

Цилиндрические вертикальные коаксиальные слои хладагентов в контексте измерения коэффициентов теплопроводности*

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

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

An attempt is made to the axiomatics of the nonequilibrium coaxial vertical systems intended for the thermal conductivity measurements of hydrofluoro-carbon (HFC)-type refrigerants.

Key words: refrigerant, thermal conductivity, diffusion, convection, coaxial layers, convective and radiant heat flows.

Ключевые слова: хладагент, теплопроводность, диффузия, конвекция, радиационно-кондуктивный перенос, коаксиальные слои.

Гидрофторуглероды (ГФУ) являются наиболее распространенными холодильными агентами. Применение ГФУ в последние десятилетия обусловлено введением серьезных ограничений на производство и применение фреонов (ГХФУ), имеющих в своем составе атомы хлора, брома и неблагоприятно воздействующих на озоновый слой Земли.

Исследование теплопроводности ГФУ, в частности хладагентов R134a, R125, R32, R152a, R23, их бинарных и многокомпонентных смесей в цилиндрических коаксиальных вертикальных слоях обусловлено предотвращением свободной конвекции в слое исследуемого фреона. В предположении вязкого течения в слое толщиной δ уравнение Навье–Стокса принимает вид [1, 2]

$$\frac{\partial p}{\partial y} + g\rho = \mu \frac{\partial^2 W_y}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Пренебрегая $\partial p/\partial y$ и дифференцируя по x , имеем

$$g \frac{\partial \rho}{\partial x} = \mu \frac{\partial^3 W_y}{\partial x^3}, \quad (2)$$

откуда

$$-\beta g \rho \frac{\partial T}{\partial x} = \mu \frac{\partial^3 W_y}{\partial x^3}, \quad (3)$$

где

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}.$$

Полагая

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\Delta T}{\delta}, \quad (4)$$

после интегрирования получим для скорости вязкого течения

$$W_y = -\frac{\beta g \rho \Delta T}{\mu \delta} \frac{x^3}{6} + ax^2 + bx + c, \quad (5)$$

где W_y — скорость вязкого течения вдоль цилиндров;
 β — коэффициент объемного расширения;
 g — ускорение свободного падения;
 ρ — плотность;
 ΔT — разность температур в слое между коаксиальными цилиндрами;
 μ — коэффициент динамической вязкости;
 δ — толщина слоя;
 x, y — координаты.

Принимая, что скорость конвективного потока в ограниченном пространстве слоя в его середине ($x = 0$) равна нулю, для теплового потока имеем [2–4]

$$q_k = 2 \int_0^{\delta/2} -\frac{\beta g \rho^2 \Delta T^2 C_p}{\mu \delta^2} \left(\frac{x^4}{6} - \frac{\delta^2}{24} x^2 \right) dx, \quad (6)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Введя критерии Gr и Pr, получим

$$q_k = \frac{Gr Pr \lambda_m \Delta T}{720}, \quad (7)$$

где Gr, Pr — числа Грасгофа и Прандтля соответственно, Ra = Gr Pr — число Рэлея;

λ_m — молекулярная теплопроводность.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00350).

Доля теплового потока, передаваемая свободной конвекцией, согласно (7), пропорциональна квадрату разности температур в слое среды и более существенно зависит от величины зазора между цилиндрами, поскольку пропорциональна кубу толщины слоя. По Крауссолду, измеряемая эффективная теплопроводность $\lambda_{эф}$ при отсутствии конвекции будет равна λ_m , когда число Рэлея менее или равно 1000 [1–3].

Для бинарных и многокомпонентных газообразных ГФУ наряду с конвекцией возможно появление неустойчивой стратификации плотности. Аномальная диффузионная неустойчивость появляется при диффузионном числе Рэлея, превышающем критическое значение $Ra_D^{кр}$:

$$Ra_D = \frac{\frac{\partial \rho}{\partial y} g r^4}{\mu D_{12}} > Ra_D^{кр}, \quad (8)$$

где r — радиус;

D_{12} — коэффициент взаимной диффузии.

Диффузионной неустойчивости смеси способствуют неизотермичность коаксиальных поверхностей, давление, геометрические параметры ячейки проводимости, особенно величина зазора, неравновесные характеристики смеси, в частности теплопроводность, вязкость, и коэффициенты самодиффузии компонентов.

Нестабильность связана в первую очередь с коэффициентами самодиффузии компонентов смеси, составом смеси и молекулярной массой компонентов. Конвективные потоки появлялись, к примеру, в смесях, коэффициенты самодиффузии компонентов которых отличались в 2–4 раза и не были обнаружены, когда их отношение не превышало 30 % [5, 6]. С ростом температуры опасность появления диффузионной неустойчивости меньше, но вместе с тем не исключен «срыв» устойчивости системы, т. е. дестабилизация диффузионного процесса.

