

УДК 536.2

О теплопроводности смесей гидрофторуглеродов в состоянии разреженного газа*

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

max_iar@gunipt.spb.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13–08–00541)

Измерена теплопроводность бинарной смеси газообразных гидрофторуглеродов HFC-32 и HFC-134a при различных концентрациях в диапазоне температур 292,39–360,05 К и давлениях 0,12–0,34 МПа. Оценка погрешности опытных данных, полученных методом коаксиальных цилиндров в условиях стационарного теплового режима, составляет ±2,5%. В основе интерпретации результатов — теоретическое уравнение Васильевой в модификации Линдсея — Бромли. Полученные количественные результаты при описании концентрационной и температурной зависимостей теплопроводности бинарной смеси хорошо согласуются с экспериментом. Предложено эмпирическое соотношение для описания концентрационной зависимости теплопроводности, адекватно передающее экспериментальные данные по теплопроводности бинарной смеси разреженных газов, а также тройной смеси газообразных хладагентов HFC-32, HFC-134a и HFC-125.

Ключевые слова: разреженные газы, смеси, HFC-32, HFC-134a, хладагенты, R407C, теплопроводность.

Thermal conductivity of mixtures of the rarefied gaseous hydrofluorocarbons

D. Sc. **O. B. TSVETKOV**, Ph. D. **YU. A. LAPTEV**

max_iar@gunipt.spb.ru

ITMO University

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

New thermal conductivities measurements for the gaseous state of the binary mixtures of the hydrofluorocarbons HFC-32+HFC-134a of different compositions are presented. The measurements were carried out at temperatures from 292.36 to 365.05 K in pressure range from 0.12 to 0.34 MPa. Thermal conductivity was measured with the vertical coaxial cylindrical stationary method. The estimated accuracy of the measured results is ±2.5%. The thermal conductivity of binary gaseous mixtures at low pressure was estimated by Wassiljewa relation modified by Lindsey and Bromley with a mean deviation up to 1%. A new correlation which represent our experimental thermal conductivity data and those of the triple gaseous mixture HFC-32+HFC-134a+HFC-125 with satisfactory agreement is introduced.

Keywords: rarefied gaseous mixtures, HFC-32, HFC-134a, refrigerants, R407C, thermal conductivity.

Из обращения в технике низких температур, согласно Монреальскому протоколу 1987 г. по веществам, разрушающим озоновый слой Земли, выводятся десятки фторированных хладагентов, содержащих хлор и бром. Под запретом с 1996 г. оказалось производство хладагентов CFC-класса: R12, R113, R114, R115 и др. С 2020 г. прекращается производство гидрофторхлорпроизводных хладагентов HCFC-класса: R22, R141b, R142b, R21, R123 и др. На смену хладагентам CFC- и HCFC-классов пришли безопасные для озонового слоя гидрофторуглероды (HFC-хладагенты) [1–3].

Актуален вопрос замены распространенного в холодильной технике хладагента R22 (HCFC-22). В ранге теплофизических свойств этому хладагенту близки гидрофторуглероды HFC-32, HFC-143a и HFC-125. Первые два — горючи, а термодинамическая эффективность цикла паровой холодильной машины на HFC-125 усту-

пает циклу на HCFC-22. Альтернативой HCFC-22 может рассматриваться смесь двух гидрофторуглеродов HFC-32 и HFC-134a. Гидрофторуглерод HFC-134a имеет достойные термодинамические характеристики, а его сочетание с HFC-32 делает композицию хладагентов пожаробезопасной.

Приоритет современной техники — знание свойств газов и их смесей, причем важны как экспериментальные данные, которые в силу многих причин не многочисленны, а иногда и разноречивы, так и теоретические представления, которые нуждаются в апробации и подтверждении их достоверности. В настоящей работе рассмотрены оба эти аспекта применительно к теплопроводности бинарной смеси гидрофторуглеродов HFC-134a и HFC-32 в состоянии разреженного газа.

