

УДК 561.22

О теплопроводности R32 в критической области*

Д-р техн. наук **О. Б. ЦВЕТКОВ¹**, канд. техн. наук **Ю. А. ЛАПТЕВ¹**,
канд. техн. наук **С. В. РЫКОВ²**

¹max_iar@gunipt.spb.ru, ²togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9
Н. А. ГАЛАХОВА³

³natala_galahova@mail.ru

ЗАО «ТермоТехнологии»

195027, Санкт-Петербург, пр. Шаумяна, 10
Н. Г. ИСМАГИЛОВ⁴

⁴nail.ism@inbox.ru

РНЦ «Прикладная химия»

193232, Санкт-Петербург, ул. Крыленко, 26, литер А

Теплопроводность хладагента R32 в настоящей работе измерена при температурах от 294,72 до 356,68 К и плотностях до 1000 кг/м³. Использован метод коаксиальных цилиндров. Исследованный образец хладагента R 32 имел согласно данным от производителя содержание основного продукта 99,84%. Методику эксперимента апробировали измерениями теплопроводности четырех веществ — гелия, азота, хладагента R22 и жидкого толуола. Опытные значения, полученные по теплопроводности R32 в жидкой фазе, согласуются с известными, опубликованными в литературе данными. Вблизи критической точки исследованного R32, отмечены сингулярности теплопроводности. Экспериментальные данные измерений теплопроводности использованы для расчета коэффициента теппературопроводности и фактора Максвелла в окрестности критической точки R32. Значения плотности, изобарной и изохорной теплоемкости были рассчитаны из уравнения состояния, предложенного для R32. Значения параметров критической точки хладагента R32 были приняты соответственно: критическое давление p_{cr} , равное 5,7847 МПа, критическая температура T_{cr} , равная 351,255 К и критическая плотность ρ_{cr} , равная 424 кг/м³.

Ключевые слова: теплопроводность, R32, сингулярность, температуропроводность, фактор Максвелла.

Информация о статье

Поступила в редакцию 03.10.2016, принята к печати 24.10.2016

doi: 10.21047/1606-4313-2016-15-4-80-84

Ссылка для цитирования

Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Термопроводность дифторматана в окрестности критической точки // Вестник Международной академии холода. 2016. № 4. С. 80–84.

On the thermal conductivity of R32 in critical region

D. Sc. O. B. TSVETKOV, Ph. D. Yu. A. LAPTEV

ITMO University

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

N. A. GALAKHOVA

CJSC «Termotekhnologii»

195027, Russia, St. Petersburg, Shaumyan Av., 10

N. G. ISMAGILOV

RSC «Applied Chemistry»

193232, Russia, St. Petersburg, Krylenko Str., 26A

The thermal conductivity of R32 at temperatures from 294,72 to 356,68 K and at densities up to 1000 kg·m⁻³ has been measured. The data were obtained applying the coaxial cylinder cell. Experiments were conducted with sample of R32 certified to be 99,84%. The apparatus was checked with four kinds of liquids and gases. The thermal conductivity measured for liquid phase was compared to data reported in the literature with satisfactory agreement. The enhancement of the thermal conductivity was observed at states close to the critical point. The representations for the critical thermal conductivity are developed for the thermal diffusivity and the Maxwell factor of R32. Densities, isobaric and isochoric specific heats were calculated from the equation of state proposed for R32 which has critical pressure p_{cr} of 5,7847 MPa, a critical temperature T_{cr} of 351,255 K and a critical density ρ_{cr} of 424 kg·m⁻³.

Keywords: thermal conductivity, R32, singularity, thermal diffusivity, Maxwell factor.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-08-08503)

Хладагент R32 (дифторметан) признан альтернативой дифтормонохлорметану (хладагент R22), производство которого прекращается после 2020 г. Обладающий сравнительно незначительным парниковым эффектом, R32 может рассматриваться также преемником хладагентов R404A, R407F и R410A, существенный потенциал глобального потепления которых стал причиной сокращения их применения к 2030 г. [1].

