

Современные тенденции в аппроксимации термодинамических свойств хладагентов

Д-р техн. наук А.В.КЛЕЦКИЙ, В.В. МИТРОПОВ
СПбГУНиПТ

The review and brief characteristic of different types of equations of state, that are used for the approximation of thermodynamic properties of refrigerants is presented in the article. These equations themselves and the tables of properties, calculated with their help are necessary for the calculation of the processes and cycles and also for the heat exchange apparatuses of refrigerating machines. The paper presents specific useful information on thermodynamic characteristics of refrigerant R125.

Термодинамика является физико-математической наукой. Основываясь только на первом и втором ее законах, были выведены чисто аналитическим путем точные соотношения между различными термическими, калорическими и акустическими свойствами рабочих веществ, число которых превышает 20.

Для получения согласованных (не противоречащих друг другу) справочных данных, которые обычно приводятся в таблицах термодинамических свойств рабочего тела, их следует рассчитывать по одной и той же исходной информации, которая не должна быть избыточной. Традиционно в качестве такой информации использовались термическое уравнение состояния и температурная зависимость изобарной теплоемкости вещества в состоянии идеального газа c_p^o .

Многие из уравнений состояния, широко использовавшихся в прошлом для описания термодинамических свойств технически важных рабочих веществ, в том числе хладагентов (например, уравнения Мартина-Хау, Битти-Бриджмена, Казавчинского и т.д.), не применяются в настоящее время в связи с ограничениями по описываемому ими диапазону параметров состояния.

Напротив, по-прежнему используются вириальное уравнение состояния Майера-Боголюбова, некоторые из модификаций уравнения состояния Бенедикта-Вэбба-Рубина, а также взаимосогласованные уравнения состояния.

Теоретически обоснованное и имеющее простую структуру вириальное уравнение состояния пригодно для точного воспроизведения термодинамической поверхности вещества от идеального газа до плотностей, несколько превышающих критическую. При дополнении этого уравнения температурными зависимостями давления насыщения, плотности насыщенной жидкости и теплоемкости c_p^o оно позволяет составить таблицы термодинамических свойств на линии равновесия жидкость – пар и в области перегретого пара и таким образом дает всю информацию, необходимую для расчета процессов и теоретических циклов холодильных машин. Исключение составляют редко используемые

циклы с конденсацией при температурах, близких к критической, и заметным переохлаждением жидкости перед дроссельным вентилем.

В уравнении состояния Бенедикта-Вэбба-Рубина и его многочисленных модификациях (например, Морзи, Стробриджа и др.) длина разложения по плотности сокращена благодаря использованию экспоненциальных членов, что делает уравнение более компактным и расширяет охватываемый диапазон параметров состояния. Хотя эти уравнения не имеют теоретического обоснования, они используются в основном зарубежными авторами для описания термодинамической поверхности реальных газов [8].

Взаимосогласованные уравнения состояния представляют собой два сопряженных уравнения, одно из которых является эквивалентом вириального уравнения состояния, т.е. может быть легко пересчитано в традиционную вириальную форму, а второе обеспечивает продолжение термодинамической поверхности в область сверхкритических плотностей [1,2]. Для расчета цикла холодильной машины, как отмечалось выше, достаточно использовать первое из этих уравнений.

В качестве иллюстрации приведем его для хладагента R125:

$$Z = \frac{p}{\rho RT} = 1 + \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} \frac{\rho^j}{T^j}, \quad (1)$$

где Z – коэффициент сжимаемости;

p – давление, 10^5 Па;

ρ – плотность, г/см³;

T – температура, К;

R – газовая постоянная, $R = 0,692751$;

$\tau = T/T_{кр}$; $T_{кр} = 339,2$ К.

Коэффициенты b_{ij} представлены в таблице.

В последние годы для ряда холодильных агентов были разработаны калорические уравнения состояния в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности [9]. При этом свободная энергия (по определению равная разности между внутренней энер-

Коэффициенты b_i уравнения (1)

$b_{01}=0,322309$	$b_{02}=-11,2883$	$b_{03}=333,70764$	$b_{04}=-995,0036$	$b_{05}=764,34$
$b_{11}=1,81529$	$b_{12}=34,82643$	$b_{13}=-1121,1105$	$b_{14}=3394,182$	$b_{15}=-2621,3$
$b_{21}=-7,33857$	$b_{22}=-34,28152$	$b_{23}=1253,1516$	$b_{24}=-3851,97$	$b_{25}=2992,37$
$b_{31}=4,64779$	$b_{32}=12,32913$	$b_{33}=-465,03$	$b_{34}=1451,77$	$b_{35}=-1135,42$
$b_{41}=-1,67616$				

