

Авторефер. И
197

Израер-Зуринский Л.Т.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

ЛЯСОТА Леонид Дмитриевич

УДК 532.61

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ
ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ И ИХ СМЕСЕЙ

Специальность 05.14.05 – теоретические основы теплотехники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса-1989

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности

Научный руководитель - кандидат технических наук,
доцент Железный В.П.

Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор Геллер В.З.
кандидат технических наук,
вед.н.с. Реутов Б.Ф.

Ведущая организация - Всесоюзный научно-исследовательский центр
по материалам и веществам Госстандарта
(ВНИИ МВ Госстандарта), г.Москва

Защита диссертации состоится "29" мая 1989 года
в 11.00 часов на заседании специализированного совета К.068.27.01
в Одесском технологическом институте холодильной промышленности по
адресу: 270057, г.Одесса ул.Петра Великого, 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

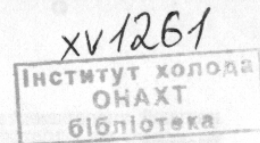
Автореферат разослан "21" апреля 1989 г.

аналитический секретарь
специализированного совета

Р.К.Никольский

Дата

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ



Актуальность темы. В постановлении от 18 августа 1983г. № 814 "О мерах по ускорению научно-технического прогресса в народном хозяйстве" намечен комплекс мероприятий, направленных на оперативное внедрение прогрессивных технологических процессов, выпуск новых машин и оборудования, не уступающих по своим технико-экономическим показателям лучшим мировым образцам.

Одна из возможностей повышения эффективности работы холодильного оборудования связана с использованием новых рабочих тел - экологически чистых холодильных агентов и их бинарных смесей. Однако, их высокоэффективное применение возможно лишь при наличии надежных справочных данных о теплофизических свойствах и, в частности, о коэффициенте поверхностного натяжения σ .

Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ, данное свойство жидкости остается одним из наименее изученных. Не в полной мере исследован вопрос о температурной зависимости σ во всем интервале параметров существования жидкой фазы. Имеющиеся в литературе данные о поверхностном натяжении бинарных смесей холодильных агентов крайне ограничены. Большая их часть получена без учета изменения концентрации паровой и жидкой фаз в процессе экспериментального исследования и, как следствие, отсутствует универсальное для широкого класса веществ уравнение изотермы по верхностного натяжения.

- Необходимость проведения экспериментальных исследований по верхностного натяжения холодильных агентов и их бинарных смесей при низких температурах продиктована также тем обстоятельством, что содержащиеся на сегодняшний день в литературе данные не позволяют обоснованно аттестовать таблицы рекомендуемых (РСД) и стандартных (ССД) справочных данных, обеспечивающих взаимную согласованность крупных конструкторских и технологических разработок.

Целью работы является исследование поверхностного натяжения чистых холодильных агентов и бинарных смесей на их основе в широком интервале параметров состояния, с последующим изучением температурной и концентрационной зависимости σ . Разработана таблица справочных данных на основании полученного экспериментального материала и имеющейся в литературе информации. Созданы методы прогнозирования поверхностного натяжения хладагентов и их бинарных смесей.

Научная новизна. Разработана методика измерения поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей, реализованная на основе

нальной экспериментальной установке, позволяющей производить исследования σ в интервале температур 85-450 К и давлений до 2,5 МПа.

Впервые получены данные о поверхностном натяжении холодильных агентов R116, R218, R318, R329, R132B2, R216B2, азеотропных смесей R500, R502, R13+R116, R23+R116 и бинарных смесей R14+R22, R23+R116 различных составов. Уточнены имеющиеся в литературе значения поверхностного натяжения R10, R11, R14, R22, R23, R113, R143, R152A, R114B2 в интервале параметров от тройной точки до $t = T - T/T_k \geq 0,01$. Впервые получены данные о поверхностном натяжении на кривой расслоения жидкость - жидкость бинарной смеси R14+R22.

В результате исследования температурно-концентрационной зависимости поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей предложены новые зависимости, устанавливающие связь σ с приведенной температурой, плотностью и концентрацией. Определены границы применимости капиллярного метода измерения σ . Сделан вывод о неполном соответствии однопараметрического закона соответственных состояний при расчете поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей в широкой окрестности критической точки и при температурах, близких тройной точке.

Разработаны новые методики прогнозирования капиллярной постоянной σ^2 и коэффициента поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей, позволяющие производить расчет σ при полном отсутствии экспериментальных данных, либо с использованием минимального объема исходной эмпирической информации.