Проведено исследование теплопроводности хладагента R32 (HFC-32) с использованием стационарного метода вертикальных коаксиальных цилиндров [2]. Два цилиндра разделяют вертикальный слой исследуемой жидкости толщиной 0,22 мм, диаметр внутреннего цилиндра составляет 14,670 мм, длина — 100 мм. Наружный диаметр внешнего медного цилиндра — 100,8 мм, масса — более 20 кг. Массивность внешнего цилиндра способствует стабилизации температурного режима измерительной ячейки, помещенной в жидкостной термостат. Для создания давления применялся термокомпрессор. Аттестованным в РНЦ «Институт метрологии им. Д. И. Менделеева» термометром сопротивления ПТС-10 измеряли температуры термостатирования.

Специфика измерений в области сингулярностей потребовала изменений конструкции ячейки проводимости. В частности, уменьшены свободные полости, сокращена длина коммуникаций для измерения давлений, спроектирован высокочувствительный мембранный датчик. С погрешностью до 0,002 °C (0,1 мКВ) измеряли термоэдс медь-константановых термопар.

По результатам измерений рассчитывали теплопроводность согласно

$$\lambda = \frac{Q \ln(d_{\text{вн}}/d_{\text{вн}})}{2\pi L(t_{\text{вн}} - t_{\text{вн}})}, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м·К); Q — тепловой поток, Вт; L — длина внутреннего эмитирующего цилиндра, м; $d_{\text{вн}}$ и $d_{\text{вн}}$ — соответственно диаметры наружного и внутреннего цилиндров, м; $t_{\text{вн}}$ и $t_{\text{вн}}$ — температуры коаксиальных цилиндров, °C.

Дифторметан (HFC-32), исследуемый в работе, был синтезирован в РНЦ «Прикладная химия» и имел, согласно данным производителя, содержание основного продукта не менее 99,84%. Теплопроводность дифторметана измеряли в диапазоне плотностей от 90 до 1000 кг/м³ и давлениях до 7 МПа.

Методику эксперимента апробировали измерениями теплопроводности гелия, азота, хладагента HCFC-22 (99,9 масс %) и толуола марки «ЧДА». Выбор этих веществ обусловлен их различной молекулярной теплопроводностью от 0,007 до 0,12 Вт/(м·К), аттестованной справочными данными ГСССД [3, 4]. Вводили поправки: на перепады температур между местами расположения спаев термопар и поверхностями цилиндров, радиационную и конвективную устойчивость.

В системе коаксиальных цилиндров возникновение естественной конвекции обязано подъемной силе вследствие вертикальных градиентов температур по высоте и радиальных перекрестных градиентов температур, возникающих при проведении эксперимента.

Конвективная составляющая молекулярного переноса оценена числом Релея

$$Ra = \frac{g\delta^3\beta\Delta T}{\nu^2} \frac{v}{a} = \frac{g\beta\rho^2 c_p \Delta T \delta^3}{\lambda\eta}, \quad (2)$$

где β — коэффициент объемного расширения, 1/К; ρ — плотность жидкости, кг/м³; c_p — изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); δ — зазор между цилиндрами, м; η — коэффициент динамической вязкости, Па·с; ΔT — перепад температур в слое вещества, К; g — ускорение свободного падения, м/с².

Конвекция возникает, когда $Ra > Ra_{\text{кр}}$, где $Ra_{\text{кр}}$ — пороговое значение числа Релея. Пороговое число $Ra_{\text{кр}}$ часто оценивают в интервале 600÷1000 [5], однако более важным является вопрос об адекватности реализации эксперимента условиям, при которых критерии устойчивости были получены [5, 6]. Так, в методе нагретой нити [7], вблизи критической точки при температурных перепадах в слое 0,2÷0,5 К, пороговые числа Релея оценивались как $Ra_{\text{кр}} = 5200$ для $\delta = 0,2$ мм и 4500 — для зазора $\delta = 0,4$ мм. Удаление от критической точки $(T - T_{\text{кр}})$, к примеру в работе [7], составляло 1,25 К ($\tau = 0,0036 = |(T - T_{\text{кр}})/T_{\text{кр}}|$), причем в работе [7] порог конвекции определялся экспериментально при перепадах температур в слое, не превышавших 0,5 К. Вблизи критической точки метана [8] порог конвекции был еще больше и равен $Ra_{\text{кр}} = 15000$ для метода плоского слоя при $(T - T_{\text{кр}}) = 0,021$ К и $\omega = \rho/\rho_{\text{кр}} = 1,04$.

Результаты измерений теплопроводности HFC-32 в диапазоне температур 294,72÷356,63 К и $\omega = 0,2÷2,3$ показаны в табл. 1.

