

Экспериментальное исследование плотности бинарных смесей хладагентов R23-HFE 347mcc и разработка локального многоконстантного уравнения состояния вириального типа *

Канд. техн. наук А.А. СУХИХ, М.А. ЗАКОПЫРИН, канд. техн. наук В.Ф. УТЕНКОВ
Московский энергетический институт (Технический университет)

The experimental PVTX-data are presented for gas phase, curve of condensation and two-phase region of binary system R23 –HFE 347mcc with concentrations of second component from 12,22 to 30,77 % (mass). The measurements are carried out by isochoric-related method of subsequent expansions in diapasons of temperatures from 288,15...353,15 K at pressures up to 3 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 uncertainty of compressibility approximation is 0,066 %.

Экспериментальное исследование pVT -свойств тетрафторбутанолового эфира HFE347mcc и его смесей с R23 проводилось в соответствии с концепцией продвижения на рынок озонобезопасных рабочих тел с низким потенциалом глобального потепления. В рамках этой программы ранее исследовалась бинарная система R14-HFE 347mcc [2].

Новые высококапильные рабочие тела с кривыми упругости, близкими к кривым упругости распространенных фреонов R114 и R11, предназначены для их замещения в теплонасосных установках и системах кондиционирования воздуха. Добавление низкокапильных компонентов, таких, как хладон R23, позволяет формировать неазеотропные бинарные системы, близкие по параметрам к весьма распространенному R22. Термодинамические свойства таких систем дают возможность снижения и холодильных циклах как внешних необратимых потерь (уменьшение среднего температурного напора в конденсаторе и испарителе установки), так и внутренних (при дросселировании и сжатии рабочего тела). Достигаются более высокие значения холодильного коэффициента или коэффициента преобразования теплоты (в теплонасосных установках).

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-08-00380 и 07-08-00492.

Тетрафторбутаноловый эфир $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ (HFE 347mcc) принадлежит к новой генерации озонобезопасных хладагентов с малыми значениями экологических потенциалов: время жизни $LT = 5...6$ лет, а потенциал глобального потепления GWP (за 100 лет) = 368. Его рассматривают в качестве возможного заменителя фтортрихлорметана CFC_3 (R11).

Трифторметан CHF_3 (R23, HFC23) также относится к озонобезопасным веществам с $ODP = 0$. Экспериментально обоснованные формулировки теплофизических свойств жидкого и газообразного R23 приведены в первом томе фундаментальной монографии [1], где содержится полный набор уравнений для расчета термодинамических свойств R23 на кривой жидкость – пар и в однофазных областях, а также таблицы давлений насыщения, плотности, энтальпии и энтропии в диапазоне температур $T = 233 ... 473$ К при давлениях $p = 0,1...20$ МПа.

Принятые значения критических параметров $T_{кр}$, $p_{кр}$, $\rho_{кр}$ и нормальной температуры кипения $T_{нк}$ компонентов бинарной системы хладагентов указаны в табл. 1.

В настоящей работе данные для pVT -зависимости бинарной системы хладагентов R23-HFE 347mcc в перетрете, насыщенном и влажном паре получили на экспериментальной установке с двухкамерной пьезомет-

Таблица 1
Характерные константы индивидуальных компонентов бинарной смеси

Обозначение	Химическая формула	Молярная масса, кг/моль	Критические параметры			$T_{нк}$, К
			$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, кПа	$\rho_{кр}$, кг/м ³	
HFE347mcc	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$	200,067	437,7	2476	530	307,35
R23	CHF_3	70,016	299	4820	525	191,01

Таблица 2

Экспериментальные значения данных объемов и коэффициентов сжимаемости бинарной системы R23-HFE 347мес

