

Экспериментальное исследование плотности бинарных смесей фторэфира HFE347mcc с хладагентом R218 и разработка многоконстантного уравнения состояния вириального типа

Канд. техн. наук А. А. СУХИХ, М. А. ЗАКОПЫРИН, канд. техн. наук Е. В. ДЖУРАЕВА

Московский энергетический институт (Технический университет)

111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

The experimental $PvTx$ – data are presented for gas phase, curve of condensation and two-phase region of binary system R218 – HFE 347mcc with concentrations of second component from 5,0 to 20,6 % (mass). The measurements are carried out by isochoric-related method of subsequent expansions in diapasons of temperatures from 299,15...353,15 K at pressures up to 2,047 MPa. The local equation of state of virial type is elaborated for calculations of thermodynamic properties of system in pointed out region of concentrations and temperatures. The mean square uncertainties of compressibility approximation is 0,209 %.

Key words: binary system R218–HFE347mcc, equation of state of virial type, thermodynamic properties, experimental $PvTx$ -data, two-phase region.

Ключевые слова: бинарная система R218–HFE347mcc, уравнение состояния в вириальной форме, термодинамические свойства, $PvTx$ -данные, двухфазная область.

Экспериментальное исследование PvT -свойств гептафторбутанолового эфира HFE347mcc и его смесей с R218 проводилось в соответствии с концепцией продвижения на рынок озонобезопасных рабочих тел с низкими потенциалами глобального потепления.

Новые рабочие тела являются высококипящими, имеют кривые упругости, близкие к распространенным фреонам R114 и R11, и предназначены для их замещения в теплонасосных и кондиционерных установках. Добавка более низкокипящих компонентов, таких, как R218, позволяет формировать неазеотропные бинарные системы близкие по параметрам к весьма распространенному R22. Термодинамические свойства таких систем позволяют снижать внешние (уменьшение среднего температурного напора в конденсаторе и испарителе установки) и внутренние необратимые потери (при дросселировании и сжатии рабочего тела) в холодильных циклах и получать более высокие значения холодильных коэффициентов и коэффициентов преобразования (в теплонасосных установках).

Гептафторбутаноловый эфир (HFE347mcc) принадлежит к новой генерации озонобезопасных хладагентов с малыми значениями экологических потенциалов. Так, у HFE347mcc время жизни $LT[y] = 5,6$, а потенциал

глобального потепления $GWP [100y] = 368$, поэтому его рассматривают в качестве возможного заменителя фтортрихлорметана (CFC13; R11).

Перфторпропан (фреон R218, $CF_3CF_2CF_3$) также относится к озонобезопасным веществам с $ODP = 0$.

Значения критических параметров компонентов бинарной системы R218–HFE347mcc (T_c , P_c , ρ_c) и нормальной температуры кипения $T_{н.к}$ указаны в табл. 1.

В настоящей работе $PvTx$ -зависимости бинарной системы хладагентов R218–HFE347mcc измеряли в перегретом, насыщенном и влажном паре на экспериментальной установке с двухкамерной пьезометрической ячейкой равновесия ($V_1 \cong 2,5V_2$), геометрическую константу которой $N_\infty = (V_1 + V_2)/V_1$ определяли проведением специальных тарировочных опытов.

Наиболее существенные особенности экспериментальной установки и технологии измерений описаны в [1]. Предельные погрешности измерения температуры в ячейке равновесия оценивают в $\Delta T = \pm 0,03$ K; давления — $\delta P = \pm 0,05$ %. Погрешность определения состава газовой смеси не ниже 0,03 %. Индивидуальные компоненты исследуемой системы содержали не менее 99,90 % основного продукта.

Характерные константы индивидуальных компонентов

Обозначение	Химическая формула	Молярная масса, кг/кмоль	Критические параметры			$T_{н.к.},$ К
			T_c, K	$P_c, кПа$	$\rho_c, кг/м^3$	
HFE347мсс	$CF_3CF_2CF_2OCH_3$	200,067	437,70	2476,0	530,0	307,35
R218	$CF_3CF_2CF_3$	188,020	345,05	2677,0	628,0	236,35

Значения удельных объемов v'' на кривой конденсации получены пересечением квазиизохор из газовой и двухфазной областей.

