

УДК 536.2

## О теплопроводности дифторметана (HFC-32) в состоянии разреженного газа\*

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

max\_iar@irbt-itmo.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**Проведены измерения теплопроводности дифторметана (HFC-32) в диапазоне температур 296,93–366,07 К при давлениях, близких к атмосферному. Реализован метод коаксиальных цилиндров в стационарном режиме. Образец исследованного HFC-32 содержал не менее 98,5% основного продукта. Погрешность эксперимента по нашим оценкам  $\pm (2,5-3)$  %. Аттестация стенда проведена по образцовым веществам: толуолу, аргону и хладагенту R22. Погрешность аппроксимации опытных значений теплопроводности  $\pm 1\%$  и не превышает погрешности эксперимента. Рассмотрены эффективные способы оценки коэффициентов переноса HFC-32, основанные на классическом и квазиклассическом описании одноатомных и многоатомных газов Эйкенем, Мейсоном и Мончиком. Использован модельный потенциал Леннард — Джонса. Показаны особенности оценок коэффициента молекулярной диффузии для полярных газов. Анализируются погрешности расчетных значений.**

**Ключевые слова:** теплопроводность, вязкость, HFC-32, разреженный газ, коаксиальные цилиндры, процессы переноса, кинетическая теория, потенциал межмолекулярного взаимодействия, полярный газ.

### Dilute-gas thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32)

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

max\_iar@irbt-itmo.ru

ITMO University

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

**Comprehensive thermal conductive measurements have been obtained for the refrigerant HFC-32. The range of state points studied include those with temperatures from 296,93 K to 366,07 K and pressures to 0,1 MPa. The measurements differ from accurate correlating equation by less than 1%. Extensive comparisons have been made with two productive conformal kinetic theory models one which uses the Eucken-type equation and the other using Mason-Monchick functional form. The viscosity as well as the thermal conductivity were determined with Lennard-Jones pair potential. Results obtained with Mason-Monchick equation including effective diffusion coefficient for polar diluted gases. Good agreement was found with between experimental results and theoretical calculations.**

**Keywords:** thermal conductivity, viscosity, HFC-32, rarified gas, coaxial cylinders method, transport process, kinetic theory, interaction potential, polar gases.

Дифторметан — известный в технике низких температур хладагент HFC-32, относится к озонобезопасным соединениям (ODP = 0) и, в связи с прекращением производства HCFC-22 после 2020 г., рассматривается как его

эффективная замена в системах кондиционирования воздуха, тепловых насосах, в коммерческом холоде [1, 2].

Основные характеристики HFC-32 приведены в табл. 1 [3].

В настоящей работе представлены результаты измерения теплопроводности HFC-32 методом коаксиальных цилиндров в стационарном режиме. Метод использован ранее для изучения теплопроводности хладагента HCFC-22 и озонобезопасного HFC-143a. Подробное описание ячейки проводимости приведено в работе [4]. Образец исследованного HFC-32 получен из ГИПХ и содержал не менее 98,5% основного продукта. Погрешность эксперимента по нашим оценкам составляет  $\pm (2,5-3)$  %.

Результаты измерений теплопроводности при давлении, близком к атмосферному, показаны в табл. 2.

Экспериментальные данные обобщены зависимостью

$$\lambda = a + bt, \quad (1)$$

где  $a = 0,01009$ ;  $b = 0,0000785$ ;  $\lambda$ , Вт/(м·К);  $t$ , °С.

Уравнение (1) справедливо в интервале температур 20–100 °С. Погрешность аппроксимации опытных значений теплопроводности составляет  $\pm 1\%$  и не превышает оценки погрешности эксперимента [4].

Данные измерений сопоставлены с опубликованными результатами опытов Танаки, Мацуе, Тайе [5], Геллера, Паулайтиса [6], Гросса, Сонга [7], Ленеиндре [8]. Расхождения, в сопоставимом диапазоне температур, в целом не превышают 7%. Отметим, что данные наших измерений согласуются в пределах оценок погрешности с данными [5–7]. Несколько большие отклонения с данными Ленеиндре [8].

