температурного гляйда, поскольку появлялись конвективные явления — кипение и конденсация.

Аттестация экспериментальной установки проведена в интервале температур 293–403,15 K и значений теплопроводности от 0,008 до 0,19 Вт/(м · K) по образцовым веществам, имеющим апробированные надежные данные по теплопроводности: толуолу (марки «ЧДА» по ГОСТ 9880-76 с 99,5% основного продукта), гелию и аргону особой чистоты (99,99%), хладагенту R22 в жидком и газообразном состоянии (99,9% дифторхлорметана).

Исследуемые образцы хладагентов R32 и R134a были предоставлены Государственным институтом прикладной химии (Санкт-Петербург) и содержали соответственно 98,9% и 99,1 массовых процен-

тов основного вещества.

Хладагенты дополнительно очищали от неконденсируемых примесей с помощью жидкого азота и удаления остаточных газов вакуумированием. Контроль окончания затвердевания образца осуществлялся с помощью образцового вакуумметра. Для очистки от следов влаги в системе предусмотрен осушительный патрон.

Опыты с индивидуальными хладагентами повторяли несколько раз. Перед каждым заполнением установку вакуумировали.

При стационарном распределении температур в зазоре между цилиндрами, мощности нагревателя W и перепаде температур Δt формула теплопроводности имеет вид

$$\lambda = C \frac{W}{\Delta t}, \quad (1)$$

где C — геометрическая константа прибора.

Константу C рассчитывали по результатам измерений размеров цилиндрических поверхностей. Предпочтение было отдано этому методу в противовес методу, основанному на идентичности форм электрических и термических полей в режиме измерений теплопроводности, когда ячейка проводимости ассоциируется с конденсатором определенной емкости [2]. При малых и больших зазорах метод применять не целесообразно, хотя зазоры в диапазоне 0,2–0,5 мм по данным [2] допустимы для определения константы C . Тем не менее, влияние конечной длины цилиндра, его торцов, особенно центрирующих внутренний цилиндр штифтов и соосности в расположении цилиндров при их фактической фиксации в измерительной ячейке создают реальные, часто неоднозначные погрешности.

В формуле (1) учитывали потери теплового потока через центрирующие штифты, с торцов внутреннего цилиндра, по проводам термопар и нагревателя, металлическим капиллярам, поправки на заделку термопар и неравномерность температурного поля по длине внутреннего цилиндра, а также поправки на искажение молекулярного переноса теплоты за счет конвекции, термодиффузии и радиационного переноса теплоты в слое исследуемого вещества.

Поправки на утечки теплового потока с торцов и на заделку термопар определяли расчетом [3]. Аналитический подход также использован при анализе температурного поля по длине внутреннего цилиндра [4]. Поправки на неравномерность температур коррелируются с теплопроводностью материала внутреннего цилиндра и теплопроводностью исследуемого газа или жидкости. Например, поправка в работе [5], составляла 3% для теплопроводности жидкости 0,1 Вт/(м · K) и 5% для 0,2 Вт/(м · K) при зазоре $\delta = 0,25$ мм, а в работе [6] для значений зазоров 0,366–0,616 мм при теплопроводности газов 0,01 Вт/(м · K) поправка не превышала 0,3%, для значений теплопроводности 0,1–0,2 Вт/(м · K) достигала 2% и составляла 15,5% при исследовании воды ($\lambda \approx 0,6$ Вт/(м · K)).

От теплопроводности исследуемого вещества зависит доля потерь теплоты по капиллярам для ввода проводов нагревателя и термопар внутреннего цилиндра. Величина потерь максимальна для газов. Так для аргона ($\lambda \approx 0,018 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$) потери могут достигать 6% от общей величины теплового потока при $\delta = 0,25 \text{ мм}$ [5].

