

Автореферат  
№ 51

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

ЖЕЛЕЗНИЙ ПЕТРО ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 536.65 (536.7):621.564

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ТА  
ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СУМІШЕВИХ  
ХОЛОДАГЕНТІВ НА ОСНОВІ R32, R125, R143a

xv 1059

Інститут холода  
ОНАХТ  
бібліотека

Спеціальність 05.14.05 – Теоретична теплотехніка

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Одеса – 1999

Дисертацію є рукопис

Роботу виконано в Одеській державній академії холоду

Науковий керівник - кандидат технічних наук, професор Оніщенко Володимир Петрович, Одеська державна академія холоду, завідуючий кафедрою інженерної теплофізики

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук, професор Затовський Олександр Всеволодович, Одеський державний університет ім. І.І.Мечникова, професор кафедри теоретичної фізики

кандидат технічних наук, Хмельнюк Михайло Георгійович, Одеська державна академія холоду, старший науковий співробітник кафедри термодинамики

Провідна організація - Одеський державний політехнічний університет  
Міністерство освіти України, м.Одеса

Захист дисертації відбудеться "15" квітня 1999 р. о 11 годині на засіданні спеціалізованої Вченої Ради Д.05.20.01 в Одеській державній академії холоду за адресою: 270026, м. Одеса, вул. Дворянська, 1/3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотечі ОДАХ за адресою: 270026, м.Одеса, вул.Дворянська,1/3.

Автореферат розіслано " 15 " березня 1999 року.

Головний секретар  
Вченої Ради  
Одеської державної академії холоду  
В моментном  
середня ар.  
поділення нтс

Р.К.Нікульшин

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Зменшення енергетичних ресурсів, зростаючий вплив парникового ефекту на рівень середньої температури атмосфери Землі привели до значних змін у принципах оцінки перспективності нових робочих тіл у холодильному обладнанні. Прийняття Монреальського протоколу (1987 р.), який регламентує зменшення застосування і заборону випуску озоноруйнуючих речовин, підписання протоколу в Кіото (Японія, 1997 р.), що регламентує емісію парникових газів, визначають технологічний прогрес у холодильному машинобудуванні. Слід підкреслити, що проблема заміни R22 у новому поколінні холодильного обладнання альтернативними холодагентами ще далека від свого розв'язання.

Оптимальний вибір нового робочого тіла для холодильного обладнання є складною науковою та технологічною проблемою. Необхідно враховувати цілий ряд взаємозалежних екологічних, токсикологічних, економічних, технологічних та термодинамічних факторів. Причому, еколого-енергетична ефективність нового покоління холодильних машин повинна бути домінуючою під час оцінки перспективності холодагенту.

Оцінка енергетичної ефективності використання нових робочих тіл у промисловості можлива лише на основі інформації про термодинамічні властивості холодагентів. До цього часу накопичено достатньо великий банк даних щодо термодинамічних властивостей чистих галоїдопхідних холодагентів. Однак у більшості таких випадків має місце зниження енергетичної ефективності обладнання, що веде до збільшення повного еквівалента глобального потепління (Total Equivalent Warming Impact - TEWI), що заперечує головним тенденціям розвитку екологічно стійкої енергетики. У зв'язку з цим уявляється доцільним розширення групи альтернативних робочих тіл шляхом розробки азеотропних, зеотропних та квазіазеотропних композицій, дані по теплофізичним властивостям котрих або відсутні, або дуже обмежені. Тому задача розробки інформаційної бази щодо термодинамічних властивостей для нових холодагентів, проведення досліджень фазових рівноваг, критичних параметрів та термодинамічних властивостей є актуальною.

Дисертаційну роботу виконано у відповідності до Програми фундаментальних та пошукових досліджень Державного Комітету з науки та техніки України від 07.08.92 г. № Держ. реєстрації 0193U 017916 і Постанови Кабінету Міністрів України №1274 від 17.10.96 р., що затвердила програму припинення виробництва та використання озоноруйнуючих речовин до 2000 р.

**Метою роботи** є експериментальне дослідження термічних властивостей, у тому числі фазових рівноваг та критичних параметрів, озонобезпечних сумішей холодагентів R125/R32, R143a/R125 і розрахунок таблиць довідкових даних щодо термодинамічних властивостей робочих тіл R410A, R410B, R507A; розробка методик обчислення критичних

параметрів за обмеженою вихідною емпіричною інформацією; оцінка екологічної доцільності застосування вказаних альтернативних холодагентів.

У відповідності до мети роботи було сформульовано і вирішено такі задачі:

- виконано експериментально-розрахункове дослідження фазових рівноваг, термічних властивостей сумішей R125/R32, R143a/R125 у рідкій та газовій фазах в інтервалах концентрацій  $0 < x < 1$  і параметрів:  $0.05 \leq P \leq 3.7$  МПа,  $210 \leq T \leq 340$  К;
- розроблено методику визначення та прогнозування критичних параметрів галоїдопохідних альтернативних холодагентів і сумішей на їх основі;
- проведено оцінку екологічної доцільності застосування холодагентів R410A, R410B, R507A у холодильній техніці, що виробляється в Україні.