гией и произведением $T \cdot s$, где s – энтропия) складывалась из свободной энергии вещества в состоянии идеального газа и избыточной свободной энергии. Тем самым информация об изобарной теплоемкости идеального газа включалась в уравнение состояния, поэтому для расчета таблиц достаточно было одного исходного уравнения. Наличие простого соотношения между свободной энергией и давлением позволяет, при желании, пересчитать калорическое уравнение в обычное термическое (или выполнить обратный пересчет). Хотя глубоких принципиальных различий между этими уравнениями нет, необходимо отметить, что в отличие от модификаций уравнения Бенедикта–Вобба–Рубина, в которых используются слагаемые с целочисленными степенями температуры, многие новые калорические уравнения для хладагентов включают члены с дробными и весьма высокими (до 28) значениями показателей степеней.

К числу наиболее сложных, но одновременно и наиболее точных калорических уравнений относится уравнение, полученное Леммоном и Джекобсеном для хладагента R125 [6]. Оно представляет свободную энергию в виде суммы четырех разноструктурных групп слагаемых, которые содержат показательные функции не только от плотности, но и от температуры. Число коэффициентов только в выражении для избыточной свободной энергии равно 18, а дробных показателей степеней – 15.

Из курсов термодинамики известно, что свободная энергия является одной из четырех характеристических функций. Для этих функций характерен такой выбор независимых переменных, при котором все термодинамические свойства рабочего вещества могут быть представлены через саму функцию и ее частные производные. Независимыми переменными для свободной энергии являются температура и удельный объем, т.е. они совпадают с традиционными независимыми переменными термических уравнений состояния.

Особую группу уравнений состояния представляют уравнения, в которых совмещается описание свойств в широкой области параметров состояния с воспроизведением сингулярного поведения вещества в критической точке и ее окрестностях [3]. Эти уравнения имеют существенно более сложную структуру и содержат значительное число коэффициентов (до 50 и бо-

лее). На наш взгляд, построение таких уравнений тормозится для многих хладагентов отсутствием результатов прецизионных измерений изохорной теплоемкости в районе критической точки, а также тем, что в настоящее время аномальное поведение вещества в этой несомненно интересной области параметров состояния технически никак не используется.

Построение уравнений состояния обычно начинают с выделения той информации, которая измеряется в ходе экспериментальных исследований с минимальной погрешностью. К такой информации относятся зависимости давления насыщения p_s и плотности насыщенной жидкости ρ' от температуры. При аппроксимации опытных данных по давлению насыщения необходимо иметь в виду, что отсутствующие точные экспериментальные данные при низких давлениях, имеющих место при подходе к тройной точке многих хладагентов, нельзя заменять произвольной экстраполяцией по уравнению, полученному для умеренных и высоких давлений. Именно такая экстраполяция привела к тому, что вычисленная по табличным данным немецких [5] и японских [10] исследователей теплоемкость насыщенной жидкости хладагента R22 при 173 К оказалась соответственно на 20 % ниже и на 18 % выше экспериментального значения [7].

Аналогичную осторожность надо проявлять при аппроксимации опытных данных по плотности насыщенной жидкости, которую легко точно измерить в широком диапазоне температур, за исключением близких к критической, где ρ' круто падает.

Отметим, что в технических расчетах удобно иметь отдельные уравнения для p_s и ρ' .

Для хладагента R125 они могут быть записаны в следующем виде:

$$\tau \ln(p_s/p_{кр}) = B_1(1 - \tau) + B_2(1 - \tau)^{1,5} + B_3(1 - \tau)^{2,5} + B_4(1 - \tau)^4 + B_5(1 - \tau)^{4,5}, \quad (2)$$

где $B_1 = -7,48982$; $B_2 = 1,66598$; $B_3 = -2,49036$;

$$B_4 = 1,59093; B_5 = -4,6014;$$

$$p_{кр} = 3,62 \text{ МПа.}$$

$$T_s = T_{кр} + \sum_{i=3}^7 A_i \left(1 - \frac{\rho'}{\rho_{кр}}\right)^i \quad (3)$$

где $T_{кр} = 339,2 \text{ К}$;

$$\rho_{кр} = 0,572 \text{ г/см}^3;$$

$$A_3 = 54,65832, A_4 = 26,95914, A_5 = 5,96866,$$

$$A_6 = -0,58922, A_7 = -0,47301.$$

Отметим, что эти выражения органически включены в одно из двух взаимосогласованных уравнений состояния. Уравнения для p_s и p' часто приводятся в качестве дополнительной информации [5]. Но в принципе значения p_s и p' могут быть получены из точного уравнения состояния с помощью специальной программы. Эта программа сначала подбирает в итерационном процессе для каждой выбранной докритической изотермы такое давление, при котором соблюдается правило Максвелла, и принимает его за p_s , а затем определяет p' и p'' на этой изобаре.

