

Автореферат
№ 51

Одеська державна академія холоду

Железний Віталій Петрович

УДК 536.7.004.12:62-714

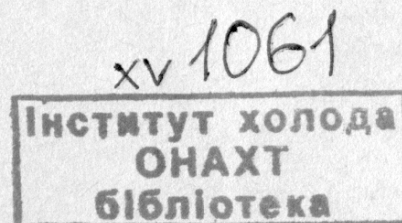
621.564:641.546.44

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ОЗОНОНЕРУЙНІВНИХ ХОЛОДОАГЕНТІВ
ТА ЇХ РОЗЧИНІВ З МАСТИЛАМИ
(Експеримент, методи прогнозування, проблеми екології)**

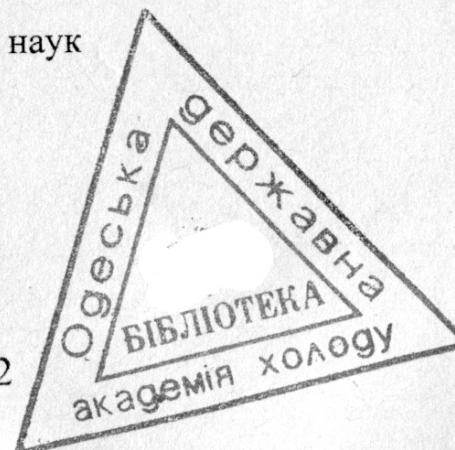
Спеціальність **05.14.06** – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук



Одеса - 2002



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Ресурсо- і енергозбереження, поряд із збереженням довкілля, є двома сторонами єдиного процесу досягнення еколого-економічної збалансованості національної економіки, в якій холодильні технології займають одне з провідних місць. Такі фактори, як руйнування озонового шару, зростаючий вплив на клімат Землі парникового ефекту, скорочення енергетичних ресурсів призвели до суттєвих змін у принципах оцінки перспективності застосування нових робочих тіл холодильних установок. Прийняття Монреальського Протоколу (1987 р.), який забороняє виробництво і застосування озоноруйнівних холодоагентів, підписання Протоколу в Кіото (Японія, 1997 р.), що регламентує емісію парникових газів, впливають на технологічний прогрес у холодильному машинобудуванні.

Актуальність теми дисертації визначається необхідністю виконання оцінки можливостей скорочення енергетичних витрат і зниження антропогенного впливу холодильної техніки та навколишнє середовище за рахунок застосування нових озононеруйнівних робочих тіл та запровадження сучасних методів аналізу еколого-енергетичної ефективності обладнання.

Оптимальний вибір нових робочих тіл для холодильних машин різного призначення є актуальною науковою і технологічною проблемою. Необхідно враховувати низку взаємозалежних екологічних, токсикологічних, економічних, технологічних і термодинамічних факторів. Причому еколого-енергетична ефективність нового покоління холодильних машин повинна бути домінантною при оцінці перспективності холодоагенту. Тому створення і запровадження в практику нових методів аналізу ефективності обладнання, які були б адаптовані до вирішення сучасних глобальних екологічних проблем, має принципово важливе значення як для успішної реалізації Закону України про енергозбереження, так і для державної енергетичної стратегії для розвитку екологічно стійкої енергетики.

Коректна оцінка ефективності використання нових речовин у промисловості можлива лише при наявності інформації про термодинамічні властивості реальних робочих тіл, найбільш важливим засобом отримання якої залишається експеримент. Однак у довідковій літературі до цих пір практично відсутні дані про поверхневий натяг і термодинамічні властивості багатокомпонентних холодоагентів, відсутня інформація про властивості розчинів холодоагент/мастило (РХМ). Застосування деяких холодоагентів призвело до зниження термодинамічної ефективності холодильного циклу і збільшення Повного Еквівалента Глобального Потепління (Total Equivalent Warming Impact – TEWI), що суперечить основним принципам розвитку екологічно стійкої енергетики. У зв'язку з цим стає доцільним розширення групи альтернативних робочих тіл шляхом розробки нових холодоагентів. Тому створення інформаційної бази з термодинамічних властивостей для перспективних сумішевих холодоагентів й РХМ шляхом проведення досліджень фазових рівноваг,

Дисертація є рукопис.
Робота виконана в Одеській державній академії холоду (ОДАХ) Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант роботи – заслужений діяч науки України, доктор технічних наук, професор Чумак І.Г., Одеська державна академія холоду, радник ректора ОДАХ.

Офіційні опоненти: д.т.н., професор Прядко Микола Олексійович,
Український державний університет харчових технологій,
завідувач кафедри;

д.т.н., професор Лавренченко Г.К.,
Одеська державна академія холоду,
професор кафедри;

д.ф.-м.н., професор Маломуж Микола Петрович,
Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова,
професор кафедри.

Провідна організація – Інститут технічної теплофізики НАН України, м.Київ.

Захист дисертації відбудеться "19" грудня 2002 р. о 11³⁰ год. в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.087.01 у Одеській державній академії холоду (ОДАХ) за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, Україна, 65026.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ОДАХ.