Концентрация HFE347мес, мас. %	T, К	p, бар	Z	v, м ³ /кмоль	Агрегатное состояние	Концентрация HFE347мес, мас. %	T, К	p, бар	Z	v, м ³ /кмоль	Агрегатное состояние	
30,77	333,15	12,906	0,89529	1,9213	Перегретый пар	16,4	353,15	28,005	0,86197	0,90374	Перегретый пар	
		0,4565	0,92314	2,704				20,826	0,90205	1,2718		
		6,8698	0,94368	3,8052				15,29	0,93195	1,7097		
		4,9602	0,95891	5,3549				11,125	0,95426	2,5186		
		3,5565	0,96755	7,5157				8,0438	0,97096	3,5443		
		2,5501	0,97629	10,605				5,7825	0,98226	4,9877		
		1,8253	0,98339	14,923				4,1445	0,99073	7,019		
		1,3016	0,98683	21,001				2,9533	0,9935	9,8773		
	353,15	13,874	0,90937	1,9246	Точка росы		2,1032	0,99965	13,9	Точка росы		
	343,15	13,402	0,9033	1,923			1,4958	0,99646	19,561			
	328,15	12,658	0,89105	1,9207	Влажный пар		1,0646	0,99803	27,527	Точка росы		
	323,15	12,409	0,88671	1,9199			353,15	29,038	0,85269		0,86221	
	318,22	12,164	0,88234	1,9192	Влажный пар		333,15	26,655	0,82828	0,86074	Перегретый пар	
	318,15	12,159	0,88212	1,9191			308,15	23,578	0,79049	0,85897		
	317,15	12,071	0,87847	1,919	Перегретый пар		304,15	23,065	0,78319	0,8587	Точка росы	
	315,15	11,923	0,87306	1,9187			303,15	22,936	0,78133	0,85863		
	313,15	11,752	0,86592	1,9184	Перегретый пар		303,05	22,923	0,78114	0,85862	Влажный пар	
	323,15	9,1185	0,91691	2,7018			302,15	22,765	0,77801	0,85856		
	313,15	8,7767	0,91002	2,6996	Точка росы		300,15	22,433	0,77164	0,85843	Влажный пар	
	308,54	8,6185	0,90704	2,6987			298,15	22,126	0,76608	0,85829		
	308,15	8,594	0,90519	2,6986	Влажный пар		353,15	21,577	0,89163	1,2133	Перегретый пар	
	303,15	8,2783	0,88597	2,6976			333,15	19,98	0,8737	1,2113		
	301,15	8,127	0,87542	2,6972	Перегретый пар		308,15	17,922	0,84553	1,2088	Точка росы	
	298,15	7,9736	0,86734	2,6965			303,15	17,508	0,83951	1,2083		
	16,4	343,15	26,35	0,8498	0,903		Перегретый пар	300,15	17,283	0,83584	1,208	Точка росы
		333,15	25,687	0,83671	0,90228			299,15	17,181	0,83426	1,2079	
		323,15	24,506	0,8223	0,90159		Точка росы	298,71	17,144	0,83379	1,2079	Влажный пар
		318,15	23,908	0,81454	0,90124			298,65	17,135	0,83348	1,2079	
313,15		23,303	0,8063	0,90090	Точка росы	298,15	17,055	0,83097	1,2078	Перегретый пар		
313		23,285	0,80606	0,90089		24,203	0,79888	0,85934				
312,15		23,153	0,80361	0,90081	Влажный пар	18,344	0,85203	1,2063				
311,15		23,005	0,80098	0,90077		13,651	0,89227	1,7018				
310,15		22,864	0,79859	0,9007	Перегретый пар	10,022	0,92186	2,3049				
309,15		22,707	0,7956	0,90063		7,2910	0,94374	3,3702				
						5,2674	0,95948	4,7427				
						3,7874	0,97085	6,6742				
					2,7100	0,97759	9,3022					
					1,9409	0,98528	13,217					
					1,3854	0,98970	18,560					

Таблица 3
Матрица индексов суммирования уравнения состояния системы R23-HFE 347тсс

	x^0	x^1	x^2	x^3	x^4
w^1	4	4	4	—	—
w^2	3	3	3	3	—
w^3	5	0	5	0	5

рической ячейкой равновесия ($V_1 = 2,5V_2$), геометрическую константу которой $N_{\pm} = (V_1 + V_2)/V_1$ определяли в специальных тарировочных опытах. Наиболее существенные особенности экспериментальной установки и технологии измерений описаны в [3]. Предельные погрешности измерения температуры и давления в ячейке равновесия оцениваются $\Delta T = \pm 0,03$ К; $\delta p = \pm 0,05$ %.

Составы смесевых хладагентов готовили весовым способом. Погрешность определения состава газовой смеси