Требования, предъявляемые к точности современных уравнений состояния, объективно должны быть высокими, поскольку при расчете таблиц термодинамических свойств приходится вычислять первые и вторые частные производные от давления и одну из третьих производных от свободной энергии. При аппроксимации опытных данных стремятся описать весь охваченный в экспериментах диапазон температур и давлений (с расчетом на возможные потребности), хотя на практике в настоящее время используется малая часть этого диапазона. Уравнение состояния должно: переходить при понижении плотности в уравнение состояния идеального газа; правильно воспроизводить температурную зависимость второго вириального коэффициента; обеспечить соблюдение четырех критических условий и выполнение ряда других требований.

Из вышесказанного следует, что программы расчета коэффициентов и термических и калорических уравнений состояния не могут быть простыми. Минимизируемые в них функционалы содержат несколько слагаемых. Искомые коэффициенты чаще всего (но не всегда) находят с помощью метода наименьших квадратов, иногда в нелинейном варианте.

Произошедшее в последние годы объединение экспериментальных стендов с ЭВМ, которые управляют ходом опыта и фиксируют его результаты, привело к заметному росту числа экспериментальных точек (до 1000 и более в некоторых исследованиях), что в определенной степени осложняет обработку опытных данных. К тому же анализ показывает, что некоторые измерения в принципе делать было нецелесообразно. Например, Леммон и Джекобсен [6] исключили из опытных p, v, T -данных де Вриза [4] для хладагента R125 свыше 150 экспериментальных точек при плотностях ниже 12 кг/м^3 , когда по его данным рассчитывали значения второго вириального коэффициента. Причина — возможная погрешность в опытах, связанная с вероятной окклюзией или поверхностной адсорбцией исследуемого вещества.

При статистической обработке экспериментальных данных на начальной стадии построения уравнения состояния принимается завышенное число коэффициентов, а затем отбрасываются наименее эффективные. В

итоге число коэффициентов сокращается примерно вдвое (например, в работе [6] с 32 до 18). Возможен и такой вариант оптимизации структуры уравнения состояния, при котором число коэффициентов увеличивается, начиная с минимального, путем добавления наиболее эффективных [11].

В настоящее время нет единого мнения о том, какой параметр лучше характеризует качество аппроксимации. В нашей стране предпочитают использовать среднеквадратическую относительную погрешность. В ряде зарубежных работ по аппроксимации термодинамических свойств хладагентов приводится сразу несколько параметров [4], в работе [6] предпочтение отдано среднему арифметическому из абсолютных значений относительных погрешностей.

Со своей стороны заметим, что сложность термодинамической поверхности реального газа такова, что в одной ее части характерной является относительная погрешность по плотности (например, для жидкости при низких температурах), а в другой — относительная погрешность по давлению (например, в окрестностях критической точки), и эти особенности необходимо учитывать при аппроксимации экспериментальных данных.

Список литературы

1. Клецкий А.В., Голубев И.Ф., Перельштейн И.И. Аммиак жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость / ГССД 91 — 85. — М.: Изд-во стандартов, 1986.
2. Митропов В.В., Клецкий А.В. Способы включения опытных данных в программу построения взаимосогласованных уравнений состояния // Известия СПбГУНиПТ, 2006. № 2.
3. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник МАХ. 2000. Вып. 4.
4. De Vries B. Thermodynamische eigenschaften der alternativen kältemittel R32, R125 und R143a — messungen und zustandsgleichungen. Dissertation, University of Hanover, Germany (1997).
5. Küper P., Löffler H.I. Eine neue dampftafel für das kältemittel 22. Kaltetechnik-Klimatisierung, 23(1971), N2.
6. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An equation of state for pentafluoroethane (HFC-125) for temperatures from the triple point (172,52 K) to 500 K and pressures to 60 MPa. NIST, Boulder, 2002.
7. Neilson E.F., White D. The heat capacity, heat of fusion, heat vaporization of chlorodifluoromethane between 16 K and boiling point. J. Amer. Chem. Soc. 79(1957).
8. Piao C.-C., Noguchi. M An international standard equation of state for the thermodynamic properties of HFC-125 (pentafluoroethane) J. Phys. Chem. Ref. Data, 27(1998), N4.
9. Span S., Wagner W. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids. Int. J. Thermophys. 24(2003), N1.
10. Thermophysical properties of refrigerants — R22. Tokyo. Japanese association of refrigeration, 1975.
11. Vasserman A.A., Fominsky D.V. Unified equations of state for ozone-safe refrigerants R32 and R125 Int. J. Thermophys. 22(2001), 1089.