

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

КОЗЛОВСЬКИЙ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 544.344.2;536.71

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ З
МЕТАНОМ, ЕТАНОМ І ПРОПАНОМ**

Спеціальність

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Одеса – 2021

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеському національному морському університеті

Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор

Вассерман Олександр Анатолійович

Професор кафедри суднових енергетичних установок та технічної експлуатації
Одеського національного
морського університету МОН України

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Недоступ Вадим Іоаннович

Головний науковий співробітник
Фізико-хімічного інституту
ім. А.В. Богатського НАН України

кандидат технічних наук, доцент

Лапаардін Микола Інокентійович

Доцент кафедри нафтогазових технологій,
інженерії та теплоенергетики
Одеської національної академії харчових
технологій МОН України

Захист дисертації відбудеться «14» вересня 2021 року о 10⁰⁰ в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.088.03 в Одеській національній академії харчових технологій за адресом: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Одеської національної академії харчових технологій за адресом: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082.

Автореферат розіслано « 13 » серпня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д41.088.03
доктор технічних наук, професор



В.І. Мілованов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Коло робочих речовин, які використовуються у холодильній техніці, за останній час суттєво розширилось завдяки прийнятим міжнародним угодам, які передбачають заміну традиційних холодоагентів, що руйнують озоновий шар Землі, озонобезпечними і природними речовинами, а також їх бінарними та потрійними сумішами.

З 1 січня 1996 року було припинено виробництво холодоагентів R11, R12, R502 згідно з Монреальським Протоколом, підписаним у 1987 році, і його більш жорсткою редакцією, прийнятою в 1992 році у Копенгагені на черговій зустрічі країн Протоколу. Використання інших холодоагентів з низькою озоноруйнуючою здібністю повинно бути виключено повністю до 2030 року.

При виборі альтернативних робочих тіл для холодильних установок слід урахувати багато факторів. Такими є екологічні та енергетичні фактори: потенціал руйнування озонового шару, потенціал глобального потепління, вибухонебезпечність, горючість й то що. Більшість природних холодоагентів, які використовуються у холодильній техніці, мають нульовий потенціал руйнування озонового шару та незначний потенціал глобального потепління, однак недовіками більшості з них є вибухонебезпечність і горючість. Для зменшення недоліків можливо використовувати у якості холодоагентів суміші вуглеводнів з діоксидом вуглецю (R744). Він є одним із старих холодоагентів. Його недоліки – високе значення критичного тиску та низьке значення критичної температури. Але при змішуванні його з більшістю вуглеводнів значення критичного тиску виявляється нижче, ніж у чистого CO₂.

Знання надійних даних про термодинамічні властивості природних холодоагентів у характерних точках циклів холодильних установок потрібне для реальної оцінки їх енергетичної ефективності. Отримати такі дані можливо за допомогою рівнянь стану, які з достатньою точністю відображають експериментальні дані про термодинамічні властивості реального газу. Термодинамічна поведінка сумішей носить більш складний характер, ніж поведінка чистих речовин, тому тема дисертації, присвяченої складанню рівнянь стану для трьох сумішей є актуальною. Перспективними сумішами можливо вважати суміші метану, етану та пропану з діоксидом вуглецю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно із постановами Кабінету Міністрів України №624 від 16.05.2002 р. «Про посилення державного регулювання ввозу та вивозу з України озоноруйнівних речовин», №256 від 04.03.2004 р. «Про затвердження Програм припинення в Україні виробництва та використання озоноруйнівних речовин на 2004 – 2030 роки», №228 від 01.03.2006 р. «Про затвердження Державної програми розвитку еталонної бази на 2006-2010 роки».

Дисертація виконувалася у відповідності до плану науково-дослідних робіт кафедри «Суднові енергетичні установки та технічна експлуатація» Одеського національного морського університету на 2010 – 2012 рр. за темою: «Термодинамічні властивості сумішей холодоагентів», № 0110U002620

Мета і задачі дослідження. Метою дис

- проведений аналіз стану експериментальних досліджень термодинамічних властивостей бінарних сумішей на базі якого обрані для подальшого дослідження суміші R50/R744, R170/R744 і R290/R744;
- на базі наявних експериментальних даних складені єдині рівняння стану за обома методами для бінарних сумішей діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном;
- за допомогою отриманих єдиних рівнянь стану у запропонованій автором дослідження формі розраховані таблиці термодинамічних властивостей в області температури і тиску, характерної для холодильної техніки;
- проведені аналіз термодинамічної поведінки використаних сумішей у стані фазової рівноваги і аналіз циклу одноступеневої холодильної установки при використанні у якості робочих речовин цих сумішей;
- на основі складених єдиних рівнянь стану доповнена автоматизована система для розрахунків теплофізичних властивостей холодоагентів.

Об’єкт дослідження: бінарні суміші діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном.

Предмет дослідження: термодинамічні властивості вказаних сумішей.

Метод дослідження: аналітичний опис експериментальних даних за допомогою рівняння стану з урахуванням особливостей термодинамічної поведінки сумішей та використанням диференційних співвідношень термодинаміки для отримання на їх підставі інформації про комплекс термодинамічних властивостей сумішей.

Наукова новизна одержаних результатів виражена у наступному:

- запропонована нова форма єдиних рівнянь стану бінарних сумішей, яка базується на трирідинному наближенні і представляє вільну енергію Гельмгольца у безрозмірних координатах;
- вперше за наявними експериментальними p, ρ, T, x -даними та опорними даними про термодинамічні властивості, які були отримані в межах даної роботи, складені єдині рівняння стану бінарних сумішей природних холодоагентів діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном за формою, яка вперше запропонована автором, які описують ці дані з точністю, прийнятою для технічних розрахунків;
- для оцінки точності отриманих єдиних рівнянь стану у новій формі, запропонованій автором дослідження, для бінарних сумішей діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном складені рівняння стану сумішей за формою Леммона і проведено співставлення середніх квадратичних відхилень по густині, які були отримані за обома методами, між авторами експериментальних даних окремо і загальним масивом даних взагалі, і які не перевищували 0,4%;
- вперше за допомогою отриманих рівнянь стану досліджені особливості термодинамічної поведінки трьох сумішей у стані фазової рівноваги, а також оцінена енергетична ефективність холодильних установок, працюючих на цих сумішах.

Обґрунтованість і достовірність результатів проведених у роботі досліджень підтверджується використанням сучасних методів статистичної обробки дослідних даних, а також ретельним зіставленням даних, розрахованих за складеними рівняннями стану сумішей, з експериментальними даними.

Наукове значення мають наступні результати дослідження:

- запропонована форма єдиного рівняння стану з квадратичною залежністю від складу компонентів сумішей з використанням вільної енергії Гельмгольца у безрозмірних координатах;
- складені єдині рівняння стану сумішей холодоагентів діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном за новою формою, яка запропонована автором, які можна використовувати для поглибленого дослід

Рівняння стану і таблиці термодинамічних властивостей двох сумішей впроваджені в Національному університеті кораблебудування ім. адмірала Макарова (м. Миколаїв) та Національному університеті «Одеська морська академія» для використання у наукових дослідженнях. Документи, що підтверджують впровадження результатів дослідження, наведені у додатку Г до дисертації.

Особистий внесок здобувача. При виконанні дисертаційного дослідження використані ідеї та рекомендації наукового керівника професора О.А. Вассермана із проблеми складання рівнянь стану бінарних сумішей. Особисто здобувачем виконані збір та аналіз експериментальних даних бінарних сумішей R50/R744, R170/R744, R290/R744, вдосконалення комп'ютерної програми і складання на її основі єдиних рівнянь стану для досліджуваних сумішей у двох формах – формі Леммона і формі, запропонованою автором, співставлення розрахованих даних за обома формами для кожної суміші, аналіз термодинамічної поведінки досліджуваних сумішей у стані фазової рівноваги, аналіз ефективності циклу одноступеневої холодильної установки на базі вказаних сумішей, розрахунок за допомогою єдиних рівнянь стану у формі, запропонованій автором дослідження, таблиць термодинамічних властивостей для сумішей холодоагентів R50/R744, R170/R744, R290/R744, розробка частини програмних модулів для автоматизованої інформаційної системи розрахунку теплофізичних властивостей речовин.

Апробація результатів дисертації

Основні результати досліджень були представлені автором на семінарах та наукових конференціях: на 6-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології» (м. Одеса, Україна, 2009 р.); на XIII-й Російській конференції по теплофізичним властивостям (м. Новосибірськ, Росія, 2011 р.); на 19-й Європейській конференції по термофізичним властивостям (м. Солоніки, Греція, 2011 р.); на 18-му Симпозіуму по термофізичним властивостям (м. Болдер, США, 2012 р.); на II-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні методи і засоби дослідження теплофізичних властивостей речовин» (м. Санкт-Петербург, Росія, 2012 р.); на IX-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології» (ОНАПТ, м. Одеса, Україна, 2013 р.); на XIV-й Російській конференції (з міжнародною участю) по теплофізичним властивостям речовин (РКТС-14) (ФГБОУ ВПО «Казанський національний дослідний технологічний університет» 15-17 жовтня 2014 року, м. Казань, Росія, 2014 р.); на 6-ої міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування», м. Херсон, ХДМА, 2015 рік.