В табл. 2 приведены экспериментальные молярные объемы и коэффициенты сжимаемости системы хладагентов R218–HFE347мсс. Они получены на трех квазиизохорах в диапазоне температур 299,15–358,15 К и при давлении до 1,5528 МПа для смесей с содержанием HFE347мсс 5,00; 10,04 и 20,64 масс. % HFE347мсс и на базовой изотерме 353,15 К в интервале давлений 0,1–2,0 МПа для смесей, содержащих 5,00; 10,04 и 20,64 масс. % HFE347мсс.

Для построения уравнения состояния бинарной системы R218–HFE347мсс, кроме экспериментальных $pVTx$ -данных, приведенных в табл. 2, необходимы величины удельного объема R218 при параметрах смеси. Для расчета удельных объемов R218 было построено интерполяционное уравнение по двум переменным по экспериментальным $p\rho T$ -данным в газовой фазе из работ [2, 3]:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{q_i} b_{ij} \omega^i \tau^{-j}, \quad (1)$$

где $\omega = \rho/628,0$;
 $\tau = T/345,05$.

Среднеквадратическая погрешность аппроксимации коэффициента сжимаемости составила 0,21 %. Приведем коэффициенты интерполяционного уравнения (1):

$$b_{10} = 0,106578630D + 02; \quad b_{22} = -0,477954671D + 03;$$

$$b_{11} = -0,737861103D + 02; \quad b_{23} = 0,607727814D + 03;$$

$$b_{12} = 0,202913762D + 03; \quad b_{24} = -0,362596980D + 03;$$

$$b_{13} = -0,273803854D + 03; \quad b_{25} = 0,800876586D + 02;$$

$$b_{14} = 0,177330911D + 03; \quad b_{30} = 0,253555008D + 02;$$

$$b_{15} = -0,444458740D + 02; \quad b_{31} = -0,156539125D + 03;$$

$$b_{20} = -0,252282665D + 02; \quad b_{32} = 0,371598812D + 03;$$

$$b_{21} = 0,177959464D + 03; \quad b_{33} = -0,404113706D + 03;$$

$$b_{34} = 0,187018056D + 03; \quad b_{44} = -0,648916047D + 02;$$

$$b_{35} = -0,222925612D + 02; \quad b_{50} = -0,710975347D + 01;$$

$$b_{40} = -0,116104650D + 02; \quad b_{51} = 0,254209964D + 02;$$

$$b_{41} = 0,748636420D + 02; \quad b_{52} = -0,296221832D + 02;$$

$$b_{42} = -0,174995382D + 03; \quad b_{53} = 0,108120677D + 02;$$

$$b_{43} = 0,175807819D + 03; \quad b_{54} = 0,714638880D + 00.$$

Уравнение состояния бинарной системы R218–HFE347мсс строилось в форме вириального разложения:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{k=0}^{S_i} \sum_{j=0}^{q_{ik}} b_{ikj} \omega^i x^k \tau^{-j}, \quad (2)$$

где $Z = pV/RT$;

$\omega = \rho/\rho_0$ — приведенная плотность;

x — молярные доли первого компонента;

$\tau = T/T_0$ — приведенная температура;

здесь $\rho_0 = 1$ кмоль/м³ и $T_0 = 300$ К — нормирующие константы.

Использование уравнения (2) со сплошной матрицей индексов суммирования приводит к резкому увеличению числа коэффициентов при росте индекса « i ». Методика определения оптимального числа коэффициентов без снижения при этом точности описания свойств смеси подробно изложена в работе [1].

Для определения коэффициентов b_{ikj} уравнения состояния использован метод наименьших квадратов на основе минимизации функционала:

$$S = \sum_{l=1}^n w_l \left(z_l - 1 - \sum_{i=1}^r \sum_{k=0}^{S_i} \sum_{j=0}^{q_{ik}} b_{ikj} \omega^i x^k \tau^{-j} \right)^2, \quad (3)$$

где $w_l = 1/(\delta z_l)^2$ — весовая функция; здесь δ — максимальная относительная погрешность сжимаемости по всей совокупности опытных данных;

n — число опытных точек.