Практическая ценность работы. Диссертационная работа выполнена в соответствии с Координационным планом научно-исследовательских работ АН СССР по комплексной проблеме "Теплофизика и теплоэнергетика" на 1985-1990 гг. (шифр I.9.I, разделы I.9.I.I.1.4, I.9.I.I.3, I.9.I.I.4).

Содержащаяся в диссертации обширная информация о коэффициенте поверхностного натяжения хладагентов и их смесей существенно расширяет базу данных для построения и аттестации справочных таблиц.

Разработанная методика расчета поверхностного натяжения холодильных агентов и бинарных смесей позволяет значительно сократить объем дорогостоящих экспериментальных исследований и тем самым способствует повышению эффективности научных разработок.

Документы, подтверждающие использование полученных результатов в народном хозяйстве, приведены в приложении.

В процессе выполнения работы были сформулированы следующие научные положения:

1. Характер изменения коэффициента поверхностного натяжения от приведенной температуры во всем интервале температур существования двухфазной системы для неассоциированных веществ и их смесей при постоянном составе жидкости в логарифмических координатах универсален.

2. Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения галоидопроизводных холодильных агентов $\sigma = f(T)$ не имеет в пределах погрешности опытных данных точек перегиба.

В представленной работе автор защищает:

1. Результаты экспериментального исследования поверхностного натяжения холодильных агентов R10, R11, R14, R22, R23, R113, R116, R143, R152A, R218, R318, R329, R114B2, R132B2, R216B2, азеотропных смесей R500, R502, R23+R116, R13+R116 и бинарных смесей R23+R116, R14+R22 различных составов.

2. Таблицы справочных данных о коэффициенте поверхностного натяжения изученных холодильных агентов.

3. Результаты анализа температурной и концентрационной зависимостей капиллярной постоянной и коэффициента поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей.

4. Утверждение, что граница применимости капиллярного метода измерения поверхностного натяжения соответствует $t = 0,01$.

5. Методики расчета и прогнозирования коэффициента поверхностного натяжения чистых хладагентов и их бинарных смесей, основанных на использовании полученных в диссертации новых корреляций.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на: XXV и XXVI научно-технических конференциях молодых ученых и специалистов ЗНИИ, г.Москва, 1985 и 1986 гг.; Всесоюзном совещании-семинаре молодых ученых, Каз.УВ, г.Алма-Ата, 1986г.; Республиканской научно-технической конференции по физико-химическим и теплофизическим свойствам углеводородных систем, ГНИ, г.Прозный, 1986г.; IV и V Всесоюзных научно-технических конференциях "Метрологическое обеспечение теплофизических измерений при низких температурах", Госкомитет СССР по стандартам, г.Хабаровск, 1985-1986 гг.; Всесоюзном совещании-семинаре молодых ученых, Тамбовский ин-т хим.маш., г.Тамбов, 1988 г.; VIII Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ, Институт теплофизики СО АН СССР, г.Новосибирск, 1988г.; заседании рабочей группы "Свойства хладагентов и теплоносителей" комиссии по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, ЛТИХП, г.Ленинград, 1988г.; ежегодных научно-технических конференциях ОТИХП, г.Одесса, 1983-1988 гг.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем работы 226 страниц машинописного текста, из них основного текста 100 страниц, 43 рисунка, 21 таблица и приложения на 63 страницах. Библиография содержит 115 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования, изложены научная новизна, основные результаты и практическая значимость работы.

В первом разделе приведен обзор имеющихся в литературе экспериментальных данных о коэффициенте поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей. Анализируются возможные экспериментальные, методические ошибки, погрешности, возникающие за счет неадекватного описания опытных данных. Отмечается, что для создания нормативно-справочных данных требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований, остается недостаточно изученной температурная зависимость поверхностного натяжения и практически отсутствуют масштабные исследования концентрационной зависимости σ^2 и σ смесей хладагентов.

Во втором разделе излагается концепция работы. Обосновывается выбор дифференциального метода капиллярного поднятия для исследования поверхностного натяжения холодильных агентов. Отмечается, что недостаточный объем имеющихся в литературе данных о поверхностном натяжении хладагентов в окрестности тройной точки затрудняет анализ температурной зависимости σ и, как следствие, разработку таблиц РСД. Делается вывод, что для устранения основных методических недостатков, присущих большинству измерений поверхностного натяжения бинарных смесей, необходимо контролировать состав паровой и жидкой фаз. С учетом поставленных в работе целей обосновывается выбор объектов исследования.