Публікації. Основний зміст дисертації представлено у 6 публікаціях в фахових наукових журналах, які відповідають вимогам ВАК України, а також у 8 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та регіональних конференцій. Публікації у повному обсязі відображають основні результати дисертаційного дослідження.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і чотирьох додатків, у яких приведені акти впровадження результатів дисертаційної роботи і таблиці термодинамічних властивостей сумішей R50/R744, R170/R744, R290/R744. Загальний обсяг роботи 161 сторінка, включаючи 18 рис

мольної концентрації діоксиду вуглецю в суміші від 0,10 до 0,90 для однофазної області і 153 – 293 K при тиску від 0,87 до 8,42 МПа і тієї ж концентрації для області насичення (табл.1). Суміш діоксиду вуглецю з етаном досліджена в інтервалі параметрів: 218–478 K при тиску від 0,03 до 68,9 МПа і мольній концентрації діоксиду вуглецю від 0,10 до 0,90 в однофазній області і 207–300 K при тиску від 0,33 до 6,63 МПа при мольній концентрації діоксиду вуглецю від 0,02 до 0,99 (табл.3). Також для цієї суміші були отримані дані про ізохорну теплоємність C_v в інтервалі параметрів 218 – 341 K при тиску від 3,32 до 33,6 МПа і мольній концентрації діоксиду вуглецю від 0,25 до 0,74. Суміш діоксиду вуглецю з пропаном досліджена в інтервалі параметрів: 278–511 K при тиску від 0,08 до 70,6 МПа і мольній концентрації діоксиду вуглецю від 0,03 до 0,90 в однофазній області і 211–362 K при тиску від 0,06 до 7,06 МПа і мольній концентрації діоксиду вуглецю від 0,01 до 0,98 в області насичення (табл.6).

На підставі розглянутих методів складання єдиних рівнянь стану було запропоновано використовувати метод на базі вільної енергії Гельмгольца у наступному вигляді

$$A = A^{id} + A^E; \quad (1.1)$$

$$A^{id} = \sum_{k=1}^2 x_k A_k^0(\omega, \tau) + \sum_{k=1}^2 x_k^2 [A_k^r(\omega, \tau) + RT \ln(x_k)]; \quad (1.2)$$

$$A^E = RT \left\{ \alpha^E(\omega, \tau, x) = 2x_1 x_2 \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \tau^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \tau^{-j} \right] \right\}, \quad (1.3)$$

де A і A^{id} — енергії Гельмгольца реальної і ідеальної суміші; A^E — добавка до енергії Гельмгольца від міжмолекулярної взаємодії компонентів та неоднорідних частинок; A_k^0 і A_k^r — ідеально-газова частина вільної енергії Гельмгольца компоненту k ; x_k — мольні долі компонентів суміші; a_{ij} і b_{ij} — коефіцієнти поліноміальної і експоненціальної частин добавки A^E (функції взаємодії); $\omega = v_c/v$ і $\tau = T/T_c$ — приведені густина і температура суміші; v_c і T_c — критичні параметри суміші.

Для оцінки точності даного єдиного рівняння стану було складене рівняння стану за поширеною методикою Леммона, яка принципово відрізняється від запропонованою автором відсутністю обґрунтованого вкладу різномірною взаємодії. З урахуванням цього

$$A^{id} = \sum_{k=1}^2 x_k [A_k^0(\omega, \tau) + A_k^r(\omega, \tau) + RT \ln(x_k)]; \quad (1.4)$$

$$A^E = RT \left\{ \alpha^E(\omega, \tau, x) = x_1 x_2 \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \tau^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \tau^{-j} \right] \right\}. \quad (1.5)$$

В даній роботі для досліджуваних сумішей отримані a_{ij} і b_{ij} для рівнянь стану обох методів.

Табл.1. Перелік даних, використаних при складанні рівняння стану суміші R50/R744, і середні квадратичні відхилення $\delta_{\text{сер1}}$ (форма рівнянь автора дослідження) і $\delta_{\text{сер2}}$ (форма Леммона) вихідних даних від розрахованих

Рік	Автор	Кільк. точок	Діапазон параметрів			δp , %	$\delta \rho_{\text{сер1}}$, %	$\delta \rho_{\text{сер2}}$, %
			T , К	p , МПа	x			
p, ρ, T, x -дані однофазної області								
1969	Розенбаум	109	335-436	3,38-70,6	0,20-0,60	0,20	0,47	0,49
1996	Сейдж	173	323-573	9,90-99,9	0,10-0,90	0,10	0,56	0,57
1996	Сейдж	44	673	19,9-99,9	0,10-0,90	0,10	0,20	0,15
1997	Хванг	201	225-350	1,83-34,4	0,10-0,90	0,10	0,38	0,39
2012	Мондеяр	306	250-400	0,99-20,0	0,20-0,60	0,10	0,28	0,29
p, ρ, T, x -дані на лінії насичення (значення p, T, x дослідні, значення ρ розраховані)								
1978	Мрау	ρ''	19	153-219	0,87-6,34	0,10	0,28	0,57
		ρ'	43	153-219	1,20-6,45	0,05	0,04	0,06
1992	Ксу	ρ''	18	288-293	5,60-8,15	0,10	0,14	0,20
		ρ'	13	288-293	5,60-7,98	0,05	0,11	0,13
1995	Вей	ρ''	49	230-270	1,08-8,38	0,10	0,25	0,20
		ρ'	49	230-270	1,08-8,38	0,05	0,13	0,17
2001	Вебстер	ρ''	38	230-270	1,19-8,42	0,10		

Значення похідних в (2.4) розраховуються по наближеному рівнянню стану, отриманому комбінацією реально-газових частин вільної енергії Гельмгольца компонентів суміші. В якості рівняння стану компонентів суміші R50/R744 при визначенні ваги і при подальших розрахунках були прийняті надійні рівняння Шпана і Вагнера для діоксиду вуглецю і Зетцмана і Вагнера для метану.

При складанні рівняння стану враховувалось правило Максвелла, тобто, для правильного опису теплоти фазового переходу враховувалась умова рівності площ під реальною і розрахунковою ізотермами суміші постійного складу в інтервалі від v' до v'' (по даним для 39 пар значень p' і p'' на 4 ізотермах при температурах 230-293 K). Площа під реальною ізотермою розраховується у виді:

$$k \cdot \frac{p'' + p'}{2} \cdot (v'' - v') + RT_s \ln\left(\frac{\omega''}{\omega'}\right) = A(\omega'', \tau_s) - A(\omega', \tau_s), \quad (2.5)$$

де коефіцієнт k враховує кривизну ізотерми суміші в двофазній області. Область визначення коефіцієнту k від 0,95 до 1,00. Найкраще узгодження досвідчених і розрахункових значень площ для суміші R50/R744 було досягнуте при значенні k , рівному 1,0, для обох форм рівнянь.

Після складання рівняння стану дослідні значення тиску насичених пари і рідини були співставлені з розрахунковими на підставі суворої умови фазової рівноваги – рівності парціальних летючостей компонентів суміші в рідині і в паровій фазі (табл.3).

Табл. 3. Середні квадратичні відхилення дослідних значень тиску $\delta p_{\text{сер}}$ і опорних значень густини $\delta \rho_{\text{сер}}$ насичених пари і рідини суміші R50/R744 від розрахованих за рівняннями стану в нашій формі [1] і в формі Леммона [2]

Вид даних	Число точок	Інтервали параметрів			Для [1]		Для [2]	
		T, K	$p, \text{МПа}$	x	$\delta p_{\text{сер}}, \%$	$\delta p_{\text{сер}}, \%$	$\delta p_{\text{сер}}, \%$	$\delta p_{\text{сер}}, \%$
Дані про p'' і p''	39	230 – 293	1,02 – 8,15	0,41–0,99	0,13	0,14	0,15	0,08
Дані про p' і p'	39	230 – 293	3,38 – 8,20	0,41–0,99	0,96	0,07	0,95	0,06

Для оцінки точності отриманих рівнянь стану виконано детальне співставлення значень термодинамічних властивостей, розрахованих за обома рівняннями з усі

холодоагентом, що випарюється. Відповідно, зменшуються втрати від зовнішньої необерненості процесів теплообміну при кінцевій різниці температур, які складають близько 60% усіх втрат від необерненості процесів циклу парокомпресорної холодильної установки.

Для оцінки виду суміші побудовані графіки залежності температур насичених пари і рідини при постійних тисках, відповідних температурам від -55 до 23 °C, для складів 0,6; 0,7; 0,8 і 0,9 мольної долі CO₂ (рис. 2). На них видно, що різниця температур для чотирьох складів велика і знаходиться у межах від 45 °C при більш низьких тисках і до 8-10 °C при більш високих. Цю обставину слід враховувати при використанні даної суміші у якості робочого тіла низькотемпературних установок.