Параметры, представленные в табл. 1: $\tau = T/T_{\text{кр}}$ — приведенная температура, $\omega = \rho/\rho_{\text{кр}}$ — приведенная плотность, λ — теплопроводность.

Значения критических параметров принято по [9]: $T_{\text{кр}} = 351,255$ К; $\rho_{\text{кр}} = 5,7847$ МПа; $\rho_{\text{кр}} = 424$ кг/м³.

Полученные в опытах данные по теплопроводности в области жидкого состояния в диапазоне $\tau = 0,83÷0,97$ и $\omega = 1,8÷2,3$ аппроксимировали зависимостью

$$\lambda = 388,5 - 0,860\tau. \quad (3)$$

Отклонения, рассчитанные по уравнению (3) значений теплопроводности HFC-32, в целом не превышали ±1,0% от экспериментальных данных.

Измеренные значения теплопроводности HFC-32 сравнивались с данными опытов Гросса и Зонга [10], Геллера и Паулантис [7], Гребенькова и Тимофеева [11], Ро, Ким и Ионга [12], Пападаки и Вейкхема [13], Ро, Ким и Ким [14], Ассэла и др. [15]. Авторы этих работ использовали методы плоского слоя, коаксиальных цилиндров, нагретой нити, стационарные и нестационарные. Данные разноречивы, разброс превышает 10% (рис. 1). В отдельных диапазонах наши данные соглашаются с опытами Вейкхема и Пападаки [13], Гребенькова и Тимофеева [11], Гросса и Зонга [10], Ро и др. [12, 14] и Геллера [7].

Возможное влияние конвективного переноса при измерении теплопроводности оценивали расчетом чисел Релея при $\Delta T = 0,4$ К. Превышение порогового значения 1000 наблюдалось при $\Delta T = 0,4$ К для точек, представленных в табл. 2.

Значения ω и β HFC-32 найдены по уравнению Рыкова В. А. [9], рекомендуемого для окрестности крити-

Таблица 1
Экспериментальные значения теплопроводности
HFC-32

τ	ω	$\lambda \cdot 10^3, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
0,839	2,300	135,0
0,854	2,316	130,4
0,854	2,316	130,4
0,865	2,263	127,2
0,865	2,276	127,2
0,866	2,279	126,8
0,866	2,279	126,8
0,866	2,254	126,8
0,919	2,084	110,8
0,918	2,088	111,1
0,974	1,838	94,1
0,976	1,835	93,6
1,0076	0,229	21,2
1,0076	0,667	45,4
1,0076	0,414	27,4
1,0076	0,394	27,1
1,0153	0,229	20,8
1,0153	0,390	27,6
1,0153	0,756	48,9
1,0153	0,752	49,6
1,0342	0,602	35,6
1,0342	0,618	37,5
1,0004	1,633	82,5
1,0004	1,633	84,1
1,0004	1,527	80,9
1,0022	0,218	20,2
1,0022	0,412	29,2
1,0022	0,415	29,2
1,0065	1,300	78,9
1,0065	1,266	82,1
1,0065	1,256	82,1
1,0065	1,245	83,0
1,0065	1,237	82,5

Таблица 2

Расчетные значения чисел Релея вблизи
критической точки при $\Delta T = 0,4 \text{ К}$

τ	ω	$\beta, 1/\text{К}$	$\eta \cdot 10^6, \text{ Па} \cdot \text{с}$	Ra
1,00647	1,266	0,12298	42,6	6171
1,00647	1,256	0,13221	42,2	7018
1,00647	1,300	0,09859	43,9	4367
1,00647	1,245	0,14675	41,7	8376
1,00647	1,237	0,1553	41,4	9338
1,0153	0,756	0,1288	26,3	6361
1,0153	0,752	0,1266	26,4	6128