Процесс молекулярного переноса искажает естественная конвекция. Конвективный перенос реален при исследовании жидких хладагентов, а при исследовании смесей конвективный перенос может быть осложнен термодиффузией, особенно при исследовании смесей с компонентами, резко отличающимися по молекулярной массе и коэффициентам диффузии. При реализации эксперимента были учтены зависимости, приведенные в статье [7]. Опыты проводили при различных значениях перепадов температур в слое вещества. Поправки на конвекцию и термодиффузию не вводили, принимая во внимание только те экспериментальные значения теплопроводности, которые не зависели от ΔT . Поправка на радиационный перенос теплоты для газов вводилась как для прозрачных сред в области частот вблизи максимума функции Планка [8]. Сложнее проводить учет радиационного механизма при переносе теплоты в частично прозрачных средах. Отметим, что вклад лучистой составляющей определяется температурой, коэффициентами поглощения и преломления среды, степенью черноты коаксиальных поверхностей. Искажения коэффициента теплопроводности могут оказаться далеко не пренебрежимыми. Анализ, проведенный для данных по теплопроводности углеводородов [9] показал, что радиационная составляющая теплопроводности в слоях 3–5 мм при температуре 473 К может достигать более 30%. В слоях толщиной 0,5–0,7 мм радиационная составляющая порядка 2–3% при комнатных температурах, причем в веществах, ассоциированных за счет водородных связей роль лучистой теплопроводности невелика в связи с большими значениями коэффициентов поглощения инфракрасной радиации. Как отмечено авторами статьи [1], при величине зазоров 0,5–1 мм, начиная от комнатных температур, возможен заметный вклад радиационной составляющей. Доля лучистой теплопроводности, по литературным данным, зависит от метода измерения теплопроводности. Цибланд и Бартон при изучении теплопроводности толуола методом коаксиальных цилиндров для двух зазоров 0,26 и 0,76 мм не обнаружили влияние радиации [8]. Для н-октана в методе нагретой нити при температурах 20 и 70 °C доля радиации в измеренное значение теплопроводности составила соответственно 0,6 и 1,2% при соотношении радиусов коаксиальных поверхностей нити и окружающего ее капилляра равного 10.

Спектры пропускания изучаемых в настоящей работе хладагентов в области жидкого состояния в литературе не известны. В целом коэффициенты поглощения могут варьироваться от 0,3 до 10,0 мм^{-1}

в зависимости от спектрального диапазона, причем для фторуглеводородов эта величина оценивается диапазоном 2–5 мм^{-1} . Порядок величины эффекта радиации оценен в работе [10] для полупрозрачной жидкости с коэффициентом поглощения 3,5 мм^{-1} ; степенью черноты коаксиальных поверхностей 0,2; толщин слоев от 0,2 до 1,0 мм и температур от 273 до 470 К. Доля радиационной составляющей изменилась от 0,15% при 270 К до 0,44% при 470 К и зазоре $\delta = 0,2 \text{ мм}$. Существенно, что для $\delta = 1 \text{ мм}$ эти величины соответственно равнялись 0,45% и 3,3%. Учитывая, что коаксиальные цилиндрические поверхности в рассматриваемой установке тщательно полировались, а толщина слоя жидкости 0,22 мм почти в 50 раз была меньше диаметра внутреннего цилиндра, лучистая теплопроводность оценивалась значениями, принятыми в [10].

С учетом необходимых поправок зависимость для расчета теплопроводности имеет вид

$$\lambda = \frac{W - \sum W_i}{(\Delta t - \sum \Delta t_i) \chi}, \quad (2)$$

где $\sum W_i$ — включает поправки на потери теплоты с торцов, конвекцией и радиацией и т.д.; $\sum \Delta t_i$ — учет поправок на неравномерность температурного поля внутреннего цилиндра, перепад температур в стенках коаксиальных цилиндров и др.; χ — коэффициент, учитывающий несимметричность внутреннего температурного поля цилиндра.

Суммарное значение расчетных поправок зависело от теплопроводности исследуемого вещества. Для значений теплопроводности порядка 0,01 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ эта величина достигала 10% по $\sum W_i$ менее 10% для $\sum \Delta t_i$, причем не превышала 3% по $\sum W_i$ и 6% для $\sum \Delta t_i$ при теплопроводности 0,1 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ и достигала 5–6% и 15–20% соответственно для λ порядка 0,5–0,6 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

При оценке систематических погрешностей учитывались погрешности измерений разности температур в слое вещества, определения геометрической константы прибора, измерения мощности нагревателя, измерения давления, отнесения измеренных значений теплопроводности по температуре и давлению. Погрешности измерения по давлению не превышали 0,1%, для абсолютных температур — порядка 0,1%, для постоянной ячейки равнялась $\pm 0,5\%$. Мощность нагревателя измеряли с погрешностью не более $\pm 0,5\%$. Погрешность измерения разности температур в слое в случае наибольших значений теплопроводности вещества оценивалась в $\pm 1\%$.

Число источников погрешности значительно, но можно предположить, что они не действуют одновременно и в одном направлении, что позволило оценить суммарную погрешность наших данных в $\pm 2,5\%$.

