ФИЗИКА 59

УДК 536.2

Исследование температурной зависимости теплопроводности HFC-134a в состоянии разреженного газа

Д-р техн. наук **O. Б. ЦВЕТКОВ¹**, канд. техн. наук **IO. А. ЛАПТЕВ²**¹max_iar@irbt-itmo.ru, ²laptev_yua@mail.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Рассмотрены рабочие вещества техники низких температур — альтернативные галогенопроизводные предельных углеводородов, не оказывающие пагубного воздействия на озоновый слой Земли и значительно меньше влияющие на процесс глобального потепления. Проведено экспериментальное исследование теплопроводности холодильного агента 1,1,1,2-тетрафторэтана (HFC-134a) в состоянии разреженного газа. Дано описание реализованного в работе стационарного варианта метода коаксиальных цилиндров. Результаты выполненных экспериментов для газообразного HFC-134a при р ≈ 0,1 МПа представлены для температурного интервала 294,12−366,96 К. Опытные данные сопоставлены с результатами измерений других авторов, опубликованными в литературе. Подробно обсуждаются теоретические и эмпирические соотношения для кинетических коэффициентов, предложенные в моделях процессов переноса для многоатомных газов, в том числе, учитывающие несферичность молекул и роль внутренних степеней свободы, развитые в работах Эйкена, Мейсона, Мончика, Филиппова, Голубева, Расторгуева.

Ключевые слова: 1,1,1,2-тетрафторэтан, холодильный агент, HFC-134a, теплопроводность, метод коаксиальных цилиндров, разреженный газ.

The thermal conductivity measurements at very low density of 1.1.1.2-Tetrafluoroethane (HFC-134a)

D. Sc. O. B. TSVETKOV¹, Ph. D. Yu. A. LAPTEV²

¹max_iar@irbt-itmo.ru, ²laptev_yua@mail.ru

ITMO University

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

Potentially acceptable substitutes are known for most important chlorofluorocarbons. The replacements molecules all have significantly reduced greenhouse and ozone depletion potentials compared to their fully halogenated counterparts. Measurements of the thermal conductivity for 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) which is currently considered as a prospective substitute for conventional refrigerant CFC-12 have been performed. A version of a coaxial cylinder apparatus for measurements of the thermal conductivity of rarified gasphase is described. We present new data for gas phase of HFC-134a in temperature range 294,12-366,96 K The thermal conductivity obtained for gas phase at p ≈ 0,1 MPa was compared to data by other authors with satisfactory agreement. The data are represented analytically in the order to demonstrate experimental precision. The general qualitative features of the data are discussed and comparisons are made with predictions obtained from models developed by Euken, Maison, Monchik, Filippov, Golubev, and Rastorguev.

Keywords: 1,1,1,2-tetrfluoroethane, refrigerant, HFC-134a, thermal conductivity, coaxial cylinder method, rarified gas.

Одна из наиболее востребованных альтернатив хладагенту CFC-12, производство которого запрещено с 1 января 1996 года, — 1,1,1,2-тетрафторэтан, известный как хладагент HFC-134а. Помимо близости термодинамических свойств CFC-12 и HFC-134а, в частности, температур кипения при нормальном давлении, время жизни в атмосфере Земли HFC-134a всего лишь 6 лет против 100 лет жизненного цикла CFC-12. Молекула хладагента HFC-134a не содержит атомов хлора в отличие от молекул дифтордихлорметана (CFC-12). Этот хладагент безопасен для озонового слоя Земли (табл. 1) [1–3].

Исследована теплопроводность HFC-134а в состоянии разреженного газа. Реализован стационарный вариант метода коаксиальных цилиндров на экспериментальной установке, описанной в [4]. Характеристики ячейки проводимости показаны в табл. 2. Образец HFC-134a содержал 98,5% основного продукта.

Теплопроводность находится по уравнению

$$\lambda = \frac{Aq}{\Delta T} - B,\tag{1}$$

где A и B — коэффициенты, рассчитанные по данным измерений параметров ячейки проводимости, расчетов потерь теплоты с торцов внутреннего цилиндра, по центрирующим стержням, подводящим проводам и данным тарировочных опытов; q — удельный тепловой поток; ΔT — измеренное по показаниям термопар значение разности температур в слое и скорректированное на перепады температур в стенках внутреннего и наружного цилиндров и по длине внутреннего цилиндра.