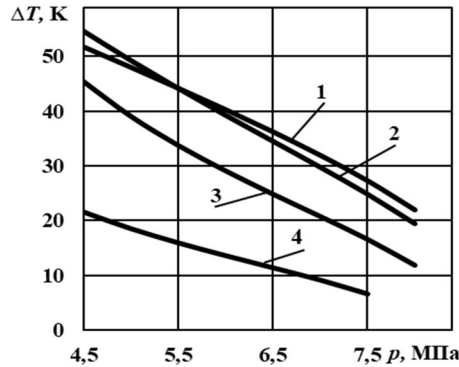


Рис. 2. Залежність різниці температур насичених пари і рідини від тиску для суміші R50/R744

Значення термодинамічних властивостей розраховуються за рівнянням стану суміші шляхом диференціації вільної енергії Гельмгольца за допомогою наступних виразів (2.6–2.10), які одержані на підставі рівняння стану (1.1–1.3), і відомих диференційних співвідношень термодинаміки:

$$\rho = \frac{p}{RT} \cdot \frac{1}{1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\vartheta, x}}; \quad (2.6)$$

$$\frac{h}{RT} = \frac{h^0}{RT} + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\vartheta, x} + \vartheta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \vartheta} \right)_{\omega, x}; \quad (2.7)$$

$$\frac{h^0}{RT} = 1 + \sum_{i=1}^2 x_i \vartheta_{0i} \frac{\partial \alpha_i^0}{\partial \vartheta_{0i}}; \quad (2.8)$$

$$\frac{s}{R} = \frac{s^0}{R} + \vartheta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \vartheta} \right)_{\omega, x} - \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_i^r(\omega, \vartheta) + \alpha^E(\omega, \vartheta, x); \quad (2.9)$$

$$\frac{s^0}{R} = \sum_{i=1}^2 x_i \vartheta_{0i} \frac{\partial \alpha_i^0}{\partial \vartheta_{0i}} - \sum_{i=1}^2 x_i [\alpha_i^0(\rho, T) + \ln x_i]. \quad (2.10)$$

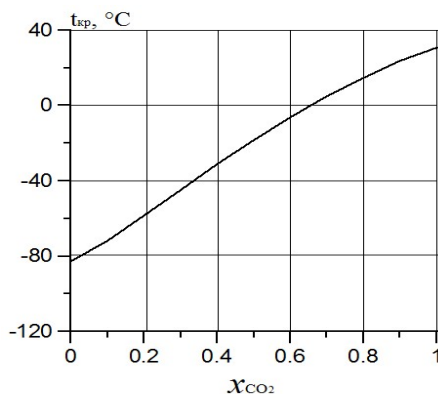


Рис. 3. Критична крива суміші R50/R744

Обидва компоненти суміші мають низькі значення критичної температури (31,05 °C для CO₂ і -89,59 °C для CH

Третій розділ присвячений складанню рівняння стану суміші діоксиду вуглецю з етаном (R170/R744) і виконано за його допомогою розрахунок термодинамічних властивостей цієї суміші аналогічно методам, приведеним в другому розділі.

Інформація про дані, які були використані для складання рівняння стану даної бінарної суміші, приведена в табл. 4. Вони включають 2211 дослідних значень густини в однофазній області при температурах 218–478 К і тиску від 0,03 до 69 МПа для 18 складів суміші з 10 джерел і 406 значень густини на кривій насичення при температурах 207–300 К для 69 складів суміші R170/R744.

Табл. 4. Перелік даних, використаних при складанні рівняння стану суміші R170/R744, і середні квадратичні відхилення $\delta\rho_{\text{сер1}}$ (моя форма рівнянь) і $\delta\rho_{\text{сер2}}$ (форма Леммона) вихідних даних від розрахованих.

Рік	Автор	Кільк. точок	Діапазон параметрів			$\delta\rho$, %	$\delta\rho_{\text{сер1}}$, %	$\delta\rho_{\text{сер2}}$, %
			T , К	p , МПа	x			
<i>p, ρ, T, x-дані для однофазної області</i>								
1945	Ример	126	310–478	2,76–68,9	0,17–0,82	0,2	0,35	0,32
1989	Лемінг	240	300–320	0,03–6,83	0,10–0,90	0,1	0,08	0,08
1989	Шерман, Мейдж і Елі	86	245–400	2,79–34,8	0,99	0,2	0,14	0,14
1990	МакЭлрой, Доуд і Баттино	120	303–333	0,69–6,15	0,37–0,77	0,2	0,25	0,25
1990	Яэшке й Гумпрейс	234	273–320	0,10–5,75	0,28–0,77	0,1	0,09	0,09
1992	Вебер	42	320	0,14–10,2	0,25–0,74	0,15	0,10	0,11
1995	Дуарте-гарца й Хванг	454	234–385	0,10–34,6	0,10–0,90	0,2	0,21	0,22
1995	Мейдж	232	218–341	3,32–33,6	0,25–0,74	0,1	0,24	0,23
1997	Лау	159	240–350	1,57–34,6	0,25–0,90	0,1	0,28	0,28

прод. табл. 5

Для рівняння (1.5), запропонованого Леммоном											
i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}	i	j	b_{ij}	i	j	b_{ij}
1	0	$3,751301 \cdot 10^{-1}$	5	1	$8,048936 \cdot 10^{-3}$	1	4	$-3,021231 \cdot 10^{-1}$	6	3	$2,227429 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-6,231837 \cdot 10^{-1}$	8	6	$1,731757 \cdot 10^{-4}$	1	5	$2,522356 \cdot 10^{-1}$	7	2	$-2,010462 \cdot 10^{-1}$
1	4	$9,277910 \cdot 10^{-2}$	10	1	$1,841824 \cdot 10^{-5}$	2	3	$1,076585 \cdot 10^{-1}$	8	1	$6,715544 \cdot 10^{-2}$
2	6	$-2,261140 \cdot 10^{-2}$	10	5	$-3,535565 \cdot 10^{-5}$						

Критичні параметри $\nu_c = 1/\rho_c$ і T_c для розрахунку приведених густини ω і температури τ для функції взаємодії (1.3) і (1.5) були отримані за виразами, запропонованими Абьячі:

$$T_c(x) = 304,127(1-x) + 305,33x + (-54,6413x - 52,6117x^2 + 150,0669x^3 - 88,0684x^4)(1-x); \quad (3.1)$$

$$\rho_c(x) = 10,63(1-x) + 6,87x + (-2,5445x - 1,8498x^2)(1-x), \quad (3.2)$$

де x – мольна доля етану в суміші.

Для визначення ваг експериментальних даних суміші R170/R744 прийняті значення похибок $\delta\rho$ і δx для рівняння (2.4) 0,1...0,2 % і 0,1...0,3 % відповідно.

В якості рівняння стану компонентів суміші при визначенні ваги і при подальших розрахунках буди прийняті рівняння стану Шпана і Вагнера для діоксиду вуглецю і Френда для етану.

У зв'язку з тим, що для даної суміші є в наявності експериментальні дані про ізохорну теплоємність, в якості ваг цих даних були прийняті величини $1/(c_v \cdot \delta c_v/2)^2$, де δc_v – максимальне значення відносної похибки, рівне 4%.

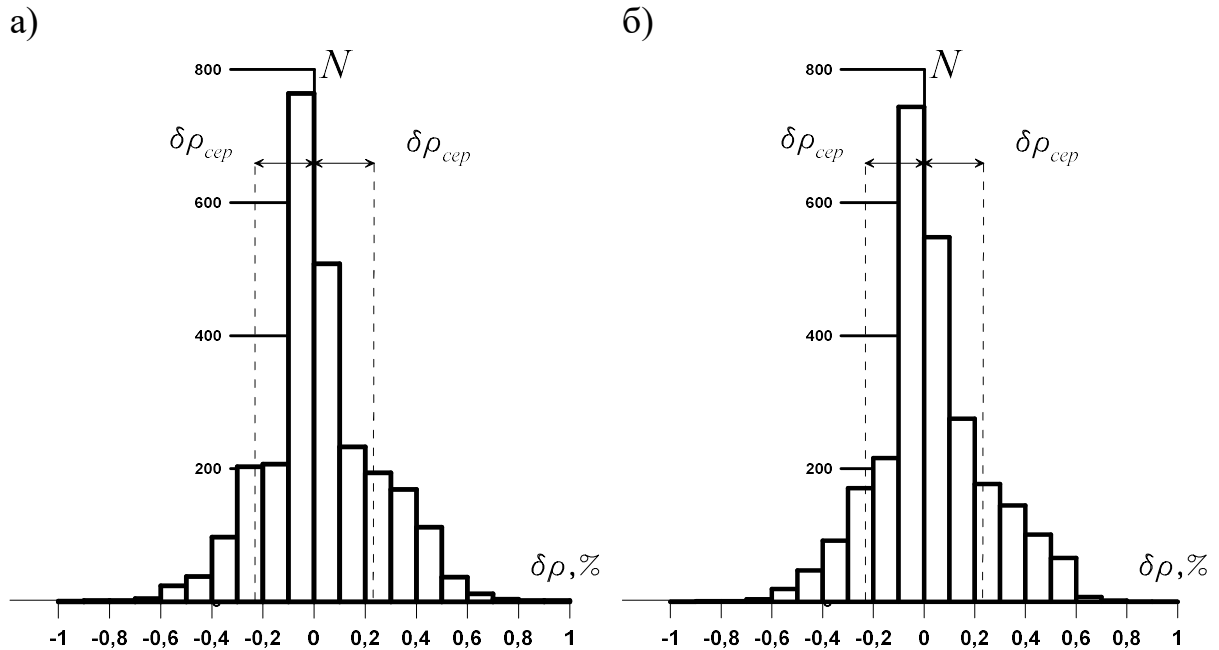


Рис. 4. Гістограма відхилень досвідних і опорних значень густини від розрахованих за рівняннями стану методики автора дослідження (а) і методики Леммона (б) для бінарної суміші природних холодоагентів R170/R744

Для аналізу термодинамічної поведінки суміші в стані фазової рівноваги були побудовані графіки залежності різниці температур насичених пари і рідини ΔT на ізобарах від тиску і середньої температури для суміші R170/R744 для 0,2; 0,4; 0,6 і 0,8 мольній долі R744. Ці графіки збудовані на ізобарах чотирьох складів цієї суміші в інтервалі тиску від 0,2 до 4,5 МПа і середніх значень температури насичених пари і рідини на ізобарах від 190 К до 290 К, які приведені на рис. 5.