Диффузионная неустойчивость для бинарных, особенно многокомпонентных, систем особенно реальна, когда значения молекулярной массы компонентов отличаются во много, иногда и в десятки раз (например, смесь H_2 – $R12$ – Ar) [6].

Критическое число диффузионного критерия Рэлея для случая монотонных возмущений в трехкомпонентной газовой смеси в [5, 6] рекомендуют находить по соотношению

$$Ra_D^{кр} = \frac{27 n^4 \pi^4 \tau_1 - A}{\tau_1 + \tau_2}, \quad (9)$$

где A — константа, зависящая от τ_1 и τ_2 ;

$$\tau_1 = \frac{D_{ij}^1}{D_{ij}^3} \quad \text{и} \quad \tau_2 = \frac{D_{ij}^2}{D_{ij}^3},$$

здесь D_{ij}^i — коэффициенты взаимной диффузии бинарных композиций компонентов смеси.

Анализ границ устойчивости трехкомпонентных газовых смесей типа He – Ar – N_2 показал [6], в частности, что критическое значение диффузионного критерия Рэлея оказалось порядка 350 при $\tau_1 = \tau_2 = 0,5$ и более 500 при $\tau_1 = \tau_2 \approx 0,9$.

Согласно [6], оценки аномальной диффузии в настоящей работе в целях развития гравитационных эффектов проведены для смесевых ГФУ, причем для неблагоприятной ситуации — для трехкомпонентных смесей, в частности $R404A$, $R407C$ и др., компонентами которых являются $R134a$, $R143a$, $R32$, $R125$, $R23$ и $R152a$.

Расчеты коэффициентов самодиффузии выполнены согласно кинетической теории газов. Как известно, величина ρD_{11} для газов зависит только от температуры, что позволило в расчетах использовать корреляцию Стила и Годоса [7–9]:

$$\frac{\rho D_{11} T_{кр}^{1/6}}{M^{1/2} p_{кр}^{2/3}} = 0,464 \cdot 10^{-5} (1,391\tau - 0,381)^{2/3}, \quad (10)$$

где ρ — плотность газа;

D_{11} — коэффициент самодиффузии;

$T_{кр}$ и $p_{кр}$ — критические температура и давление;

τ — приведенная температура.

В табл. 1 приведены полученные расчетом значения ρD_{11} для $\tau = 0,8$.

Наибольшее отличие коэффициентов самодиффузии (см. табл. 1) имеет место для $R125$ и $R152a$, однако отклонения в ρD_{11} невелики — чуть более 25 % на фоне отличающихся почти вдвое значений молекулярной массы.

Возможность неравновесной диффузии рассмотрена дополнительно для трехкомпонентной смеси $R134a$, $R125$ и $R32$ ($R407$), где отношение молекулярной массы $R125$ и $R32$ наибольшее — 2,307. В соответствии с [5, 6] рассматривали коэффициенты взаимной диффузии D_{ij} бинарных смесей хладагентов $R134a$ и $R32$, $R125$ и $R134a$, $R32$ и $R125$. Коэффициент взаимной диффузии рассчитывали согласно [7–10]

$$D_{ij} = \frac{0,001858 T_{ij}^{3/2} \sqrt{(M_i + M_j)/M_i M_j}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_D}, \quad (11)$$

где T_{ij} — температура;

M_i , M_j — молекулярная масса компонентов i и j ;

p — давление;

σ_{ij} — эффективный параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия бинарной смеси;

Ω_D — диффузионный интеграл столкновений.

Значения коэффициентов взаимной диффузии в табл. 2 получены для $\tau = 0,8$ и атмосферного давления.

Оценки эффективных потенциалов σ_{ij} , ϵ_{ij} и интеграла столкновений Ω_D основывались на модели Леннард–Джонса [6, 8], правилах смешения [7–10] и критических параметрах индивидуальных хладагентов (см. табл. 1).

Коэффициенты самодиффузии ГФУ-хладагентов

Хладагент	M , кг/кмоль	$p_{кр}$, МПа	$T_{кр}$, К	$\rho D_{11} \cdot 10^4$, г/(см·с)
R134a	102,03	4,067	374,15	1,6980
R143a	84,04	3,83	346,30	1,7930
R125	120,02	3,92	340,85	1,8258
R23	70,01	4,835	299,09	1,7959
R152a	66,0	4,50	386,65	1,4535
R32	52,02	5,83	351,50	1,5581

Таблица 2

Коэффициенты взаимной диффузии бинарных композиций ГФУ-хладагентов

Композиция	σ_{ij} , нм	ε_{ij}^* , К	T_{ij} , К	D_{ij} , см ² /с
R134a/R32	0,4461	271,99	290,12	0,0563
R134a/R125	0,4934	267,80	285,66	0,0356
R125/R32	0,4610	259,60	276,91	0,0479

* ε_{ij} — эффективный параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия бинарной смеси.