В основе экспериментальной части — апробированный метод вертикальных коаксиальных цилиндров,

Таблица 1

Характеристики ячейки проводимости

Параметр	Значение, мм
Наружный диаметр внутреннего цилиндра	15,110
Внутренний диаметр наружного цилиндра	14,670
Диаметр наружного цилиндра	108,0
Длина внутреннего цилиндра	100,0

Таблица 2

Экспериментальные значения теплопроводности бинарной смеси HFC-32 и HFC-134a

T, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	T, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	T, К	$\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К)
HFC-134a + HFC-32: c = 26,2 мас. % HFC-32					
292,64	12,60	308,69	14,92	345,88	16,80
292,64	12,58	322,75	15,05	345,89	16,83
294,61	12,79	322,75	15,10	363,22	18,10
294,64	12,83	324,49	15,12	363,21	18,12
306,29	14,62	324,49	15,08	365,05	18,30
306,29	14,60	343,91	16,70	365,05	19,27
308,69	14,89	343,91	16,65		
HFC-134a + HFC-32: c = 51,4 мас. % HFC-32					
292,43	12,30	306,79	13,40	344,18	16,30
292,36	12,20	306,79	13,42	344,12	16,35
295,66	12,35	322,76	14,61	360,07	17,60
295,68	12,29	322,72	14,65	360,07	17,54
304,40	13,04	324,93	14,82	361,87	17,70
304,40	13,09	324,91	14,89	361,88	17,67

реализованный в стационарном варианте. Характеристики экспериментальной ячейки показаны в табл. 1.

Коаксиальные цилиндры разделены зазором 0,220 мм. Внутри зазора — исследуемый газ. Тепловой поток генерируется электрическим нагревателем, расположенным по оси внутреннего цилиндра. Массивный наружный цилиндр, изготовленный, как и внутренний цилиндр, из меди, расположен в жидкостном термостате. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [4, 5].

Ячейка проводимости использована для измерений теплопроводности бинарных смесей гидрофторуглеродов HFC-32 и HFC-134a с содержанием 26,2 и 51,4% по массе хладагента HFC-32. Смеси составлялись взвешиванием в тщательно очищенном и высушенном тонкостенном алюминиевом сосуде объемом около 1000 см³. Образец смеси после взвешивания выдержи-

вали около суток перед измерениями для стабилизации состава. Чистота технических образцов хладагентов составляла 98,8%. Перед заполнением каждый образец подвергался вакуумированию. Измерения теплопроводности (табл. 2) проведены в диапазоне температур 292,36–365,05 К и давлениях 0,12–0,34 МПа. Опытные данные экстраполированы к атмосферному давлению 0,101325 МПа.

Система вертикальных коаксиальных цилиндров является механически неустойчивой и в гравитационном плане склонна при наличии разности температур к появлению свободной конвекции. Влияние свободной конвекции по Цедербергу [6] пренебрежимо мало при условии

$$Ra = GrPr < 1000, \tag{1}$$

здесь Ra — число Рэлея; Gr — число Грасгофа; Pr — число Прандтля.

Для конвекции гравитационного типа

$$\text{Gr} = \frac{{}^3g \Delta}{\nu^2}; \quad (2)$$

$$\text{Pr} = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (3)$$

где δ — толщина зазора между цилиндрами; β — коэффициент расширения; g — ускорение свободного падения; ΔT — разность температур между коаксиальными цилиндрами, λ — коэффициент теплопроводности, η — динамическая вязкость, c_p — изобарная теплоемкость, ν — кинематическая вязкость; a — коэффициент температуропроводности.

В смесях не реагирующих газов суммарный вектор теплового потока содержит, помимо составляющей, связанной с температурным градиентом, также тепловой поток, обусловленный градиентом концентрации. В экспериментах по теплопроводности появление градиента концентрации за счет процесса термодиффузии создает условия для возникновения конвекции термодиффузионного типа [7, 8]. В этом случае разность концентраций Δc на границах слоя газа связана с радиальным градиентом температуры $\text{grad } T$ [7]

$$D \cdot \text{grad } c = \frac{D^*}{T} \text{grad } T. \quad (4)$$

При малых значениях перепадов температур в слое справедливо соотношение

$$\Delta c = \frac{D^*}{D} \Delta T, \quad (5)$$

что позволяет представить термодиффузионное число Грасгофа в виде [7]

$$\text{Gr} = \frac{{}^3g \frac{d}{dc} D^*}{\nu^2 D} \Delta T, \quad (6)$$

здесь D — коэффициент диффузии, ρ — плотность газа, D^* — коэффициент термодиффузии, $\text{grad } c$ — градиент концентрации, возникающий за счет процесса термодиффузии.