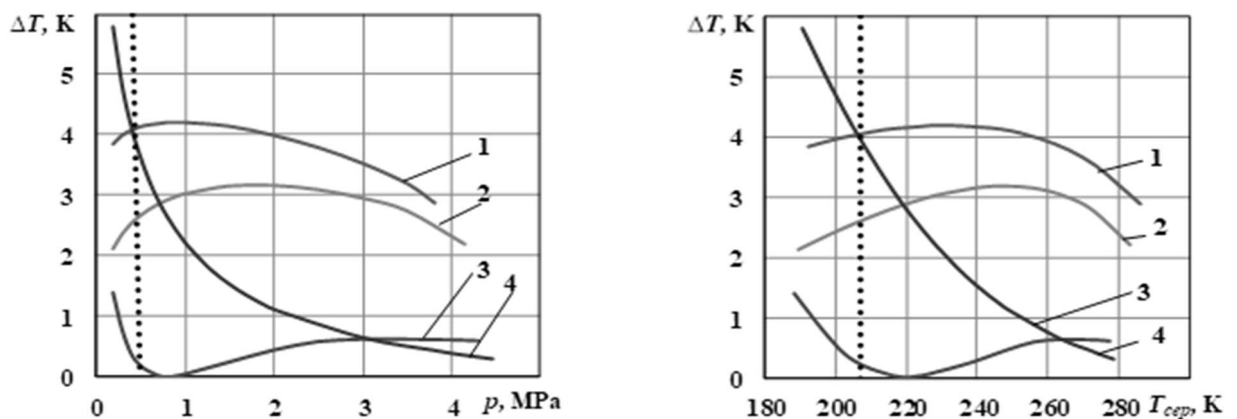


Рис. 5. Залежність різниці температур насичених пари і рідини ΔT на ізобарах від тиску і середньої температури для суміші R170/R744 при мольній долі R744: 1–0,2; 2–0,4; 3–0,6; 4–0,8.

Як бачимо з приведених графіків, різниця температур насичених пари і рідини ΔT для даної суміші лежить в межах від 0 до 1,3 К при мольній долі діоксиду вуглецю 0,6 і від 0,3 до 5,8 при мольній долі CO_2 0,8. При мольній долі CO_2 0,2 і 0,4 значення ΔT лежать в межах 3...4 К і 2...3 К відповідно. Зазначимо, що штриховою лінією на графіках відзначена нижня межа області, яка охоплена експериментальними даними. В цілому, аналіз графіків показує, що при мольній долі CO_2 , що дорівнює 0,6, дана суміш практично є азеотропною.

Четвертий розділ присвячений складанню рівняння стану суміші діоксиду вуглецю з пропаном (R290/R744), проведені розрахунок термодинамічних властивостей і оцінка енергетичної ефективності циклів холодильних установок при використанні всіх досліджуваних сумішей

Як і для бінарних сумішей, розглянутих раніше, етапи складання рівнянь стану за обома формами аналогічні.

Відомості про дані, використані при складанні рівняння стану, наведені в таблиці 7. Дані включають 1008 дослідних значень густини в однофазній області при температурах 278–511 К і

тиску від 0,08 до 70 МПа для 14 складів суміші і 938 значень густини на кривій насичення при температурах 222–361 К для 97 складів суміші.

Табл. 7. Перелік даних, використаних при складанні рівняння стану суміші R290/R744, і середні квадратичні відхилення $\delta_{\text{сер1}}$ (форма рівнянь автора дослідження) і $\delta_{\text{сер2}}$ (форма Леммона) вихідних даних від розрахункових

Рік	Автор	Кількість даних	Інтервали параметрів			$\delta\rho$, %	$\delta\rho_{\text{сер1}}$, %	$\delta\rho_{\text{сер2}}$, %
			T (К)	p (МПа)	x			
p, ρ, T, x - дані для однофазної області								
1951	Рімер	539	278 – 511	1,40 – 68,9	0,20 – 0,80	0,20	0,37	0,45
1994	Галіція - Луна	146	323 – 398	5,00 – 39,5	0,03 – 0,31	0,20	0,41	0,42
2003	Круз де Діос	323	294 – 344	0,08 – 70,6	0,46 – 0,90	0,20	0,54	0,59
p, ρ, T, x - дані для лінії насичення								
1951	Рімер	ρ'	27	278 – 344	0,69 – 5,17	0,01 – 0,59	0,30	0,58
		ρ''	16	294 – 344	2,07 – 6,20	0,03 – 0,71	0,30	0,68
1990	Ніесен	ρ'	30	311 – 361	1,49 – 5,72	0,01 – 0,61	0,30	0,57
		ρ''	54	311 – 361	1,49 – 6,70	0,01 – 0,78	0,30	0,47
p, ρ, T, x - дані для лінії насичення (значення p, T, x дослідні, значення ρ розраховані)								
1945	Поеттманн	ρ'	11	290 – 355	3,12 – 7,02	0,15 – 0,94	0,10	0,15

Величини критичних параметрів даної суміші V_c і T_c були отримані за рівняннями Ван Пулена і Холькомба.

Для визначення ваг експериментальних даних суміші R290/R744 прийняті значення похибок $\delta\rho$, приведених в табл. 7, і δx рівними 0,2.

В якості рівняння стану компонентів суміші при визначенні ваги і при подальших розрахунках були прийняті рівняння стану, складені для пропану Міямото и Ватанейбом і для діоксиду вуглецю Шпаном і Вагнером.

Для визначення площі під реальною ізотермою (2.5) для найкращого узгодження досвідних даних коефіцієнт k прийнятий для нашої форми – 1,0, для форми Леммона – 0,99.

Для оцінки точності складеного рівняння стану виконано зіставлення значень термодинамічних властивостей, розрахованих за допомогою рівняння, з даними, використаними при його складанні. Середні квадратичні відхилення $\delta\rho_{\text{сер1}}$ і $\delta\rho_{\text{сер2}}$ вихідних значень густини від розрахованих наведені в передостанньому і останньому стовпцях таблиці 7.

Дані про густину в однофазній області та на кривій насичення рівняння стану в нашій формі описує з середнім квадратичним відхиленнями 0,436% і 0,228% відповідно, а рівняння стану форми Леммона – з відхиленнями 0,494% і 0,239%. Весь масив значень густини — з відхиленням $\delta\rho_{\text{сер1}}$ 0,351% і $\delta\rho_{\text{сер2}}$ 0,393%.

На рис. 6 приведена гістограма відхилень 1946 значень густини, що брали участь у складанні рівняння стану, від розрахованих за цим рівнянням. Розподіл відхилень досить близький до нормального.

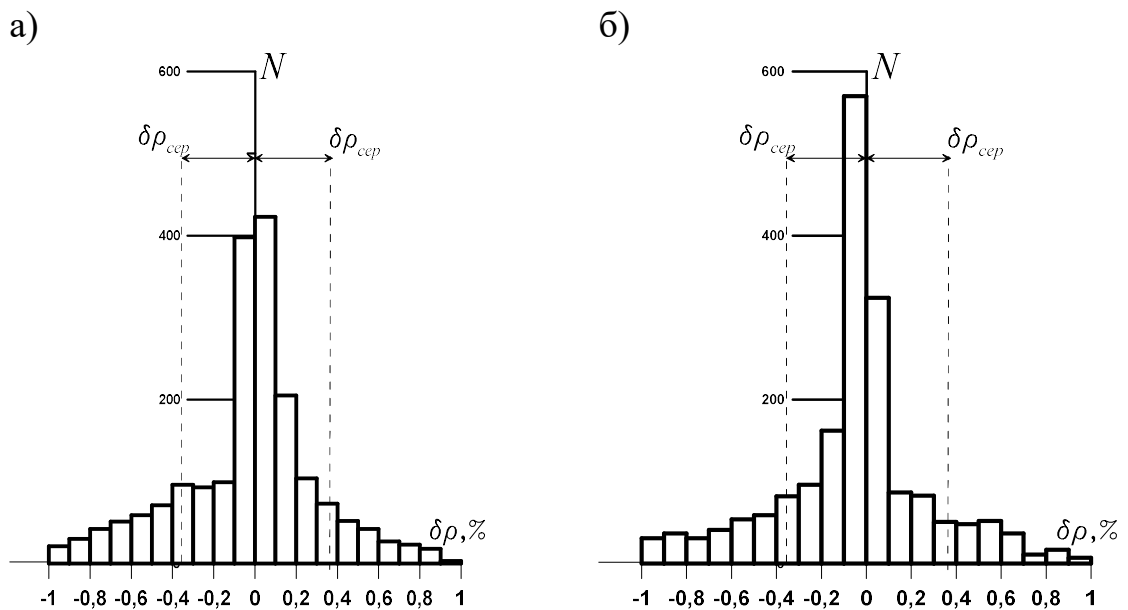


Рис. 6. Гістограма відхилень досвідних і опорних значень густини від розрахованих за рівняннями стану методики автора дослідження (а) і методики Леммона (б) для бінарної суміші природних холодоагентів R290/R744

Аналіз термодинамічної поведінки досліджуваної суміші проводився за допомогою нашого рівняння стану. Для цього аналізу в стані фазової рівноваги були збудовані p, T, x – діаграми залежності тиску цієї суміші від температури і складу. Збудовані вони, як і для попередніх сумішей, для значень складу 0,2; 0,4; 0,6 і 0,8 мольної долі CO_2 і для чистих компонентів. На відміну від суміші етан-діоксид вуглецю, ця суміш значно відрізняється від азеотропної, як і суміш метан-діоксид вуглецю.

