

Экспериментальное исследование и молекулярно-структурное обобщение по теплопроводности жидкого гидрофторуглерода R152a*

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

The comprehensive thermal conductivity measurements have been obtained for the refrigerant R152a. The range of state points studied by coaxial cylinders method include those from temperatures from 296,44 to 359,09 K and pressures to 8,60 MPa. The operation of the instrument was verified by measuring the thermal conductivities of R22, air, and helium. The sources of measurements error arising from convection, radiation and end-effects are discussed. The thermal conductivity computations have been performed by using the summarized increments of molecular systems of R22 and R152a. Comparisons with the limited amount of experimental information for saturation liquid available for refrigerants indicate that the proposed procedure allows evaluation of the thermal conductivity of R152a to within a few percent.

Key words: thermal conductivity, coaxial cylinders method, refrigerants R152a and R22, saturated liquid, molecular structure, increments.

Ключевые слова: теплопроводность, метод коаксиальных цилиндров, хладагенты R152a и R22, насыщенная жидкость, молекулярная структура, инкременты.

Теплопроводность исследована методом коаксиальных цилиндров в стационарном режиме. Использована пассивная система охранных цилиндров. Внутренний и наружный цилиндры изготовлены из меди, охранные цилиндры — из фторопласта. По центру внутреннего цилиндра располагается нагреватель, в продольных каналах внутреннего цилиндра — спаи дифференциальной медьконстантановой термопары. Бифилярно намотанный константановый нагреватель с сопротивлением около 100 Ом расположен по оси цилиндра и питается от стабилизированного источника напряжения.

В теле наружного цилиндра просверлены отверстия для размещения «холодных» спаев дифференциальной термопары. Наружный цилиндр изготовлен из прутка меди диаметром 100 мм и массой более 20 кг, что позволило создать инерционный внешний термостатирующий блок, который в сочетании с жидкостной системой охлаждения—нагрева обеспечивал надежную стабильность температур.

Изотермичность цилиндров контролировали термопарами, расположенными в теле цилиндра. По высоте цилиндра разность температур не превышала 0,01 К.

Теплоту, выделяемую нагревателем, расположенным по оси внутреннего цилиндра длиной L и радиусом R_1 , находят по уравнению

$$q = \frac{2\pi L \lambda_{\text{ж}} (T_1 - T_2)}{\ln(R_2/R_1)}, \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{ж}}$ — теплопроводность слоя жидкости или газа;

T_1 — температура поверхности внутреннего цилиндра;

T_2 — температура внутренней поверхности наружного цилиндра (радиус R_2).

С учетом расположения спаев термопар в теле внутреннего и наружного цилиндров уравнение (1) можно представить в виде

$$\frac{T_{1D} - T_{2D}}{q} = \frac{\ln(R_{1D}/R_1)}{2\pi \lambda_T L} + \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi \lambda_{\text{ж}} L} + \frac{\ln(R_{2D}/R_2)}{2\pi \lambda_T L} \quad (2)$$

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

или

$$\frac{\Delta T}{q} = \frac{A}{\lambda_T} + \frac{B}{\lambda_{ж}}, \quad (3)$$

где R_{1D} и T_{1D} , R_{2D} и T_{2D} — радиусы размещения и температуры спаев термопар во внутреннем и наружном цилиндрах;

q — тепловой поток;

λ_T — теплопроводность меди;

ΔT — измеряемая в опыте разность температур;

$$A = \frac{\ln(R_{1D}/R_1) + \ln(R_{2D}/R_2)}{2\pi L};$$

$$B = \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi L}; \quad \Delta T = T_{1D} - T_{2D}.$$

Обозначив $\xi = \Delta T/q$, получим

$$\xi = \frac{A}{\lambda_T} + \frac{B}{\lambda_{ж}}. \quad (4)$$

С учетом потерь теплоты с торцов внутреннего цилиндра и по капиллярам, в которых расположены провода нагревателя и термопар, уравнение (4) дополним коэффициентом φ , получим

$$\xi\varphi = \frac{A}{\lambda_T} + \frac{B}{\lambda_{ж}}, \quad (5)$$

где φ — поправка на тепловые утечки,

$$\varphi = \frac{1}{1 - q_T/q},$$

здесь q_T — величина потерь теплоты.