Результаты экспериментов показаны в табл. 3 для газообразного состояния при давлении $p \approx 0,1$ МПа. В данных табл. 3 учтены поправки, обусловленные лучистым переносом энергии между цилиндрами и возможными

Таблииа 1

Характеристики НFC-134а

M, кг/кмоль	R, кДж/(кг·К)	$T_{\kappa p}$, K	р _{кр} , МПа	ρ, κΓ/м³	GWP	ODP	
102,031	0,0814897	374,083±0,010	4,048±0,005	509±1	1300	0	

Обозначения: M — молекулярная масса; R — газовая постоянная; $T_{\rm kp}$, $p_{\rm kp}$, $p_{\rm kp}$ — соответственно температура, давление и плотность в критической точке; GWP — потенциал глобального потепления; ODP — потенциал озоноразрушающей способности хладагента.

Таблица 2

Характеристики ячейки проводимости

Деталь установки	Характеристика	Значение	
Наружный	Материал	Медь	
цилиндр	Диаметр	108 мм	
	Длина	320 мм	
	Диаметр центрального отверстия	15,110 мм	
Внутренний	Материал	Медь	
цилиндр	Длина	100 мм	
	Диаметр	14,670 мм	
Ячейка проводимости	Величина коаксиального зазора между цилиндрами	0,220 мм	

Таблица 3

Экспериментальные значения теплопроводности R134a при атмосферном давлении

Т, К	λ·10³, Вт/(м·К)	Т, К	λ·10³, Вт/(м·К)	Т, К	λ·10³, Βτ/(м·Κ)
294,12	13,23	336,25	16,58	366,94	19,08
294,01	13,26	336,21	16,60	366,96	19,11
306,71	14,20	344,30	17,12	_	_
306,73	14,19	344,33	17,10		_
325,05	15,39	358,05	18,20		
325,07	15,41	358,08	18,17	_	_

гравитационными эффектами, искажающими молекулярный перенос теплоты.

Погрешность измеренных значений теплопроводности оценена величиной в $\pm (2,5-3,0)$ %.

Молекулы HFC-134a, как и других многоатомных газов, обладают внутренними степенями свободы, а обычное допущение о сферичности потенциала межмолекулярного взаимодействия для таких молекул в известной степени априорно. Влияние этих особенностей на коэффициенты переноса не однозначно. В большей степени влияние внутренней энергии сказывается на коэффициентах теплопроводности и термодиффузии, в меньшей — на коэффициенте вязкости.

Согласно гипотезе Эйкена [5], процесс теплового переноса в многоатомных газах рассматривают как состоящий из двух компонент, одна из которых описывает вклад энергии поступательного движения ($\lambda_{0,p}$), вторая — соответствует переносу внутренней энергии ($\lambda_{0,ip}$)

$$\lambda_{0} = \lambda_{0, tr} + \lambda_{0, int} = (C^{\text{MA}}_{v, tr} f_{tr} + C^{\text{MA}}_{v, int} f_{int}) \eta_{0}, \tag{2}$$

По Эйкену

$$f_{tr} = 5/2;$$
 (3)
 $f_{int} = 1.$ (4)

Важными обстоятельствами, как показали Мейсон и Мончик [6], при переносе внутренней энергии являются учет неупругих соударений, а также времени релаксации для установления равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул. Особенности такого подхода подробно рассмотрены на примере HFC-32 в [7].

На основании указанной физической модели процесса рассмотрены теплофизические данные HFC-134а различной природы в аспекте проверки внутренней согласованности.

Рассчитаны приведенные значения температур $\tau = T/T_{\rm kp}$, вязкости $\eta^* = \eta_0/\eta_{0,\rm kp}$, теплопроводности $\lambda^* = \lambda_0/\lambda_{0,\rm kp}$ и теплоемкости $C_{\nu}^* = C^{\rm hr}_{\nu}/C^{\rm hr}_{\nu,\rm kp}$. Фактор Эйкена f определяли согласно

$$f = \lambda_0 / \eta_0 C^{\text{MA}}, \tag{5}$$

а критерий Прандтля из соотношения

$$\Pr f = C_p^0 / C_{\nu}^{\text{MA}}, \tag{6}$$

здесь C^0_p , $C^{\text{ид}}_{\text{у, кp}}$, $\Delta_{0,\text{кp}}$, — значения вязкости, изохорной теплоемкости и теплопроводности в состоянии разреженного газа при критической температуре $T_{\text{кp}}$; \Pr — критерий Прандтля; f — фактор Эйкена.