Для більш

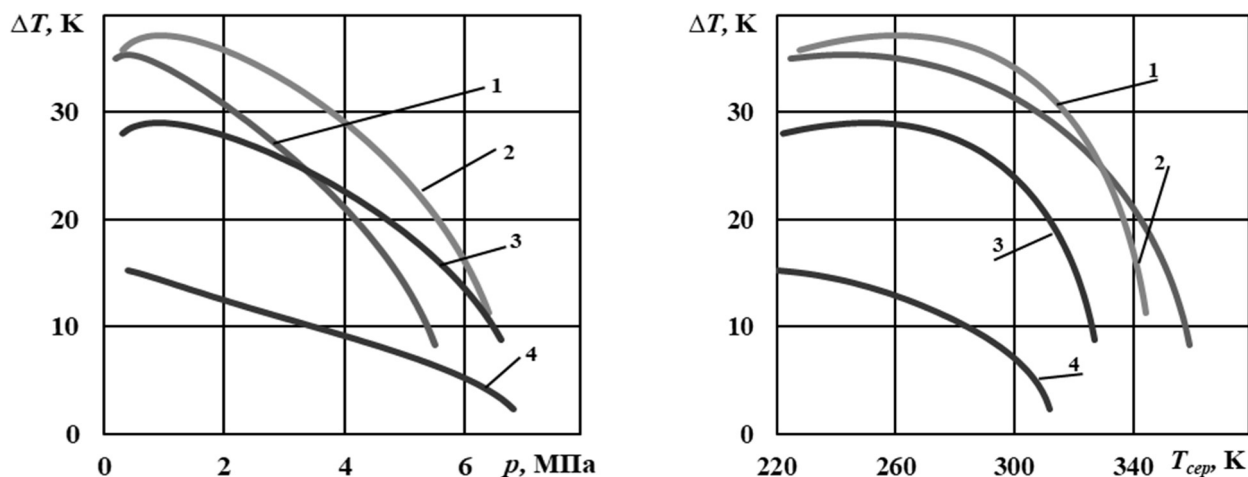


Рис. 7. Залежність різниці температур насичених пари і рідини ΔT на ізобарах від тиску і середньої температури для суміші R290/R744 для мольної долі x : 1–0,2 R744; 2–0,4 R744; 3–0,6 R744; 4–0,8 R744.

Різниця температур насичених пари і рідини ΔT для суміші R290/R744 значно більша, ніж для сумішей R50/R744 і R170/R744, і лежать в межах від 2 до 15 K при мольній долі CO_2 0,8 і від 11 до 38 K при мольній долі CO_2 0,4. Цю обставину слід враховувати при використанні даної суміші в якості робочого тіла низькотемпературних установок. Слід проектувати теплообмінні апарати таких установок по схемі протипотоку для забезпечення приблизно однакової різниці температур між охолоджуваною середою і холодоагентом у всіх перетинах цих апаратів.

В даній главі також розглянута оцінка ефективності всіх трьох досліджуваних сумішей в якості холодоагентів. Для цього на базі рівнянь стану в нашій формі були розраховані характеристики циклу одноступеневої холодильної машини при роботі на цих сумішах. Були розраховані масові і об'ємні холодопродуктивності, робота адіабатного стиснення і холодильний коефіцієнт. Розрахунки проводились за допомогою модифікованої програми для розрахунку циклів одноступеневих парокомпресорних холодильних установок. Термодинамічні властивості чистих компонентів і сумішей розраховувалися за рівняннями стану за допомогою автоматизованою системи, яка дозволяє визначити властивості широкого ряду речовин і їх сумішей при 12 комбінаціях незалежних змінних.

Як зазначалось раніше, значення критичної температури CO_2 невисоко (31,05 °C). Етан має близьке значення критичної температури по відношенню к CO_2 (32,17 °C). Критична крива суміші етан- CO_2 розміщена в області більш низьких температур. Тому при розрахунку циклу холодильної машини на даній суміші при значеннях конденсації 20 і 30 °C максимальний тиск циклу слід приймати надкритичним. Критична крива суміші пропан-діоксид вуглецю практично лінійна і розміщена в області температур, які перевищують критичну температуру CO_2 . Тому для даної суміші при значеннях температури конденсації 20 і 30 °C максимальний тиск циклу нижче критичного.

На рис. 8 представлена залежність максимального тиску від температури конденсації для двох сумішей діоксиду вуглецю з етаном і пропаном. Для суміші CO_2 з етаном у зв'язку з особливостями розміщення критичної кривої тільки при мольній долі CO_2 менш 0,4, максимальний тиск циклу буде нижче, ніж при роботі на чистому діоксиду вуглецю. Для суміші діоксиду вуглецю з пропаном при будь-якій концентрації CO_2 добавка пропану призводить до зниження максимального тиску.

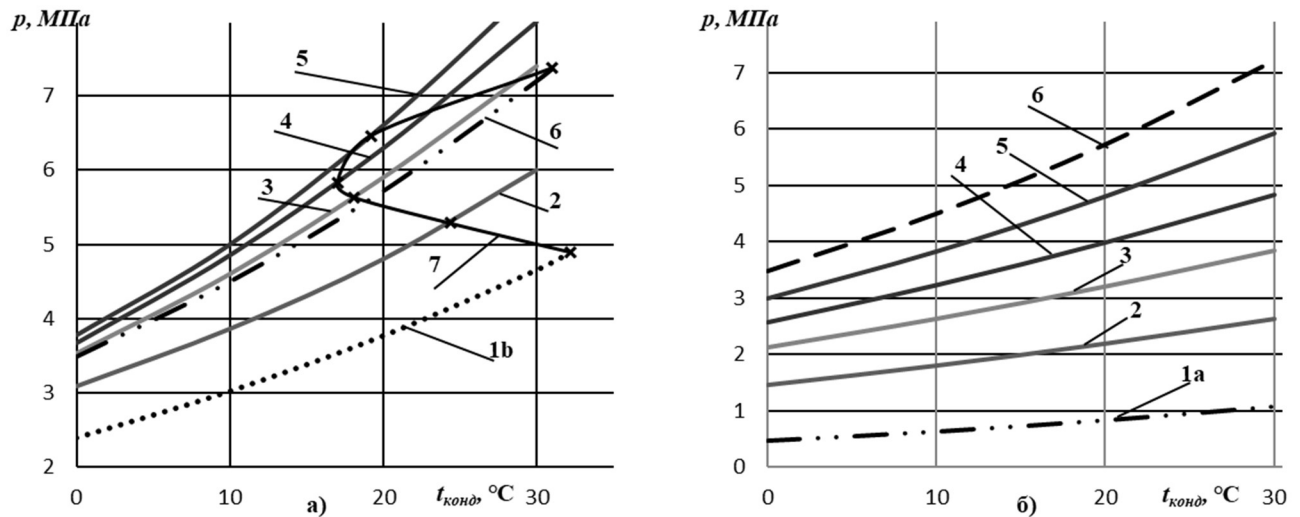


Рис. 8. Залежність максимального значення тиску від температури конденсації для сумішей R170/R744 (а) і R290/R744 (б) при мольній долі x : 1а – 1,0 R170; 1б – 1,0 R290; 2 – 0,2 R744; 3 – 0,4 R744; 4 – 0,6 R744; 5 – 0,8 R744; 6 – 1,0 R744; 7 – критична крива суміші R170/R744.

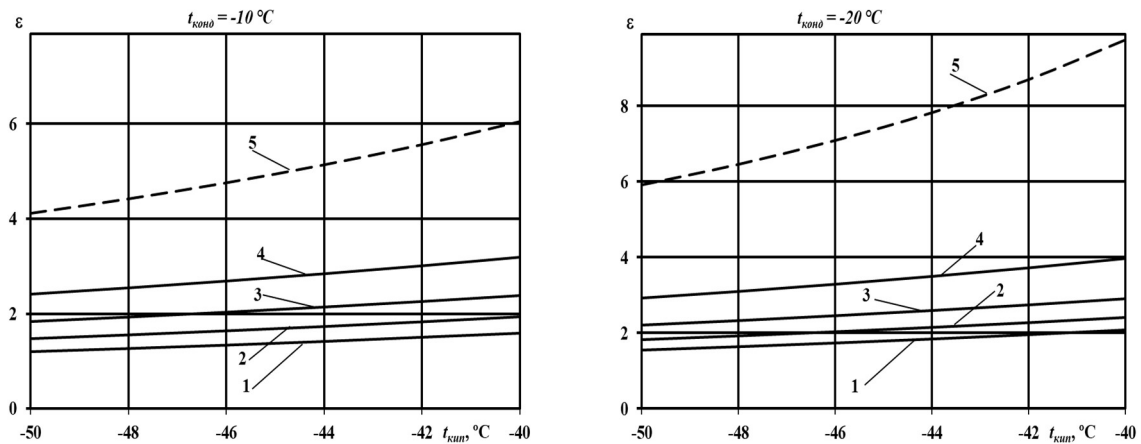


Рис. 9. Залежність холодильного коефіцієнту циклу ε одноступеневої холодильної машини при роботі на суміші R50/R744 від температури кипіння при мольній долі x : 1–0,6 R744; 2–0,7 R744; 3–0,8 R744; 4–0,9 R744; 5–1,0 R744.