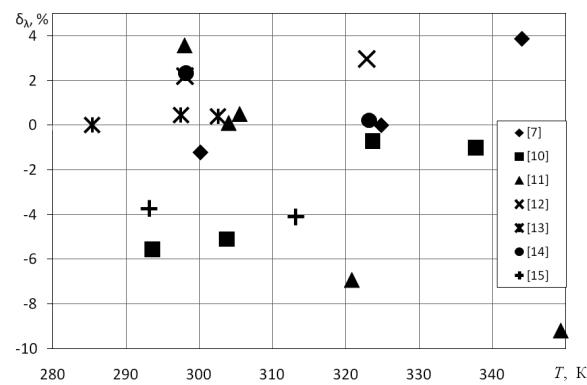


Рис. 1. Отклонения опубликованных опытных значений теплопроводности ($\lambda_{жк}$) HFC-32 в жидкой фазе от значений, полученных в настоящей работе (λ_{np}); $\delta\lambda = 100 (\lambda_{жк} - \lambda_{np})/\lambda_{np}$

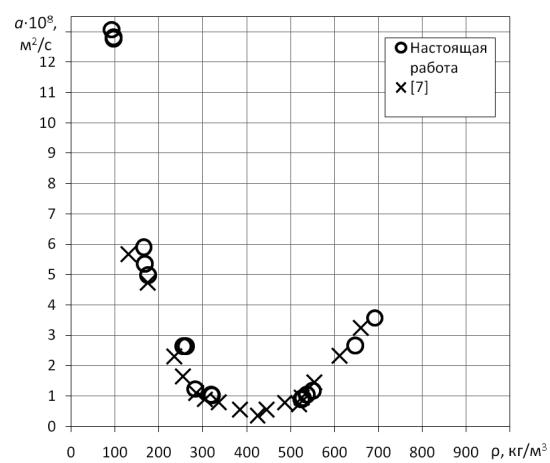


Рис. 2. Температуропроводность HFC-32
в околокритической области

Таблица 3
Температуропроводность и фактор Максвелла
HFC-32

$T, \text{ К}$	$a \cdot 10^8, \text{ м}^2/\text{с}$	f
351,39	3,509	1,321
351,39	3,571	1,348
351,39	2,660	1,370
352,00	13,07	1,272
352,00	4,974	1,364
352,00	4,876	1,359
353,52	1,1844	1,450
353,52	1,0495	1,520
353,52	0,998	1,530
353,52	0,9279	1,540
353,52	0,881	1,534
353,63	5,352	1,300
356,63	12,820	1,285
356,63	5,906	1,340
356,63	1,0298	1,450
356,63	1,0366	1,460
363,27	2,642	1,344
363,27	2,635	1,382

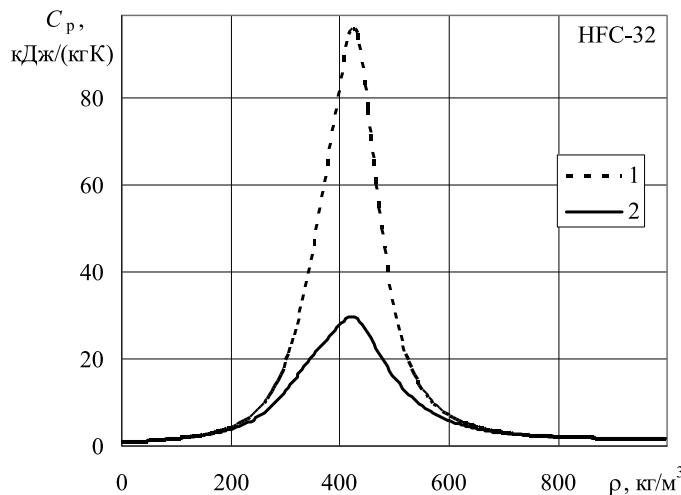


Рис. 3. Теплоемкость HFC-32 по данным расчета на двух изотермах: 1 — 353 К; 2 — 356 К

ческой точки и в области параметров, удаленных от сингулярных особенностей.

Значения перепада температур ΔT , полученные в результате опыта, были меньше 0,4 К, однако возможное появление конвективных компонент, без сомнения, увеличивают погрешность эксперимента. По нашей оценке, по теплопроводности жидкости погрешность не превышала $\pm 2,5\%$, но с приближением к критической области могла достигать $\pm 10\%$ и более особенно в диапазоне $|T - T_{kp}| < 3$ К.

На рис. 2. данные наших измерений по теплопроводности и работы [7] в окрестности T_{kp} представлены в виде зависимости температуропроводности $a = \lambda / \rho c_p$ от плотности (табл. 3).

Температуропроводность HFC-32 с приближением к критической точке, как видно из рис. 2, имеет отчетливый минимум [16]. Плотность рассчитана по [9]. Расчетные значения теплоемкости c_p [9] вблизи критической точки HFC-32 показаны на рис. 3.