розіслано " 11 " 11 2002 р.

Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата

В.И.Милованов

критичних параметрів і термодинамічних властивостей є актуальною.

В умовах безперервно поповнюваної номенклатури холодоагентів і великої кількості марок невизначеного складу компресорних мастил надзвичайно важливе значення має подальший розвиток методів прогнозування термодинамічних властивостей реальних робочих тіл для холодильних установок.

Серед великої кількості вчених, які плідно працювали у рамках вищезказаних наукових напрямків і на які автор спирався при вирішенні розглянутих у дисертації задач, слід назвати такі імена, як Анісімов М.О., Бродяньський В.М., Калнінь І.М., Кулешов Г.Г., Кессельман П.М., Лавренченко Г.К., Мельцер Л.З., Оносовський В.В., Рабінович В.А., Цветков О.Б., Філіпов Л.П., Шиманський Ю.І., Billiard F., Bivens D., Braun J.E., Fisher S.K., Green J., Groll E.A., Kruse H., Loretzen G., McLinden N.J., Spauschus H.O., Szargut J., Watanabe K., Yokozeki A. та інші.

Розв'язання поставлених у дисертації задач проводилося за допомогою теоретичних і експериментальних досліджень:

- в рамках програми фундаментальних і пошукових досліджень Державного комітету з науки і техніки України від 7.08.92 р. № Держ. Реєстрації 0193U17916, Постанови Кабінету Міністрів України №1274 від 17.10.96 р., що затвердила “Програму припинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин до 2000 р.”, Постанови Верховної Ради України №75/94-ВР від 1.07.94 р., що затвердила Закон України “Про енергозбереження”, Постанови Кабінету Міністрів України №148 від 5.02.97 р., що затвердила “Комплексну Державну Програму Енергозбереження”;
- в рамках виконання госпдоговірних і держбюджетних науково-дослідних робіт (№ Держ. Реєстрації: 0194U15352, 0196U000961, 0196U011164, 0196U001160, 01890076293, 76050230, 81085298, 80074093, 81038817, 81085298, 01840060093 і т.д.) між Одеською державною академією холоду (ОДАХ) і АТ “НОРД”, АТ “РЕФМА”, Термодинамічним Центром Міністерства палива та енергетики України та іншими організаціями, в яких були створені інформаційні бази даних з термодинамічних властивостей для озонеруйнівних холодоагентів та їх розчинів з компресорними мастилами

Для виконання цих досліджень автором були розроблені і створені експериментальні установки для вивчення ТФВР, проведено великий обсяг досліджень термодинамічних властивостей холодоагентів і РХМ, запропонована нова концепція методів прогнозування теплофізичних властивостей холодоагентів і РХМ, розроблено еколого-термoeкономічний метод (ЕТМ) аналізу ефективності застосування альтернативних холодоагентів, на базі якого запропоновано нові індикатори для еколого-енергетичного аудиту і холодильного менеджменту.

Метою роботи є створення наукових основ підвищення енергетичної ефективності холодильного обладнання при зниженні антропогенного навантаження на навколишнє середовище за рахунок: застосування перспективних екологічно безпечних холодоагентів та РХМ, вибір яких осно-

вано на використанні достовірних даних про термодинамічні властивості; формування принципів еколого-енергетичного аудиту і менеджменту, скерованих на вирішення задач ресурсо- та енергозбереження. Конкретними **об'єктами дослідження** є одно- і багатокомпонентні холодоагенти та їх розчини з компресорними мастилами, різні типи холодильного обладнання, в якому вони застосовуються, а також методи аналізу еколого-енергетичної ефективності холодильної техніки.

Назваці цілі досягнуто системним розв'язання таких окремих задач, як:

- аналіз існуючих методів експериментального і розрахункового дослідження термодинамічних властивостей чистих речовин, сумішей і РХМ;
- проведення великомасштабних експериментальних досліджень фазових рівноваг сумішей озонеруйнівних холодоагентів, густини, теплоємності і поверхневого натягу холодоагентів, критичних параметрів чистих речовин і бінарних розчинів, а також густини, фазових рівноваг розчинів холодоагентів з новими компресорними мастилами;
- розробка нових термодинамічно узгоджених методів прогнозування теплофізичних властивостей холодоагентів та їх розчинів з мастилами, які не потребують для свого використання великого обсягу експериментальних даних та апробація запропонованих методів розрахунку термодинамічних властивостей речовин;
- оцінка впливу недостатньо вивчених “шумових” ефектів, що виникають при вимірюванні теплофізичних властивостей речовин (ТФВ) (крайового кута змочування, перемішування РХМ, розмитих фазових переходів і т.д.), на коректність визначуваних в експерименті величин;
- розробка таблиць довідкових даних з термодинамічних властивостей найбільш перспективних реальних робочих тіл (з урахуванням домішок мастила);
- оцінка впливу домішок мастила на термодинамічні властивості холодоагенту і енергетичну ефективність холодильного циклу;
- розробка комплексної методики оцінки перспективності застосування у холодильній техніці нових екологічно безпечних робочих тіл, основним критерієм якої є економія матеріальних і енергетичних ресурсів при зниженні антропогенного навантаження на природу;
- розробка нових екологічно безпечних робочих тіл для холодильної техніки.