В третьем разделе диссертации приведено описание экспериментальной установки, предназначенной для исследования коэффициента поверхностного натяжения чистых жидкостей и смесей, принципиальная схема которой представлена на рис. I.

Измерительная ячейка выполнена в виде толстостенной ампулы Ю, изготовленной из молибденового стекла. Внутри ампулы установлены пять капилляров различного диаметра. Ячейка расположена в медном блоке 8, который выполняет роль массивного термостата. Блок при-

креплен к крышке вакуумной камеры через соединительную муфту 23. Пружины 5 обеспечивают надежность теплового контакта блока с аноройдом 4, заполненным жидким азотом.

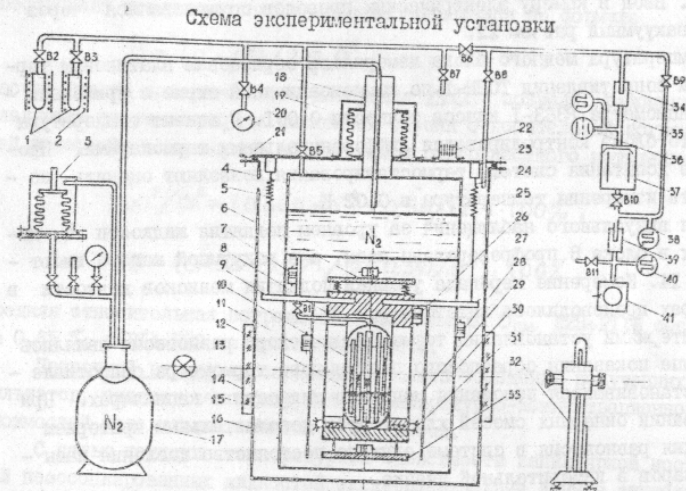


Рис. I

Вакуумная система установки состоит из форвакуумного 4I ВН-46ДМ и диффузионного 37 насосов и оснащена ловушками 34 и 39, а также прибором ВИТ-3. Для создания тепловой изоляции блока в вакуумной камере 16 поддерживается давление ниже 0,13 МПа.

Для уменьшения лучистой составляющей теплообмена массивный термостат 8 окружен системой экранов 6, 29, 30, 33. Следящие экраны 6, 29, 33, играющие роль адiabатических оболочек, выполнены из меди, отполированы, хромированы для уменьшения теплообмена с блоком. На экранах установлены нагреватели, являющиеся элементами автоматических систем регулирования температуры, датчиками которых являлись дифференциальные медь-константановые термомпары. Массивный термостат имеет автономную систему регулирования температуры, датчиком которой является термометр сопротивления 31, установленный в средней части медного блока.

Для предотвращения конденсации паров исследуемого вещества в соединительной магистрали на ее поверхности бифилярно намотан на-

греватель, температура которого на уровне вентили В5 поддерживалась на 0,5 К выше температуры измерительной ячейки. Заправка ячейки производилась через трехходовой вентиль В5 из баллончиков I. Для измерения давления в ячейке к вентилу В5 подсоединен образцовый манометр 20. Ввод в камеру электрических проводов осуществлялся через электровакуумный разъем 22.

Температура медного блока измерилась образцовым платиновым термометром сопротивления ТСН-I по компенсационной схеме с применением потенциометра Р363-I класса точности 0,001. Градиент температуры по высоте блока контролировался дифференциальными термопарами. Проведенные испытания системы термостатирования позволяют оценить погрешность измерения температуры в 0,02 К.

Для визуального наблюдения за уровнем поднятия жидкости в капиллярах в блоке 8 профрезерованы пазы, а в вакуумной камере имеется окно I4. Измерение перепада уровней поднятия менисков жидкости в капиллярах производилось катетометром 32.

Критериями установления термодинамического равновесия являлись неизменные показания образцового платинового термометра сопротивления и установившиеся положения менисков жидкости в капиллярах. При исследовании бинарных смесей хладагентов дополнительным критерием достижения равновесия в системе служило постоянство давления насыщенных паров в измерительной ячейке.