Конвекцию термодиффузионного типа оценили согласно

$$\frac{\text{Gr}^*}{\text{Gr}} = \frac{D^*}{D} = \frac{c_1 c_2}{T} \quad (7)$$

следуя в [7], в приближении

$$\frac{1}{dc} \approx 1. \quad (8)$$

Здесь α — постоянная термодиффузии.

Для исследованных гидрофторуглеродов $\beta T \approx 1$, постоянная $\alpha \approx 0,1$ [8, 9] и величина Gr^* оказывается много меньше гравитационного Gr , ответственного за свободную конвекцию.

Конвекция термодиффузионного типа особенно значима для смесей газов с различными молекулярными массами. Так, нестабильность конвекции наблюдалась для смесей H_2 —R12—Ar, где молекулярная масса водорода более чем в пятьдесят раз меньше молекулярной массы хладагента

R12 [10]. В ситуации с исследованными гидрофторуглеродами HFC-32 и HFC-134a это соотношение не превышало 2 ($M_{32} = 52,02$ кг/кмоль; $M_{134a} = 102,031$ кг/кмоль).

В опытах со смесями диоксида углерода, этана и азота Кейс отмечал непостоянство разности температур в слое газа с течением времени при измерении теплопроводности [11]. В настоящей работе опыты проводились при различных ΔT , не превышающих 3 К, причем зависимости теплопроводности от ΔT и временных колебаний ΔT в процессе измерений не наблюдалось.

Поправки на радиационный теплообмен вводили, рассматривая исследуемые смеси гидрофторуглеродов как прозрачные среды, и тепловой поток представляли суммой молекулярного и лучистого компонентов.

Погрешность полученных экспериментальных значений теплопроводности оценивается в $\pm 2,5\%$. Эта величина не противоречит результатам опытов, выполненных ранее этим методом и сопоставлениями наших данных с опубликованными результатами других авторов [4, 5].

Исторически одним из первых теоретических подходов к описанию теплопроводности смесей газов следует признать работу А. Васильевой [12, 13]. Формула Васильевой имеет вид

$$= \frac{1}{1 + A_{12} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{2}{1 + A_{21} \frac{x_1}{x_2}}. \quad (9)$$

Одной из удачных и апробированных попыток нахождения постоянных A_{ij} является формула Линдсея — Бромли [14–18]

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{M_j}{M_i} \right]^{3/4} \frac{T + S_i}{T + S_j} \right\}^2 \frac{T + S_{ij}}{T + S_i}, \quad (10)$$

где η_1, η_2 — коэффициенты динамической вязкости компонентов смеси; M_i, M_j — молекулярные массы компонентов; T — температура; λ_i, λ_j — теплопроводность компонентов; x_i, x_j — мольные доли компонентов; S_i, S_j — постоянные Сатерленда, $S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}$.

По результатам расчетов значения постоянных составили $A_{12} = 0,7596$; $A_{21} = 1,3628$. Теплопроводность и вязкость чистых HFC-32 и HFC-134a принимали по данным [4, 5], а также обобщений [19–23]. Табл. 3 иллюстрирует сравнение экспериментальных и расчетных значений теплопроводности. Значения отклонений находятся в пределах 1%.

Апробировано соотношение эмпирического типа, предложенное Брокау [11] для описания концентрационной зависимости теплопроводности

$$\frac{1}{\lambda_{\text{см}}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\lambda_i}. \quad (11)$$

Расчитанные по (11) значения теплопроводности бинарной смеси HFC-32 и HFC-134a адекватно согласуются с полученными экспериментальными данными. Для проверки прогностических возможностей соотношения (11) выбрана зеотропная тройная смесь гидрофторуглеродов HFC-125, HFC-134a и HFC-32, известная как успешно применяемый в холодильной технике хладагент R407C [3].

Расчетные значения теплопроводности R407C в состоянии разреженного газа приведены в табл. 4 в сравнении с экспериментальными данными Геллера [24].