Розв'язання сформульованих задач досягнуто в рамках таких **методів дослідження**:

- експериментальних досліджень фазових рівноваг, густини, поверхневого натягу, теплоємності холодоагентів, їх сумішей і РХМ;
- теоретичних досліджень, включаючи
- розробку нової методики прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин і розчинів холодоагентів з мастилами;
- розробку на базі одержаної інформації і даних інших авторів рівнянь стану і методів прогнозування з метою розрахунку таблиць довідкових даних по теплофізичних властивостях для технічно

важливих робочих тіл холодильних установок;

– створення нової концепції еколого-термoeкономічного методу аналізу, орієнтованого на вирішення як теоретичних задач оцінки перспективності застосування нових холодоагентів у різних типах холодильного обладнання, так і суцього практичних задач, пов'язаних із визначенням екологічної та енергетичної ефективності експлуатації холодильного обладнання у рамках еколого-енергетичного аудиту і менеджменту.

Одержані у роботі нові наукові результати дозволяють сформулювати і представити на захист такі наукові положення:

1. Повномасштабний облік і мінімізація об'ємів емісії парникових газів у рамках запропонованої методики еколого-термoeкономічного аналізу ефективності на повному життєвому циклі обладнання повинні розглядатися як визначальні фактори практичної реалізації концепції екологічно сталого розвитку енергетики і промисловості в цілому. Практична реалізація цього наукового положення дозволяє, по-перше, усунути характерні недоліки, властиві економічним і термодинамічним методам аналізу ефективності використовуваного обладнання, які пов'язані з відсутністю в них урахування росту впливу парникових газів на зміну клімату Землі. По-друге, це положення вносить ясність при обранні способів реалізації концепції екологічно сталого розвитку, яка була сформульована на конференції ООН по навколишньому середовищу і розвитку у 1992 р. у Ріо-де-Жанейро. Вперше в даній роботі при розрахунку TEWI була врахована енергоємність конструкційних матеріалів, витрати енергії на забезпечення заходів пожежобезпеки і т.д. Рекомендації для розрахунку питомої і зведеної емісії (на одиницю обладнання, виробленого холоду тощо) парникових газів відкривають можливість визначення науково обґрунтованих квот, дотримання яких дозволяє контролювати і регулювати антропогенний вплив холодильного обладнання на навколишнє середовище.

2. В усьому інтервалі температур існування рідкої фази степеневі залежності від параметра порядку $t=(T_c-T)/T_c$ для різних термодинамічних функцій нормальних і слабоасоційованих речовин на лінії насичення мають універсально змінні від t ефективні показники. Це наукове положення обґрунтовується універсальним характером зміни флуктуацій термодинамічних функцій і апробацією запропонованих автором рівнянь на великій базі стандартних і рекомендованих довідкових даних для різних термодинамічних властивостей і для різних речовин. Розроблені на основі запропонованого наукового положення методи прогнозування ТФВ речовин відрізняє від викладених у літературі методик високий рівень універсальності по класах речовин, термодинамічна узгодженість коефіцієнтів кореляцій і високий рівень точності розрахованих термодинамічних властивостей від потрібної точки до критичної температури.

3. Визначення псевдокритичних параметрів розчинів холодоагенту з компресорними мастилами в інтервалі концентрацій $0.3 \leq X_R \leq 1.0$ може виконуватися у рамках теорії термодинаміч-

ної подібності. Розвиток цього наукового положення дозволив створити достатньо просту і точну методику прогнозування термодинамічних властивостей РХМ. Достовірність запропонованих методів розрахунку підтверджується одержаними в роботі експериментальними даними і результатами досліджень інших авторів. На відміну від існуючих у літературі методів визначення термодинамічних властивостей РХМ **вперше** розв'язана задача розрахунку по обмеженій експериментальній інформації не тільки фазових рівноваг, але і густини, ентальпії рідкої фази, теплоти пароутворення для ряду екологічно безпечних робочих тіл холодильних установок. Не менший методичний інтерес становлять розроблені методики оцінки достовірності наявної в літературі інформації з фазових рівноваг РХМ і визначення їх молекулярної маси.

Практичне значення результатів проведеного дослідження полягає в одержанні достовірної експериментальної інформації з фазових рівноваг, критичних параметрів і густини для таких холодоагентів, як: R134a, R134a-R218, R134a-R152a, R22-R142b, R23-R116, R32-R125, R125-R143a, з поверхневого натягу для більшості холодоагентів та їх сумішей, ізохорної теплоємності R134a, R23-R116; фазових рівноваг, густини і поверхневого натягу для таких технічно важливих РХМ, як: Castrol Icematic/R134a SW22, Mobil EAL Arctic 22/R134a, XФ22с-16/R134a-R152a, XФС-134/R134a-R152a, ХМРА-1/NH₃. На основі одержаної емпіричної інформації розраховані таблиці довідкових даних з ТФВ холодоагентів, які передані для практичного використання до Термодинамічного Центру Міністерства палива та енергетики України. Таблиці довідкових даних з термодинамічних властивостей РХМ передані виробникам холодильного обладнання АТ "НОРД", АТ "РЕФМА", де вони використовуються при проектуванні та випробуваннях холодильної техніки.