Наукову новизну і наукові результати роботи становлять:

1. Експериментальні дані:
  - для густини в однофазних зонах: для суміші холодагентів R125/R32 при температурах  $280 \leq T \leq 380$  К і тисках  $0.7 \leq P \leq 3.8$  МПа на трьох концентраціях; для суміші R143a/R125 при температурах  $280 \leq T \leq 340$  К і тисках  $0.6 \leq P \leq 2.7$  МПа на двох концентраціях;
  - про фазові рівноваги рідина-пара: для суміші R125/R32 при температурах  $280 \leq T \leq 330$  К і тисках  $0.9 \leq P \leq 3.7$  МПа на трьох концентраціях та при температурах  $210 \leq T \leq 240$  К і тисках  $0.05 \leq P \leq 0.2$  МПа також для трьох концентрацій; для суміші холодагентів R143a/R125 на двох концентраціях при температурах  $280 \leq T \leq 330$  К і тисках  $0.8 \leq P \leq 2.9$  МПа та на трьох концентраціях в інтервалах  $215 \leq T \leq 240$  К і  $0.05 \leq P \leq 0.2$  МПа.
  - про критичні параметри чистих холодагентів R32, R125 та сумішей R125/R32, R143a/R125.
2. Показано, що суміші холодагентів R125/R32 і R143a/R125 є квазіазетропними ( $\Delta T_{glide} < 0.12$ К), причому вперше виявлено, що суміш R125/R32 має позитивний азеотроп, який зі збільшенням температури до 253 К вироджується у тангенціальний азеотроп, а суміш R143a/R125 при температурах  $200 \leq T \leq 258$  К має негативний азеотроп.
3. Розроблено рівняння стану досліджених сумішей холодагентів R125/R32 і R143a/R125. Запропоновано апроксимаційні залежності для розрахунку густини і тиску насиченої пари цих сумішей у всьому діапазоні концентрацій, які дозволили виконати аналіз температурної залежності півсуми ортобаричних густин.
4. Розроблено таблиці довідкових даних з фазових рівноваг рідина-газ сумішей R125/R32 і R143a/R125 у всьому діапазоні концентрацій. Розраховано таблиці довідкових даних щодо термодинамічних властивостей у рідкій та газовій фазах холодагентів R410A, R410B, R507A і сумішей R125/R32, R143a/R125 у всьому діапазоні концентрацій. Одержана інформація значно розширює базу довідкових даних.
5. Запропоновано термодинамічно узгоджену методику визначення оптимальних значень критичних параметрів неасоційованих речовин. Рекомендовано значення критичних

параметрів альтернативних холодагентів R32, R125, R134a, R143a, R152a. Досліджено критичні локуси сумішей R125/R32, R143a/R125.

6. Проведено еколого-енергетичну експертизу перспектив застосування холодагентів R410a, R410B, R507A, що відкриває можливість розробки стратегії перевалу виробництв холодильної техніки на альтернативні холодагенти.

За результатами виконаних досліджень сформульовано наукові положення:

1. При еколого-енергетичному аналізі робочих тіл холодильного обладнання, як найбільш перспективні повинні розглядатися ті холодагенти, для яких відношення повного еквівалента глобального потепління (TEWI) до холодовидатності набуло б мінімального значення.
2. Півсума ортобаричних густин для галоїдопохідних холодагентів у віднесених координатах  $(p^*+p^*)/2\rho_c=f(1-T/T_c)$  універсально розходиться у критичній точці з середнім показником  $z=0.0055 \pm 0.0005$ .

Достовірність наукових результатів, наукових положень підтверджується проведенням тарувальних дослідів, виконаним аналізом похибок, узгодженням одержаних даних з інформацією щодо термічних властивостей об'єктів дослідження, що є в літературі.

Практичне значення одержаних результатів: Інформація про фазові рівноваги і термодинамічні властивості сумішей R125/R32, R143a/R125, яка міститься у дисертації, значно розширює базу даних з метою побудовання і атестації довідкових таблиць з термодинамічних властивостей холодагентів, яка створюється Термодинамічним Центром Держстандарту України. Запропоновані методики розрахунку дозволяють значно скоротити обсяг експериментальних досліджень і тим самим знизити вартість виконання програм з перевалу на альтернативні холодагенти у холодильній промисловості.

Розроблені таблиці довідкових даних передано для практичного використання на підприємства, пов'язані з проектуванням і виробництвом холодильного устаткування: АТ "НОРД" (м. Донецьк), з-д Кондиціонерів (м. Краматорськ), з-д Холодмаш (м. Одеса), АТ "РЕФМА" (м. Мелітополь), ВЕСТА (м. Київ).

Документи, що підтверджують використання одержаних результатів, наведено у додатку дисертації.

Особистий внесок здобувача. Дисертацію виконано при консультації наукового керівника. На окремих етапах роботи в ній брали участь співробітники ОДАХ - співатори публікацій. Особисто здобувачем виконано основну частину експериментальних досліджень термічних властивостей, фазових рівноваг та критичних параметрів сумішей R125/R32 і R143a/R125, а також розроблено рівняння стану і методи оцінки критичних

параметрів, проведено аналіз перспектив застосування холодагентів R410A, R410B і R507A у холодильній техніці.