Поправки, найденные аналитическими расчетами, апробированы в контрольных опытах на толуоле, R22 и гелии [9, 11], а также R134a по данным, представленным в статье [12]. По результатам апробации получено уравнение

$$\frac{W}{\Delta t} = D\lambda + E, \quad (3)$$

$$D = A\chi \left(1 - \sum \frac{\Delta t_i}{\Delta t}\right), \quad (4)$$

$$E = \sum W_i, \quad (5)$$

где Δt — измеренная в опыте разность температур; W — тепловой поток; D и E — коэффициенты, мало зависящие от теплопроводности.

Сопоставление полученных в настоящей работе данных по теплопроводности жидкого хладагента R134a с результатами работ [12–18] показано на рис. 1. Оценка погрешности полученных результатов не противоречит данным литературных источников [13, 15–18].

В процессе работы была исследована бинарная композиция хладагентов R32 и R134a, имеющая состав 21,8 масс. % R32. По окончании измерений теплопроводности смеси проводились контрольные опыты с хладагентом R134a.

Результаты измерений теплопроводности хладагентов R32, R134a и смеси R32/R134a приведены в таблице. Измеренные значения теплопроводности в функции от плотности показаны на рис. 2.

Экспериментальные данные по теплопроводности хладагентов R32, R134a и смеси R32/R134a

T, K	$p, \text{бар}$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{Bt}/(\text{м} \cdot \text{K})$	T, K	$p, \text{бар}$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{Bt}/(\text{м} \cdot \text{K})$
Хладагент R32			Смесь хладагентов R32 (21,8 масс. %) и R134a		
296,50	16,5	0,12959	296,57	17,5	0,08418
296,50	16,5	0,13160	296,57	17,5	0,08420
305,20	27,9	0,11556	297,14	19,4	0,08423
305,20	27,9	0,11734	297,12	19,4	0,08421
305,44	29,0	0,11590	305,85	41,9	0,08021
305,46	29,0	0,11856	305,87	41,9	0,08025
324,60	33,2	0,10159	305,87	29,6	0,07996
324,60	33,2	0,10160	305,87	29,6	0,07998
324,93	33,2	0,10219	323,24	60,4	0,07435
324,93	33,2	0,10259	323,27	60,4	0,07438
Хладагент R134a			323,40	42,0	0,07420
			323,40	42,0	0,07421
294,28	6,0	0,08450	323,41	29,6	0,07406
304,42	15,0	0,07944	323,41	29,6	0,07410
304,43	15,0	0,07947	334,42	60,9	0,07048
305,04	17,2	0,07953	334,43	60,9	0,07050
305,04	17,2	0,07950	334,47	43,4	0,07031
332,79	15,1	0,06856	334,47	43,4	0,07022
332,81	15,1	0,06860	334,50	29,6	0,07012
333,95	15,1	0,06863	334,50	29,6	0,07012
333,95	15,1	0,06856	343,75	54,6	0,06539
352,11	39,4	0,06072	343,46	54,6	0,06641
352,12	39,4	0,06081	343,83	41,7	0,06630
352,46	40,9	0,06115	343,83	41,7	0,06621
352,46	40,9	0,06117	343,84	26,7	0,06608
			343,84	26,7	0,06612