Коэффициенты динамической вязкости соответствуют результатам опытов [8] и обобщений [9]. Расхождения с данными, рекомендуемыми в [10], менее $\pm 1\%$.

Теплоемкость в состоянии идеального газа в интервале температур 200—500 К найдена по уравнению

$$C_p^0 = \sum_{i=0}^3 c_i \tau^i, (7)$$

где $c_0 = 3,1610$; $c_1 = 8,7589$; $c_2 = 1,0384$; $c_3 = -1,18189$ [3].

Значения теплопроводности HFC-134а получены обобщением данных табл. 3 и результатов измерений в [9, 11]. Теплопроводность аппроксимирована в интервале температур 240–400 К соотношением

$$\lambda_0 = C + DT + ET^2$$
, (8)

где
$$C = -5,36 \cdot 10^{-3}$$
; $D = 5,5 \cdot 10^{-5}$; $E = 4,312 \cdot 10^{-8}$; λ , BT/(м·К).

Таблииа 4

В сопоставимом интервале температур подтверждаются в пределах оценок погрешности измерений результаты [9, 11] и данные Хаммершмидта [12]. Вблизи 350 К согласие наблюдается с опытами Танаки [13] и Ямамото [14], но в районе 300 К появляются расхождения до 6% (данные [13, 14] ниже). Во всем диапазоне температур хорошее согласие с данными Гросса и Зонга [15]. Опытные данные Лаешке, Перкинса и Нието де Кастро [16], как правило, выше рекомендуемых, но за исключением нескольких точек расхождения не более погрешности эксперимента. С данными Ленейндре [17] в области 350–400 К отличие не более 2,5% (данные [17] выше). С понижением температур расхождения достигают 6% (данные [17] ниже).

Табл. 4 иллюстрирует результаты выполненных расчетов.

Из табл. 4 видно, что значения η^* практически совпадают со значениями приведенных температур. Для вязкости разреженного газа этот факт был отмечен в работах Филиппова Л. П. и Голубева И. Ф. [18]. В пределах погрешности данных в указанном диапазоне температур соблюдается равенство

$$\eta^* = \lambda^* / C_{\nu}^*. \tag{9}$$

Существенно, что приведенные значения фактора Эйкена f^* для всех температур равны единице, т.е.

$$f^* = \frac{\lambda^*}{C_{\nu}^* \eta^*} = 1$$
. Соотношение типа (9) для газообразных

углеводородов впервые рассматривалось Расторгуевым Ю. Л. [19]. Оценки f^* по [19] приводят для $\tau = 0,6416$ к $f^* = 0,961$ и для $\tau = 1,0693$ к значению $f^* = 1,007$. Согласие с нашими результатами оценками можно признать хорошим.

Приведенные значения температур, вязкости, теплопроводности и теплоемкости для HFC-134a

Т, К	τ	η ₀ ·10 ⁶ , Πα·c	η*	C,*	λ*	λ*/C,*
240	0,6416	9,74	0,6511	0,7327	0,4727	0,6451
260	0,6950	10,52	0,7032	0,7752	0,5465	0,7050
280	0,7485	11,30	0,7553	0,8169	0,6216	0,7613
300	0,8020	12,08	0,8075	0,8578	0,6986	0,8144
320	0,8554	12,86	0,8596	0,8977	0,7777	0,8663
340	0,9089	13,63	0,9111	0,9365	0,8583	0,9165
360	0,9624	4,41	0,9632	0,9742	0,9410	0,9659
380	1,0158	15,18	1,0147	1,0106	1,0252	1,0144
400	1,0693	15,96	1,0668	1,0457	1,1109	1,0624

Значения критерия Прандтля с ростом температур монотонно уменьшаются. Минимальное значение $Pr \approx 0,732$. Средняя величина Pr = 0,749 соответствует отклонениям в $\pm 2\%$.

Проверена возможность использования представлений аналогий процессов диффузии и переноса теплоты в контексте теории Мейсона—Мончика об эффектах, обусловленных неупругими столкновениями молекул [6, 21, 22]. Для теплопроводности разреженного газа получена формула

$$\lambda_0 = \chi \eta_0 C_{p0}. \tag{10}$$

Отождествляя передачу вращательной энергии молекул с самодиффузией, коэффициент χ для HFC-134a принят равным 1,328 [5, 6].