Таблица 2

Экспериментальные значения мольных объемов
и коэффициентов сжимаемости бинарной системы R218–HFE 347mcc

Мас. % HFE347mcc	T, К	p, бар	Z	ν , м ³ /кмоль	Состояние	
5,00	353,15	20,47	0,67053	0,96183	Перегретый пар	
		16,376	0,75489	1,3535		
		12,647	0,82044	1,9048		
		9,5228	0,86933	2,6805		
		7,0491	0,90557	3,7721		
		5,1514	0,93184	5,3083		
		3,7315	0,94931	7,4701		
		2,6901	0,96308	10,512		
		1,9330	0,97388	14,793		
	1,3856	0,98239	20,818			
	343,15	15,528	0,73605	1,3524	Точка росы	
	333,15	14,661	0,71523	1,3513		
	326,15	14,034	0,69897	1,3506		
	323,15	13,765	0,69179	1,3503		
	322,15	13,721	0,69062	1,3502		
	322,38	13,695	0,68289	1,3502		
	321,65	13,527	0,68289	1,3401		
	318,15	12,706	0,64833	1,3498		
	315,15	11,985	0,61726	1,3495		
	333,15	11,534	0,76646	1,9017		Перегретый пар
	318,15	10,674	0,76646	1,8995		
	313,15	10,378	0,75684	1,8988		
	311,53	10,282	0,75367	1,8985		
	311,15	10,222	0,75016	1,8985	Влажный пар	
	310,15	10,068	0,74117	1,8983		
	333,15	8,7908	0,84930	2,6761	Перегретый пар	
313,15	8,0393	0,82504	2,672			
308,15	7,8438	0,81773	2,671			
303,15	7,6466	0,81002	2,6701			
301,15	7,5679	0,80689	2,6697			
300,58	7,5457	0,80601	2,6695			
300,15	7,4967	0,80190	2,6694	Точка росы		
299,15	7,3843	0,79246	2,6693			
10,04	353,15	12,738	0,80638	1,8588	Перегретый пар	
		9,6275	0,85770	2,6159		
		7,1498	0,89637	3,6812		
		5,2395	0,92439	5,1803		
		3,7970	0,94271	7,2901		
		2,7409	0,95766	10,259		
		1,9708	0,96900	14,437		
		1,4127	0,97747	20,316		
		1,0101	0,98348	28,59		
	343,15	9,2512	0,84749	2,6137	Точка росы	
	333,15	8,8733	0,83661	2,6116		
	323,15	8,4879	0,82440	2,6096		
	318,15	8,2923	0,81775	2,6086	Точка росы	
	315,15	8,1742	0,81359	2,608		
	313,15	8,0935	0,81058	2,6076		
	311,15	8,0114	0,80740	2,6073		
	310,53	7,9952	0,80734	2,6071		
	309,15	7,8562	0,79676	2,6069	Влажный пар	
	307,15	7,6498	0,78076	2,6065		
	305,15	7,4418	0,76440	2,6061		

Мас. % HFE347мсс	T , К	p , бар	Z	ν , м ³ /кмоль	Состояние	
20,64	353,15	12,0734	0,80089	1,9478	Перегретый пар	
		9,0893	0,84849	2,7410		
		6,7692	0,88925	3,8573		
		4,9778	0,92023	5,4282		
		3,6236	0,94268	7,6388		
		2,6193	0,95892	10,75		
		1,8843	0,97077	15,128		
		1,3507	0,97928	21,288		
	358,15	12,356	0,80852	1,9485	Точка росы	
	348,15	11,789	0,79294	1,9469		
	345,15	11,613	0,78771	1,9465		
	343,15	11,494	0,78403	1,9462		
	341,15	11,377	0,78044	1,9459		
	338,15	11,206	0,77536	1,9454		
	335,08	11,063	0,77227	1,9449		
	333,15	10,665	0,74875	1,9446		Влажный пар
	331,15	10,406	0,73487	1,9443		
	328,15	10,037	0,71507	1,9439		

Система линейных уравнений решалась по методу Гаусса с выборкой главного элемента по столбцам. Для заданного массива экспериментальных $p\nu T$ -данных бинарной смеси и расчетных величин удельного объема R218 величина среднеквадратического отклонения аппроксимации коэффициента сжимаемости вычислялась по соотношению

$$\sigma_z = 100 \left[\sum_1^n \left(1 - \frac{z^P}{z^{\text{э}}} \right)^2 / (n - m) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

где $z^{\text{э}}$, z^P — соответственно экспериментальное и расчетное значения сжимаемости в каждой точке;

n — число экспериментальных точек;

m — число эмпирических констант уравнения.