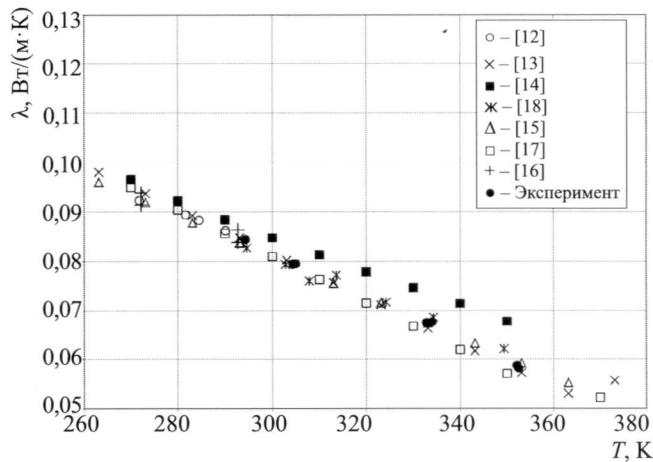


Рис. 1. Теплопроводность жидкого хладагента R134a

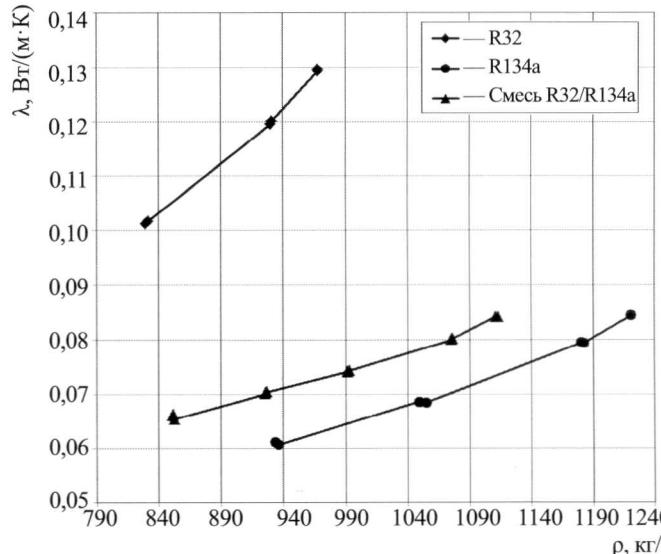


Рис. 2. Теплопроводность хладагентов R32, R134a и смеси R32/R134a

Список литературы

- Гребеньков А. Ж., Котелевский Ю. Г., Саплица В. В. Экспериментальное исследование теплопроводности холодильных агентов и их смесей на базе R125 и R134a // Вестник MAX. 2000. № 2.
- Le Neindre B. These de Docteures Sciences Physiques. — Paris, 1969.
- Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Экспериментальное исследование и молекулярно-структурное обобщение по теплопроводности жидкого гидрофтоглера R152a // Вестник MAX. 2010. № 4.
- Марковцев Б. Г. Закономерности изменения теплопроводности жидких холодильных агентов и их бинарных смесей на основе галогенопроизводных метана в области низких температур, включая окрестности критической точки: Дисс. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТИХП, 1984.
- Попов В. Н., Малов Б. А. Модификация метода коаксиальных цилиндров для измерения коэффициентов теплопроводности жидкостей и газов // Сб. научн. тр./Моск. энерг. ин-т. — М., 1970. Вып. 75.
- Груздев В. А., Шестова А. И., Шумская А. И. Экспериментальное исследование теплопроводности и теплоемкости фреонов Ф-12 и 21 // Тепло- и мас-сопренос. 1972. Т. 7.

7. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Цилиндрические вертикальные коаксиальные слои хладагентов в контексте измерения коэффициентов теплопроводности // Вестник MAX. 2010. № 3.
8. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1970.
9. Справочник по теплопроводности газов и жидкостей/Н. Б. Варгафтик, Л. П. Филиппов, А. А. Тарзиманов, Е. Е. Тоцкий. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
10. Geller V. Z., Paulaitis M. E. Thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32) in the supercritical region // Prepr. 12th symposium on thermophysical properties. Boulder, USA, 1994.
11. Теплофизические свойства фреонов. Т 1. Фреоны метанового ряда: Справочные данные/В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. К. Петров и др. — М.: Изд-во стандартов, 1980.
12. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A., Asambaev A. G. Thermal conductivity of refrigerants R123, R134a and R125 at low temperatures // Int. J. Thermophysics. — 1994. Vol. 15. № 2.
13. Tillner-Roth R., Krauss R. Extended thermophysical properties of R134a // Tables and diagrams for the refrigeration industry. — Paris: IIR, 1995.
14. Железный В. П., Лясома Л. Д., Потапов М. Д. Поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность хладагента R134a на линии кипения и в жидкой фазе // Холодильная техника. 1991. № 7.
15. Gross U., 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.
16. Gurova A. N., Mardolcar U. V., Nieto de Castro C. A. The thermal conductivity of liquid 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC 134a) // Int. J. Thermophysics. 1997. Vol. 18. № 5.
17. Laesecke A., Perkins R. A., Nieto de Castro C. A. Thermal conductivity of R134a // Fluid phase equilibria. 1992. Vol. 80.
18. Thermodynamic and transport properties of some alternative ozone safe refrigerants for industrial refrigeration equipment: studies in Belarus and Ukraine/A. J. Grebenkov, V. P. Zhelezny, P. M. Klepatsky, O. V. Beljajeva, Yu. A. Chernjak, Yu. G. Kotelevsky, B. D. Timofeev // Int. J. Thermophysics. 1996. Vol. 17. № 3.