Расчетные значения теплопроводности иллюстрирует табл. 5. По сравнению с рекомендуемыми значениями теплопроводности, максимальные отклонения не превосходят 3%.

Таблица 5

Сравнение рекомендуемых значений теплопроводности с рассчитанными по формуле (10)

Т, К	240	260	280	300	320	340	360	380	400
$\lambda_{pek} \cdot 10^3$, BT/(M·K)	9,26	10,71	12,18	13,69	15,24	16,82	18,44	20,09	21,77
$\lambda_{pac} \cdot 10^3$, BT/(M·K)	9,38	10,65	11,99	13,39	14,85	16,36	17,93	19,53	21,19
$\lambda_{\rm pex}/\lambda_{\rm pac}$	0,996	1,006	1,016	1,022	1,026	1,029	1,028	1,029	1,027

Список литературы

- Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Холодильные агенты без границ // Вестник Международной академии холода. 2010.
 № 1. С. 24–27.
- 2. *Бараненко А. В.* Холод в глобальном мире // Холодильная техника. 2013. № 3. С. 4–9.
- 3. Currently most reliable values for properties of pure hydrofluorocarbons/H. Sato, N. Kagava, Y. Takaishi, Y. Higashi, C. Yokoyama, K. Fujii, K. Murakami, M. J. Assael, M. Noguohi, M. Tanabe, M. Fukushima, K. Takigawa/JSRAE. 2001. –Vol. 1, Version 20. P. 111–118.
- 4. *Цветков О. Б., Лаптев Ю. А.* Исследование теплопроводности газообразных безхлорных хладагентов методом коаксиальных цилиндров // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке: материалы 6-й МНТК, 13–15 ноября 2013 г. СПб.: НИУ ИТМО, 2013. С. 293–297.

- 5. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 556 с.
- 6. *Mason E. A., Monchik L.* Heat conductivity of polyatomic and polar gases // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36. P. 1622–1639.
- 7. *Цветков О. Б., Лаптев Ю. А.* О теплопроводности дифторметана (HFC 32) в состоянии разреженного газа // Вестник Международной академии холода. 2014. № 3. С. 22–27.
- 8. Рувинский Г. Я., Лавренченко Г. К., Ильюшенко С. И. Теплофизические свойства R134a // Холодильная техника. 1991. № 7. С. 20–26.
- 9. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A., Asambaev A. G. Experimental study and correlation of the thermal conductivity of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) in the rarefied gas state// Int. Journal of Refrigeration. 1995. Vol. 18, N 6. P. 373–377.

- 10. Transport properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)/R. Krauss, J. Luettmer-Strathmann, J. V. Sengers, K. Stephan // Int. J. Thermophys. 1993. Vol. 14, N 4. P. 951–988.
- 11. *Асамбаев А. Ж.* Теплопроводность жидких и газообразных хладагентов и их растворов заменителей ХФУ: дисс. ... канд. техн. наук. СПб., 1991. 167 с.
- 12. *Hammerschmidt U*. Thermal conductivity of a wide range of alternative refrigerants measured with an improved guarded hotplate apparatus (including R22, R123, R134a, R142b, R143a, and R152a) // Proceed. 12th Symposium on Thermophys. Properties, June 12–24, 1994, Colorado, USA. 17 p.
- 13. Tanaka Y., Nakata M., Makita T. Thermal conductivity of gaseous HFC-134a, HFC-143a, HCFC-141b, and HCFC-142b // Int. J. Thermophys. 1991. Vol. 12, N 6, P. 949–963.
- 14. *Yamamoto R., Matsuo S., Tanaka Y.* Thermal conductivity of halogenated ethanes, HFC-134a, HCFC-123, and HCFC-141b // Int. J. of Thermophys. 1993. Vol. 14, N 1. P. 79–90.
- 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, N 6. P. 957–983.
- 16. Laesecke A., Perkins R. A., Nieto de Castro C. A. Thermal conductivity of R134a // Fluid Phase Equilibria. 1992. Vol. 80. P. 263–274.
- 17. *Le Neindre B., Garrabos Y.* Measurements of the thermal conductivity of R134a in the temperature range from 300 to 460 K at pressures up to 45 MPa // Proc. 13th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 1997. 21 p.
- 18. Φ илиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Издво МГУ, 1978. 256 с.
- 19. Расторгуев Ю. Л. Исследование теплопроводности воды, индивидуальных углеводородов, нефти, нефтепродуктов, кремнеорганических соединений и жидких растворов в широкой области параметров состояния: дисс....док. техн. наук. Грозный, 1970. 357 с.
- 20. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массообмена/Пер. с англ. Э. М. Фурмановой, Г. Р. Малявского, Л. Б. Шашковой; Под ред. А. В. Лыкова. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961. 680 с.
- Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970. — 660 с.