Молекулярно-кинетическая теория газов связывает коэффициенты переноса с законами межмолекулярного

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

Таблица 1

Характеристики дифторметана (HFC-32)

Химическая формула	$M$ , кг/кмоль	$R$ , кДж/(кг·К)	$T_{кр}$ , К	$p_{кр}$ , МПа	$\rho_{кр}^*$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , Д
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	52,02	159,82	351,35	5,80	425,1	1,978

Таблица 2

Опытные значения теплопроводности газообразного HFC-32 при давлении  $p \approx 0,1$  МПа

$T$ , К	$\lambda$ , мВт/(м·К)	$T$ , К	$\lambda$ , мВт/(м·К)	$T$ , К	$\lambda$ , мВт/(м·К)
1 серия					
296,93	11,99	324,59	14,11	364,52	17,24
296,94	11,98	324,59	14,12	364,52	17,26
306,79	12,65	345,04	15,71	—	—
306,79	12,68	345,04	15,73	—	—
2 серия					
298,72	12,10	326,56	14,27	366,04	17,38
298,74	12,07	326,53	14,30	366,07	17,40
309,27	12,95	343,75	15,63	—	—
309,25	12,92	343,78	15,66	—	—

Таблица 3

Расчетные значения вязкости HFC-32 в состоянии разреженного газа

$T$ , К	240	280	300	320	360	400
$\eta_0$ , мкПа·с	10,7	12,2	13,0	13,7	15,3	16,8

взаимодействия. Для многоатомных газов, примером которых служит молекула дифторметана, необходим учет различных энергетических состояний молекул, более того, потенциал межмолекулярного взаимодействия таких молекул не является, строго говоря, сферически симметричной функцией.

Теоретические соотношения для расчета коэффициентов переноса в первом приближении имеют вид [9–13]

$$\lambda_0 = \frac{9,3280(T/M)^{0,5}}{\sigma^2 \Omega^*(T^*)}; \quad (2)$$

$$\eta_0 = \frac{0,026693(TM)^{0,5}}{y^2 \Omega^*(T^*)}; \quad (3)$$

где  $\lambda_0$  и  $\eta_0$  — соответственно теплопроводность и вязкость разреженного газа;  $M$  — молекулярная масса;  $T$  — абсолютная температура;  $\Omega^*(T^*)$  — приведенный интеграл столкновений;  $T^* = kT/\epsilon$  — приведенная температура;  $\sigma$  и  $\epsilon/k$  — скейлинговые индексы, соответствующие параметрам принятой модели межмолекулярного взаимодействия;  $k$  — постоянная Больцмана.

Информация о характере межмолекулярного взаимодействия получена по экспериментальным данным о вязкости HFC-32 в состоянии разреженного газа с использованием модельного потенциала 12–6 Леннард — Джонса [10] и опытных данных Лисаля, Ватанабе и Вачека [11]. Найденные в работе значения эффективных параметров потенциала приняты также в расчетах теплопроводности и составили:  $\sigma = 0,4098$  нм,  $\epsilon/k = 289,65$  К [11–14]. В табл. 3 представлены значения вязкости  $\eta_0$ . Интегралы столкновений рассчитаны по данным работы [15]. На рис. 1 показано сравнение расчетных значений с экспериментальными данными [11, 14].

Максимальное отклонение расчетных значений  $\eta_0$  от опытных данных [11] при  $T = 298,15$  К составило 1,7% и не превышает оценки погрешности этих данных в  $\pm 3,9\%$ . Расхождения с данными Геллера [14], при неко-

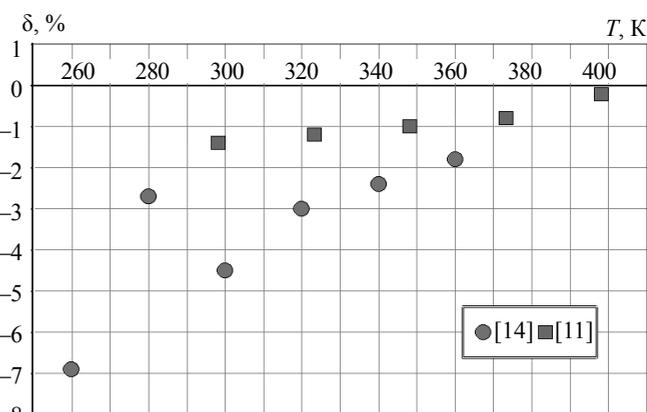


Рис. 1. Отклонения расчетных данных по вязкости HFC-32 в состоянии разреженного газа от экспериментальных значений

торых температурах, больше. Расчет отклонений проводился по формуле  $\delta = 100(\eta_{экс} - \eta_{рас})/\eta_{экс}$ , %.