Апробація роботи. Основні результати роботи обговорювались на: The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference, Tokyo, (Japan, 1995); II Международной теплофизической школе, г. Тамбов, (Россия, 1995); IV Міжнародній конференції з екології "Екологія, продукти харчування, здоров'я", м. Одеса (Україна, 1995); 1996 International Refrigeration Conference at Purdue, Purdue University, (USA, 1996); 14-th European Conference on Thermophysical Properties, Lyon-Villeurbanne, (France, 1996); Международной конференции "Холод и пищевые производства", г. Санкт-Петербург, (Россия, 1996); IV Міжнародній конференції "Процеси та апарати в хімічній та харчовій промисловості", м. Одеса (Україна, 1996).

За матеріалами доповідей на міжнародних конференціях опубліковано 4 статті:

1. Zhelezny V., Chernyak Y., Anisimov V., Semenyuk Y., Zhelezny P. Liquid-vapor equilibrium and thermal properties for the HFC32/HFC125 and HFC143a/HFC125 systems // Proc. The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference. – Tokyo, Japan. – 1995. – P.335-338
2. Zhelezny V., Chernyak Y., Zhelezny P. Critical parameters for the several alternative mixture // Proc. The Fourth Asian Thermophysical Properties Conference. – Tokyo, Japan. – 1995. – P.291-294.
3. Chernyak Y., Zhelezny P. and Paulaitis M. Thermodynamic properties of HFC32/HFC125 mixtures and an estimation of its environmental impact and utility in refrigeration // Proc. 1996 International Refrigeration Conference at Purdue., Purdue Univ. – Purdue, USA. – 1996. – P.429-434
4. Chernyak Y., Zhelezny P. and Paulaitis M. Thermodynamic properties of difluoromethan on the saturation // Proc. 1996 International Refrigeration Conference at Purdue., Purdue Univ. – Purdue, USA. – 1996. – P.435-439

Всього автором опубліковано 16 робіт, з них за темою дисертації 12 робіт: 7 статей, 5 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи: Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, двох додатків і містить 215 сторінок тексту, 85 рисунків, 32 таблиці. Список використаних джерел складається з 180 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і визначено основні задачі дослідження, викладено наукові положення, що захищаються, наведено дані про наукову новизну, практичну цінність і апробацію результатів дисертаційної роботи, відзначено особистий внесок здобувача.

У першому розділі аналізуються проблеми, пов'язані з переведенням холодильної техніки, що випускається в Україні, на альтернативні холодагенти. Констатується, що недостатня оцінка внеску фторованих вуглеводнів до збільшення радіаційного форсингу призвела до того, що як основні альтернативні робочі тіла стали розглядатись такі HFC-холодагенти, як R134a, R125, R143a, R32 і т.д. Для цих речовин є характерним високе значення GWP, вони потребують застосування нових синтетичних компресорних масел і, як правило, програють за енергетичною ефективністю та експлуатаційними характеристиками холодагентам R12 і R22. В силу зазначених причин у ряді країн Європейської Спільноти все більше застосування знаходять пожежонебезпечні природні холодагенти. З цією метою розробляються нормативна база та заходи щодо безпечності застосування наведених речовин при виробництві штучного холоду.

В цей час склалася парадоксальна ситуація. Незважаючи на те, що технологічний процес у холодильній галузі все більшою мірою визначається документами, спрямованими на вирішення глобальних екологічних проблем, по цю пору залишаються практично нерозробленими критерії, які дозволяли б оцінювати еколого-енергетичну ефективність обладнання.

Аналіз опублікованих робіт показує, що під час реалізації положень Монреальського Протоколу найбільші труднощі виникли при розробці холодагентів, призначених для заміни R22. Жодна з запропонованих речовин не відповідає у повному обсязі вимогам, що висуваються до альтернативних холодагентів. Тому проробляються різні варіанти використання азеотропних і зеотропних сумішей. Ситуація нині виглядає надто заплутаною, у першу чергу тому, що запропонована кількість варіантів сумішних композицій утруднює вибір серед них оптимальної. Однак найбільш перспективними все ж виглядають суміші R125/R32 і R143a/R125, оскільки вони мають ознаки квазіазеотропності, що робить їх вельми привабливими для розробки нових бінарних робочих тіл.

У розділі аналізуються фактори, що визначають доцільність застосування чистих холодагентів та багатокомпонентних робочих тіл, пропонується оптимальна схема переведення виробництв холодильного устаткування на нові холодагенти. У цій схемі етап, пов'язаний з вивченням термодинамічних властивостей, має пріоритетне значення. Ефективне впровадження багатокомпонентних робочих тіл у холодильній промисловості є неможливим без достовірної інформації про фазові рівноваги та термодинамічні властивості робочих тіл. В основу досліджень повинен покладатися експериментальний



