

УДК 621.564.27

Метод расчета энтальпий на линиях кипения жидкости и конденсации пара бинарных и тройных смесей

Б.А. АРУТЮНОВ, А.Б. АРУТЮНОВ, И.Ю. СКВОРЦОВ

Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова

A method for the determination of heat of vaporization of binary and three-component mixtures, based on the obtained generalized relationships for pure substances is proposed.

Предлагаемый метод определения теплоты парообразования бинарных и трехкомпонентных смесей основывается на полученных обобщенных зависимостях для чистых веществ [1]. Результаты обобщения вкратце можно представить следующим образом. Для фазового перехода жидкость – пар существует некоторая универсальная функция, имеющая вид

$$\Delta X/\Delta X_* = f(\rho_k/\rho'), \quad (1)$$

где $\Delta X/\Delta X_*$ – изменение изучаемого свойства на пограничных линиях равновесия жидкости в изотермическом процессе и в базовой точке соответственно;

ρ_k, ρ' – критическая плотность и плотность на пограничной линии жидкости, $\text{кг}/\text{см}^3$.

Приведенная зависимость дает хорошие совпадения для плотности, энтропии, поверхностного натяжения, вязкости, теплопроводности чистых веществ.

Используя обобщенную зависимость для энтропии

$$\Delta S/\Delta S_* = f(\rho_k/\rho'), \quad (2)$$

для определения ΔS необходимо знать $\Delta S_*, \rho_k, \rho'$. Расчет ρ_k можно провести по вкладам функциональных групп исследуемого соединения [3]. Что касается ΔS_* , то эта величина однозначно зависит от молекулярной массы M вещества [3].

На основании обработки экспериментальных данных уравнение (2) можно представить в виде

$$\frac{\Delta S}{\Delta S_*} = -A + \frac{B}{\ln(\rho_k/\rho')}, \quad (3)$$

где A и B для индивидуальных веществ равны: $A = 0,473$, $B = 0,665$, а функция $\Delta S_* = f(M)$ в явной форме имеет следующий вид:

$$\Delta S_* = \frac{12,307}{M^{0,92}}. \quad (4)$$

Полученные уравнения позволили рассчитать тепло-

ту парообразования большинства чистых фреонов в зависимости от температуры. Для этого достаточно располагать химической формулой вещества и зависимостью $\rho' = f(T)$. По уравнениям (3) и (4) были рассчитаны теплоты парообразования фреонов при различных температурах. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений теплоты парообразования в широком интервале температур. Максимальное расхождение в рассматриваемой области температур не превышает 5%. Расхождения возникают при приближении к критической температуре, причиной чего могут быть в первую очередь большие погрешности в определении ρ_k, ρ' и r вблизи критической точки. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить эти величины, взятые из различных литературных источников [1,7].

Предлагаемый метод оказался применим и для двух- и трехкомпонентных смесей. Уравнение (4) оказалось пригодным без изменений, уравнение (3) сохраняет вид, но меняются коэффициенты A и B .

Для применения уравнений (3) или (4) необходимо знать $M_{\text{см}}$ и $\rho_{\text{к,см}}$, которые можно рассчитать по известным из литературы [7] формулам. Результаты расчета теплоты парообразования смесей представлены в табл. 2.

Сравнение расхождений расчета и эксперимента для смесей (табл. 2) и индивидуальных фреонов (табл. 1) показывает меньшую величину расхождений для смесей. Максимальное расхождение находится вблизи 5%. Этот результат, видимо, связан с тем, что экспериментальные значения теплоты парообразования для смесей были определены при более низких температурах,

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения теплоты парообразования чистых фреонов при различных температурах