Полученные в эксперименте значения давления и температуры позволяли (при наличии экспериментальных данных $p = f(T, X)$) точно определять состав жидкой и паровой фаз изученных смесей R14 + R22, R23+R116 и тем самым устранялся основной методический недостаток, присущий большинству ранее проведенных исследований поверхностного натяжения бинарных смесей.

Измеренные значения капиллярной постоянной

$$\alpha_{ik}^2 = \Delta H_{ik} / (\delta_i^{-1} - \delta_k^{-1}) \quad (I)$$

подвергались статистическому анализу. Оценивался закон распределения случайной величины, математическое ожидание каждой группы измерений, имеющих равную точность. Выборка значений α_{ik}^2 подвергалась исследованию на наличие грубой ошибки. Поскольку точность отдельных значений α_{ik}^2 различна, при определении среднего значения $\bar{\alpha}^2$ учитывался статистический вес каждого члена выборки P_{ik} . Среднее взвешенное значение капиллярной постоянной вычислялось по формуле

$$\bar{\alpha}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_{ik}^2 P_{ik}}{\sum_{i=1}^n P_{ik}} \quad (2)$$

Коэффициент поверхностного натяжения вычислялся по формуле

$$\sigma = (\rho' - \rho'') / 2 \cdot g \cdot \alpha^2 \quad (3)$$

Расчет границ доверительного интервала $\Delta \alpha^2$ позволил рекомендовать следующие соотношения для численной оценки относительных погрешностей измерения капиллярной постоянной и поверхностного натяжения

$$\Delta \alpha^2 / \alpha^2 = (0,308 \cdot 10^{-4} + 0,50 / \alpha^2) \cdot 100\% \quad (4)$$

$$\delta \sigma = (0,455 + 2,771 / \sigma - 0,397 / \sigma^2) \cdot 100\% \quad (5)$$

Средняя относительная погрешность определения $\sigma_{см}$ R23+R116 составила 0,65 %, а R14+R22 не превышала 2,50 %.

Четвертый раздел диссертации посвящен обобщению полученных результатов, анализу температурной и температурно-концентрационной зависимостей холодоильных агентов и их смесей.

С целью изучения температурной зависимости капиллярной постоянной неассоциированных жидкостей экспериментальные данные аппроксимировались уравнением

$$\alpha^2 = \alpha_0 t^{n_{эф}} \quad (6)$$

в различных диапазонах температур, образованных путем последовательного исключения из всего температурного интервала точек, наиболее удаленных от критической. Характер зависимости эффективного значения показателя $n_{эф}$ от среднего значения температурного интервала \bar{t} для некоторых веществ показан на рис.2.

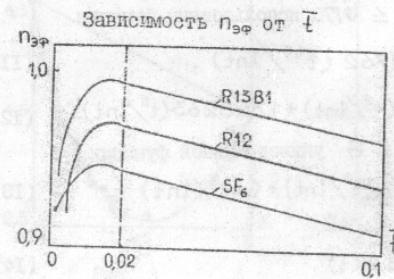


Рис. 2

Анализируя полученный график, можно констатировать, что величина $n_{эф}$ (при $t = const$) не универсальна. Следовательно, линии $\ln \alpha^2 = F(\ln t)$ имеют различный наклон в интервалах температур от тройной точки до $\bar{t} = 0,01$.

Обращает на себя внимание общая закономерность изменения $n_{эф}$. Во всем диапазоне температур вплоть до $\bar{t} = 0,01$ $n_{эф}$ монотонно возрастает, причем линии $n_{эф} = F(\bar{t})$ практически эквидистантны, что говорит об универсальности изменения показателя n от приведенной температуры. Поэтому наиболее рациональной формой уравнения, адекватно описывающей экспериментальные данные, является

$$\alpha^2 = \alpha_0 \cdot \bar{t}^n \Psi(\bar{t}) \quad (7)$$

Поскольку линии $n_{эф} = F(\bar{t})$ эквидистантны, то функции $\Psi(\bar{t})$ в пределах погрешности опытных данных является универсальной.