References

- 1. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Refrigerants without borders. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2010. No 1. p. 24–27. (in Russian)
- 2. Baranenko A. V. Cold in the global world. *Kholodil'naya tekhnika*. 2013. No 3. p. 4–9. (in Russian)
- 3. Currently most reliable values for properties of pure hydrofluorocarbons/H. Sato, N. Kagava, Y. Takaishi, Y. Higashi, C. Yokoyama, K. Fujii, K. Murakami, M. J. Assael, M. Noguohi, M. Tanabe, M. Fukushima, K. Takigawa. *JSRAE*. 2001. Vol. 1, Version 20. P. 111–118.
- 4. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Research of heat conduction of gaseous non-chlorine coolants by method of coaxial cylinders. The low-temperature and food technologies in the XXI centu-

- ry: conference materials, on November 13–15, 2013. St. Petersburg. 2013. P. 293–297. (in Russian)
- 5. Fertsiger D., Kaper G. Matematicheskaya the theory of processes of transfer in gases. Moscow, 1976. 556 p. (in Russian)
- 6. Mason E. A., Monchik L. Heat conductivity of polyatomic and polar gases. *J. Chem. Phys.* 1962, Vol. 36, P. 1622–1639.
- 7. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Dilute gas thermal conductivity of difluoromethane (HFC 32). *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda.* 2014. No 3. p. 22–27. (in Russian)
- 8. Ruvinskii G. Ya., Lavrenchenko G. K., Il'yushenko S. I. Heatphysical properties of R134a. *Kholodil'naya tekhnika*. 1991. No 7. C. 20–26. (in Russian)
- 9. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A., Asambaev A. G. Experimental study and correlation of the thermal conductivity of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) in the rarefied gas state. *Int. Journal of Refrigeration*. 1995. Vol. 18, N 6. P. 373–377.
- 10. Transport properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)/R. Krauss, J. Luettmer-Strathmann, J. V. Sengers, K. Stephan. *Int. J. Thermophys.* 1993. Vol. 14, N 4. P. 951–988.
- 11. Asambaev A. Zh. Heat conduction of liquid and gaseous coolants and their solutions HFU substitutes, St. Petersburg. 1991. 167 p. (in Russian)
- 12. Hammerschmidt U. Thermal conductivity of a wide range of alternative refrigerants measured with an improved guarded hotplate apparatus (including R22, R123, R134a, R142b, R143a, and R152a). Proceed. 12th Symposium on Thermophys. Properties, June 12–24, 1994, Colorado, USA. 17 p.
- 13. Tanaka Y., Nakata M., Makita T. Thermal conductivity of gaseous HFC-134a, HFC-143a, HCFC-141b, and HCFC-142b. *Int. J. Thermophys.* 1991. Vol. 12, N 6. P. 949–963.
- 14. Yamamoto R., Matsuo S., Tanaka Y. Thermal conductivity of halogenated ethanes, HFC-134a, HCFC-123, and HCFC-141b. *Int. J. of Thermophys.* 1993. Vol. 14, N 1. P. 79–90.
- 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, N 6. P. 957–983.
- 16. Laesecke A., Perkins R. A., Nieto de Castro C. A. Thermal conductivity of R134a. *Fluid Phase Equilibria*. 1992. Vol. 80. P. 263–274.
- 17. *Le Neindre B., Garrabos Y.* Measurements of the thermal conductivity of R134a in the temperature range from 300 to 460 K at pressures up to 45 MPa // Proc. 13th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 1997. 21 p.
- 18. Filippov L. P. Podobiye of properties of substances. Moscow. 1978. 256 p. (in Russian)
- 19. Rastorguev Yu. L. Research of heat conduction of water, personal hydrocarbons, oils, oil products, the kremneorganicheskikh of connections and liquid solutions in wide area of parameters of a status. Grozny, 1970. 357 p. (in Russian)
- 20. Ekkert E. R., Dreik R. M. The theory warm and a mass exchange. Moscow-Leningrad, 1961. 680 p. (in Russian)
- 21. Kutateladze S. S. Bases of the theory of heat exchange. Novosibirsk: Nauka, 1970. 660 p.