0.6≤P≤2.7 МПа на двох концентраціях (0.2405, 0.7786);  
 – одержано інформацію про фазові рівноваги рідина-пара: для суміші R125/R32 при температурах 280≤T≤330 К і тисках 0.9≤P≤3.7 МПа на трьох концентраціях (0.2588, 0.6539, 0.7492) та при температурах 210≤T≤240 К і тисках 0.05≤P≤0.2 МПа також для трьох концентрацій (0.2590, 0.5005, 0.7175) і суміші R143a/R125 на двох концентраціях (0.2405, 0.7786) при температурах 280≤T≤330К і тисках 0.8≤P≤2.9 МПа та для трьох концентрацій (0.1626, 0.3577, 0.5668) в інтервалах температур 215≤T≤240 К і тисків 0.05≤P≤0.2 МПа. Для концентрацій (0.6539, 0.7492) суміші R125/R32 і концентрацій (0.2405, 0.7786) суміші R143a/R125 було виміряно критичні параметри T<sub>C</sub>, P<sub>C</sub> і ρ<sub>C</sub>.

У проведених дослідженнях температура визначалася з похибкою 0.015 К, тиск – 0.06%, склад сумішей – з похибкою 8·10<sup>-4</sup>. Похибка вимірювання густини без урахування похибки віднесення не перевищувала таких значень: у рідкій фазі δρ=0.18%, δρ'=0.25%, у газовій – δρ=0.18%, δρ''=0.40%. Для похибки визначення параметрів фазових рівноваг одержано такі оцінки: δP'=0.20%, δP''=0.30%.

Третій розділ дисертації присвячено аналітичній обробці одержаних даних. Докладно аналізується літературна інформація про фазові рівноваги, термічні властивості та критичні параметри сумішей, що вивчалися. Показано, що під час розробки рівнянь стану надзвичайно важливого значення набуває попередня оцінка достовірності існуючої інформації у рамках апробованої на кафедрі інженерної теплофізики ОДАХ методики описання тиску і густини на бінодалі. Відповідно до цього одержані експериментальні дані, а також дані інших авторів, апроксимувались рівняннями:

$$\ln \omega' = B_1 \tau^{\beta_1 F_1(\tau)}, \quad (1)$$

$$\ln \omega'' = -B_2 \tau^{\beta_2 F_2(\tau)}, \quad (2)$$

$$\rho' - \rho'' = B_0 t^{BF(t)}, \quad (3)$$

$$\ln \Pi^{-1} = \alpha_R \tau + b \tau^C, \quad (4)$$

$$F(t) = 1 - 1.227817 \cdot \left( \frac{t^2}{\ln(t)} \right) + 1.328263 \cdot \left( \frac{t^3}{\ln(t)} \right), \quad F_1(\tau) = 1 - 1.113 \cdot \tau^{0.4} / \ln \tau,$$

$$F_2(\tau) = 1 + 4.861 \cdot \tau^{0.6} / \ln \tau, \quad (5)$$

де B<sub>0</sub>, β, B<sub>1</sub>, β<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, β<sub>2</sub>, α<sub>R</sub>, b, C - індивідуальні константи, F, F<sub>1</sub> і F<sub>2</sub> - універсальні для неасоційованих речовин кросоверні функції.

У розділі викладається нова методика термодинамічного узгодження критичних параметрів альтернативних холодагентів з існуючими даними про термічні властивості на лінії насичення. Процедура визначення критичних параметрів полягала в реалізації декількох етапів. На першому робився статистичний аналіз існуючих у літературі даних

про критичні параметри об'єктів дослідження: оцінювалась аномальність окремих значень виборок, закон розподілення випадкових величин, розраховувались середньозважені значення  $\bar{T}_C$ ,  $\bar{P}_C$ ,  $\bar{\rho}_C$  та їх довірчі інтервали. На другому етапі проводилась апроксимація даних з термічних властивостей речовин на лінії насичення системою рівнянь (1)-(4) зі значеннями  $\bar{T}_C$  і  $\bar{P}_C$ , які варіювалися у межах довірчих інтервалів (див. рис. 2 і 3).

Характерною особливістю рівнянь (1)-(5) є незалежність значень коефіцієнтів, які до них входять, від обсягу вихідної інформації. Ця обставина дозволила зробити оцінку достовірності літературної інформації про термічні властивості та критичні параметри чистих альтернативних холодагентів R32, R125, R134a, R143a, R152a та сумішей на бінодалі. Критеріями оптимального вибору були мінімальні значення середньоквадратичних відхилень даних по густині й тиску на лінії рівноваги рідина-пара від розрахованих за рівняннями (1)-(5). Робити висновок про міру термодинамічної узгодженості даних можна за значеннями показників β<sub>1</sub> і β<sub>2</sub>, за виконанням співвідношення між амплітудами B<sub>0</sub> / ρ<sub>C</sub> = B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>, а також за характером змінення похідної d<sup>2</sup>P/dT<sup>2</sup> поблизу критичної точки, яка, що показано у роботі, розходиться зі значенням показника α=0.02+0.03.

Одержані у результаті проведеного дослідження значення критичних параметрів для деяких технічно важливих холодагентів наведено у табл. 1. Значення коефіцієнтів рівнянь (1)-(4) наведено у табл. 2.