Для расчета потерь теплоты с торцов, защищенных с помощью фторопластовых пробок, анализировали стационарное температурное поле фторопластового цилиндра высотой H и диаметром $2R_1$, использованного в качестве пассивной защиты [1]:

$$\frac{d^2\theta_\Phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta_\Phi}{dr} + \frac{d^2\theta_\Phi}{dz^2} = 0, \quad (6)$$

$$\theta_\Phi|_{z=0} = \theta_1|_{z=H} = 0; \quad \theta_\Phi|_{z=H} = 0; \quad \left(\frac{\partial\theta_\Phi}{\partial r}\right)_{r=0} = 0,$$

где θ_Φ — избыточная температура фторопластового цилиндра, отсчитываемая от температуры наружного цилиндра T_2 ;

z — координата по высоте фторопластового цилиндра, изменяющаяся от 0 до H ;

$$\theta_\Phi = T_\Phi - T_2; \quad \theta_1 = T_1 - T_2;$$

индексы « Φ », «1» и «2» относятся к фторопластовому цилиндру, внутреннему и наружному металлическим цилиндрам соответственно.

Примеры расчетов температурных полей для значений $R_1 = 6,5$ мм, $H = 20$ мм и $\delta = R_2 - R_1 = 0,3$ мм приведены в работе [2]. Например, перепад температур в месте контакта фторопласта с медным цилиндром ($z = 0$) не превышал 0,04 К при $T_2 - T_1 = 1,05$ К и $\lambda_{ж} \approx 0,2$ Вт/(м·К). Соответственно, перепад температур при $\lambda_{ж} \approx 0,11$ Вт/(м·К) и $\Delta T = 1,2$ К составил 0,025 К.

Неизотермичность внешнего цилиндра оценивали в [3] для ситуации, когда на торцах внутреннего цилиндра располагался только слой исследуемой жидкости толщиной $\delta = 0,25$ мм, а внутренний цилиндр длиной 120 мм имел участки длиной 10 мм с каждого торца, где вообще отсутствовал нагрев. Даже в этом случае разность температур между центром внутреннего цилиндра и торцом составляла не более 9 % при $\lambda_{ж} \approx 0,1$ Вт/(м·К) и 3 % при $\lambda_{ж} \approx 0,03$ Вт/(м·К) от разности температур в центре цилиндра.

Для расчета потерь теплоты по капиллярам из нержавеющей стали, выводящим провода нагревателя и термопар, использовано уравнение температурного поля

$$\frac{d^2\theta}{dz^2} - m^2\theta = 0, \quad (7)$$

где

$$\theta = T_c - T_2; \quad m^2 = \frac{2\pi L_c}{\lambda_c \ln(r_{2c}/r_{1c})f_c},$$

здесь T_c — температура капилляра;

L_c — длина капилляра;

λ_c — коэффициент теплопроводности стали;

r_{2c} и r_{1c} — радиусы наружной и внутренней поверхностей капилляров;

f_c — площадь поперечного сечения капилляра.

Для граничных условий

$$\theta|_{z=0} = T_1 - T_2; \quad \theta|_{z=L_c} = 0$$

потери теплоты по капилляру из нержавеющей стали составят

$$q_c = \lambda_c f_c m \theta th(mL_c). \quad (8)$$

Поскольку при $mL_c > 6 th(mL_c) \approx 1$, имеем

$$q_c = \lambda_c f_c m \theta. \quad (9)$$

Расчеты тепловых потерь показали их адекватность ситуации эксперимента. Поправки были незначительными, тем не менее для надежности значения поправок оценивали в опытах по теплопроводности эталонных сред, в качестве которых использовали воздух, аргон, гелий, толуол и газообразный хладагент R22. Воздух осушали, аргон и гелий использовали с содержанием титульного компонента 99,99 %. Хладагент R22 содержал 99,9 % по массе титульного вещества. В парах фреона 22 могли находиться примесные газы, в частности R23, до 0,1 % по объему. Толуол применяли марки ЧДА.

Величина рабочего зазора ячейки определялась по результатам механических измерений и проверялась косвенным образом путем измерений емкости воздушного конденсатора, образованного коаксиальными цилиндрами.

Гидравлическая система установки обеспечивала заполнение и эвакуацию исследуемого вещества, создание давления и разрежения, очистку (если требуется) и контроль состава исследуемого вещества. Для дополнительной очистки жидкости от нерастворенных газов производили замораживание с помощью жидкого азота и последующее вакуумирование. Вакуумирование гидравлической системы стенда (до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) осуществляли форвакуумным и высоковакуумным насосами. Для контроля разрежения служили образцовые вакуумметры. В стенде предусмотрен хроматограф марки ЛХМ-80 с цифровым интегратором ИЦ-26.