Для одноатомных разреженных газов известно соотношение [9–10]

$$\lambda_0 = \frac{5}{2} \eta_0 C_{v_0}. \quad (4)$$

Многоатомный газ в подобной интерпретации описывается по Эйкену [10] как некоторая сумма двух вкладов в перенос энергии, которым соответствуют коэффициенты переноса поступательного движения и внутренней энергии молекул, т. е.

$$\frac{\lambda_0 M}{\eta_0} = f_{tr} C_{v,tr} + f_{int} C_{v,int} \quad (5)$$

Выражения для  $f_{tr}$  и  $f_{int}$  теоретически обоснованы Мейсоном и Мончиком [16]

$$f_{tr} = \frac{5}{2} \left[ 1 - \frac{10}{3\pi} \left( 1 - \frac{2}{5} \frac{\rho D_{int}}{\eta_0} \right) \left( \frac{C_{rot}}{RZ_{rot}} + \frac{C_{vib}}{RZ_{vib}} \right) \right]; \quad (6)$$

$$f_{int} = \frac{\rho D_{int}}{\eta_0} \left( 1 + \frac{5}{p} \left( 1 - \frac{2}{5} \frac{\rho D_{int}}{\eta_0} \right) \left( \frac{C_{rot}}{C_{int} Z_{rot}} + \frac{C_{vib}}{C_{int} Z_{vib}} \right) \right), \quad (7)$$

здесь  $\rho$  — плотность,  $D_{int}$  — коэффициент диффузии внутренней энергии,  $C_{rot}, C_{vib}$  — вращательная и колебательная составляющие идеально-газовой теплоемкости;  $C_{v, tr}, C_{v, int}$  — трансляционная и обусловленная внутренней энергией молекул составляющие теплоемкости;  $Z_{rot}, Z_{vib}$  — числа столкновений соответственно для вращательной и колебательной релаксации молекул.

При температурах, реализуемых в низкотемпературных установках, где используется HFC-32, оставаясь в контексте рассмотрения процессов релаксации, возможно принять  $Z_{vib} \gg Z_{rot}$  [16, 17]. Температурную зависимость  $Z_{rot}$  учитывали по Паркеру [18].

Идеально-газовую теплоемкость рассчитывали по Вассерману А. А. [19]

$$\frac{C_{p0}}{R} = \sum_{i=0}^3 c_i \theta^i, \quad (8)$$

где  $c_0 = 4,3914$ ;  $c_1 = -0,7156$ ;  $c_2 = 0,4365$ ;  $c_3 = -0,03702$ ;  $\theta = T/100$ .

Молекула диформетана полярна ( $\mu = 1,978$  D [3]) и в этом случае в (6) и (7) использовали эффективный коэффициент диффузии  $D_{int}^*$  [16], поскольку резонансный обмен энергией вращательного движения для молекул полярного газа может быть весьма значительным и рутинное предположение для HFC-32 о замене  $D_{int}$  на коэффициент самодиффузии  $D_{11}$  не вполне корректно. Соответственно

$$D_{int}^* = D_{11} \left[ 1 + \frac{Z^1}{Z_0} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Данные об эффективном коэффициенте диффузии R32  $D_{int}^*$  в литературе отсутствуют. Значения  $Z^1/Z_0$  в (9) были оценены по данным измерений Сриваставы и Дасгупты [20], выполненных для полярного газа — аммиака.

Таблица 4

Значения  $\lambda_0, Z^1/Z_0$  и  $Z_{rot}$  HFC-32

T, K	253,15	298,15	323,15	348,15	373,15	423,15
$Z^1/Z_0$	0,150	0,109	0,094	0,081	0,070	0,048
$Z_{rot}$	1,57	1,86	2,02	2,18	2,33	2,63
$\lambda_0, \text{мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	9,03	12,51	14,39	16,39	18,43	22,87

В табл. 4 указаны значения  $Z_{вр}, Z^1/Z_0$  и теплопроводности  $\lambda_0$  диформетана в состоянии разреженного газа, полученные расчетом по формулам (5)–(7).

О согласии расчетных значений  $\lambda_0$  с данными экспериментов можно судить по рис. 2.