Особливої практичної значущості набуває впровадження принципово нового розчинного в аміаку холодильного мастила ХМРА (патент України № 48172 від 15.08.2002 р.). Упровадження у промисловість розроблених за участю автора таких холодоагентів, як R134a-R152a (0.8/0.2), R508B, R410B буде сприяти реалізації Україною прийнятих зобов'язань у дотриманні Монреальського Протоколу. Запропоновані автором нові методи прогнозування ТФВ холодоагентів та РХМ дозволять скоротити обсяг і терміни дорогих експериментальних досліджень.

Впровадження у практику енергетичного аудиту і менеджменту, запропонованих у дисертації методичних основ еколого-термoeкономічного методу аналізу, сприятиме виконанню Постанови Кабінету Міністрів України № 148 від 5.02.97 р., яка затвердила "Комплексну Державну Програму Енергозбереження", і Закону України про енергозбереження.

Особистий внесок автора в одержані наукові результати полягає в тому, що ним були спроектовані експериментальні установки для дослідження термодинамічних властивостей холодоагентів і РХМ, обґрунтовано вибір об'єктів досліджень і складено методику їх вивчення, проведено виміри фазових рівноваг, критичних параметрів, густини, поверхневого натягу і теплоємності холодоагентів та РХМ, виконано аналіз одержаних результатів та їх обробку, запропоновано нові ме-

тоди прогнозування ТФВ речовин та РХМ і розроблено еколого-термoeкономічний метод аналізу ефективності холодильного обладнання. Проведені дослідження дозволили сформулювати наукові результати і наукові положення, що захищаються у дисертації.

Ряд наукових результатів отримано у співробітництві з аспірантами автора: з к.т.н. Лясотою Л.Д. – експериментальне дослідження поверхневого натягу; к.т.н. Черняком Ю.О. та к.т.н. Семенюком Ю.В. – експериментальні виміри і обробка даних з термічних властивостей багатокомпонентних холодоагентів; к.т.н. Жидковим В.В. та асп. Резою Ф.А. – вивчення термодинамічних властивостей РХМ і вплив домішок мастила на ефективність холодильного циклу. Певний внесок у наукову інформацію, наведену у дисертації, зробили співавтори публікацій: к.т.н. Анісімов В.М. – обробка експериментальних даних і розробка рівнянь стану; к.т.н. Железний П.В. – експериментальні дослідження термічних властивостей холодоагентів; асп. Лисенко О.В., асп. Хлієва О.Я. та асп. Биковець Н.П. – еколого-енергетичні аспекти ефективності холодильного обладнання.

Апробація результатів дисертації досягнута шляхом їх обговорення на 46 наукових конференціях, зокрема: на Всесоюзних та країн СНД конференціях з теплофізичних властивостей речовин (Київ, 1974; Новосибірськ, 1988; Махачкала, 1992); на Всесоюзній конференції з поверхневих явищ у рідинах (Ленінград, 1978); на Всесоюзних конференціях “Метрологічне забезпечення теплофізичних вимірів при низьких температурах” (Хабаровськ, 1985, 1988); на Всесоюзній нараді-семінарі “Новітні дослідження в галузі теплофізичних властивостей” (Тамбов, 1988); на Всесоюзній нараді “Метастабільні фазові стани – теплофізичні властивості і кінетика релаксацій” (Свердловськ, 1989); на Всесоюзній науково-практичній конференції “Шляхи інтенсифікації виробництва з використанням штучного холоду в галузях агропромислового комплексу, торгівлі та транспорті” (Одеса, 1989); на Сьомій конференції з теплотехніки (Budapest, 1991); на Міжнародних конгресах з холоду (Montreal, 1991, The Hague, 1995; Sydney, 1999); на Всесоюзній науково-технічній конференції “Холод – народному господарству” (Ленінград, 1991); на Міжнародній конференції “Проблеми екології та ресурсозбережень для сільськогосподарських районів і агропромислових комплексів” (Одеса, 1992); на Міжнародних нарадах-семінарах “Теплофізичні проблеми промислового виробництва” (Тамбов, 1992, 1995); на Республіканській науково-технічній конференції з теплофізичних властивостей речовин (Баку, 1992); на конференціях Міжнародного Інституту Холоду (IIR), комісії B1/2 (Gent, 1993; New-Delhy, 1998; Dubrovnik, 2001); на 13, 14, 15 та 16 Європейських конференціях з теплофізичних властивостей (Lisboa, 1993; Lyon, 1996; Wurzburg, 1999, London, 2202); на 14 Симпозіумі з теплофізичних властивостей в Японії (1993); на 10 конференції з хімії високочистих речовин (Нижній Новгород, 1995); на 12, 13 та 14 Симпозіумах з теплофізичних властивостей речовин (Boulder, 1994, 1997, 2000); на 4 Азіатській конференції з теплофізичних властивостей (Токуо, 1995); на 4 Міжнародній конференції з екології “Екологія, продукти харчування, здоров’я” (Одеса, 1995); на Міжнародних холодильних конференціях у Пердью (Purdue,