В работах, выполненных на кафедре инженерной теплофизики ОТИХП, показано, что соотношениями вида (7) можно описать ряд теплофизических свойств на линии насыщения и, в частности, разность ортобарических плотностей $\Delta\rho = \rho' - \rho''$

$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot \bar{t}^{\beta} \Psi(\bar{t}) \quad (8)$$

А поскольку $\sigma = \Delta\rho / 2 \cdot g \cdot \alpha^2$, (9)

$$\sigma = \frac{\alpha_0 \rho_0}{2} \cdot g \cdot \bar{t}^{n+\beta} \Psi(\bar{t}) = \sigma_0 \cdot \bar{t}^{\mu} F(\bar{t}), \quad (10)$$

где α_0 , ρ_0 , σ_0 - эмпирические константы; n , β , μ - показатели степени, имеющие смысл критических индексов; $\Psi(\bar{t})$, $\varphi(\bar{t})$, $F(\bar{t})$ - универсальные для нормальных жидкостей функции.

Аналитическая форма функций $\Psi(\bar{t})$, $\varphi(\bar{t})$ и $F(\bar{t})$ может быть различной. Единственным неизменным условием, которым они должны удовлетворять, является: при $\bar{t} \rightarrow 1$, $\Psi(\bar{t}) \rightarrow 1$, $F(\bar{t}) \rightarrow 1$, т.е. при $\bar{t} \rightarrow 0$ соотношения (7)-(10) преобразуются в обычные масштабные уравнения, описывающие термодинамические свойства в малой окрестности критической точки. В настоящей работе для описания экспериментальных данных в интервале температур $10^{-2} \leq \bar{t} \leq 0,70$ использованы функции

$$\Psi(\bar{t}) = 1 - 0,04762 (\bar{t}^{1,5} / \ln \bar{t}), \quad (11)$$

$$\varphi(\bar{t}) = 1 - 1,227817 (\bar{t}^2 / \ln \bar{t}) + 1,328263 (\bar{t}^3 / \ln \bar{t}). \quad (12)$$

Величина коэффициентов D , E и G универсальной функции

$$F(\bar{t}) = 1 + D (\bar{t}^{1,5} / \ln \bar{t}) + E (\bar{t}^2 / \ln \bar{t}) + G (\bar{t}^3 / \ln \bar{t}) \quad (13)$$

может быть получена из выражения

$$\mu F(\bar{t}) = n \Psi(\bar{t}) + \beta \varphi(\bar{t}) \quad (14)$$

подстановкой в него теоретических значений индексов $n = 0,9341$ и $\beta = 0,3245$. В этом случае $\mu = 1,2586$, $D = -0,03534$; $E = -0,316563$ и $G = 0,342461$. Выражения (7), (8), (10) описывают экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей для $\Delta\rho$ - 0,25%, α^2 и σ - 1,5%.

В работе подвергнуты анализу содержащиеся в литературе данные о коэффициенте поверхностного натяжения в широкой окрестности критической точки, в результате которого сделан вывод о неприменимости капиллярного метода измерения при $\bar{t} < 0,01$, поскольку при этих температурах на сегодняшний день затруднен как учет изменения характера смачиваемости жидкостью капилляра, так и корректная оценка градиента плотности вблизи границы раздела фаз.

Выполненные измерения α^2 R22 и RI52A вблизи тройной точки (с заходом в метастабильную область для R22 - 15 К и RI52A - 10 К) не подтверждают предположения о наличии точки перегиба на кривой $\alpha^2 = f(\bar{t})$ даже для такого сильно полярного вещества как RI52A.

Накопленная в литературе информация в сочетании с проведенными в настоящей работе исследованиями поверхностного натяжения азеотропных смесей R500, R502, RI3+RI16 и R23+RI16 позволили сделать важный методический вывод: уравнения (7) и (10) адекватно, с погрешностью, соизмеримой с экспериментальной, описывают α^2 и σ бинарных растворов, при фиксированной концентрации жидкой фазы ($X = \text{const}$).

Поскольку концентрация раствора с увеличением температуры в измерительной ячейке монотонно изменяется, для нахождения констант уравнения (7) производилась графоаналитическая обработка опытных данных. Концентрационная зависимость констант α_0 и n для смеси RI4+R22 показана на рис.3-4.