1—353 К; 2—356 К Рассчитанные по опытным данным значения фактора Максвелла представлены в табл. 3. Как и для диоксида углерода [17], фактор Максвелла в районе критической точки не показал специфических эффектов (рис. 4).

Литература (References)

1. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Постпарижские синдромы устойчивого развития техники низких температур// Холодильная техника. 2016. № 4. С. 19–22. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Post-Parisian syndromes of sustainable development of the equipment of low temperatures. *Kholodil'naya tekhnika*. 2016. No 4. p. 19–22. (in Russian)]
2. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Использование метода коаксиальных цилиндров для изучения теплопроводности в области ее аномалий/Интенсификация процессов и оборудования пищевых производств: межвуз. сб. научн. тр. — Л.: ЛТИ, 1982. С. 105–109. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Use of a method of coaxial cylinders for studying of heat conductivity in the field of its anomalies/the Intensification of processes and oborudovaniye of food
3. Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А., Тоткий Е. Е. Справочник по теплопроводности газов и жидкостей. — М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с. [Vargaftik N. B., Filippov L. P., Tarzimanov A. A., Totskii E. E. Reference book on heat conductivity of gases and liquids. Moscow. Energoatomizdat, 1990. 352 p. (in Russian)]
4. Цветков О. Б., Лаптев Ю. А. Дифторметан (хладон 22). Коэффициенты теплопроводности в диапазоне температур 173–473 К и давлений до 5 МПа: Табл. станд. справ. данных/ГСССД 157–91. — М.: Изд-во стандартов, 1991. 16 с. [Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Diftormetan (freon 22). Heat conductivity coefficients in the range of temperatures of 173–473 K and pressure to 5 MPas: Table of standards of help data. GSSSD 157–91. Moscow, 1991. 16 p. (in Russian)]
5. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во МГУ, 1970. 239 с. [Filippov L. P. Research of heat conductivity of liquids. Moscow. MGU, 1970. 239 p. (in Russian)]
6. Чайковский В. Ф., Геллер В. З. Термофизические свойства рабочих веществ холодильных машин. — Киев-Одесса: Вища школа, 1986. 140 с. [Chaikovskii V. F., Geller V. Z. Heatphysical properties of working substances of refrigerators. Kiev-Odessa, 1986. 140 p. (in Russian)]
7. 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.
8. Sakonidou E. P., van der Berg H. R., ten Seldam C. A., Sengers J. V. The thermal conductivity of methane in the critical region. *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105 (23). P. 10535–10555.
9. Рыков В. А., Кудрявцева И. В., Рыков В. С., Свердлов А. В. Описание равновесных свойств хладагента R32 на основе масштабной гипотезы // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2016. № 3 (23). С. 13–20. [Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Rykov V. S., Sverdlov A. V. The description of equilibrium properties of R32 coolant on the basis of a large-scale hypothesis. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya: Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovaniye*. 2016. No 3 (23). p. 13–20. (in Russian)]

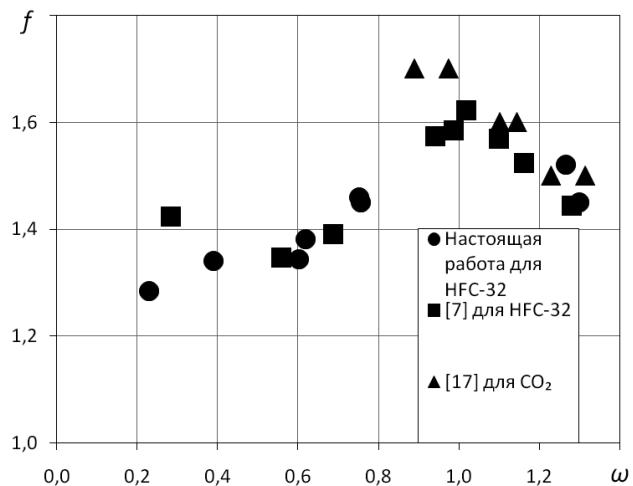


Рис. 4. Фактор Максвелла $f = \lambda / \rho c_p$ для HFC-32 и диоксида углерода в функции плотности