Расхождения экспериментальных данных Танаки с соавторами от расчета не превышают 0,6% (опытные данные ниже) во всем температурном интервале исследований. Опытные точки Гросса и Сонга отличаются от расчетных значений при 285,25 К на 6,5% и на 1,1% при 344,95 К (опытные данные выше). Расхождения

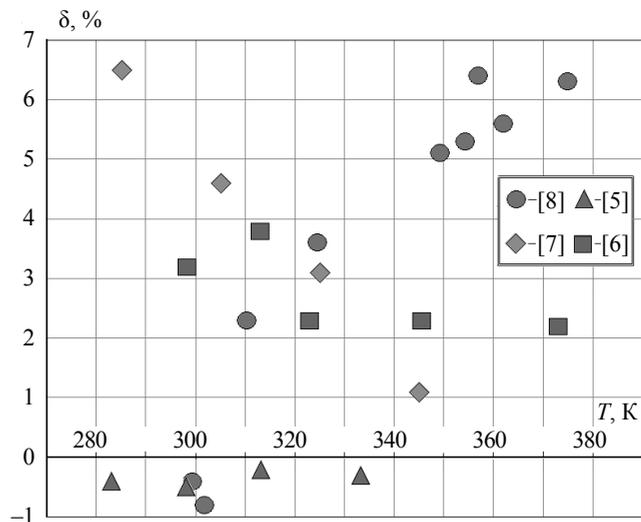


Рис. 2. Отклонения расчетных данных по теплопроводности HFC-32 в состоянии разреженного газа от экспериментальных значений

с данными Ленеиндре с сотрудниками в пределах погрешности эксперимента при температурах 300–340 К и возрастают до 6,1% при 403,15 К (опытные данные выше). С данными Геллера с соавторами [6] максимальное расхождение 4,1% при температуре 255,15 К и уменьшается до 2,8% при 382,94 К (расчетные данные ниже).

В целом полученные результаты позволяют в определенной степени оптимистично оценить возможность прогноза теплопроводности полярного многоатомного газа HFC-32 в состоянии разрежения, полагаясь на теоретические представления молекулярно-кинетической теории. Погрешность расчета составляет порядка  $\pm 3\%$  по сравнению с данными эксперимента.

### Список литературы

1. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Холодильные агенты в рамках Монреальского протокола // Холодильная техника. 2013. №3. С. 58–60;
2. Бараненко А. В. Холод в глобальном мире // Холодильная техника. 2013. №3. С. 4–9.
3. Sifner O. Survey of experimental data of thermophysical properties for difluoromethane HFC-32// Proc. 13<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, June 22–27, 1997, Boulder, Colorado, USA.
4. Цветков О. Б., Лантев Ю. А. Исследование теплопроводности газообразных безхлорных хладагентов методом коаксиальных цилиндров // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке: материалы 6-й МНТК, 13–15 ноября 2013 г. — СПб.: НИУ ИТМО, 2013. — С. 293–297.
5. Tanaka Y., Matsua S., Taya S. Gaseous thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32), pentafluoroethane (HFC-125) and their mixtures// Proc. 12<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, 12–24 June, 1994, USA. — Boulder, 1994.
6. Geller V. Z., Paulaitis M. E. Thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32) in the supercritical region // Prepr. 12<sup>th</sup> Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 1994.
7. Gross U., Song Y. W. Thermal conductivities of new refrigerants R125 and R32 measured by the transient hot-wire method // Proc. 12<sup>th</sup> Symposium on thermophysical properties, 12–24 June 1994, USA, Boulder, 1994.

8. 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.

9. Ферцигер Д., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. — М.: Мир, 1976. — 554 с.

10. Гиршфельдер Д., Кертис С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 930 с.

11. Lissal M., Watanabe K. Vacek V. Calculation of second virial coefficients and gaseous viscosities HFC-32 (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), HFC-23 (CHF<sub>3</sub>), and HCFC-22 (CHClF<sub>2</sub>) // *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, № 6. P. 1269–1280.

12. Huber M. L., Frend D. G., Ely J. E. Prediction of the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. 1992. Vol. 80. P. 249–261.

13. McLinden M. O., Klein S. A. Perkins R. A. An extended corresponding states model for the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures // *Int. J. Refrigeration*. 2000. Vol. 23. P. 43–63.