В программу нахождения коэффициентов b_{ikj} уравнения состояния заложена возможность произвольного набора матрицы индексов суммирования по плотности и температуре. Выбранная матрица индексов суммирования дала минимальную среднеквадратическую погрешность аппроксимации коэффициента сжимаемости. Оптимальная матрица индексов суммирования приведена в табл. 3.

Используя оптимальную матрицу индексов суммирования и изменяя незначительно вес отдельной точки таким образом, чтобы среднеквадратическая погрешность аппроксимации оставалась постоянной, получили шесть эквивалентных уравнений состояния. Складывая соответствующие коэффициенты и деля суммы на количество эквивалентных уравнений, получаем коэффициенты усредненного уравнения состояния b_{ikj} .

Коэффициенты усредненного уравнения состояния бинарной системы R218–HFE347мсс:

$$b_{100} = -0,459978598D + 02; \quad b_{201} = -0,253025808D + 02;$$

$$b_{101} = 0,123273171D + 03; \quad b_{202} = -0,450373776D + 02;$$

$$b_{102} = 0,185498558D + 02; \quad b_{203} = 0,375296653D + 02;$$

$$b_{103} = -0,219532115D + 03; \quad b_{210} = 0,931239708D + 01;$$

$$b_{104} = 0,123689549D + 03; \quad b_{211} = 0,510785725D + 02;$$

$$b_{110} = -0,100215339D + 01; \quad b_{212} = -0,469134716D + 01;$$

$$b_{111} = 0,383889065D + 01; \quad b_{213} = 0,180511478D + 02;$$

$$b_{112} = -0,238283223D + 03; \quad b_{220} = -0,771024148D + 01;$$

$$b_{113} = 0,465900867D + 03; \quad b_{221} = -0,352060547D + 02;$$

$$b_{114} = -0,233869477D + 03; \quad b_{222} = -0,652459824D + 01;$$

$$b_{120} = 0,627653102D + 02; \quad b_{223} = -0,266632892D + 02;$$

$$b_{121} = -0,191221156D + 03; \quad b_{230} = -0,122368269D + 02;$$

$$b_{122} = 0,314141982D + 03; \quad b_{231} = 0,139085674D + 02;$$

$$b_{123} = -0,306604362D + 03; \quad b_{232} = 0,476390526D + 02;$$

$$b_{124} = 0,123940450D + 03; \quad b_{233} = -0,252541647D + 02;$$

$$b_{200} = 0,108241876D + 02; \quad b_{300} = 0,308509801D + 00;$$

Матрица индексов суммирования уравнения состояния системы R218-HFE347мсс

ω_i	x^k			
	x^0	x^1	x^2	x^3
ω^1	4	4	4	—
ω^2	3	3	3	3
ω^3	4	4	0	4

$b_{301} = -0,686417355D + 00$; $b_{314} = -0,955189237D + 01$; в работе [5] приведены табличные значения указанных свойств при 10 температурах в интервале 200–1500 К. Эти таблицы были нами аппроксимированы интерполяционными уравнениями

$b_{303} = 0,900019098D + 01$; $b_{330} = -0,279932273D + 01$;

$b_{304} = -0,141009252D + 01$; $b_{331} = 0,420692407D + 01$;

$b_{310} = 0,583264692D + 00$; $b_{333} = -0,322198995D + 01$;

$b_{311} = -0,228761499D + 01$; $b_{334} = 0,748064029D + 01$.

$b_{313} = -0,141759064D + 01$;

Усредненное уравнение состояния воспроизводит исходные экспериментальные p, v, T, x -данные и расчетные значения удельного объема R218 при параметрах смеси со среднеквадратической погрешностью 0,209.