Погрешность полученных значений D_{ij} бинарных смесей составляет не менее $\pm 10\%$. Однако в контексте нестабильности диффузионного типа важны различия между D_{ij} [5, 6]. Коэффициенты взаимной диффузии рассмотренных бинарных смесей (см. табл. 2) изменяются в пределах от 0,0356 до 0,0563 см²/с, что позволяет не опасаться появления неравновесной диффузии в опытах по теплопроводности трехкомпонентных смесей ГФУ-хладагентов.

Неравновесная диффузия при исследовании жидких смесей хладагентов еще менее опасна, поскольку числа Льюиса для жидких хладагентов на порядки отличаются от чисел Льюиса для газообразных ГФУ.

Измеренные в отсутствие конвекции коэффициенты теплопроводности с точки зрения явлений переноса содержат, помимо молекулярной, радиационную составляющую, т. е.

$$\lambda_{эф} = \lambda_m + \lambda_r, \quad (12)$$

поскольку

$$q = q_m + q_r, \quad (13)$$

где $\lambda_{эф}$ — эффективная теплопроводность;

λ_m — молекулярная теплопроводность;

λ_r — коэффициент радиационной теплопроводности;

q_m — молекулярная составляющая теплового потока;

q_r — радиационная составляющая общего теплового потока q .

Для гипотетической «серой» среды [11]

$$q_r = -\lambda_r \text{grad } T \quad (14)$$

и

$$\lambda_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 \Phi(\alpha, L), \quad (15)$$

где T — температура;

σ — постоянная Стефана–Больцмана для полусферического излучения;

n — показатель преломления среды;

$\Phi(\alpha, L)$ — функционал, зависящий от интенсивности излучения и оптической толщины слоя αL , здесь α — коэффициент поглощения среды (абсорбция), L — толщина слоя.

Вклад радиационной теплопроводности для «серой» среды можно оценить, взяв отношение λ_r и λ_m и положив $L = \delta(\alpha = \text{const})$:

$$\frac{\lambda_r}{\lambda_m} = \frac{4}{3} n^2 \frac{\text{Bi}}{\delta} \Phi(\alpha, L), \quad (16)$$

где Bi — «радиационный» критерий Био [11],

$$\text{Bi} = \frac{4\sigma T^3}{\lambda_m} \delta. \quad (17)$$

Функционал $\Phi(\alpha, L)$ зависит от толщины слоя δ и коэффициента поглощения. Значения последнего для жидкостей меняются от 0,3 до 10 мм^{-1} . Для поглощающих жидкостей влияние оптической толщины слоя на функционал $\Phi(\alpha, L)$ снижается. Наибольшее значение $\Phi(\alpha, L)$ имеет при $\alpha = 0,3 \div 1,0 \text{ мм}^{-1}$, т. е. для значений, характерных для жидких углеводородов и толщины слоя от 0,5 до 1 мм.

Доля радиационной составляющей, по данным [11], может изменяться от 0,5 до $3n^2$ % при комнатной температуре и абсолютно черных, ограничивающих слой поверхностях, до 2 и $14n^2$ % при 200°C . Для жидких углеводородов $n^2 \approx 2$, поэтому радиационная составляющая может изменяться от 1 до 6 % при 300 К и от 4 до 28 % — при $\sim 500 \text{ К}$. Оценки верны для плоского слоя жидкости и применимы для цилиндрических коаксиальных прослоев при условии, когда отношение δ/R_1 , где R_1 — радиус внутреннего цилиндра, много меньше единицы.

В методе нагретой нити, по данным [12], для толщин $\delta < 0,5$ мм и отношения $\delta/R_2 \approx 8 \div 10$ для жидких хладагентов со средним в инфракрасной области спектра коэффициентом поглощения $\alpha = (2 \div 5) \text{ мм}^{-1}$ и значений температуры до 500–550 К доля радиационной составляющей не превышала 1 %.

Измерения методом плоского слоя теплопроводности бензола, толуола, R10, минерального масла, нитробензола, спиртов для толщины δ от 0,5 до 2 мм и температуры до 350 К [13] показали величину доли излучения порядка 3–4 %. В опытах Зибланда [14] для жидкого толуола влияние излучения в методе коаксиальных цилиндров с толщиной слоев от 0,26 до 0,76 мм не отмечено.