10. Gross U., Song Y. W. Thermal conductivity of new refrigerants R125 and R32 measured by the transient hot-wire method. *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, N 3. P. 607–619.
11. Grebenkov A. J., Kotelevsky Yu. G., Saplitza V. V., Beljajeva O. V., Zajatz T. A., Timofeev B. D. Experimental study of thermal conductivity of some refrigerant and speed of sound in their liquid phase. *Proc. Commission B1 IIR, Padova*, 1994. P. 419–429.
12. Ro S. T., Kim M. S., Jeong S. U. Liquid thermal conductivity of binary mixtures of difluoromethane (R32) and pentafluoroethane (R125). *Intern. J. Thermophysics.* 1997. Vol. 18, No 4. P. 991–999.
13. Papadaki M., Wakeham W. A. Thermal conductivity of R32 and R125 in the liquid phase at the saturation vapor pressure. *Intern. J. Thermophysics.* 1993. Vol. 14. P. 1215–1220.
14. Ro S. T., Kim J. Y., Kim D. S. Thermal conductivity of R32 and its mixtures with R134a. *Intern. J. Thermophysics.* 1995. Vol. 16, No 5. P. 1193–1201.
15. Assael M. J., Karagiannidis L. Measurement of thermal conductivity of liquid R32, R124, R125, and R141b. *Intern. J. Thermophys.* 1995. Vol. 16, No 4. P. 851–865.
16. Новиков И. И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. — М.: Наука, 2000. 165 с. [Novikov I. I. Thermodynamics spinodaly and phase transitions. — Moscow. Nauka, 2000. 165 p. (in Russian)]
17. Sengers J. V. Thermal conductivity measurements at elevated gas densities including the critical region: Ph. D. Thesis. — Amsterdam: University of Amsterdam, 1962. 126 p.



Международная академия холода объявляет конкурсный прием

26 апреля 2017 г. состоится 24-е Общее годичное собрание MAX

Согласно Уставу, право выдвижения предоставляется: президиумам национальных и региональных отделений MAX, международным организациям, высшим учебным заведениям, ученым и специалистам.

Кандидаты представляют в Секретариат MAX следующие документы:

Для индивидуальных членов:

- заявление на имя Президента MAX академика А.В. БАРАНЕНКО об участии в конкурсе с указанием: искомого академического звания и секции MAX; места работы и занимаемой должности; гражданства; даты рождения (число, месяц, год); служебного и домашнего адресов; телефона, факса (с кодом страны и города), e-mail и сайта организации;
- ходатайство о приеме от члена MAX или других Академий (форма произвольная); три фотографии размером 3×4 см;
- краткая информация о научно-производственной деятельности кандидата, перечень основных научных трудов, предлагаемое направление личного участия в деятельности MAX.

Для юридических лиц (коллективные члены):

- заявление руководителя организации на имя Президента MAX академика А.В. БАРАНЕНКО с просьбой о вступлении;
- краткая характеристика основных направлений деятельности организации;
- почтовый адрес, телефон, факс, e-mail и сайт организации.

Вакансии на прием в члены MAX в 2017 г.

Секция	Академик	Член-корреспондент	Академический советник
1. Холодильные машины и системы низкотемпературной энергетики	2	1	2
2. Холодильные установки, холодильный транспорт	2	2	2
3. Криогенная техника и сжиженные природные газы	2	1	2
4. Машины, аппараты и системы кондиционирования	1	1	2
5. Теоретические основы холодильной и криогенной техники	2	2	2
6. Холодильное машиностроение	2	1	1
7. Технологии пищевых продуктов и холодильных производств	2	1	2
8. Процессы и агрегаты пищевых производств	2	1	2
9. Прикладная биотехнология	2	1	2
10. Криомедицина	2	1	2
11. Экология и мониторинг окружающей среды	2	1	2
12. Экономика	2	1	1
13. Материаловедение, механика и прочность при низких температурах	2	1	2
14. Альтернативные способы охлаждения	2	1	2
15. Полярные системы и мерзлотоведение	2	1	2
16. Промышленная безопасность	1	1	1

Документы отправляются по почте (с пометкой «На конкурс») или доставляются непосредственно по адресу:
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, офис 1119, главному ученому секретарю MAX Лаптеву Ю.А.

Документы принимаются до 31 марта 2017 г

Для справок:

Тел./факс: (812) 571-69-12
E-mail: max_iar@irbt-itmo.ru, laptev_yua@mail.ru