1996, 1998, 2000); на Міжнародних холодильних конференціях “Людина та навколишнє середовище: проблеми безперервної екологічної освіти в вузах” (Одеса, 1996, 1999, 2000); на 9 Міжнародній конференції “Удосконалення процесів та апаратів хімічних виробництв” (Одеса, 1996); на Міжнародних конференціях щодо застосування натуральних холодоагентів (Aarhus, 1996; Oslo, 1998); на Міжнародній науково-технічній конференції “Холод і харчові виробництва” (Санкт-Петербург, 1996); на I Міжнародній конференції з керування використанням енергії (Київ, 1995); на Міжнародній конференції пам’яті І.З.Фішера (Одеса, 1999); на Міжнародній науково-практичній конференції “Екологічна і техногенна безпека” (Харків, 2000).

Публікації за результатами представленої дисертації налічують 191 роботу: 67 статей у періодичних професійних журналах і збірниках наукових праць; 26 публікацій у вигляді доповідей та 79 тез доповідей у збірниках наукових праць республіканських, всесоюзних, міжнародних конференцій і конгресів; 18 депонованих робіт; один патент.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається зі вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел і додатка. Обсяг роботи (том 1) - 441 с., включаючи 132 рисунки, 30 таблиць, 625 найменувань бібліографії на 62 с. та додатків (том 2) - 247 с., включаючи 103 таблиці і 108 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність експериментального і розрахунково-теоретичного дослідження термодинамічних властивостей озоноруйнівних холодоагентів та РХМ, створення еколого-енергетичних методів аналізу ефективності холодильного обладнання. Відображений зв’язок роботи з науковими програмами та НДР, а також сформульовані цілі і конкретні задачі досліджень. Наведено: наукові положення, які узагальнюють одержані наукові результати, відомості про публікації і апробації результатів досліджень та їх практичну значущість.

У **першому розділі** розглянуто екологічні проблеми, пов’язані із застосуванням озоноруйнівних речовин та холодоагентів, що мають високе значення потенціалу глобального потепління – (GWP). Підкреслюється роль підвищення енергетичної ефективності обладнання на зниження антропогенного навантаження. Проведений аналіз показує, що виконання Україною положень Монреальського і Кіотського Протоколів буде сприяти як виконанню міжнародних зобов’язань з питань захисту навколишнього середовища, так і реалізації моделі екологічно сталого розвитку промисловості.

У розділі сформульована концепція “чотирьох Е” – Екологія, Енергозбереження, Енергетика, Економіка. Виходячи із пріоритетності вирішення проблем екології, зроблено висновок про необхідність розробки і впровадження нових методів оцінки еколого-енергетичної ефективності холо-

дильного обладнання. Ці методи повинні базуватися на принципах еквівалентності всіх енергетичних витрат для створення обладнання і його експлуатації, а також при повномасштабному врахуванні емісії парникових газів на життєвому циклі холодильного обладнання.

Другий розділ дисертації присвячено розгляду основних проблем і принципів вибору перспективних екологічно безпечних робочих тіл холодильних установок. Показано, що ситуація на ринку холодильного обладнання є надзвичайно заплутаною. Численність недостатньо вивчених сумішевих холодоагентів утруднює науково обґрунтований вибір альтернативного робочого тіла.

Незважаючи на численність публікацій, присвячених оптимальному вибору холодоагентів, й досі ще не розроблено системного підходу до оцінки перспективності робочих тіл холодильних установок. Холодоагент повинен мати необхідні термодинамічні, технологічні, фізико-хімічні, екологічні та фізіологічні властивості. Аналізуючи ситуацію, що склалася в холодильному машинобудуванні, можна констатувати, що за останнє десятиріччя фактори екології і безпеки превалювали над іншими вимогами, що ставляться до холодоагентів. Разом з тим до цього часу відсутні об'єктивні критерії, які б могли акумулювати достатньо суперечливі властивості холодагента. Саме за цих обставин номенклатура запропонованих холодоагентів надто велика і продовжує щороку розширюватися, а задача вибору холодоагента залишається актуальною.

Причин ситуації, що склалася в холодильному машинобудуванні, декілька:

- Для більшості нових холодоагентів донедавна практично була відсутня точна інформація про термодинамічні властивості, що позначалося на якості теоретичних розрахунків ефективності холодильного циклу. Крім того, порушувалась природна послідовність стратегії впровадження нових холодоагентів у промисловість. Ще й дотепер не розроблена єдина методика тестування холодоагентів, на необхідність впровадження якої вказує цілий ряд спеціалістів.
- Відсутня єдина загальноприйнята методика еколого-енергетичної експертизи холодоагенту, яка могла б враховувати більшу частину вимог, що ставляться до холодоагенту. Енергетичні витрати на створення та безпечну експлуатацію холодильного обладнання, що використовує природні ($ODP \approx 0$ та $GWP \approx 0$), але пожежонебезпечні холодоагенти, не порівнянні з екологічною доцільністю.
- Експлуатаційні випробування проводилися в основному на обладнанні, не адаптованому до нових холодоагентів, без урахування змінених коефіцієнтів теплопередачі і врахування термодинамічних властивостей РХМ.