Давление создавали тепловым мультипликатором, роль которого выполнял сосуд высокого давления с нагревателем. Давление измерялось образцовыми манометрами и цифровым измерительным преобразователем давления типа ИПДЦ класса 0,06.

В процессе тарировки уточняли геометрическую постоянную прибора, значения поправок на торцевые утечки теплоты и тепловые контактные сопротивления центрирующих устройств внутреннего цилиндра. В массиве данных было 32 тарировочных опыта. Коэффициенты теплопроводности в опытах с эталонными газами изменялись от 0,010 до 0,022 Вт/(м·К). Для жидкостей теплопроводность почти на порядок выше. Значения поправок не

превышали в неблагоприятном случае 2–3 % от значения проходящего через слой жидкости теплового потока.

При расчете экспериментальных значений теплопроводности учитывали изменение геометрической постоянной ячейки от температуры, перепады температур в теле цилиндра и за счет излучения, поправки на торцевые утечки.

Результаты тарировочных опытов представлены в виде уравнения

$$\frac{q}{\Delta T} = D\lambda + E. \quad (10)$$

Значения коэффициентов D и E , найденные по результатам обработки опытных данных для эталонных веществ, оказались равными: $D = 27,904$; $E = -0,24280$. Уравнение (10) воспроизводит значения теплопроводности со средним квадратическим отклонением $\pm 0,80$ %. С учетом погрешностей измерений разности температур, мощности, погрешности градуировки в целом погрешность измерений, по нашей оценке, составляет порядка $\pm 2,0$ %.

Исследована теплопроводность ГФУ-хладагента R152a ($C_2H_4F_2$), одного из широко используемых рабочих веществ в практике низкотемпературной энергетики и холодильной техники. Известны смеси R152a с хладагентами R22 и R32, в частности для применения в тепловых насосах. Хладагент R152a озонобезопасен и в принципе может служить заменой R12. Полученные опытные данные по теплопроводности R152a в жидкой фазе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные значения теплопроводности жидкого хладагента R152a

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$p, \text{МПа}$	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
23,29	296,44	0,625	0,1019
23,33	296,48	0,625	0,1019
24,04	297,19	0,630	0,1013
24,04	297,19	0,630	0,1010
31,66	304,81	3,60	0,1012
31,71	304,86	3,60	0,1023
31,98	305,14	3,60	0,1034
51,51	324,66	8,60	0,0988
51,54	324,69	8,60	0,0988
51,82	324,98	4,51	0,0940
68,37	341,52	8,15	0,0913
68,38	341,53	8,16	0,0902
68,44	341,59	3,37	0,0848
68,45	341,60	3,38	0,0844
85,47	358,62	7,83	0,0835
85,48	358,63	7,835	0,0835
85,93	359,08	2,94	0,0754
85,94	359,09	2,94	0,0757

По результатам сравнения данные В. В. Слюсарева [4] оказались несколько выше; они удовлетворительно, в пределах 2,0–2,8 %, согласуются с результатами наших измерений и неожиданно при температуре 359,09 К отклоняются на 9,4 %. Систематически ниже наших данных рекомендуемые в источнике [5] значения теплопроводности R152a. При 359,09 К расхождение уже с другим знаком достигло 7,9 %. Экспериментальные данные [6] несколько ниже и отклоняются от полученных в настоящей работе в среднем на 2–2,5 %.

Эксперимент по теплопроводности является важным источником информации о характере теплового движения в жидкостях, в частности позволяет сопоставить опытные данные с выводами теории. Исходным моментом в данной работе является использование гипотетических представлений Дебая о характере теплового движения в жидкостях. Рассмотрение механизма переноса теплоты в жидкостях посредством гипер акустических волн приводит к выводу о зависимости между теплопроводностью и скоростью звука и существовании фундаментальной связи теплопроводности с плотностью [7]. Четкая корреляция между теплопроводностью и плотностью жидкости обнаруживается на линии насыщения для хладагентов R22 и R152a. Температурная зависимость теплопроводности этих хладагентов хорошо передается формулой

$$\lambda = B\rho^2, \quad (11)$$

где B — коэффициент, индивидуальный для каждого хладагента.

Табл. 2 иллюстрирует расчеты по формуле (11) на основе экспериментальных данных по теплопроводности R152a на линии насыщения и рекомендуемых данных для R22 [8].