Таблица 4
Коэффициенты уравнения состояния бинарной системы R23-HFE 347тсс

$b_{00} = 0,213744549 \cdot 10^1$	$b_{20} = 0,838175726 \cdot 10^1$
$b_{01} = -0,202330452 \cdot 10^1$	$b_{21} = -0,465919327 \cdot 10^1$
$b_{02} = 0,500334154 \cdot 10^1$	$b_{22} = 0,107779256 \cdot 10^1$
$b_{03} = -0,596037055 \cdot 10^1$	$b_{23} = 0,245573040 \cdot 10^1$
$b_{04} = 0,281096202 \cdot 10^1$	$b_{24} = 0,133111877 \cdot 10^1$
$b_{10} = 0,523953678 \cdot 10^1$	$b_{30} = 0,215131703 \cdot 10^1$
$b_{11} = -0,890115423 \cdot 10^1$	$b_{31} = -0,237112416 \cdot 10^1$
$b_{12} = -0,598835483 \cdot 10^1$	$b_{32} = 0,183694165 \cdot 10^1$
$b_{13} = 0,200600807 \cdot 10^1$	$b_{33} = -0,172073401 \cdot 10^1$
$b_{14} = -0,105113696 \cdot 10^1$	$b_{34} = 0,441385079 \cdot 10^1$
$b_{20} = 0,103465806 \cdot 10^1$	$b_{35} = 0,507599266 \cdot 10^1$
$b_{22} = 0,181750364 \cdot 10^1$	$b_{36} = -0,91758041 \cdot 10^1$
$b_{23} = -0,146219121 \cdot 10^1$	$b_{37} = -0,61819871 \cdot 10^1$
$b_{24} = 0,781864867 \cdot 10^1$	$b_{38} = 0,118306244 \cdot 10^1$
$b_{25} = -0,252878916 \cdot 10^1$	$b_{39} = -0,638314291 \cdot 10^1$
$b_{26} = 0,306575685 \cdot 10^1$	$b_{40} = 0,558264806 \cdot 10^1$
$b_{28} = -0,824399163 \cdot 10^1$	$b_{41} = 0,18054507 \cdot 10^1$
$b_{29} = 0,327835914 \cdot 10^1$	$b_{42} = -0,341969499 \cdot 10^1$
$b_{31} = 0,502046082 \cdot 10^1$	$b_{43} = 0,137050193 \cdot 10^1$
$b_{32} = -0,171843238 \cdot 10^1$	$b_{44} = 0,33630986 \cdot 10^1$
$b_{33} = -0,354808179 \cdot 10^1$	

была не ниже 0,03 %. Индивидуальные компоненты исследуемой системы содержали не менее 99,9 % основного продукта. При расчете плотности погрешность оценивалась авторами в $\pm 0,16$ %.

В табл. 2 приведены экспериментальные молярные объемы v и коэффициенты сжимаемости Z системы хладагентов R23-HFE 347тсс. Они получены на следующих квазиизохорах и изотермах:

✓ на пяти квазиизохорах в диапазоне температур 288,15 ... 353,15 К и давлениях до 2,9038 МПа для смесей трех составов с содержанием HFE 347тсс: 12,22; 16,4 и 30,77 мас. %;

✓ на базовой изотерме 353,15 К в интервале давлений 1,2906 ... 0,13016 МПа для смеси, содержащей 30,77 мас. % HFE 347тсс;

✓ на базовой изотерме 333,15 К в интервале давлений 0,109 ... 5,0987 МПа для смеси, содержащей 9,40 мас. % HFE 347тсс;

✓ на базовой изотерме 313,15 К в интервале давлений 2,4205 ... 0,13854 МПа для смеси, содержащей 12,22 мас. % HFE 347тсс.

Уравнение состояния системы R23-HFE347тсс строилось на массиве экспериментальных pVx -данных, представленных в табл. 2, и расчетных значений плотности R23 [1] при параметрах смеси в форме вириального разложения:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{ijk}(\omega^i x^j \tau^{-k}), \quad (1)$$

где $Z = pv/RT$;

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

x – молярные доли первого компонента;

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

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

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

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (z_i - 1 - \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n b_{jkl}(\omega^j x^k \tau^{-l})), \quad (2)$$

где $w_i = 1/(\delta z_i)^2$ – весовая функция;

Таблица 5
Коэффициенты сплаймических интерполяционных уравнений для R23 (при $\tau = T/100$)

j	α_j	β_j	γ_j
0	12,304738	14,214576	55,790852
1	-34,681429	-33,622323	-201,98257
2	209,67974	0,75219442	699,88531
3	-342,40717	131,14625	-1219,5008
4	220,03892	-144,37032	827,29148