Значення холодильного коефіцієнту циклу ε і питомої об'ємної холодопродуктивності $q_{0,v}$ одноступеневої холодильної машини з регенеративним теплообміном при температурах кипіння від -50 до -40 °C, температурах конденсації від -20 до -10 °C і переохолодження рідини на 5 °C при роботі на суміші метан-діоксид вуглецю чотирьох складів і на чистій CO_2 приведені на рисунках 9 і 10. В якості значень температур кипіння і конденсації відповідно до рекомендацій для циклі на неазеотропних сумішах приймалися температури холодоагентів в кінці цих процесів. Температури кінця конденсації від -20 до -10 °C були обрані в припущенні, що для забезпечення конденсації суміші може застосовуватися холодоагент R134a, що має нормальну температуру кипіння $-26,1$ °C. Обмеження температури кипіння значенням -50 °C обумовлено тим, що значення тиску в потрійній точці суміші R50/R744 можуть бути значно більшим, ніж для чистого R744 ($0,52$ МПа). За дослідними даними значення тиску в потрійній точці суміші R50/R744 в інтервали температур від $-56,6$ до $-182,4$ °C досягають $4,9$ МПа при $t = -69$ °C.

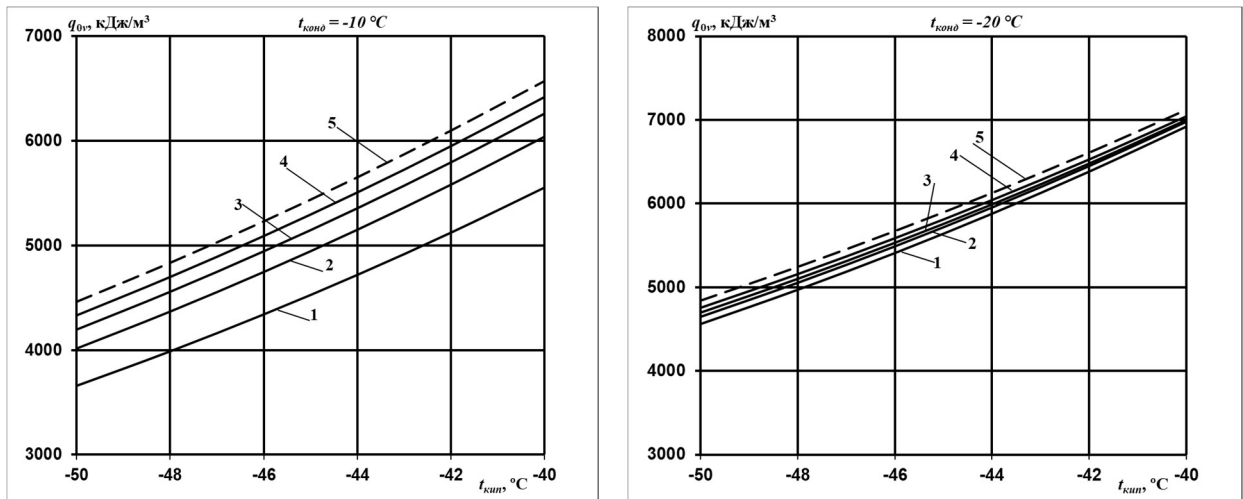


Рис. 10. Залежність питомої об'ємної холодопродуктивності циклу q_{0v} одноступеневої холодильної машини при роботі на суміші R50/R744 від температури кипіння при мольній долі x : 1–0,6 R744; 2–0,7 R744; 3–0,8 R744; 4–0,9 R744; 5–1,0 R744.

На рис. 10 представлена залежність питомої холодопродуктивності q_{0v} сумішей чотирьох складів суміші діоксиду вуглецю з метаном і чистого діоксиду вуглецю від температури кипіння в циклі одноступеневої холодильної машини з регенеративним теплообміном за вимогами, вказаних вище. З них видно, що значення об'ємної холодопродуктивності даної суміші при усіх температурах конденсації і кипіння менша, ніж у чистого CO_2 і зменшуються по мірі зменшення мольної долі діоксиду вуглецю в суміші. При зменшенні температури конденсації від -10 до 20 °C значення q_{0v} , природно, зростають, наприклад, при мольній долі CO_2 0,8, в 1,1 рази.

При співставленні графіків для ϵ і q_{0v} видно, що при температурі конденсації -20 °C значення питомої об'ємної холодопродуктивності q_{0v} для різних складів суміші близькі, а значення холодильного коефіцієнту ϵ значно відрізняються. Це наочно підтверджує висловлене раніше зауваження про те, що зменшення холодильного коефіцієнту ϵ пояснюється збільшенням роботи стиснення.

Значення холодильного коефіцієнту ϵ циклу одноступеневої холодильної машини з регенеративним теплообміном при температурах кипіння від -50 °C до -20 °C, температурах конденсації від 0 до 30 °C і переохолодженні рідини на 5 °C при роботі на суміші етан-діоксид вуглецю чотирьох складів і на чистих компонентах приведені на рис. 11. В якості значень температур кипіння і конденсації у відповідності до рекомендацій для циклів на неазеотропних сумішах приймалися температури холодоагенту у кінці цих процесів.

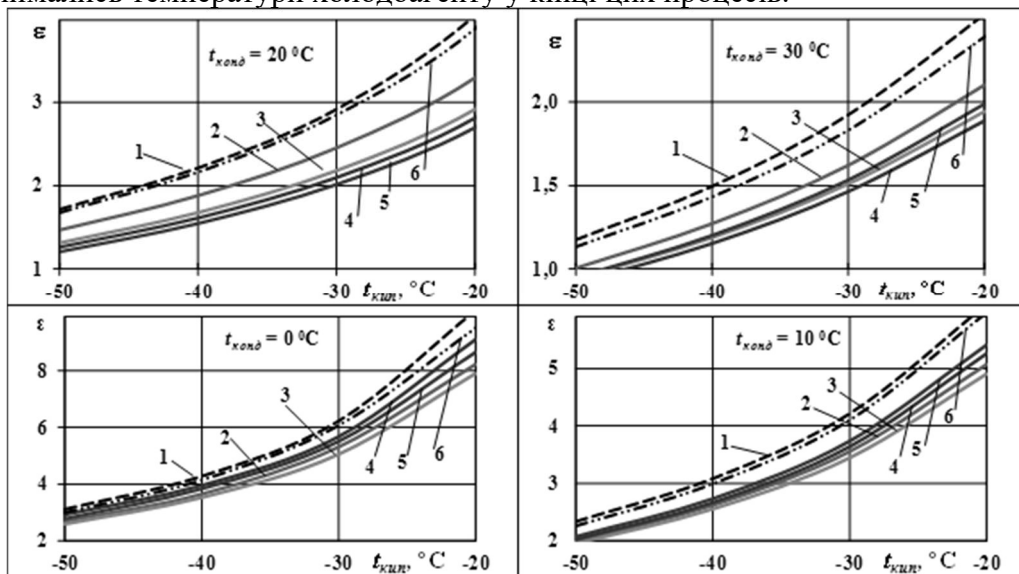


Рис. 11. Залежність холодильного коефіцієнту ϵ циклу

При температурах конденсації 0 і 10 °С найнижче значення холодильного коефіцієнту ε досліджуваної холодильної машини спостерігається при мольній долі 0,4 CO₂, а при температурах конденсації 20 і 30 °С – у суміші з мольними долями 0,8 і 0,6 CO₂ відповідно. Найбільш відносно зменшення у порівнянні з роботою на чистому етані має місце для даної суміші з мольною долею діоксиду вуглецю 0,8 при температурах конденсації 20 °С і температурі кипіння -20 °С і складає 33 відсотка.

На рис.12 представлена залежність питомої об'ємної холодопродуктивності q_{0v} сумішей чотирьох складів і чистих компонентів від температури кипіння в циклі одноступеневої холодильної машини з регенеративним теплообміном на умовах, що були приведені раніше. З них видно, що значення q_{0v} суміші R170/R744 при всіх температурах конденсації і кипіння більша, ніж у етану. Вони зростають при збільшенні вмісту діоксиду вуглецю у суміші, но залишаються меншими, ніж у чистого діоксиду вуглецю. При зменшенні температури конденсації від 30 до 0 °С значення питомої об'ємної холодопродуктивності q_{0v} суміші діоксиду вуглецю з етаном, природно, збільшуються. Наприклад, при мольній долі CO₂ 0,8 і температурах кипіння від мінус 20 до мінус 50 °С в 1,9 рази.