Таблиця 1. - Рекомендовані значення критичних параметрів альтернативних холодагентів

Холодагент	Критичні параметри		
	$\bar{T}_C, K$	$\bar{P}_C, \text{кг/м}^3$	$\bar{P}_C, \text{МПа}$
R32	351.410±0.060	426.0±2.1	5.7900±0.009
R125	339.32±0.080	566.1±1.9	3.6172±0.057
R134a	374.22±0.047	512.7±2.5	4.0520±0.004
R143a	345.88±0.084	439.8±13.1	3.7589±0.013
R152a	386.42±0.032	366.5±1.2	4.5081±0.004
R410A	344.66±0.040	486.8±3	4.9250±0.008
R410B	343.98±0.040	494.0±3	4.8202±0.008
R507A	345.00±0.040	481.2±3	3.8141±0.008

Таблиця 2. - Значення коефіцієнтів рівнянь (1)-(4) для досліджених холодагентів

Холодагент	B <sub>1</sub>	β <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	β <sub>2</sub>	B <sub>0</sub>	β	α <sub>R</sub>	b	C
R32	1.7667	0.3299	2.3288	0.3383	1746.2	0.3385	7.1866	5.4022	2.590
R125	1.6922	0.3246	2.2586	0.3392	2245.87	0.3367	7.2123	5.9186	2.541
R134a	1.7098	0.3301	2.3347	0.3465	2060.54	0.3415	7.3767	6.2462	2.616
R143a	1.7167	0.3274	2.2440	0.3300	1670.72	0.3232	7.1047	5.7002	2.645
R152a	1.7276	0.3276	2.3158	0.3451	1494.91	0.3427	7.1609	5.6725	2.622

Значення  $\beta$ ,  $\beta_1$  і  $\beta_2$ , отримані в результаті опису ліній кипіння та конденсації, не дорівнюють одне одному, що свідчить про асиметрію бінодали поблизу критичної точки (див. рис. 4). Дослідження температурної залежності півсуми ортобаричних густин вказує на недостатню обґрунтованість застосування правила Матіаса для визначення критичної густини. У роботі показано, що температурна залежність півсуми ортобаричних густин для галоїдоподібних холодагентів та квазіазеотропних сумішей на їх основі можна узагальнити у зведеній формі:

$$\rho' + \rho'' / 2\tilde{\rho}_C = 1 + 1.26628 \cdot t - 0.9875 \cdot t^2 - 0.0015 \cdot t^Z \quad (6)$$

Слід зазначити, що "діаметр" розходиться у критичній точці з дуже незначним за абсолютною величиною індексом  $z=0.0055$ . Рівняння (6) рекомендується автором для прогнозування критичної густини малодосліджених галоїдоподібних холодагентів та їх квазіазеотропних сумішей.

Здійснені дослідження свідчать, що суміш R125/R32 до температури 253 К утворює позитивний азеотроп. При більш високих температурах ця суміш є квазіазеотропною і  $\Delta T_{\text{glide}}$  не перевищує 0.12 К. Напроти, суміш R143a/R125 при температурах  $200 \leq T \leq 258$  К має характерні ознаки негативного азеотропу. При більш високих температурах ця суміш також квазіазеотропна ( $\Delta T_{\text{glide}}$  не перевищує 0.033 К). Лінії азеотропів досліджених сумішей демонструє рис.5.

Наявність яскраво вираженої квазіазеотропності досліджених сумішей є достатньою підставою для описання густини і тиску на лінії насичення рівняннями (1)-(4). Значення критичних параметрів було одержано як на базі виконаних у роботі експериментальних досліджень, так і узагальненням даних Кувабари, Ватанабе, Хігаші та інших за викладеною вище методикою визначення значень  $\tilde{T}_C, \tilde{\rho}_C, \tilde{P}_C$  для чистих холодагентів. Концентраційні залежності критичних параметрів і коефіцієнтів рівнянь (1)-(5) апроксимовано у вигляді поліномів:

Для суміші R143a/R125 :	Для суміші R125/R32
$T_C = 345.88 - 6.5595 \cdot x^{2.2643}$ ,	$T_C = 339.32 + 3.5153 \cdot x + 8.5746 \cdot x^3$ ; (7)
$P_C = 3.7589 + 0.3271 \cdot x - 0.4688 \cdot x^2$ ,	$P_C = 3.6172 + 1.5923 \cdot x + 0.5804 \cdot x^3$ ; (8)
$\rho_C = 428.5 + 125.9188 \cdot x + 11.6956 \cdot x^3$	$\rho_C = 566.1 - 76.8952 \cdot x - 63.1994 \cdot x^{2.5}$ ; (9)
$\alpha_R = 7.1034 + 0.3115 \cdot x - 0.1912 \cdot x^2$ ,	$\alpha_R = 7.2237 + 0.1060 \cdot x - 0.1224 \cdot x^3$ ; (10)
$b = 5.6754 + 0.5215 \cdot x^{2.5}$ ,	$b = 6.1971 - 0.3960 \cdot x^{1.5} + 0.1512 \cdot x^2$ ; (11)
$V = 1.7167 + 0.0462 \cdot x - 0.0707 \cdot x^2$ ,	$V = 1.6922 + 0.0264 \cdot x + 0.0480 \cdot x^{1.5}$ ; (12)
$\beta = 0.3274 - 0.003 \cdot x$ ,	$\beta = 0.3246 + 0.0053 \cdot x$ ; (13)