Таблица 6

Термодинамические свойства бинарной системы R23-HFE 347мес в газовой фазе

p , МПа	$X = 0,95$			$X = 0,9$			$X = 0,85$		
	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	3,06	483,4	3,466	3,32	467,7	3,253	3,58	455,1	3,074
0,2	6,18	482,5	3,388	6,71	467,7	3,184	7,24	456,3	3,014
0,3	9,35	481,7	3,343	10,17	467,4	3,143	10,98	457,2	2,980
0,4	12,57	480,8	3,309	13,71	466,9	3,114	14,83	457,5	2,956
0,5	15,86	480	3,283	17,32	466,1	3,090	18,78	457,6	2,936
1	33,29	475,2	3,197	36,84	459,6	3,004	40,52	453,1	2,862
1,5	52,69	469,7	3,139	58,82	450,4	2,939	64,5	448,2	2,814
2	74,66	463,3	3,092	81,47	443,8	2,893	85,25	454	2,811
$T = 313,15 \text{ K}$									
0,1	2,96	491,2	3,491	3,22	475,5	3,278	3,47	462,7	3,099
0,2	5,97	490,5	3,415	6,5	475,4	3,209	7,03	463,6	3,038
0,3	9,03	489,7	3,369	9,83	475	3,169	10,65	464,1	3,003
0,4	12,13	489	3,336	13,24	474,6	3,139	14,37	464,4	2,979
0,5	15,29	488,2	3,31	16,7	473,9	3,116	18,17	464,5	2,959
1	31,9	483,8	3,225	35,05	468,6	3,034	38,68	461,6	2,891
1,5	50,08	478,9	3,17	55,21	461,1	2,974	62,29	458,1	2,847
2	70,2	473,4	3,125	77,29	454,4	2,928	–	–	–
$T = 323,15 \text{ K}$									
0,1	2,87	498,8	3,516	3,12	482,9	3,302	3,37	469,7	3,121
0,2	5,78	497,8	3,438	6,29	482,1	3,231	6,81	469,7	3,058
0,3	8,73	496,9	3,392	9,51	481,3	3,189	10,33	469,4	3,02
0,4	11,72	495,9	3,358	12,79	480,4	3,158	13,92	469,1	2,993
0,5	14,76	495	3,332	16,12	479,4	3,133	17,58	468,6	2,972
1	30,63	490,2	3,246	33,49	473,6	3,05	37,12	465	2,902
1,5	47,78	485,3	3,19	52,21	466,9	2,992	60,21	462	2,859
2	66,45	480,3	3,147	73,03	460,4	2,947	–	–	–

Продолжение таблицы 6

p , МПа	$X = 0,95$			$X = 0,9$			$X = 0,85$		
	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)
$T = 333,15 \text{ K}$									
0,1	2,78	506,2	3,538	3,02	490	3,324	3,27	476,5	3,142
0,2	5,59	504,8	3,46	6,09	488,3	3,25	6,6	475,1	3,074
0,3	8,44	503,5	3,412	9,20	486,7	3,205	9,99	473,6	3,033
0,4	11,32	502,2	3,378	12,35	485,1	3,172	13,45	472,3	3,003
0,5	14,24	500,9	3,35	15,54	483,5	3,146	16,97	470,9	2,979
1	29,43	495	3,26	32,05	475,9	3,057	35,66	465	2,902
1,5	45,7	489,8	3,204	49,63	469,3	3	58,25	461,9	2,859
2	63,23	485,1	3,162	69,11	463,4	2,957	—	—	—
$T = 343,15 \text{ K}$									
0,1	2,69	513,7	3,56	2,93	497	3,344	3,16	483,2	3,162
0,2	5,41	511,7	3,48	5,89	494,2	3,267	6,38	480,1	3,089
0,3	8,16	509,7	3,431	8,88	491,6	3,22	9,64	477,3	3,044
0,4	10,94	507,9	3,395	11,9	489	3,184	12,96	474,6	3,01
0,5	13,75	506,2	3,366	14,95	486,6	3,155	16,33	472,1	2,983
1	28,28	498,6	3,271	30,67	476,6	3,059	34,21	462,8	2,895
1,5	43,8	492,9	3,213	47,34	469,3	3	—	—	—
2	60,42	488,5	3,172	65,75	464,2	2,959	—	—	—
$T = 353,15 \text{ K}$									
0,1	2,61	521,1	3,582	2,84	504,1	3,365	3,06	489,9	3,181
0,2	5,24	518,4	3,499	5,69	500	3,284	6,16	485,1	3,103
0,3	7,89	515,9	3,448	8,56	496,2	3,233	9,28	480,7	3,054
0,4	10,56	513,4	3,41	11,45	492,7	3,194	12,45	476,6	3,016
0,5	13,26	511,1	3,38	14,36	489,4	3,163	15,65	472,9	2,985
1	27,17	501,7	3,28	29,32	476,2	3,058	32,73	459,3	2,885
1,5	42,02	495,1	3,22	45,26	467,9	2,996	—	—	—
2	57,98	490,9	3,179	62,97	463,3	2,956	—	—	—

δ – максимальная относительная погрешность сжимаемости по всей совокупности опытных данных;
 n – число опытных точек.

Система линейных уравнений решалась методом Гаусса с выборкой главного элемента по графам.