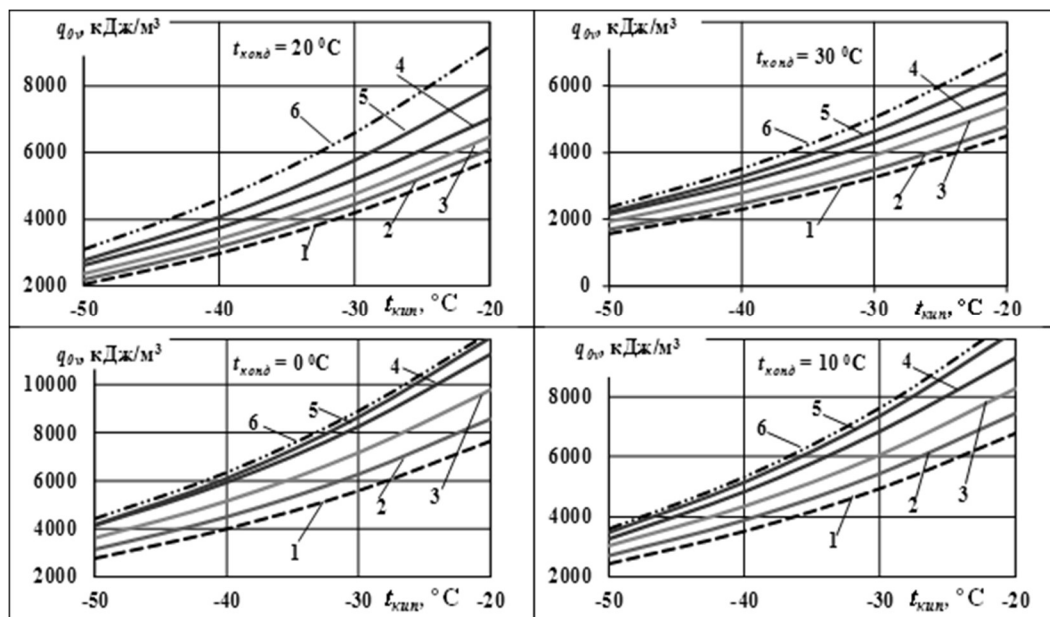


Рис. 12. Залежність питомої об'ємної холодопродуктивності циклу q_{0v} одноступеневої холодильної машини при роботі на суміші R170/R744 від температури кипіння при мольній долі х: 1–1,0 R170; 2–0,2 R744; 3–0,4 R744; 4–0,6 R744; 5 – 0,8 R744; 6 – 1,0 R744.

На рис. 13 представлені значення холодильного коефіцієнту ε циклу одноступеневої холодильної машини з регенеративним теплообміном при роботі на суміші діоксиду вуглецю з пропаном для чотирьох складів (0,2; 0,4; 0,6 і 0,8 CO₂) і на чистих компонентах при тих же температурах кипіння і конденсації, що і для суміші діоксиду вуглецю з етаном. В даному випадку, значення холодильного коефіцієнта ε циклу, як правило, значно менше, ніж при роботі холодильної машини на чистих компонентах (за виключенням суміші з мольною долею CO₂, рівної 0,2, при температурі конденсації 30 °С). При температурі конденсації 0 °С найменше значення холодильного коефіцієнту циклу ε спостерігаються у суміші з мольною долею CO₂ 0,4. А при температурах конденсації 10, 20 і 30 °С – у суміші з мольною долею 0,6.

Найбільш відносно зменшення холодильного коефіцієнту циклу ε в порівнянні з роботою на чистому пропані має місце для суміші з мольною долею CO

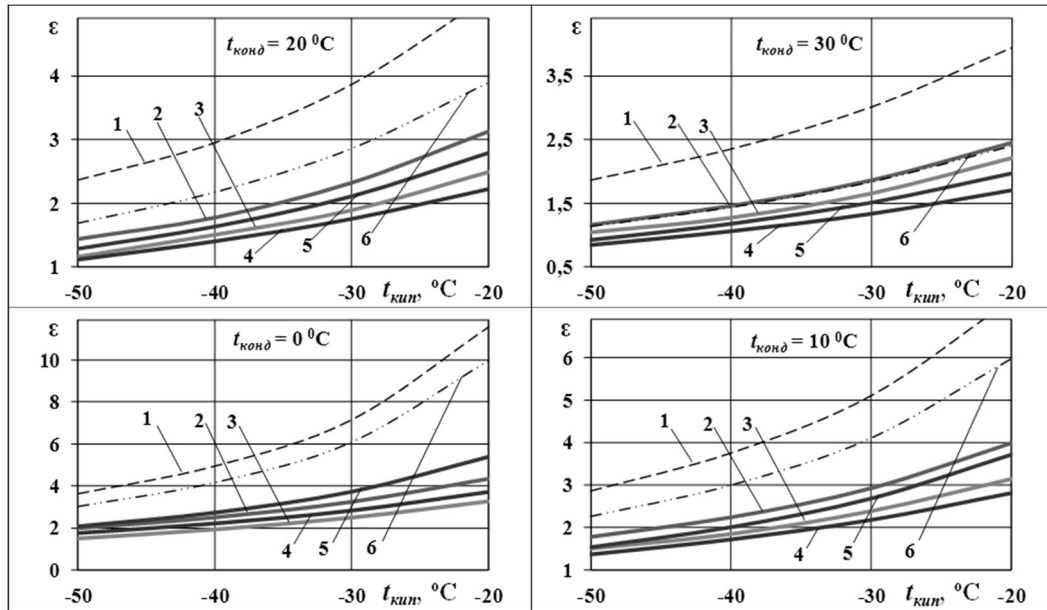


Рис. 13. Залежність холодильного коефіцієнту циклу ε одноступеневої холодильної машини при роботі на суміші R290/R744 від температури кипіння при мольній долі x : 1–1,0 R290; 2–0,2 R744; 3–0,4 R744; 4–0,6 R744; 5 – 0,8 R744; 6 – 1,0 R744.

Також визначена залежність питомої об'ємної холодопродуктивності q_{0v} суміші діоксиду вуглецю з пропаном для тих же чотирьох складів, що приведені вище, і чистих компонентів від температури кипіння розглянутого циклу. Її значення при всіх температурах конденсації і кипіння більше, ніж у пропану. Вони зростають при збільшенні вмісту діоксиду вуглецю в суміші, але залишаються істотно менше, ніж для чистого діоксиду вуглецю. При зменшенні температури конденсації від 30 до 0 °C значення питомої об'ємної холодопродуктивності q_{0v} суміші R290/R744 збільшуються, зокрема, при мольній долі CO_2 0,8 і всіх розглянутих температурах кипіння приблизно в 1,5 рази.

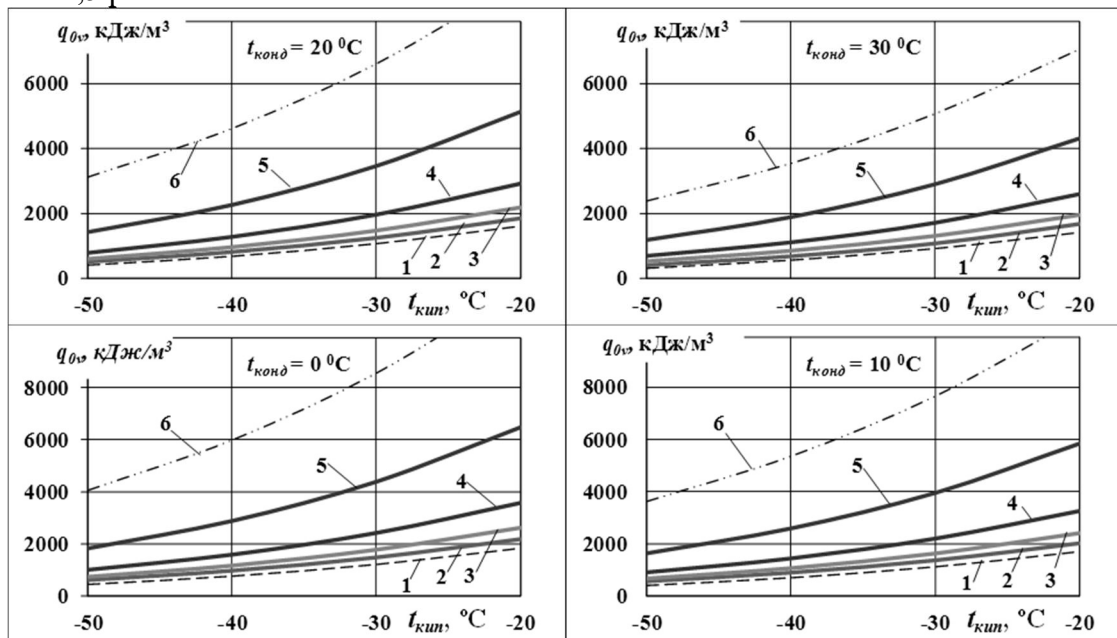


Рис. 14. Залежність питомої об'ємної холодопродуктивності циклу q_{0v} одноступеневої холодильної машини при роботі на суміші R290/R744 від температури кипіння при мольній долі x : 1–1,0 R290; 2–0,2 R744; 3–0,4 R744; 4–0,6 R744; 5 – 0,8 R744; 6 – 1,0 R744.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Основні отримані результати полягають у наступному:

1. Проведений аналіз існуючих методів складання рівнянь стану сумішей холодоагентів, на підставі якого була запропонована нова форма єдиних рівнянь стану на базі вільної енергії Гельмгольца.