Таблица 3

Сравнение расчетных (λ_p) и экспериментальных ($\lambda_{экс}$) значений теплопроводности смеси HFC-32 и HFC-134a

$t, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{R32}}, \%$	$\lambda_{\text{экс}} \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\lambda_p \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$\frac{\lambda_{\text{экс}} - \lambda_p}{\lambda_{\text{экс}}}, \%$
91,90	41,05	18,30	18,21	0,49
51,34	41,05	15,12	14,99	0,86
21,49	41,05	12,83	12,66	0,97
86,92	67,47	17,60	17,39	1,19
51,78	67,47	14,82	14,68	0,94
19,21	67,47	12,20	12,12	0,66

Таблица 4

Сравнение расчетных (λ_p) и экспериментальных ($\lambda_{экс}$) значений теплопроводности R407C

T, K	Концентрация, %			Теплопроводность, $10^3, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$		$\lambda_p / \lambda_{\text{экс}}$
	x_{125}	x_{134a}	x_{32}	λ_p	$\lambda_{\text{экс}}$	
253,27	17,96	43,93	38,11	9,77	9,68	1,009
314,26	17,96	43,93	38,11	14,34	14,40	0,996
389,70	17,96	43,93	38,11	20,12	20,12	1,000

Как видно из таблицы, экспериментальные результаты достаточно хорошо описываются уравнением (11).

Список литературы (References)

1. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Состояние и приоритеты использования ГХФУ, ГФУ и природных хладагентов, снижение их эмиссий и содержания в системах // Холодильная техника. 2015. № 3. С. 31–35, № 4. С. 36–41. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. State and priorities of use of GHFU, GFU and natural coolants, decrease in their issues and the contents in systems. *Kholodil'naya tekhnika*. 2015. No 3, 4. p. 31–35, 36–41. (in Russian)]
2. Бараненко А. В. Итоги работы МАХ в 2014–2015 годах. Доклад президента МАХ на 22-м Общем годичном собрании 21 апреля 2015 г // Вестник Международной академии холода. 2015. № 2. с. 4–12. [Results of the IAR's work in 2014–2015. Report of the IAR President at the 22th General Annual Meeting on 21 April 2015. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2015. No 2. P. 4–12. (in Russian)]
3. Coulomb D. The refrigerants future: the phase down of HFCs and its consequences // Вестник Международной академии холода. 2014. № 1. с. 3–6. [Coulomb D. The refrigerants future: the phase down of HFCs and its consequences. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014. No 1. P. 3–6. (in Russian)]
4. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. О теплопроводности дифторметана (HFC — 32) в состоянии разреженного газа // Вестник Международной академии холода. 2014. № 3. С. 22–26. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Dilute — gas thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32). *Vestnik*

5. *Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014. No 3. p. 22–26. (in Russian)]
5. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Исследование температурной зависимости теплопроводности HFC-134a в состоянии разреженного газа // Вестник Международной академии холода. 2014. № 4. с. 59–62. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. The thermal conductivity measurements at very low density of 1.1.1.2 — Tetrafluoroethane (HFC-134a). *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2014. No 4. p. 59–62. (in Russian)]
6. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. — М. — Л.: Госэнергоиздат. 1963. 408 с. [Tsederberg N. V. Heat conductivity of gases and liquids. — M. — L.: Gosenergoizdat. 1963. 408 p. (in Russian)]
7. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 239 с. [Filippov L. P. Research of heat conductivity of liquids. Moscow. 1970. — 239 p. (in Russian)]
8. Абраменко Т. Н., Золотухина А. Ф., Шаиков Е. А. Термическая диффузия в газах. — Минск: Наука и техника, 1982. 191 с. [Abramenko T. N., Zolotukhina A. F., Shashkov E. A. Thermal diffusion in gases. — Minsk: Science and equipment, 1982. 191 p. (in Russian)]
9. Шаиков А. Г., Золотухина А. Ф., Фокин Л. Р., Калашиников А. Н. Коэффициенты термодиффузии в бинарных системах с водородом. // ИФЖ. 2011. Т. 84 (1). с. 1–9. [Shashkov, A. G., Zolotukhina, A. F., Fokin, L. R., Kalashnikov, A. N. Thermal diffusion coefficients in binary systems with hydrogen. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2011. Vol. 84 (1). p. 1–9. (in Russian)]