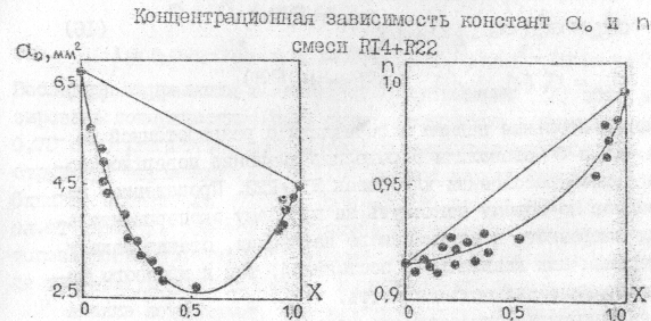


Рис. 3

Рис. 4

Рассмотрение концентрационной зависимости избыточной величины σ при $t = \text{const}$ (рис. 5)

$$\Delta\alpha^2 = \alpha_{\text{см}}^2 - \sum_{i=1}^2 \alpha_i^2 X_i; \quad \Delta\sigma = \sigma_{\text{см}} - \sum_{i=1}^2 \sigma_i X_i \quad (15)$$

для изученных смесей RI4+R22 и R23+RI16 позволили сделать ряд выводов: 1 - для смесей хладагентов $\Delta\alpha^2$ и $\Delta\sigma$ - величины отрицательные, которые уменьшаются по абсолютной величине с увеличением температуры; 2 - абсолютные величины $\Delta\alpha^2$ и $\Delta\sigma$ при $t = \text{const}$ тем больше, чем значительней отличаются $T_{\text{к}}$ компонентов.

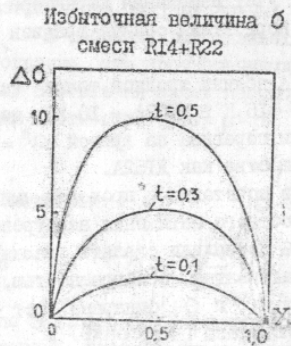


Рис. 5

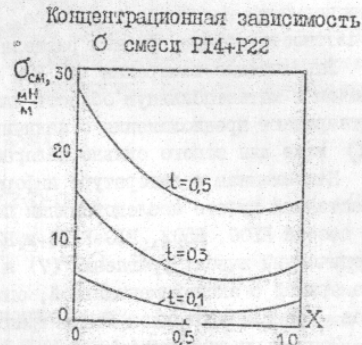


Рис. 6

Общий характер изменения α^2 и σ для чистых веществ и бинарных смесей неассоциированных жидкостей позволил вывести уравнения приведенных изотерм указанных свойств, вид которых показан на рис. 6.

$$\alpha_{\text{см}}^2 = \alpha_i^2 \left(\alpha_{\text{осм}} / \alpha_{\text{oi}} \right) \cdot t^{(n_{\text{см}} - n_i)} \Psi(t), \quad (16)$$

$$\sigma_{\text{см}} = \sigma_i \left(\sigma_{\text{осм}} / \sigma_{\text{oi}} \right) \cdot t^{(j_{\text{см}} - j_i)} F(t), \quad (17)$$

Полученные экспериментальные данные в сочетании с разработанной методикой расчета α^2 и σ позволили определить значение поверхностного натяжения на кривой расслоения для смеси RI4+R22. Проведенное исследование позволяет по-новому взглянуть на проблему экспериментального определения межфазного поверхностного натяжения, ставит задачу совместного измерения как капиллярной постоянной, так и краевого угла смачивания на границе жидкость-жидкость.

В работе анализируются существующие методы прогнозирования,

большинство из которых базируются на однопараметрическом законе соответственных состояний. Сравнение рассчитанных значений σ с экспериментальными данными позволило прийти к заключению о том, что погрешность прогнозирования σ весьма существенно зависит от температуры, и в широком диапазоне параметров значительно (более чем в 3 раза) превышает границы доверительного интервала. Наибольшие ошибки расчета поверхностного натяжения наблюдаются в широкой окрестности критической точки ($t < 0,1$) и вблизи температуры плавления ($t > 0,55$). Исходя из сказанного, можно заключить, что широко распространенное мнение о выполнимости однопараметрического закона соответственных состояний во всем интервале температур существования жидкой фазы выглядит излишне оптимистичным.

В диссертации на примере холодильных агентов показано, что наиболее высокое качество прогнозирования обеспечивает корреляция (10), для которой константа σ_0 может быть вычислена из выражения

$$\sigma^* = \sigma_0 R^{2/3} P_{\text{к}}^{-2/3} T_{\text{к}}^{-2/3} = (0,129 + 0,166 \cdot \omega) \cdot 10^{-7} \quad (18)$$

Точность расчета σ_0 существенно возрастает, если вместо универсального значения $\mu = 1,2586$ принимать индивидуальную оценку μ .