2. По результатам аналізу наявних експериментальних даних були обрані три бінарні суміші діоксиду вуглецю з метаном, етаном і пропаном. Дані суміші досліджені в широкому діапазоні параметрів. Для оцінки точності отриманих рівнянь стану для досліджуваних бінарних сумішей також були складені рівняння стану за відомою формою Леммона. Хоча результати цієї оцінки свідчать про близьку точність рівняння стану у формі автора дослідження і чисто емпіричного рівняння Леммона, призначеного тільки для апроксимації експериментальних даних, слід враховувати, що отримана нами величина функції взаємодії A^E повторює закономірності поведінки чистої речовини і може бути використана для потрійних й більш компонентних сумішей.

3. На підставі отриманих рівнянь стану досліджуваних сумішей було проведено зіставлення експериментальних даних від розрахованих за цими рівняннями стану. Середні квадратичні відхилення дослідних даних по густині даних бінарних сумішей не перевищує 0,4%.

4. Використовуючи отримані рівняння стану у формі автора дослідження проведені аналізи термодинамічної поведінки трьох бінарних сумішей в стані фазової рівноваги, на підставі яких було визначено, що всі три бінарні суміші неазеотропні. Хоча для суміші R170/R744 при мольній долі R744 0,6 різниця температур насичених пари і рідини ΔT для даної суміші лежить в межах від 0 до 1,3 К. Але це необхідно враховувати при використанні неазеотропних сумішей в якості робочого тіла низькотемпературних установок. Слід проектувати теплообмінні апарати таких установок за схемою протитечії для забезпечення приблизно однакової різниці температур між охолоджуваним середовищем і холодоагентом у всіх перетинах цих апаратів.

5. Для оцінки ефективності досліджуваних сумішей R50/R744, R170/R744 і R290/R744 в якості холодоагентів були розраховані холодильний коефіцієнт циклу ε і питома об'ємна холодопродуктивність q_{0v} одноступеневої холодильної машини при роботі на цих сумішах. На базі цих розрахунків були побудовані графіки залежності характеристик циклу ε і q_{0v} при роботі на досліджуваних сумішах від температури кипіння для чотирьох складів сумішей і чистих компонентів. Для всіх сумішей значення холодильного коефіцієнту циклу ε значно менше, ніж при роботі холодильної машини на чистому діоксиді вуглецю, за виключенням бінарної суміші діоксиду вуглецю з пропаном з мольною долею CO_2 , рівної 0,2, при температурі конденсації 30 °С

3. Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Автоматизированная система по теплофизическим свойствам рабочих веществ низкотемпературной техники. // Технические газы – 2010. – №6. – С. 50-58.
Особистий внесок – збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків.
4. Вассерман А.А., Козловский С.В. Характеристики бинарных смесей диоксида углерода с этаном и пропаном как рабочих веществ низкотемпературных установок. // Технические газы – 2011. – №6. – С. 39-47.
Особистий внесок – збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків.
5. Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Фазовое равновесие смеси метан-диоксид углерода и ее характеристики как хладагента. // Технические газы – 2013. – №4. – С. 53-58.
6. Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Термодинамические свойства девяти смесей гидрофторуглеродов и природных хладагентов. // Холодильна техніка та технологія, №5, 2013. – С. 12-22.

Публікації апробаційного характеру:

Вассерман О.А., Козловський С.В., Мальчевський В.П. Рівняння стану суміші етан-діоксид вуглецю. // 6-а Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми холодинної техніки і технології» (м. Одеса, Україна, 22-24 вересня 2009р.); Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Система програм для визначення термодинамічних властивостей холодоагентів та їх сумішей. // XIII-а Російська конференція по теплофізичним властивостям (м. Новосибірськ, Росія, 28.06-01.07.2011р.); Vasserman A.A., Kozlovsky S.V., Malchevsky V.P. Phase behavior of some binary mixtures of refrigerants with carbon dioxide. // 19th European Thermophysical Properties Conference. (м. Солоніки, Греція, 28-31 серпня 2011 р.); Vasserman A.A., Kozlovsky S.V., Malchevsky V.P. Equations of State and Thermodynamic Properties of Mixtures R290/R125 and R290/R744 // 18th symposium on thermophysical properties, (м. Болдер, Колорадо, США, 24-29 червня 2012 р.); Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Термодинамические свойства шести смесей озонобезопасных и природных хладагентов. // II-й Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні методи і засоби дослідження теплофізичних властивостей речовин», (м. Санкт-Петербург, Росія, 28-30 листопада 2012р.); Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Термодинамічні властивості дев'яти сумішей гідрофторвуглеців і природних холодоагентів. // IX-й Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми холодинної техніки і технології». // Україна, ОНАХТ, м. Одеса, 10-12 вересня 2013 р.; Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Термодинамические свойства шести бинарных смесей хладагентов в широкой области параметров. XIV-й Російська конференція (з міжнародною участю) по теплофізичним властивостям речовин (РКТС-14) (ФГБОУ ВПО «Казанський національний дослідний технологічний університет», м Казань, Росія, 15-17 жовтня 2014 року 2014 р.); Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П. Рівняння стану і термодинамічні властивості сумішей R290/R125 и R290/R744. // 6-а міжнародна науково-практична конференція «Сучасні енергетичні установки на транспорті і технології та обладнання для їх обслуговування», м. Херсон, ХДМА, 24-25 вересня 2015 р.

Особистий внесок по всім роботам: збір та аналіз даних, виконання розрахунків.

даних було обрано три бінарних суміші діоксиду вуглецю з метаном, етаном и пропаном. Для цих сумішей виконано складання ЄРС за обома формами. Проведено співставлення розрахункових значень густини, отриманих для кожної суміші за обраними формами ЄРС, від експериментальних. Середні квадратичні відхилення для кожної суміші і для обох форм ЄРС не перевищують 0,4%. На підставі ЄРС у формі автора було досліджена фазова поведінка досліджуваних сумішей. На підставі цього дослідження було виявлено, що дані суміші, окрім $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$, неазеотропні. Суміш діоксиду вуглецю з етаном при мольній долі останнього 0,6 близька до азеотропності. Її різниця температур насичених пари і рідини на ізобарах від тиску і середньої температури не перевищує 1 К. Це слід враховувати при використанні даних сумішей в якості холодоагентів. Необхідно проектувати теплообмінні апарати таких установок за схемою протипотоку з метою забезпечення приблизно однакової різниці температур між газом і холодоагентом у всіх перетинах даних апаратів. Для оцінки ефективності досліджуваних сумішей як холодоагентів в даній роботі були розраховані загальні характеристики циклу одноступеневої холодильної машини при використанні цих сумішей в якості робочого тіла. Були визначені масова і об'ємна холодопродуктивність, робота адіабатного стиснення і холодильний коефіцієнт. На підставі отриманих результатів холодильний коефіцієнт кожної суміші нижче ніж чистих компонентів, а питома об'ємна холодопродуктивність при збільшенні мольної долі метану, етану чи пропану зменшується.

Ключові слова: бінарні суміші, діоксид вуглецю, метан, етан, пропан, рівняння стану.

ABSTRACT

Kozlovskiy S.V. Thermodynamic properties of binary mixtures of carbon dioxide with methane, ethane and propane. - Qualification research work as a manuscript.

Thesis for a Candidate of Technical Sciences degree on specialty 05.14.06 - Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering. - Odessa National Academy of Food Technology, MES of Ukraine, Odessa, 2021.

The thesis is devoted to the analytical description of the thermodynamic behavior of binary mixtures of natural refrigerants. As a result, two forms of uniform equations of state (UES) were proposed to calculate the properties of such mixtures. As a result of the analysis of the available experimental data, three binary mixtures of carbon dioxide with methane, ethane and propane were selected. For these mixtures, the UES was compiled in both forms. The calculated values of the density obtained for each mixture according to the selected forms of UES are compared with the experimental ones. The standard deviations for each mixture and for both forms of UES do not exceed 0,4%. On the basis of UES in the authors form the phase behavior of the studied mixtures was investigated. Based on this study, it was found that these mixtures, except for $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$, are non-azeotrope. The mixture of carbon dioxide with ethane at a molar fraction of the latter 0,6 is close to azeotrope. Temperature difference between saturated vapor and liquid on pressure and average temperature isobars does not exceed 1 K. This should be taken into account when using these mixtures as refrigerants. It is necessary to design heat exchangers of such installations with the counter flow in order to ensure approximately the same temperature difference between gas and refrigerant in all sections of these devices. To evaluate the effectiveness of the studied mixtures as refrigerants in this work the general characteristics of the cycle of a single-stage refrigeration machine were calculated when using these mixtures as a working fluid. Mass and volumetric refrigeration capacity, adiabatic compression work and refrigeration coefficient were determined. Based on the obtained results, the refrigeration coefficient of each mixture is lower than that of the pure components, and the specific volume refrigeration capacity decreases with increasing molar fraction of methane, ethane or propane.

Keywords: binary mixtures, carbon dioxide, methane, ethane, propane, equation of state, equilibrium, liquid-vapor.