

Второй вириальный коэффициент хладагента R125

В.В. МИТРОПОВ, *д-р техн. наук* А.В. КЛЕЦКИЙ
СПбГУНиПТ

The equation for second virial coefficient of refrigerant 125 ($\text{CHF}_2\text{-CF}_3$) is presented as function of temperatures. The deviations between the values of second virial coefficient derived from experimental data and calculated using this equation are as a rule less than 0,5%.

Только уравнение состояния, правильно отображающее зависимость второго вириального коэффициента от температуры, пригодно для прецизионного расчета различных термодинамических свойств рабочего вещества, процессов изменения его состояния, в том числе циклов. Отмеченное обстоятельство в первую очередь относится к технически важным газам и жидкостям, в число которых входят хладагенты.

Теплофизические свойства хладагента R125 (пентафторэтана) позволяют использовать его в чистом виде или в качестве основного компонента рабочих смесей для замены озонопасного хладагента R22. Комплексные экспериментальные исследования свойств пентафторэтана (p, T - и p, v, T -зависимостей, изохорной теплоемкости и коэффициента теплопроводности) были выполнены в СПбГУНиПТ в 1990 – 1992 гг. Их результаты были опубликованы в отечественных научно-технических сборниках и представлены на международных конференциях [7, 8].

Из p, v, T -зависимостей, относящихся к четырем изотермам, были выделены значения второго вириального коэффициента, приведенные в табл. 1.

При разработке первого варианта таблиц термодинамических свойств хладагента R125, изданного в 1993 г., в СПбГУНиПТ не располагали результатами опубликованных позже зарубежных исследований второго вириального коэффициента. Погрешность данных, приведенных в табл. 1, была оценена в 2 %. Для уточнения температурной зависимости второго вириального коэффициента и экстраполяции ее в сторону низких температур пришлось применить теорию подобия.

Немного позднее были разработаны взаимосогласованные уравнения состояния хладагента R125, описывающие более широкий интервал параметров. Структура этих уравнений и численные значения коэффициентов, а также таблицы термодинамических свойств на линии равновесия жидкость – пар опубликованы в [6]. Более подробные таблицы термодинамических свойств R125, включающие данные для перегретого пара и ненасыщенной жидкости, представлены в [1, 2]. В работе [2] приводится также T, s - диаграмма для этого хладагента.

Начиная с середины прошлого десятилетия, была опубликована серия статей американских, немецких и японских ученых, посвященных изучению теплофизических свойств пентафторэтана, в том числе и его второго вириального коэффициента.

В 1995 г. *Бойес и Вебер* опубликовали результаты своих исследований p, v, T -зависимости для R125, выполненных методом Барнетта в диапазоне температур 0...90 °С. Путем обработки массива опытных данных авторами были выделены значения второго вириального коэффициента (в частности, определено, что $B = -225,8 \pm 0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ при температуре 363,153 К). Было приведено уравнение для расчета второго вириального коэффициента в интервале температур 280...350 К.

В том же году *Цанг, Сато и Ватанабе* определили значения второго вириального коэффициента в диапазоне 290...390 К по результатам собственных исследований p, v, T -зависимости для R125, также выполненных с помощью метода Барнетта.

В 1997 г. *Гиллис* опубликовал результаты расчета второго вириального коэффициента этого хладагента в диапазоне температур 240...400 К по своим измерениям скорости звука.

Результаты расчета второго вириального коэффициента по собственным экспериментальным данным приводятся также в работах *Бигнелла и Данлопа* (1993 г.) и *Григантие* с соавторами (2000 г.).

Таблица 1
Второй вириальный коэффициент для R125 по опытным данным [7]

T, К	348,13	373,12	403,12	443,11
B, см ³ /г	-2,089	-1,742	-1,417	-1,082

Ссылки на указанные выше пять исследований приводятся в работе Леммона и Джекобсена [5], где выполнены детальный анализ и обобщение результатов множества измерений термодинамических свойств хладагента R125. В частности, из опытных p, v, T -зависимостей де Вриза выделены значения второго вириального коэффициента для температур $-10...+140$ °С.

На 13-м симпозиуме по теплофизическим свойствам был представлен доклад Хоцуми и др. [3], в котором представлен расчет значений второго вириального коэффициента в интервале температур $0...70$ °С по данным собственных прецизионных измерений скорости звука в газобразном R 125 (с относительной погрешностью 0,0072%).

Основанная на обработке опытных данных информация о втором вириальном коэффициенте в широком интервале температур (200...400 К) представлена в работе Коджима и др. [4].

Результаты всех перечисленных исследований были включены в предложенную авторами аппроксимацию, выполненную методом наименьших квадратов. Для R125, используемого в качестве хладагента, не проводили исследования термических свойств при температурах выше 200 °С. Поэтому в массив аппроксимируемых данных было включено значение $B = 0$ при температуре Бойля,

что позволило обоснованно экстраполировать температурную зависимость второго вириального коэффициента на более высокие температуры. Ориентировочное значение температуры Бойля (764 К) было определено согласно эмпирическому правилу, как удвоенная температура точки пересечения кривых инверсии и идеального газа на термодинамической поверхности. В итоге было получено уравнение температурной зависимости второго вириального коэффициента в традиционной форме разложения по степеням обратной температуры:

$$B = \sum_{i=0}^4 \frac{b_i}{T^i}, \quad (1)$$

где T – температура, сотни К;

$$b_0 = -0,1403, b_1 = 12,934, b_2 = -119,532, b_3 = 256,509, b_4 = -277,39.$$

Результаты расчета второго вириального коэффициента по этому уравнению, а также значения первой его производной приводятся в табл. 2.