З урахуванням розглянутих проблем, сформульовано принципи вибору холодоагенту:

- Повномасштабне врахування всіх показників, що визначають ефективність застосування холодоагентів, при незаперечному пріоритеті екологічних факторів.
- Жорстке дотримання послідовності сформульованих у дисертації принципів впровадження хо-

лодоагенту у промисловість.

- Системний підхід при оцінці енергетичної ефективності застосування нових холодоагентів.
- Упровадження нових принципів еколого-енергетичного аналізу при врахуванні усіх витрат енергії на виробництво й експлуатацію холодильної техніки на повному життєвому циклі.

В третьому розділі дисертації сформульовані основні напрямки проведених досліджень. Показано, що підбір оптимального, з точки зору споживання енергетичних ресурсів, і екологічно безпечного холодильного агента є дуже складною техніко-еколого-економічною задачею. Причому можливості як теоретичного аналізу ефективності холодильних циклів, так і тестових випробувань обладнання значною мірою визначаються якістю інформації про термодинамічні властивості реальних робочих тіл, якими є не тільки чисті (або які складаються із чистих компонентів) холодоагенти, але і РХМ. Наявність домішок мастила в холодоагенті суттєво впливає на термодинамічні властивості робочого тіла, ефективність холодильного циклу, інтенсивність теплообміну у випарнику і конденсаторі (див. розділ 7).

Найбільш достовірним способом одержання інформації про фазові рівноваги розчинів, про поверхневий натяг рідин, критичні параметри густини холодоагентів та їх розчинів з мастилами і досі залишається експеримент. Однак деякі методики проведення теплофізичних експериментів і теоретична інтерпретація одержаних даних у ряді випадків потребують додаткового вивчення. До таких досліджень, виконаних у дисертації, можуть належати: вимірювання термодинамічних властивостей в околі критичної точки і інтерпретація одержаних даних, вивчення розмитих фазових переходів і вимірювання калоричних властивостей при фазових переходах, розробка методології дослідження термодинамічних властивостей РХМз мастилами і т.д. (див. розділи 4 та 6).

Однак дорогий і тривалий процес експериментального дослідження, при безперервно збільшуваній номенклатурі холодоагентів і компресорних мастил, у ряді випадків є малоефективним. Тому в дисертації розроблено нові методи прогнозування термодинамічних властивостей холодоагентів і розчинів холодоагент/мастило (див. розділ 5).

Аналізуючи ситуацію, що склалася на сьогоднішній день у холодильному машинобудуванні як суперечливу, автор дійшов до висновку, що основними стримуючими технологічний прогрес факторами є спроби вирішити нові екологічні проблеми з використанням традиційних методів дослідження. З метою усунення цієї суперечності в дисертації пропонується методика еколого-термoeкономічного аналізу ефективності холодильного обладнання (див. розділ 8).

Четвертий розділ дисертації присвячено опису розроблених автором експериментальних установок для дослідження густини, фазових рівноваг, критичних параметрів, поверхневого натягу чистих холодоагентів та їх сумішей, а також термічних властивостей РХМ та ізохорної теплоємності. Коротко викладено методики проведення експериментів, виконано аналіз похибки одержаних даних і наведено результати експериментальних досліджень.

Дослідження густини, фазових рівноваг і критичних параметрів холодоагентів виконано на експериментальній установці, що реалізує метод змінного об'єму. На даній установці було одержано нові дані щодо критичних параметрів і термічних властивостей холодоагенту R134a у паровій та рідкій фазах в інтервалі параметрів $262 \leq T \leq 345$ К і тисків $0.3 \leq P \leq 4.5$ МПа, а також з термічних властивостей холодоагенту R125 на чотирьох ізотермах у діапазоні температур $259 \leq T \leq 332$ К і тисків $0.4 \leq P \leq 5.0$ МПа. Дослідження фазових рівноваг суміші R218-R134a виконано на 14 складах у діапазоні температур $270.53 \leq T \leq 331.78$ К. Встановлено, що у вивченому інтервалі параметрів стану система R218-R134a утворює додатний азеотроп постійного складу $X=0.405$ моль/моль. Вимірювання термічних властивостей суміші азеотропного складу проведено в температурному інтервалі $270.53 \leq T \leq 331.78$ К на п'яти ізотермах і в інтервалі тисків $0.3339 \leq P \leq 5.5812$ МПа. Значну увагу приділено дослідженню розмитих фазових переходів в околі лінії конденсації і запропоновані рекомендації, що сприяють усуненню методичних похибок.