Хладагент	M, кг/моль	ρ_k , кг/м ³	T_k , К	T, К	r_p , кДж/кг	r_a , кДж/кг	δ , %	δ_{cp} , %
R11[4]	137,39	554	416,25	213,15	215,38	210,72	2,16	4,44
				243,15	209,93	200,69	4,40	
				273,15	201,69	190,69	5,45	
				303,15	185,86	175,6	5,52	
				343,15	170,8	162,87	4,64	
R12[4]	120,91	561,8	384,95	203,15	183,63	183,26	0,20	0,65
				233,15	177,1	172,21	2,76	
				273,15	158,33	155,21	1,97	
				313,15	132,01	132,25	-0,18	
				333,15	114,2	115,93	-1,51	
R13[4]	104,47	571,4	301,95	163,15	171,02	161,41	5,62	4,58
				183,15	162,12	153,32	5,43	
				213,15	146,72	133,05	9,32	
				253,15	113,7	110,84	2,52	
				273,15	90,46	90,44	0,02	
R21[4]	102,92	525	451,35	213,15	264,03	269,08	-1,91	-0,01
				243,15	257,31	257,65	-0,13	
				273,15	245,79	243,74	0,83	
				303,15	230	226,67	1,45	
				343,15	202,13	198,98	1,56	
				373,15	175,35	174,44	0,52	
403,15	141,34	144,75	-2,41					
R22[4,6]	86,48	525	369,15	153,15	265,8	281,1	-5,76	-1,45
				193,15	254,88	257,4	-0,99	
				213,15	245,88	245,5	0,15	
				233,15	234,13	233	0,48	
				273,15	203,87	204,4	-0,26	
				303,15	173,25	177,3	-2,34	
R23[5,6]	70,01	525	299,45	234	198,8	201,58	-1,40	-2,11
				260	159,47	161,6	-1,34	
				272	134,27	139,1	-3,60	
R32[5]	52,02	435,1	351,35	203,15	419,33	412,3	1,68	-0,51
				223,15	399	389,6	2,36	
				253,15	354,51	351,9	0,74	
				273,15	319	322,8	-1,19	
				303,15	252,89	268,4	-6,13	
R40[4]	50,49	370,4	416,25	213,15	459,1	460,54	-0,31	-1,27
				233,15	440,96	443,6	-0,60	
				253,15	425,86	425,22	0,15	
				273,15	404,45	405,07	-0,15	
				293,15	380,73	382,5	-0,46	
				313,15	355,33	375,39	-5,65	
333,15	323,76	329,75	-1,85					
R113[4]	187,39	576,4	487,25	243,15	166,47	166,88	-0,25	0,19
				273,15	160,46	158,68	1,11	
				293,15	155,53	152,9	1,69	
				323,15	140,57	143,82	-2,31	
				353,15	135,15	134,18	0,72	
R114[4]	170,91	583,1	418,9	233,15	152,77	146,71	3,97	2,01
				253,15	146,65	142,98	2,50	
				273,15	140,58	137,96	1,86	
				303,15	129,1	127,73	1,06	
				333,15	115	114,27	0,63	

Продолжение таблицы 1

Хладагент	M, кг/моль	ρ_k , кг/м ³	T _к , К	T, К	r_p , кДж/кг	r_d , кДж/кг	δ , %	δ_{cp} , %
R123[5]	152,9	550	456,83	166	208,72	223,69	-7,17	-1,02
				193,15	204,8	212,06	-3,54	
				223,15	199	200,4	-0,7	
				243,15	193,8	192,87	0,48	
				273,15	188	181,44	3,49	
				323,15	161,93	160,44	0,92	
				353,15	145,27	145,54	-0,19	
				393,15	122,2	120,53	1,37	
				403,15	108,6	112,76	-3,83	
R124[3]	136,48	553,8	395,65	223	186	182,7	1,77	0,61
				243	177,53	174,2	1,88	
				273	162,75	160,9	1,14	
				303	145,1	145,5	-0,28	
				323	131,25	133,2	-1,49	
R125[3]	120,02	572	339,45	183,15	180,44	184,16	-2,06	-2,78
				193,15	176,55	179,65	-1,76	
				203,15	171,85	174,99	-1,83	
				223,15	167,7	164,96	1,63	
				243,15	149,56	153,67	-2,75	
				273,15	127,5	133,38	-4,61	
				303,15	97,5	105,39	-8,09	
R134a[5]	102,03	511,95	375,18	169,85	261,8	263,49	-0,65	-3,60
				200	246,55	245,66	0,36	
				220	234,83	233,13	0,72	
				250	214,35	215,04	-0,32	
				280	189,64	193,28	-1,92	
				310	159,2	166,3	-4,46	
				350	102,2	112,53	-10,11	
				370	50,7	57	-12,43	
R141b[5]	116,95	464	477,55	253,15	247,93	255,6	-3,09	-2,63
				273,15	238,37	236,17	0,92	
				303,15	222,52	226,61	-1,84	
				343,15	199,15	204,43	-2,65	
				383,15	171,45	177,98	-3,81	
				413,15	145,35	153,03	-5,28	
R142b[5]	100,5	450,6	410,35	183,15	257,75	270,13	-4,80	-3,70
				203,15	251,4	277,55	-10,40	
				223,15	243,16	245,82	-1,09	
				243,15	234,12	234,36	-0,10	
				273,15	217,23	216,48	0,35	
				303,15	195,66	196,5	-0,43	
				333,15	167,65	172,95	-3,16	
				363,15	130,07	143,06	-9,99	
R143a[6]	84,04	445	346,75	173,15	265,15	272,5	-2,77	-3,84
				203,15	245,61	252,6	-2,85	
				223,15	231,64	238,4	-2,92	
				273,15	187,65	196,2	-4,56	
				303,15	152,21	161,5	-6,10	
R152a[3]	66	378	386,45	203,15	358,11	370,5	-3,46	-8,21
				223,15	344,65	353,7	-2,63	
				253,15	316,36	327	-3,36	
				273,15	295,88	307,4	-3,89	
				303,15	257,07	273,6	-6,43	
				333,15	209,2	260,9	-24,71	
				253,15	170,77	192,9	-12,96	
R318[4]	200,04	620,04	388,15	233,15	125,49	127,77	-1,82	-2,96
				253,15	118,23	121,01	-2,35	
				273,15	110,52	113,61	-2,80	
				293,15	102,09	105,39	-3,23	
				323,15	86,89	90,91	-4,63	