Для расчета calorических свойств бинарной системы R218–HFE347мсс необходимы идеально-газовые функции эфира HFE347мсс и перфторпропана R218.

Идеально-газовая теплоемкость C_p^0 фторэфира HFE347мсс в работе [4] аппроксимирована обобщенным полиномом вида

$$\frac{C_p^0}{R} = -1,0243\tau^{-1} + 13,6432\tau^0 + 45,23\tau^1 - 23,537\tau^2, \quad (5)$$

где $\tau = T/1000$.

Идеально-газовые энтальпия и энтропия для фторэфира HFE347мсс рассчитывались из уравнения (5).

Для энтальпии, теплоемкости при постоянном давлении и энтропии R218 в идеально-газовом состоянии

$$\frac{h_T^0 - h_0^0}{RT} = \frac{\sum_{j=0}^4 \alpha_j}{\tau^j}; \quad (6)$$

$$\frac{C_p^0}{R} = \frac{\sum_{j=0}^4 \beta_j}{\tau^j}; \quad (7)$$

$$\frac{S_T^0}{R} = \frac{\sum_{j=0}^4 \gamma_j}{\tau^j} \quad (8)$$

по обратным степеням температуры, коэффициенты которых приведены в табл. 4.

Уравнения состояния (2) бинарной системы R218–HFE347мсс описывают термодинамические свойства в диапазоне температур 303,15–353,15 К и концентрации R218 в диапазоне 0,85–1,0 мольных долей. Отклонения энтальпии, рассчитанные по эквивалентным уравнениям от среднего уравнения, увеличиваются с ростом давления и не превышают $\pm 0,4$ кДж/кг. Отклонения энтропии стабильны и не превышают $\pm 0,002$ кДж/(кг·К).

В табл. 5 приведены расчетные значения плотности, энтальпии и энтропии на шести изотермах и трех мольных концентрациях бинарной системы R218–HFE347мсс в газовой фазе.

Таблица 4

Коэффициенты вспомогательных интерполяционных уравнений (6)–(8) для R218 (при $\tau = T/100$)

α_j	β_j	γ_j
$0,175286898 \cdot 10^{-2}$	$0,301063625 \cdot 10^2$	$0,117236608 \cdot 10^3$
$0,260700383 \cdot 10^0$	$0,296800308 \cdot 10^1$	$-0,577076596 \cdot 10^3$
$-0,870193492 \cdot 10^0$	$-0,335693885 \cdot 10^3$	$0,207567277 \cdot 10^4$
$0,158512902 \cdot 10^1$	$0,891059402 \cdot 10^3$	$-0,378735213 \cdot 10^4$
$-0,110777384 \cdot 10^1$	$-0,724047808 \cdot 10^3$	$0,268453836 \cdot 10^4$