10. Косов В. Н. Диффузионная нестабильность и эффективные коэффициенты диффузии в некоторых трехкомпонентных газовых смесях// Автореферат дис.... канд. физ.-мат. наук. — Свердловск: УПИ, 1989. 24 с. [Kosov V. N. Diffusive instability and effective coefficients of diffusion in some three-component gas mixes. Abstract of the thesis. — Sverdlovsk, 1989. 24 p. (in Russian)]
11. Gilmore T. F., Comings E. W. Thermal conductivity of binary mixtures of carbon dioxide, nitrogen, and ethane at high pressures: comparison with correlation and theory. *AIChE Journal*. 1966. Vol. 12. p. 1172–1178.
12. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н. Теплопроводность газовых смесей. — М.: Энергия, 1970. 288 с. [Shashkov A. G., Abramenko T. N. Heat conductivity of gas mixes. — Moscow: Energiya, 1970. 288 p. (in Russian)]
13. Wassiljewa, A. Wärmeleitung in Gasmischen. *Phys. Z.* 1904. Vol. 5, No 22. p. 737–742.
14. Roy, D., Thodos, G. Thermal conductivities of gases — hydrocarbons at normal pressure. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1968. Vol. 7. P. 529–534.
15. Roy, D., Thodos, G. Thermal conductivities of gases — organic compounds at atmospheric pressure. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1970. Vol 9. P. 71–79.
16. Schreiber, M., Vesovic, V., Wakeham, W. A. Thermal conductivity of multicomponent polyatomic dilute gas mixtures. *Int. Journal Thermophysics*. 1997. Vol. 18, No 4. P. 925–937.
17. Smith, W. J. S., Durbin, L. D., Kobajjashi, R. Thermal conductivity of light hydrocarbons and methane-propane mixtures at low pressures. *J. Chem. Engin. Data*. 1960. Vol. 5, N 4. P. 316–321.
18. Peters, H. C., Braunese, J. N., Hermans, L. J. E. Thermal conductivity of gaseous CFCl_3 (Freon 11) and CF_2Cl_2 (Freon 12) and their mixtures with N_2 at 292 K. *Int. J. Thermophys.* 1982. Vol. 3, N 1. P. 27–34.
19. Le Neindre, B., Garrabos, Y. Measurements of the thermal conductivity of HFC-32 (difluoromethane) in the temperature range from 300 to 465 K at pressures up to 50 MPa. *Int. J. Thermophys.* 2001. Vol. 22, N 3. P. 701–722.
20. Marrucho, I. M., Oliveira, N. S., Dohra, R. Vapor-phase thermal conductivity of binary mixtures of cyclopentane and R134a with R365mfc. *J. Cellular Plastics*. 2003. Vol. 39, march. P. 133–151.
21. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. О теплопроводности и вязкости газообразных альтернативных хладагентов при атмосферном давлении // Холодильная техника. 2004. № 4. С. 10–13. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. About heat conductivity and viscosity of gaseous alternative coolants with an atmospheric pressure. *Kholodil'naya tekhnika*. 2004. № 4. p. 10–13. (in Russian)]
22. Lisal M., Watanabe K., Vacek V. Calculation of second virial coefficients and gaseous viscosities HFC-32, HFC-23, and HCFC-22. *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, N 6. P. 1269–1280.
23. Transport properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)/ R. Krauss, J. Luettmmer-Strathmann, J. V. Sengers, K. Stephan. *Int. J. Thermophys.* 1993. Vol. 14, N 4. P. 951–988.
24. Geller V. Z., Nemzer B. V., Cheremnyk U. V. Thermal conductivity of the refrigerant mixtures R404A, R407A, R410A, and R507. *Int. J. Thermophys.* — 2001. Vol. 22, N 4. P. 1035–1043.

Статья поступила в редакцию 11.06.2015

<p>VII международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»</p>		
 <p>УНИВЕРСИТЕТ ИТМО</p>	<p>ОРГАНИЗАТОРЫ: УНИВЕРСИТЕТ ИТМО МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА</p>	 <p>MAX IAR</p>
<p>17 – 20 ноября 2015</p> <p>Конференция проводится на базе Института холода и биотехнологий Университета ИТМО по адресу: 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9 E-mail: proffcomm@mail.ru</p>		
<p>ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ:</p>		
<ul style="list-style-type: none"> • Низкотемпературная техника и системы низкопотенциальной энергетики; • Надежность материалов низкотемпературной техники; • Автоматизация процессов и устройств; • Криогенная техника и технологии; • Системы кондиционирования и жизнеобеспечения; 	<ul style="list-style-type: none"> • Теоретические основы тепло- и хладотехники; • Техника и процессы пищевых производств; • Пищевые технологии; • Биотехнологии пищевых продуктов; • Промышленная экология; • Экономика и управление производством в отрасли; • Высшая школа и социально-культурные практики XXI века. 	
<p>Телефон для справок: (812) 572-27-10, Платунова Яна Яковлевна, Москвичева Елена Владимировна</p> <p>http://ihbt.ifmo.ru</p>		