Так как использование уравнения со сплошной матрицей индексов суммирования приводит к резкому нарастанию числа коэффициентов при увеличении степени по плотности, то использовали методику [2], позволяющую опускать часть старших членов. На этом этапе отбирали матрицы индексов суммирования, при которых среднеквадратическая погрешность аппроксимации минимальна. На втором этапе по этим матрицам рассчитывали термодинамические свойства (плотность, изобарная и изохорная теплоемкости, энтальпия, энтропия, коэффициент Джоуля-Томсона, скорость звука) при трех концентрациях с выходом на $x = 1$ (R23).

Возможные дефекты уравнения более ярко проявляются на таких свойствах, как теплоемкости c_p , c_v и скорость звука. Среди полученных уравнений отобрано то, которое практически воспроизводит термодинамические свойства R23, что, безусловно, является верификацией уравнения состояния бинарной системы.

Для заданного массива экспериментальных $pVTx$ -данных и расчетных значений удельного объема R23 [1] при параметрах смеси, величина среднеквадратического отклонения аппроксимации вычислялась по соотношению:

$$\sigma_r = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (1 - z^i / z^i)^2}{n - m}}, \quad (3)$$

где z^i , z^i – соответственно экспериментальное и расчетное значение сжимаемости в каждой точке;

n – число экспериментальных точек;

m – число эмпирических констант уравнения.

В программу нахождения коэффициентов b_{ij} уравнения состояния заложена возможность произвольного набора матрицы индексов суммирования по плотности и температуре. Матрица индексов суммирования уравнения состояния представлена в табл. 3, а коэффициенты b_{ij} – в табл. 4.

Уравнение состояния воспроизводит экспериментальные p, v, T, x -данные и расчетные значения удельного объема R23 [1] при параметрах смеси со средней квадратической погрешностью 0,086 %, а гистограмма отклонений близка к нормальной:

0	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	-0,05	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
4	1	0	6	8	40	60	6	4	3	0

Для расчета энтальпии h , теплоемкости при постоянном давлении c_p и энтропии S R23 в идеально-газовом состоянии в работе [1] используются интерполяционные уравнения (4) – (6), коэффициенты которых представлены в табл. 5:

$$\frac{(h_i^0 - h_j^0)}{RT} = \sum_{i=0}^4 \frac{a_i}{\tau^{i+1}} \quad (4)$$

$$\frac{c_p^0}{R} = \sum_{i=0}^4 \frac{b_i}{\tau^{i+1}} \quad (5)$$

$$\frac{S_i^0}{R} = \sum_{i=0}^4 \frac{\gamma_i}{\tau^{i+1}} \quad (6)$$

Идеально-газовая теплоемкость c_p^0 фторэфира HFE 347тсс в работах [4,5] аппроксимирована обобщенным полиномом вида :

$$c_p^0/R = -1,0243\tau^{-1} + 13,6432\tau^{-0} + 45,23\tau^1 - 23,537\tau^2, \quad (7)$$

где $\tau = T/1000$.

Уравнение состояния (1) бинарной системы R23-HFE 347тсс описывает термодинамические свойства в диапазоне температур 303,15...353,15 К и концентрации R23 в диапазоне 0,85...1,0 мольных долей.

В табл. 6 представлены расчетные значения плотности ρ , энтальпии h и энтропии s при шести температурах и трех мольных концентрациях X бинарной системы R23-HFE 347тсс в газовой фазе.

Список литературы

1. Аштулин В.В., Геллер В.З., Кременевская Е.А. и др. Теплофизические свойства фреонов. – М.: Издательство стандартов, 1985.
2. Сухих А.А., Закопырин М.А., Утепов В.Ф. Экспериментальное определение плотности и построение локального уравнения состояния бинарной системы хладагентов R14-HFE 347тсс в газовой фазе // Холодильная техника. 2008. № 6.
3. Сухих А.А., Закопырин М.А., Аштулин В.В. Экспериментальное исследование термодинамических свойств бинарной системы гексафторида серы-перфторпропан // Вестник МЭИ. 2002. № 2.
4. Сухих А.А., Закопырин М.А., Утепов В.Ф. Уравнение состояния вириального типа и таблицы термодинамических свойств альтернативного хладагента HFE 347тсс // Холодильная техника. 2007. №5.
5. Сухих А.А., Закопырин М.А., Утепов В.Ф. Уравнение состояния Карнахана-Старлинга-де Сантиса эфира HFE 347тсс // Материалы докладов национальной конференции по теплоэнергетике НКТЭ-2006. Т.1. – Казань, 2006.