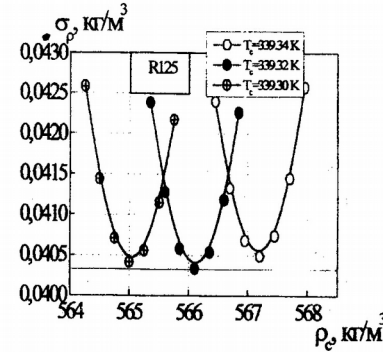


Рис.2 Процедура визначення рекомендованого значення критичної густини

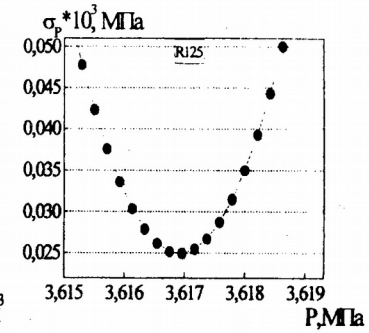


Рис.3 Процедура визначення рекомендованого значення критичного тиску

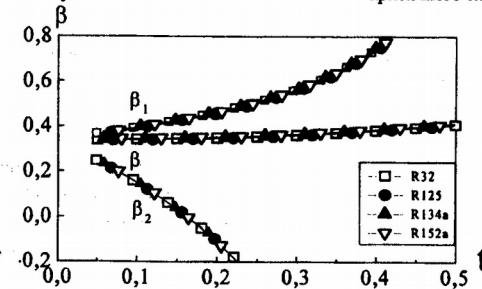


Рис.4 Температурна залежність ефективних показників для густини на лінії насичення

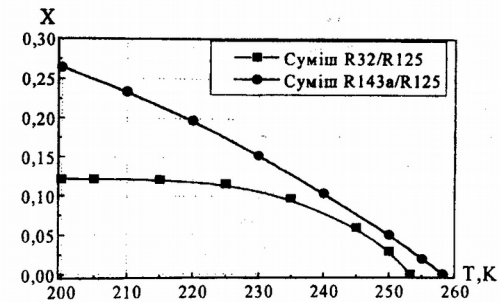


Рис.5 Температурна залежність складу азеотропів сумішей R125/R32 и R143a/125

Розрахунок фазових рівноваг і термодинамічних властивостей чистих холодагентів R32, R125, R143a та бінарних сумішей R125/R32 і R143a/R125 виконано з використанням кубічних рівнянь стану виду:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + cV + d}, \quad (14)$$

де коефіцієнти  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  визначали з умов парорідинної рівноваги компонентів сумішей для кожної температури на лінії насичення, базуючись на одержаних експериментальних даних та інформації, що міститься у літературі.

З використанням одержаного рівняння стану було розраховано таблиці довідкових даних про фазові рівноваги P-V-T-х сумішей R125/R32 і R143a/R125 (для складів 0.2; 0.4; 0.6; 0.8), розроблено таблиці термодинамічних властивостей на лінії насичення та в рідкій і газовій фазах озонобезпечних холодагентів R410A, R410B, R507A. Достовірність одержаної інформації підтверджується порівнянням з наявними експериментальними даними і результатами обчислення термодинамічних властивостей інших авторів. Докладні таблиці довідкових даних містяться у додатку дисертації.

Четвертий розділ дисертації присвячено еколого-енергетичній експертизі перспектив застосування холодагентів R410A, R410B, R507A в холодильній техніці, що випускається АТ "РЕФМА".

Фірмами-виробниками холодагентів Allied Signal, Du Pont, ICI Chemical, Alf Atochem та іншими пропонується широкий спектр холодагентів, призначених для заміни R12 і R22 у новому поколінні холодильного устаткування. Саме ця різноманітність речовин і відсутність еколого-енергетичних індикаторів під час експертизи нових холодагентів утруднюють оптимальний вибір робочих тіл. У роботі зроблено спробу порівняти зростаючі вимоги до емісії парникових газів і збільшення холодильного коефіцієнту з доцільністю мінімальних конструктивних змін. З цією метою аналізувалися термодинамічні, технологічні та конструктивні наслідки від переведення компресора 5ПБ7 на альтернативні холодагенти R410A, R410B, R507A, R404A, R407A, R407B, R407C, R290 при заданій питомій об'ємній витраті компресора. Було виконано розрахунки холодовидатності  $Q_0$ , витрати холодагента  $G$ , холодильного коефіцієнта  $\epsilon$ , ступеня стискування, температури нагнітання  $T_H$  та інших характеристик компресора. У розділі аналізуються результати розрахунку, оцінюється загальний TEWI та питомий TEWI-вносок у збільшення радіаційного форсингу. Доводиться необхідність повномасштабного урахування енергетичних витрат на створення й експлуатацію холодильного обладнання при еколого-енергетичній експертизі нових робочих тіл. Пропонується, крім традиційно застосовуваних індикаторів  $\epsilon$ ,  $G$ ,  $Q_0$  використовувати питомі зведені комплекси:

$$\frac{TEWI_N}{TEWI_E} = \frac{TEWI_N}{TEWI_E}, \quad (15)$$

$$Tewi = \frac{TEWI_N}{Q_0 \cdot \beta \cdot N}, \quad (16)$$

де  $TEWI_N$  – величина повного еквівалента глобального потепління, яка враховує енергетичні витрати на створення та обслуговування холодильної техніки;  $TEWI_E$  – опосередкований внесок у  $TEWI_N$  енергетичних витрат на експлуатацію холодильного устаткування;  $N$  – час експлуатації устаткування 1 кВт ч електроенергії;  $\beta$  – емісія  $CO_2$  при виробленні 1 кВт ч електроенергії. Приводяться рекомендації щодо вибору робочого тіла, адаптовані до різних сценаріїв переведення АТ "РЕФМА" на альтернативні холодагенти. Показано, що вивчені холодагенти становлять значний практичний інтерес для нового покоління холодильного устаткування.

## ВИСНОВКИ

1. Проведені експериментально-розрахункові дослідження фазових рівноваг суміші R125/R32 показують, що вона є до температури 253 К позитивним азеотропом. При більш високих температурах ця суміш квазіазеотропна з величиною  $\Delta T_{gide} < 0.12$  К.
2. Виконані дослідження термічних властивостей суміші R143a/R125 показують, що вона є негативним азеотропом до температури  $T=258$  К. При більш високих температурах ця суміш квазіазеотропна з величиною  $\Delta T_{gide} < 0.033$  К.
3. Запропонована методика визначення значень критичних параметрів дозволяє термодинамічно узгодити термічні властивості на лінії насичення у широкому інтервалі параметрів, включаючи окіл критичної точки.
4. Температурна залежність півсуми ортобаричних густин для галоїдопохідних вуглеводнів у інтервалі температур  $0 \leq \leq 0.2$  може бути узагальненою у зведеній формі, що дозволяє прогнозувати критичну густину озонобезпечних холодагентів.
5. Наведені у дисертації дані щодо фазових рівноваг, термічних і calorичних властивостей R125/R32 і R143a/R125 дозволяють здійснювати детальний аналіз термодинамічної ефективності холодильного устаткування, що використовує ці суміші як робочі тіла за різних режимів охолодження.
6. За результатами еколого-енергетичного аналізу можна прийти до висновку, що найменший питомий внесок до збільшення парникового ефекту під час вироблення штучного холоду компресорами фірми АТ "РЕФМА" за оптимальних режимів роботи мають холодагенти R407C, R410A, R410B.

Основний зміст дисертації викладено в роботах:

1. Chernyak Y., Zhelezny P., Scherbakov B. Critical parameters of alternative refrigerants and their mixtures // High Temperatures-High Pressures. – 1997. – V.29. – №6. – P.665-670
2. Onistchenko V.P., Zhelezny P.V. The investigation of thermodynamic properties of R410B // High Temperatures-High Pressures. – 1997. – V.29. – №3. – P.309-312

3. Железный П. В., Лысенко О. В. Эколого-энергетический анализ перспектив замены R22 альтернативными хладагентами // Холодильная техника и технология. – 1998. – №2(58). – С.53-60

#### УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

T – температура, К; P – тиск, МПа;  $\rho$  – густина, кг/м<sup>3</sup>; V – мольний об'єм, м<sup>3</sup>/моль; x – мольна доля другого компоненту суміші; R – універсальна газова стала, кДж/кмоль·К;  $P = P_c/P_s$ ,  $\omega = \rho/\rho_c$ ,  $\tau = \ln(T_c/T)$ ,  $t = 1 - T/T_c$  – зведені значення температури, тиску, густини.

#### Індекс

' – належність до лінії кипіння; " – належність до лінії конденсації; s – належність до лінії насичення; c – належність до критичної точки;  $\bar{\phantom{x}}$  – середньозважені значення;  $\sim$  – рекомендовані значення.

#### АНОТАЦІЯ

Железний П.В. Дослідження фазових рівноваг та термодинамічних властивостей сумішевих хладагентів на основі R32, R125, R143a.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.14.05 – Теоретична теплотехніка. Одеська державна академія холоду, Одеса, 1999.

Дисертацію присвячено питанням експериментально-розрахункового дослідження фазових рівноваг, термічних властивостей на лінії насичення, в рідкій та газовій фазах та критичних точках сумішей хладагентів R125/R32 і R143a/R125. На основі одержаних експериментальних даних і результатів досліджень інших авторів, розроблено рівняння стану і розраховано таблиці термодинамічних властивостей озонобезпечних сумішевих робочих тіл R410A, R410B, R507A холодильних установок. У роботі запропоновано методику термодинамічно узгодженого опису термічних властивостей на лінії насичення та прогнозування критичної густини галоїдопохідних хладагентів. Досконало вивчено термодинамічну поверхню P-p-T-x сумішей хладагентів R125/R32 і R143a/R125. Виконано еколого-енергетичний аналіз перспектив застосування нових озонобезпечних хладагентів, призначених для заміни R12 і R22 у новому поколінні холодильного устаткування.