Из уравнений (8) и (10) может быть получено выражение, связывающее поверхностное натяжение с разностью плотностей жидкости и пара на линии кипения и конденсации

$$\sigma = \sigma_0 \rho_0 \frac{\mu F(t)}{\beta \varphi(t)} \frac{\mu F(t)}{\beta \varphi(t)}, \quad (19)$$

которое в предположении универсальности индексов β и μ , а также функций $\varphi(t)$ и $F(t)$ может быть преобразовано к виду

$$\sigma = \sigma_0 (\Delta\rho/\rho_0)^{2,739} F_1(t), \quad (20)$$

где $F_1(t) = 0,992476 + 0,162479t - 1,132594t^2 + 0,794460t^5$. (21)

Последняя корреляция в сочетании с уравнением (18) позволяет прогнозировать поверхностное натяжение хладагентов в интервале $0,01 \leq t \leq 0,70$ с погрешностью, сопоставимой с экспериментальной. По своей структуре выражения (19) и (20) весьма близки формуле Дачинского. Однако, показатель степени $1/3$ - 3,739 весьма значительно отличается от четырех. Это обстоятельство подчеркивает необоснованность методов прогнозирования σ чистых веществ и смесей в широком интервале температур, основанных на использовании паракорса.

Анализ показывает, что индивидуальное свойство смеси в большей мере передает константа $\sigma_{\text{см}}$ по сравнению с $\mu_{\text{см}}$. Поэтому без осо-

бой потери в точности значение $\mu_{см}$ может быть вычислено по аддитивности. Тогда выражение (17) может быть преобразовано к виду

$$\sigma_{см} = \sigma_i (\sigma_{см} / \sigma_i) \cdot t^{\mu_i (X-1) + \mu_k (1-X)} F(t) \quad (22)$$

Следовательно, для описания всей поверхности $\sigma = f(t, X)$ достаточно произвести несколько измерений поверхностного натяжения на трех-четырех концентрациях раствора. Как показала проверка, погрешность такого расчета соизмерима с экспериментальной.

Пятый раздел диссертации посвящен разработке таблиц справочных данных о коэффициенте поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей. В разделе приведена информация о плотности жидкости и пара на линиях кипения и конденсации, значениях критической температуры изученных веществ.

При вычислении коэффициентов уравнения (7) для хладагентов R11, R12, R22, R13B1, R113 учитывались результаты исследований, выполненных Ратнеюм, Г.Н. Муратовым, а также данные, полученные в ОТИИ, причем последние, ввиду достоинств использованной методики измерений α^2 , присваивался удвоенный статистический вес.

В приложении диссертации представлены таблицы справочных данных по коэффициенту поверхностного натяжения холодильных агентов R10, R11, R12, R13, R14, R21, R22, R23, R113, R114, R115, R116, R142, R143, R152A, R218, R318, R318, R329, R12B1, R13B1, R114B2, R132B2, R216B2, азеотропных смесей R500, R502, R13+R116, R23+R116 и смесей R14+R22, R23+R116 на различных концентрациях, охватывающие практически всю область существования жидкой фазы.

В В О Д И

1. На созданной оригинальной экспериментальной установке, реализующей дифференциальный метод капиллярного поднятия, впервые получены в широком диапазоне температур данные по поверхностному натяжению холодильных агентов R116, R218, R318, R329, R132B2, R216B2, азеотропных смесей R500, R502, R13+R116, R23+R116 и бинарных смесей R14+R22, R23+R116 различных составов. Существенно уточнены значения в литературе данные о поверхностном натяжении холодильных агентов R10, R11, R14, R23, R113, R152A, R143, R114B2 в интервале параметров от тройной точки до приведенной температуры $t < 0,01$.

2. Полученные экспериментальные данные и анализ имеющейся в литературе информации о поверхностных явлениях на границе жидкость-пар позволили изучить характер температурной и температурно-концентрационной зависимости капиллярной постоянной и поверхностного натяжения

XV1261

ИНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БИБЛИОТЕКА

холодильных агентов и их смесей. Определены границы применимости капиллярного метода исследования поверхностного натяжения ($t > 0,01$). Рассмотрен вопрос о поверхностном натяжении на межфазной границе жидкость-жидкость для расслаивающейся смеси R14+R22.

3. Проведенные обобщения имеющихся в литературе сведений о поверхностном натяжении неассоциированных жидкостей, а также результаты собственных измерений позволили разработать ряд новых малокоординатных корреляций. Предложено новое уравнение изотермы поверхностного натяжения.