Дослідження фазових рівноваг суміші R152a-R134a було виконано на восьми складах у діапазоні температур $270.53 \leq T \leq 353.12$ К. Характерною особливістю суміші R152a-R134a є її квазі-азеотропність у досліджених інтервалах параметрів. Вимірювання термічних властивостей суміші R152a-R134a проведено на двох складах $X=0.353$ та $X=0.594$ моль/моль в температурному інтервалі $270.53 \leq T \leq 363.95$ К на восьми ізотермах і в інтервалі тисків $0.3908 \leq P \leq 5.5842$ МПа. Вимірювання критичних температур T_c , критичних тисків P_c та критичних густин ρ_c було проведено на трьох складах кожної з досліджуваних сумішей. Для суміші R218-R134a визначено параметри подвійної критичної точки ($T_c=343.10$ К; $P_c=2.8312$ МПа; $\rho_c=610$ кг/м³).

Дослідження термічних властивостей суміші R23-R116 проведено для семи складів: 0.1015; 0.2234; 0.3600; 0.4736; 0.7010; 0.8767 в інтервалі температур $240 \leq T \leq 304$ К і тисків $0.64 \leq P \leq 6.3$ МПа. Встановлено, що суміш R23-R116 утворює додатний азеотроп з практично постійним складом $X=0.36$ моль/моль. Критичні параметри суміші R23-R116 були виміряні для дев'яти складів.

Термічні властивості суміші холодоагентів R22-R142b (0.55/0.45 моль/моль) виміряно на трьох ізотермах 304.61 К, 323.75 та 336.78 К в інтервалі тисків до 1.9 МПа в рідкій фазі та до 0.59 – у перегрітій парі.

Проведені в дисертації дослідження дозволили розширити існуючу базу експериментальних даних з термічних властивостей і фазових рівноваг сумішей R125-R32 та R143a-R125, а саме:

- методом п'єзометра змінного об'єму для суміші R125-R32 проведено P - ρ - T - X вимірювання при температурах $280 \leq T \leq 380$ К і тисках $0.7 \leq P \leq 3.8$ МПа на трьох концентраціях (0.2588, 0.6539, 0.7492); 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 (0.2405, 0.7786);
- одержана інформація 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 (0.2588, 0.6539, 0.7492) та при температурах $210 \leq T \leq 240$ К і тисках $0.05 \leq P \leq 0.2$ МПа також для трьох концентрацій (0.2590, 0.5005, 0.7175); для суміші R143a-R125 на двох концентраціях (0.2405, 0.7786) при температурах $280 \leq T \leq 330$ К і тисках $0.8 \leq P \leq 2.9$ МПа і для трьох концентрацій (0.1626, 0.3577, 0.5668) в інтервалі температур $215 \leq T \leq 240$ К і тисків $0.05 \leq P \leq 0.2$ МПа. Для концентрацій (0.6539, 0.7492) суміші R125-R32 та концентрацій (0.2405, 0.7786) суміші R143a-R125 були виміряні критичні параметри.

Виконаний аналіз показує, що похибка вимірювання термічних властивостей холодоагентів складає: $\Delta T=0.015$ К, $\Delta P \leq 0.90 \cdot 10^{-3}$ МПа (для МП-6), $\Delta P \leq 0.35 \cdot 10^{-2}$ МПа (для МП-60), $\Delta X=0.9 \cdot 10^{-3}$. Максимальна похибка визначення густин $\Delta \rho$ в рідкій і газовій фазах досліджених речовин складає 3.2 кг/м³ та 0.09 кг/м³ відповідно.

З метою вивчення характеру виродження азеотропного складу і оцінки величини ΔT_{glide} сумішей R125-R32 та R143a-R125 при низьких температурах проведені вимірювання тиску насичених парів статичним методом у низькотемпературному термостаті. Поверхневий натяг – σ залишається однією із найменш вивчених властивостей рідини. До цього часу залишається не повною мірою дослідженим питання про температурну і концентраційну залежності σ в усьому інтервалі параметрів існування рідкої фази. Для розв'язання цих задач автором були спроектовані експериментальні установки, що реалізують нову модифікацію методу капілярного підняття.

На експериментальній установці з проточним кріостатом досліджено поверхневий натяг таких холодоагентів: R113, R114, R115, R142b, R152a, RC318, R12B1. На установці з анероїдним кріостатом виміряний поверхневий натяг холодоагентів R10, R11, R14, R22, R23, R113, R114, R122a, R134a, R143a, R152a, R218, R318, R329, R114B2, R132B2, R216B2. Дослідження поверхневого натягу холодоагентів R12, R115, R142b, R152a, R13B1 у широкому околі критичної точки проведено на експериментальній установці з рідинним термостатом. На установці з анероїдним кріостатом виміряно поверхневий натяг таких бінарних сумішей холодоагентів: R14-R22, R500, R502, R13-R116, R22-R142b, R23-R116, R152a-R134a, R218-R134a. Крім того, визначено значення капілярної сталості і поверхневого натягу на кривій розшарування суміші R14-R22, вивчено характер температурної залежності поверхневого натягу при температурах нижчих від потрійної точки.

Вимірювання поверхневого натягу сумішей холодоагентів R22-R142b, R218-R134a, R152a-R134a в широкому околі критичної точки проведено на установці з рідинним термостатом. На цій самій установці проведено дослідження густини, тиску насичених парів і кривої розшарування PXM холодоагенту R134a-R152a (0.8/0.2).