Относительные отклонения опытных величин от расчетных данных представлены на рисунке. Для преобладающего большинства опытных точек (для 62 из 79, включенных в аппроксимацию) эти расхождения оказались ниже 0,5 %. Уравнение (1) хорошо усредняет опытные данные.

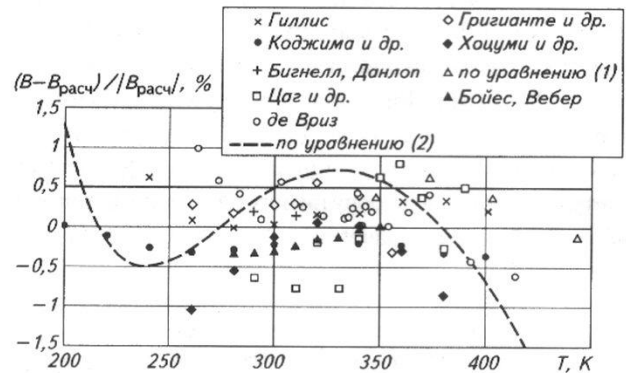
В работе Леммона и Джекобсена [5] с помощью метода наименьших квадратов в нелинейном варианте получено широкодиапазонное уравнение состояния хладагента R125 в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности. Из этого уравнения следует представленная ниже формула для второго вириального коэффициента ($\text{дм}^3/\text{моль}$):

$$B = \rho^{-1} (5,28076\tau^{0,669} - 8,67658\tau^{1,05} - 2,5808753\tau^{2,75} + 4,777189\tau^2 - 0,08455389\tau^{0,72} + 0,008344962\tau^{0,2}), \quad (2)$$

Таблица 2

Второй вириальный коэффициент для R125, рассчитанный по (1), и его первая производная

T, К	B, см ³ /г	dB/dT, см ³ /(г·К)
180	-12,29	0,2242
200	-8,83	0,1323
220	-6,709	0,0846
240	-5,309	0,0579
260	-4,324	0,0419
280	-3,595	0,0317
300	-3,035	0,0248
320	-2,589	0,02
340	-2,226	0,0165
360	-1,924	0,0138
380	-1,67	0,0117
400	-1,453	0,01
420	-1,266	0,0087
440	-1,104	0,0076



Относительное отклонение $(B - B_{\text{расч}}) / |B_{\text{расч}}|$ значений второго вириального коэффициента, полученных из опытных данных, от рассчитанных по уравнениям (1) и (2)

где $\tau = T_{кр}/T$; $T_{кр} = 339,173$ К; $\rho = 4,779$ моль/дм³.

На рисунке пунктирной линией представлены результаты расчета по уравнению (2), позволяющие сравнить их с опытными данными и расчетом по уравнению (1). Относительные отклонения B , рассчитанных по уравнениям (1) и (2), невелики и в важном для практики диапазоне температур $-60...+130$ °С не превышают 0,7 %. В интервале температур $20...80$ °С уравнение (2) не осредняет опытные данные и несколько завышает значения второго вириального коэффициента. Это может быть связано либо с погрешностью уравнения (2), либо с систематической несогласованностью опытных данных по второму вириальному коэффициенту в целом с результатами измерений других термодинамических величин, включенных в работе [5] в совместную обработку.

Список литературы

1. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. Справ./С.Н. Богданов, С.И. Бурцев, О.П. Иванов, А.В. Куприянова – СПб.: СПбГУ-НиПТ, 1999.
2. Цветков О.Б., Клецкий А.В., Лантев Ю.А. Теплофизические свойства и диаграммы альтернативных холодильных агентов. – СПб.: СПбГУНиПТ, 1997.
3. Hozumi I., Ichikawa T., Sato H., Watanabe K. Determination of second virial coefficient and virial equation of alternative refrigerants based on the speed-of-sound measurements. Reprint 13 Symp. Thermoph. Prop., 1997.
4. Kojima T., Ogawa K., Sato H. Determination of virial coefficient from speed-of-sound measurements in gaseous pentafluoroethane (R125). 6th Asian Thermophysical Properties Conference, Assam, 2001.
5. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An equation of state for pentafluoroethane (HFC-125) for temperatures from the triple point (172,52 K) to 500 K and pressures to 60 MPa, NIST, Boulder, 2002.
6. Orechov I.I., Kletskii A.V., Laptev Yu. A., Tsvetkov O.B. Pentafluoroethane (HFC-125) Equation of state and transport properties. Proc. 19th Int. Cong. Refr., 1995, IVa, 457.
7. Tsvetkov O.B., Kletskii A.V., Laptev Yu. A., Asambaev A.G., Zausaev I.A. Thermal conductivity and P,V,T measurements of pentafluoroethane (Refrigerant HFC-125)// Int. J. Thermophys., v.16, 1995, N5.
8. Tsvetkov O.B., Kletskii A.V., Laptev Yu. A., Rjabusheva T.I. Isochoric heat capacity of technically important refrigerants // Reprint. Meeting Comm. B1, B2 IIR, Melbourn, 1996.