Использование «серых» приближений не вполне адекватно для селективных сред. Достоверные оценки радиационной теплопроводности λ_r как разности измеренных в эксперименте эффективных значений теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ и молекулярной теплопроводности требуют подробной информации, в частности, о спектрах пропускания полупрозрачных жидкостей в инфракрасной области, спектральных коэффициентах поглощения и показателях преломления поглощающих и излучающих жидкостей. Строго говоря, распределение температуры в коаксиальных цилиндрических слоях полупрозрачных жидкостей в присутствии радиационной составляющей не соответствует логарифмическому закону, более того, зависит от толщины слоя, оптических характеристик самих коаксиальных поверхностей и перепада значений температуры в слое жидкости.

Экспериментально-теоретическая модель теплообмена в цилиндрических слоях полупрозрачных жидкостей в селективной постановке была недавно предложена в [15–17], причем на ее основе были проведены оценки коэффициентов радиационной и молекулярной теплопроводности поглощающих и излучающих жидкостей,

полученных ранее методами нагретой нити, и данных о молекулярной теплопроводности λ_m , вошедших в наиболее известные справочные издания.

Для многочисленных опытных данных, полученных методом нагретой нити [18], при $\delta < 0,5$ мм доля излучения, как показали работы [15–17], не превышает 2 % для толуола и 3,3 % для изопропилбензола при температуре до 400 К. Радиационная теплопроводность 1-гексана достигала 1,5 % при 350 К и 4,5 % при 450 К и практически не изменялась с ростом давления до 9 МПа. Расчеты в [15–17] в пределах погрешности экспериментальных данных о молекулярной теплопроводности органических жидкостей подтвердили данные диссертации В. З. Геллера [18], а также стандартные справочные данные [19]. Отметим, что в ряде экспериментальных работ значения молекулярной теплопроводности полупрозрачных жидкостей, вошедшие в справочники, определяли опытным путем, экстраполируя значения λ_r для различной толщины слоев на $\delta = 0$. Подобные оценки, согласно селективной постановке, оказались вполне адекватными.

На основании проведенного анализа для исследований ГФУ в области значений температуры до 350 К целесообразны значения $\delta < 0,5$ мм, соотношение радиусов цилиндров R_2/R_1 не более 1,03 и степень черноты коаксиальных поверхностей R_2 и R_1 не более 0,1.

Список литературы

1. Исаченко В. П., Осипова В. Н., Сукомел А. С. Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981.
2. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. — М.: Наука, 1972.
3. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. — М., Л.: Госэнергоиздат, 1963.
4. Johannin P. Conductibilité thermique de l'azote entre 75° et 700° et jusqu'à 1000 à 1600 atmosphères // These de Doctorat. — Paris: Université de Paris, 1958. — Ser. A. — № 3145.
5. Косов В. Н. Диффузия и конвективная неустойчивость в газовых системах, содержащих хладон-12 // Современные проблемы газодинамики и теплообмена и пути повышения эффективности энергетических установок / Сб. научн. тр. — М.: МЭИ, 1987.
6. Косов В. Н., Жаврин Ю. И. Влияние коэффициентов диффузии на возникновение концентрационной неустойчивости в некоторых трехкомпонентных газовых смесях // Диффузионный и конвективный перенос в газах и жидкостях / Сб. научн. тр. — Алма-Ата, КГУ, 1986.
7. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978.
8. Гирифельдер Д., Кертус С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Stiel L. L., Thodos G. // Canad. J. Chem. Eng. 1965. № 8.

10. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1971.

11. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970.

12. Геллер З. И., Парамонов И. А., Геллер В. З. О методике определения вклада излучения в эффективный коэффициент теплопроводности полупрозрачных жидкостей // Теплофизические свойства жидкостей. — М.: Наука, 1976.

13. Poltz H., Jugel H. The thermal conductivity of liquids. IV. Temperature dependence of thermal conductivity // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1967. Vol. 10. № 6.

14. Ziebland H. The thermal conductivity of toluene, new determinations and an appraisal of recent experimental work // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1960. Vol. 1. № 2.

15. Карчевский М. М., Панфилович В. К. Численное моделирование радиационно-кондуктивного теплообмена в цилиндрических слоях полупрозрачных сред // Сеточ-

ные методы для краевых задач и приложения: Материалы VII Всерос. семинара. — Казань, 2007.

16. Панфилович В. К., Аляев В. А. Коэффициенты поглощения и показатели преломления некоторых полупрозрачных органических жидкостей // Тр. XI Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ. — СПб., 2005.

17. Панфилович В. К., Аляев В. А. Расчет коэффициентов молекулярной теплопроводности полупрозрачных жидкостей // Тр. XI Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ. — СПб., 2005.

18. Геллер В. З. Комплексное исследование теплофизических свойств фреонов и разработка обобщенных методов расчета и прогнозирования коэффициентов переноса. Казань, 1980.

19. Теплопроводность газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик, Л. П. Филиппов, А. А. Тарзиманов, Е. Е. Тоцкий. — М.: Изд-во стандартов, 1990.