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения теплоты парообразования для двух- и трехкомпонентных смесей фреонов при различных температурах

Хладагент	M, кг/моль	ρ_k , кг/м ³	T_k , К	T, К	r_p , кДж/кг	r_s , кДж/кг	δ , %	δ_{cp} , %
R404A[2]	97,6	492	345,25	228	196,78	196,9	-0,06	1,19
				253	186,31	184,7	0,86	
				273	171,31	166,9	2,57	
				303	138,53	136,6	1,39	
R406A[2]	89,86	465,8	387,65	238	239,63	237,4	0,93	3,35
				253	233,79	228,6	2,22	
				273	223,92	215,6	3,72	
				303	201,92	192,4	4,71	
R407C[2]	86,2	506,8	360,45	228	244,88	246,2	-0,54	-0,83
				253	231,04	230,8	0,10	
				273	215,34	215,7	-0,17	
				303	182,61	185,1	-1,36	
R408A[2]	87	490,5	296,65	228	231,4	227	1,90	-0,64
				253	208,4	212,4	-1,92	
				273	194	197,7	-1,91	
				323	165,17	158,1	4,28	
R409A[2]	97,4	518	380,15	223	226,05	223	1,35	3,55
				253	216,18	209	3,32	
				273	206,04	197,9	3,95	
				293	192,7	184,7	4,15	
R410A[2]	72,59	488,9	358,05	228	280,26	266,8	4,80	3,67
				253	251,7	247,8	1,55	
				273	239,98	228,3	4,87	
				303	192,79	185,9	3,57	
R502[3]	111,63	571,8	355,35	203	171,4	181,4	-5,83	-0,06
				233	165,43	166,4	-0,59	
				253	158	155,6	1,52	
				273	147,45	143,7	2,54	
R507A[2]	98,86	496	344,05	223	196,6	197,4	-0,41	-0,67
				243	186,8	187,1	-0,16	
				273	167,76	166,9	0,51	
				303	133,11	136,6	-2,62	

чем T_k . Кроме того, аппроксимирующее уравнение (3) для расчета ΔS приводит к большим расхождениям вблизи T_k . Предел применимости этого уравнения $\tau < 0,9$. В этом интервале погрешность расчета r не превышает 5 %.

Список литературы

1. Арутюнов Б.А. Тезисы доклада на IV Международной теплофизической школе. – Тамбов, 2001.
2. Бабакин Б.С. Хладагенты, масла, сервис холодильных систем. – Рязань, 2003.
3. Богданов С.Н., Бурцев С.И., Иванов О.П., Куприянова А.В.

Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999.

4. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства веществ. – М., 1972.
5. Машиностроение. Энциклопедия. Т. 1 – 2. – М.: Машиностроение, 1999.
6. Перельштейн И.И. Термодинамические свойства фреона 12 и фреона 13 // Серия сборников «Физические константы и свойства веществ». – М., 1971.
7. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. – Л., 1971.
8. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1988.