Ключові слова: озонобезпечні хладагенти, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, критична точка, рівняння стану, еколого-енергетичний аналіз.

#### SUMMARY

Zhelezny P.V. Research into the phase equilibria and thermophysical properties of the mixture refrigerants based upon R32, R125, R143a.

The dissertation to achieve the degree of candidate of Engineering Sciences on speciality 05.14.05 – Theoretical thermothechnics. Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 1999.

Dissertation is dedicated to the questions of experimental calculus research into phase equilibria, thermal properties on the saturation line in liquid and gas phases, and also on critical points of refrigerant mixtures R125/R32 and R143a/R125. Equations of state have been developed and the tables for thermodynamical properties of the ozone-safe mixture working fluids in working fluids in refrigerating plants have been calculated on the base of the obtained experimental data and research results of other authors. The thesis presents the methods of thermodynamically dependent description of thermal properties on the saturation line and forecasting, the critical density and double phase isohoric heat capacity of haloid derivate refrigerants. Behavior of thermodynamical surface P-p-T-x of mixture refrigerants R125/R32 and R143a/R125 has been studied in details. Ecological-energetical perspectives analysis as for using the new ozone-safe refrigerants which are suggested substitutes for R12 and R22 in the refrigeration equipment of the new generation, has been carried out.

Key words: ozone-safe refrigerants, thermodynamical properties, phase equilibria, critical point, equation of state, ecological-energetical analysis.

#### АННОТАЦИЯ

Железный П.В. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств смесевых хладагентов на основе R32, R125, R143a.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.05 - Теоретическая теплотехника. Одесская государственная академия холода, Одесса, 1999.

Анализируются проблемы, связанные с переводом холодильной техники, использующей хладагент R22, на альтернативные рабочие тела. Систематизированы требования, предъявляемые к новым хладагентам, и предлагается оптимальная схема внедрения новых рабочих тел в промышленность. В этой схеме этап, связанный с изучением термодинамических свойств для таких малоизученных смесевых хладагентов как R125/R32 и R143a/R125, имеет приоритетное значение.

Изучение фазовых равновесий, термических свойств, критических параметров смесей R125/R32 и R143a/R125, а также разработка на основе полученной информации уравнений состояния и таблиц справочных данных по термодинамическим свойствам хладагентов R410A, R410B, R507A выполнено в рамках комплексных экспериментально-расчетных исследований.

Экспериментальное изучение термических свойств и параметров фазовых равновесий объектов исследования в интервале температур  $280 \leq T \leq 380$  К и давлений  $0.7 \leq P \leq 3.8$  МПа выполнено на экспериментальной установке, реализующей метод пьезометра переменного объёма. Давление насыщенных паров смесей R125/R32 и R143a/R125 в интервале температур  $210 \leq T \leq 240$  К и давлений  $0.05 \leq P \leq 0.2$  МПа было измерено статическим методом.

В результате выполненного крупномасштабного экспериментального исследования была получена новая информация о термических свойствах объектов исследования в различных агрегатных состояниях, включая критические параметры, на различных составах. Полученный массив экспериментальных данных положен в основу изучения топологии поверхности P-p-T-x для смесей R125/R32 и R143a/R125 и разработки таблиц справочных данных по термодинамическим свойствам перспективных хладагентов R410A, R410B, R507A. Показано, что смеси R125/R32 и R143a/R125 являются квазиазеотропными ( $\Delta T_{\text{glide}} < 0.12$  К), причем смесь R125/R32 является положительным азеотропом, который при увеличении температуры до 253 К вырождается в тангенциальный азеотроп, а смесь R143a/R125 в интервале температур  $200 \leq T \leq 258$  К проявляет свойства отрицательного азеотропа.

Значительное внимание в диссертации уделено разработке методики термодинамического согласования термических свойств на бинодали с критическими параметрами. Предложена методика статистической обработки информации о критических параметрах и прогнозирования критической плотности малоизученных хладагентов. Обсуждается сингулярность полусуммы ортобарических плотностей и второй производной давления насыщенных паров от температуры в окрестности критической точки. На завершающем этапе обработки полученных в результате выполненного эксперимента данных предложены кубические уравнения состояния, в которых четыре коэффициента были определены из условий парожидкостного равновесия для каждой температуры на линии насыщения. С использованием полученных уравнений рассчитаны таблицы справочных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам смесей R125/R32 и R143a/R125 различных составов.

Заклочительная часть диссертации посвящена эколого-энергетической экспертизе перспектив применения хладагентов R410A, R410B, R507A в холодильной технике. Доказывается необходимость полномасштабного учета энергетических затрат на создание, обслуживание и эксплуатацию холодильного оборудования при вычислении полного эквивалента глобального потепления (TEWI<sub>N</sub>). Рекомендуется при эколого-энергетическом анализе применять новые критерии, учитывающие удельную эмиссию CO<sub>2</sub> при производстве 1кВт ч холода. Показано, что хладагенты R410A, R410B, R507A имеют вполне определённую перспективу в новом поколении холодильной техники.

Ключевые слова: озонобезопасные хладагенты, термодинамические свойства, фазовые равновесия, критическая точка, уравнение состояния, эколого-энергетический анализ.