Можно видеть, что значения коэффициента B для хладагентов R152a и R22 различны, но для приведенных значений температуры, не превышающих $\tau \approx 0,8$, практически не зависят от нее.

Одним из основных следствий из представлений о тепловом движении в жидкости (как имеющем много общего с тепловым движением в твердых телах) является обобщенное соотношение Предводителява–Варгафтика [9, 10], согласно которому

$$B = \frac{1}{2\alpha} AC_p M^{-1/3}, \quad (12)$$

где α — коэффициент, учитывающий степень ассоциации жидкости;

A — инвариант, не зависящий от температуры;

C_p — теплоемкость жидкости;

M — молекулярная масса.

Согласно уравнению (12) для рассмотренных хладагентов были рассчитаны значения инварианта A . Теплоемкость жидкостей принимали для R152a при $\tau = 0,767$; для R22 при $\tau = 0,768$. Для расчета коэффициентов ассоциации использовано обобщенное выражение постоянной Трутона [9]

$$T_r = 8,75 + 4,571 \lg T_{н.к}, \quad (13)$$

где T_r — постоянная Трутона;

$T_{н.к}$ — нормальная температура кипения.

Значения $T_r = 19,57$ (R22) и $T_r = 19,70$ (R152a) не превышают $T_r = 21$, что позволяет принять $\alpha = 1$.

Значения A составили: для R152a — $5,62 \cdot 10^{-10}$; для R22 — $4,37 \cdot 10^{-10}$. Возможность представления инварианта A в виде суммы инкрементов атомов, входящих в молекулу хладагента, показана в [10]. В молекуле R152a ($C_2H_4F_2$) четыре атома водорода, два атома фтора и два атома углерода.

Рекомендованные значения инкрементов [10]:

$$A_C = -6,41 \cdot 10^{-10}; \quad A_F = 2,7541 \cdot 10^{-10};$$

$$A_H = 3,26 \cdot 10^{-10}.$$

Таблица 2

Зависимость теплопроводности жидких хладагентов R22 и R152a на линии насыщения от плотности

Хладагент R22			Хладагент R152a		
T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$(\lambda/\rho^2)10^7$	T, K	$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$(\lambda/\rho^2)10^7$
253	0,105	0,57	296,44	0,102	1,248
273	0,096	0,58	297,19	0,101	1,241
283	0,091	0,58	341,52	0,0823	1,39
303	0,0824	0,59	359,08	0,0754	1,55
323	0,073	0,62	359,09	0,07572	1,56
343	0,0646	0,686	324,66	0,08940	1,313
353	0,061	0,76	304,81	0,0997	1,281

Имеем расчетное значение $A_{R152a} = 5,72 \cdot 10^{-10}$. Согласие со значением A , полученным по результатам опытов для R152a, можно признать удовлетворительным, так как расхождение составляет порядка 2 %. Для R22 (CHClF_2) расхождение достигает 10 %.

Список литературы

1. *Исаченко В. П., Осипова В. Н., Сукомел А. С.* Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981.

2. *Марковцев Б. Г.* Закономерности изменения теплопроводности жидких холодильных агентов и их бинарных смесей на основе галогенопроизводных метана в области низких температур, включая окрестности критической точки. — Л.: ЛТИХП, 1984.

3. *Попов В. Н., Малов Б. А.* Модификация метода коаксиальных цилиндров для измерения коэффициентов теплопроводности жидкостей и газов: Сб. научн. тр. — М.: МЭИ, 1970. Вып. 75.

4. *Слюсарев В. В.* Исследование теплопроводности этанового ряда и фторорганических теплоносителей. — Одесса: ОТИХП, 1979.

5. Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд. / Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин и др. — Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990.

6. *Гребеньков А. Ж., Котелевский Ю. Т., Саплица В. В.* Переносные свойства озонобезопасных хладагентов. I. Теплопроводность R134a, R152a, R218 в жидкой и паровой фазах // Теплофизические процессы в системах холодильной техники и свойства рабочих тел: Сб. научн. тр. — СПб.: СПбТИХП, 1993.

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

8. Справочник по теплопроводности газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик, Л. П. Филиппов, А. А. Тарзиманов, Е. Е. Тоцкий. — М.: Энергоатомиздат, 1990.

9. *Цедерберг Н. В.* Теплопроводность газов и жидкостей. — М., Л.: Госэнергоиздат, 1963.

10. *Цветков О. Б.* Теплопроводность холодильных агентов. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.