Таблица 5

Термодинамические свойства бинарной системы R218-HFE347тсс в газовой фазе

P, МПа	X = 0,85			X = 0,90			X = 0,95		
	ρ , кг/м ³	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	h , кДж/кг	s , кДж/(кг·К)
$T = 303,15 \text{ K}$									
0,1	7,75	197,3	1,394	7,70	188,1	1,428	7,64	178,8	1,463
0,2	15,96	195,5	1,391	15,81	186,6	1,394	15,64	177,6	1,429
0,3	24,69	193,8	1,337	24,37	185,1	1,373	24,03	176,5	1,409
0,4	33,97	192,1	1,320	33,44	183,6	1,356	32,88	175,2	1,393
0,5	43,84	190,6	1,306	43,09	182,2	1,343	42,28	173,9	1,380
$T = 313,15 \text{ K}$									
0,1	7,47	199,1	1,423	7,43	189,3	1,457	7,38	179,5	1,491
0,2	15,32	197,5	1,389	15,20	188,1	1,424	15,06	178,6	1,459
0,3	23,60	196,0	1,367	23,34	186,8	1,403	23,06	177,6	1,438
0,4	32,34	194,5	1,351	31,91	185,6	1,387	31,45	176,5	1,423
0,5	41,59	193,1	1,338	40,95	184,3	1,374	40,28	175,5	1,411
1,0	97,00	186,9	1,293	95,91	177,9	1,329	94,34	169,0	1,364
$T = 323,15 \text{ K}$									
0,1	7,22	200,8	1,451	7,18	190,6	1,485	7,14	180,2	1,519
0,2	14,75	199,6	1,418	14,65	189,5	1,452	14,53	179,4	1,487
0,3	22,64	198,3	1,397	22,43	188,5	1,432	22,21	178,6	1,467
0,4	30,91	197,0	1,381	30,57	187,4	1,417	30,20	177,7	1,452
0,5	39,61	195,7	1,369	39,10	186,3	1,405	38,54	176,8	1,441
1,0	91,09	189,6	1,324	89,58	180,6	1,361	87,80	171,4	1,397
$T = 333,15 \text{ K}$									
0,1	6,98	202,6	1,479	6,95	191,8	1,512	6,91	180,9	1,545
0,2	14,23	201,6	1,446	14,15	191,0	1,480	14,05	180,2	1,514
0,3	21,78	200,5	1,426	21,62	190,1	1,460	21,43	179,5	1,494
0,4	29,66	199,5	1,411	29,39	189,2	1,446	29,08	178,8	1,480
0,5	37,89	198,4	1,399	37,48	188,3	1,434	37,02	178,1	1,469
1,0	85,63	192,8	1,356	84,22	183,2	1,392	82,60	173,5	1,428
1,5	146,83	187,1	1,325	147,00	177,0	1,360	144,93	166,9	1,395
2,0	213,02	182,7	1,304	234,68	169,5	1,329	246,93	157,7	1,359
$T = 343,15 \text{ K}$									
0,1	6,77	204,4	1,505	6,74	193,0	1,538	6,71	181,5	1,571
0,2	13,77	203,6	1,473	13,69	192,3	1,506	13,61	181,0	1,540
0,3	21,02	202,8	1,454	20,89	191,7	1,487	20,72	180,4	1,521
0,4	28,56	201,9	1,439	28,33	191,0	1,473	28,07	179,8	1,507
0,5	36,39	201,0	1,428	36,06	190,2	1,462	35,66	179,2	1,496
1,0	80,88	196,1	1,387	79,70	185,8	1,422	78,31	175,2	1,457
1,5	135,91	190,4	1,356	134,93	180,2	1,392	132,77	169,7	1,427
2,0	196,57	184,8	1,331	206,61	173,1	1,363	212,23	162,3	1,396
$T = 353,15 \text{ K}$									
0,1	6,57	206,2	1,531	6,54	194,2	1,564	6,51	182,1	1,596
0,2	13,34	205,6	1,500	13,28	193,7	1,532	13,20	181,7	1,565
0,3	20,34	205,0	1,481	20,22	193,2	1,514	20,07	181,2	1,546
0,4	27,57	204,3	1,467	27,39	192,6	1,500	27,15	180,7	1,533
0,5	35,06	203,6	1,456	34,79	192,0	1,489	34,44	180,1	1,522
1,0	76,82	199,5	1,417	75,86	188,3	1,452	74,65	176,7	1,485
1,5	126,37	194,3	1,388	125,31	183,3	1,423	123,53	171,9	1,457
2,0	180,15	188,5	1,362	185,16	177,0	1,396	188,56	165,7	1,430

Список литературы

1. Сухих А. А., Закопырин М. А., Утенков В. Ф. Экспериментальное исследование плотности бинарных смесей хладагентов R23–HFE347mcc и разработка локального многоконстантного уравнения состояния вириального типа // Вестник МАХ. 2009. № 2.
2. Brown I. A. Physical properties of perfluoropropane // J. Chem. Eng. Data. 1963. Vol. 8. № 11.
3. Геллер В. З., Поричанский Е. Г., Барышев В. П. Плотность и уравнение состояния фреона R218 // Известия вузов. Энергетика. 1980. № 6.
4. Сухих А. А., Закопырин М. А., Утенков В. Ф. Уравнение состояния вириального типа и таблицы термодинамических свойств альтернативного хладагента HFE347mcc // Холодильная техника. 2007. № 5.
5. TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons. JANAF Thermochemical Tables, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, QD511. 1998. № 57. Vol 9.