14. Viscosities of HFC-32 and HFC-32/Lubricant mixtures/V. Z. Geller, M. E. Paulaitis, D. B. Bivens, A. Yokozeki // *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, N 1.

15. Kestin J., Ro S. T., Wakeham W. A. An extended low of corresponding states for equilibrium and transport properties of the noble gases // *Physica*. 1972. Vol. 58, N 1. P. 165–211.

16. Mason E. A., Monchik L. Heat conductivity of polyatomic and polar gases // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 1622–1639.

17. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.

18. Цветков О. Б. Теплопроводность холодильных агентов. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. 220 с.

19. Вассерман О. А., Фоми́нский Д. В. Термодинамічні властивості альтернативних холодоагентів R32 і R125// Одеські націон. морської університет. — Одеса, 2002. С. 257.

20. Sriwastava B. N., Das Gupta A. Thermal conductivity of gaseous ammonia at different temperatures // *Physics of Fluids*. 1966. Vol. 9, No 4.

5. Tanaka Y., Matsua S., Taya S. Gaseous thermal conductivity of difluoromethane (HFC-32), pentafluoroethane (HFC-125) and their mixtures. *Proc. 12th Symposium on Thermophysical Properties*, 12–24 June, 1994, USA. — Boulder, 1994.

6. 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.

7. Gross U., Song Y. W. Thermal conductivities of new refrigerants R125 and R32 measured by the transient hot-wire method. *Proc. 12th Symposium on thermophysical properties*, 12–24 June 1994, USA, Boulder, 1994.

8. 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.

9. Ферцигер Д., Капер Г. Теория математическая теория процессов переноса в газах. — Москва: Мир, 1976. 554 с. (in Russian).

10. Гиршфельдер Д., Кертис С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 930 с. (in Russian).

11. Lissal M., Watanabe K. Vacek V. Calculation of second virial coefficients and gaseous viscosities HFC-32 (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), HFC-23 (CHF<sub>3</sub>), and HCFC-22 (CHClF<sub>2</sub>). *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, No 6. P. 1269–1280.

12. Huber M. L., Frend D. G., Ely J. E. Prediction of the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 1992. Vol. 80. P. 249–261.

13. McLinden M. O., Klein S. A. Perkins R. A. An extended corresponding states model for the thermal conductivity of refrigerants and refrigerant mixtures. *Int. J. Refrigeration*. 2000. Vol. 23. P. 43–63.

14. Viscosities of HFC-32 and HFC-32/Lubricant mixtures/V. Z. Geller, M. E. Paulaitis, D. B. Bivens, A. Yokozeki. *Int. J. Thermophys.* 1996. Vol. 17, N 1.

15. Kestin J., Ro S. T., Wakeham W. A. An extended low of corresponding states for equilibrium and transport properties of the noble gases. *Physica*. 1972. Vol. 58, N 1. P. 165–211.

16. Mason E. A., Monchik L. Heat conductivity of polyatomic and polar gases. *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 1622–1639.

17. Altunin V. V. Heatphysical properties of dioxide of carbon. — Moscow: Izd-vo standartov, 1975. 546 p. (in Russian).

18. Tsvetkov O. B. Heat conduction of refrigerating agents. — Leningrad, 1984. 220 p. (in Russian).

19. Vasserman O. A., Fomin'skii D. V. Thermodynamic properties of alternative coolants of R32 and R125// Odes'kii natsion. mors'koi universitet. — Odesa, 2002. p. 257. [in Ukrainian].

20. Sriwastava B. N., Das Gupta A. Thermal conductivity of gaseous ammonia at different temperatures. *Physics of Fluids*. 1966. Vol. 9, No 4.

## References

1. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. Refrigerating agents within the Montreal protocol. *Kholodil'naya tekhnika*. 2013. No 3. p. 58–60. (in Russian).

2. Baranenko A. V. Cold in the global world. *Kholodil'naya tekhnika*. 2013. No 3. p. 4–9. (in Russian).

3. Sifner O. Survey of experimental data of thermophysical properties for difluoromethane HFC-32. *Proc. 13th Symposium on Thermophysical Properties*, June 22–27, 1997, Boulder, Colorado, USA.

4. Tsvetkov O. B., Laptev Yu. A. «The low-temperature and food technologies in the XXI century». 6 International conference, 13–15.11.2013. — SPb.: ITMO University, 2013. p. 293–297. (in Russian).