4. В результате анализа методов прогнозирования сделан вывод о неполном соответствии однопараметрического закона соответственных состояний при расчете поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей в широкой окрестности критической точки и при температурах, близких тройной точке. Разработанные методики позволяют рассчитывать коэффициент поверхностного натяжения холодильных агентов и их смесей в интервале температур $0,01 \leq t \leq 0,70$ с погрешностью, соизмеримой с экспериментальной.

5. На основании проведенного обобщения имеющейся в литературе информации и собственных измерений составлены таблицы справочных данных по коэффициенту поверхностного натяжения холодильных агентов R10, R11, R12, R13, R14, R21, R22, R23, R114, R116, R116, R142, R143, R152A, R218, R318, R329, R318, R12B1, R13B1, R114B2, R132B2, R216B2, азеотропных смесей R500, R502, R13+R116, R23+R116 и смесей R14+R22, R23+R116 на различных концентрациях.

Основные положения и результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Железный В.П., Ясота Л.Д. Поверхностное натяжение холодильных агентов R23, R116, R218 и R318 // Холодильная техника и технология. Киев: Техніка, 1985. - Вып.40. - С.53-58.
2. Железный В.П., Ясота Л.Д. Поверхностное натяжение азеотропных смесей холодильных агентов // Холодильная техника и технология. Киев: Техніка, 1985. - Вып.41. - С.65-69.
3. Ясота Л.Д., Семенов Ю.В., Железный В.П. Исследование коэффициента поверхностного натяжения и разности ортобарических плотностей галоидопроизводных углеводородов и их азеотропных смесей. - Рукопись деп. в ВИНТИ, деп. № 1658-ЭН-Д 84, 1985.
4. Железный В.П., Ясота Л.Д. Исследование поверхностного натяжения холодильных агентов при низких температурах // Тезисы докладов XV Всесоюзной научно-технической конференции "Метрологическое обеспечение теплотехнических измерений при низких температурах". - Хабаровск, 1985. - С.139-140.

5. Железний В.П., Лясота Л.Д., Семенов Ю.В., Качурка Ю.А. Принципы скейлинга в прогнозировании теплофизических свойств углеводородов и их галогенпроизводных на линии насыщения // Тезисы докладов Рес - публиканской науч.-техн. конф. "Физико-химические свойства углеводородных систем". - Грозный, 1986. - С.51-52.
6. Железний В.П., Лясота Л.Д. Установка для исследования коэффициента поверхностного натяжения при низких температурах. - Рукопись деп. в УкрНИИТИ, деп. № 1616 - Ук. 87.
7. Железний В.П., Лясота Л.Д., Мартищенко С.Н. Температурно-концентрационные зависимости капиллярной постоянной и коэффициента поверхностного натяжения // ИЖХ, 1987. - Т.54. - №5. - С.847-848.
8. Лясота Л.Д., Владимиров Д.А., Железний В.П. Поведение капиллярной постоянной и коэффициента поверхностного натяжения в широком интервале температур, включая окрестность критической точки. - Рукопись деп. в Информэнерго, деп. № 2411-ЭН, 1987.
9. Железний В.П., Качурка Ю.А., Лясота Л.Д., Семенов Ю.В. Принципы скейлинга в прогнозировании термодинамических свойств неассоциированных жидкостей и их бинарных смесей на линии насыщения // Тезисы УШ Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. - Новосибирск, 1988. - С.31-32.
10. Железний В.П., Лясота Л.Д., Пономарева О.П., Потанов М.Д., Романов В.К. Исследование теплоемкости, теплопроводности и поверхностного натяжения хладагента R229 и азеотропных смесей R116+R13, R116 + R23 на линии насыщения // Холодильная техника и технология. Киев: Техника. - Вып.47. - С.64-69.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

σ - коэффициент поверхностного натяжения; α^2 - капиллярная постоянная; $\Delta\rho$ - разность ортобарических плотностей; ΔH - разность высот поднятия жидкости в капиллярах; T - температура; P - давление; X - состав первого компонента смеси, моль/моль; g - ускорение свободного падения; t - приведенная температура; δ - относительная погрешность; Ψ, φ, F, F_1 - универсальные функции; n, β, μ - критические показатели; ρ - статистический вес; ω - фактор ацентричности.

ИНДЕКСЫ

k, cm - величины, относящиеся к критической точке и смеси; $1...n$ - номера измерительных капилляров; i, k - компоненты смеси.