При зміні теплофізичних властивостей PXM було прийнято низку припущень:

- від температури помутніння до температури спалаху холодильні мастила розглядалися як чисті речовини;

- змін фракційного складу мастила в досліджених інтервалах параметрів немає;
- у паровому просторі над рідкою сумішшю знаходиться тільки чистий холодоагент. Парціальний тиск мастила не враховувався.

Візуальне спостереження за поведінкою зразка у вимірювальному осередку давало можливість фіксувати температуру розшарування рідкого розчину. У процесі експерименту варіювався як склад суміші холодоагентів R134a-R152a – “X”, так і масовий склад PXM – “C”. Аналізуючи одержані криві розшарування розчинів у холодильних мастилах XΦ-22c-16 і XΦC-134 та Castrol Icematic SW 22/R134a, Arctic EAL 22/R134a, зроблено висновок про те, що вивчені системи мають обмежену розчинність з верхньої критичною точкою розшарування.

При концентрації суміші R134a-R152 (0.8/0.2 моль/моль) спостерігається досить висока розчинність (вище за 5% при $T=245$ K) у серійно вироблюваному мастилі XΦ-22c-16. У розробленому ВНДІ НП для холодоагенту R134a в холодильному мастилі XΦC-134 суміш R134a-R152a розчинна при будь-яких концентраціях PXM аж до температури 230 K. Холодоагент R134a-R152 (0.8/0.2 моль/моль) має високу розчинність у мастилах, відповідає вимогам пожежобезпечності та високої енергетичної ефективності.

Значний інтерес для аналізу достовірності опублікованої інформації становить висновок про значну зміну складу рідкої фази PXM при ізохорному збільшенні температури зразка у вимірювальному осередку (див. рис. 1 і 2). Тому для одержання коректно виміряних величин термодинамічних властивостей PXM об'єм парової фази зразка в осередку повинен бути мінімальним.

Перехід на озононеруйнівні HFC-холодоагенти потребував застосування нових мастил на основі POE- (Polyol ester) та PAG- (Polyalkylene glycol) сполук, дані про які на сьогоднішній день дуже обмежені. Не менш актуальною для розвитку холодильної техніки є задача створення розчинного в аміаку мастила. В 1997 р. українськими дослідниками, включаючи автора, були розроблені нові синтетичні мастила ХМРА. За результатами проведених досліджень було підготовлено патент України №48172 від 15.08.2002 р. ХМРА-1 є новим, цілком розчинним в аміаку компресорним мастилом. Як показали проведені дослідження, за своїми технологічними характеристиками воно значно переважає відомі аналоги і, на відміну від PAG-сполук, не розкладається у присутності домішок води.

Для комплексного дослідження ТФВ таких практично важливих робочих тіл, як Castrol Icematic SW 22/R134a, Mobil EAL Arctic 22/R134a та ХМРА-1/R717, в лабораторії кафедри інженерної теплофізики ОДАХ були створені експериментальні стенди, опис яких наведено в дисертації. На цьому обладнанні досліджено тиск насичених парів, густина, криві розшарування вказаних вище PXM.

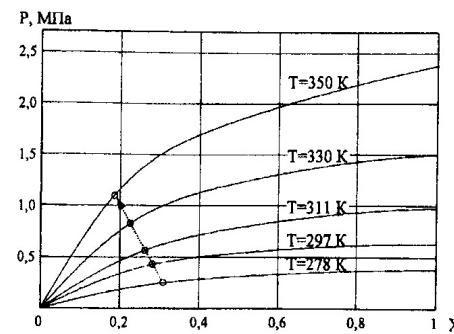


Рис. 1. P-T-X діаграма розчину
0.8 R134a/0.2 R152a-XΦ22c-16:
стрілкою вказано характер змінення концент-
рації рідкої фази PXM

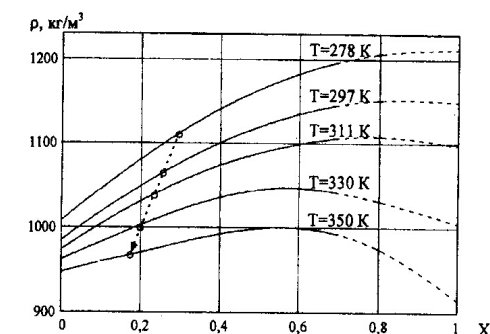


Рис. 2. ρ-P-X діаграма розчину
0.8 R134a/0.2 R152a+XΦ22c-16:
стрілкою вказано характер змінення концент-
рації рідкої фази PXM

У п'ятому розділі дисертації запропоновано нові методи прогнозування густини, тиску насичених парів, капілярної сталої, поверхневого натягу, теплоти випаровування, ентальпії, псевдокритичних параметрів, молекулярної маси холодоагентів і PXM.

В умовах переведення холодильного обладнання на озононеруйнівні холодоагенти і нові мастила проблема одержання достовірної інформації про ТФВ робочих тіл розрахунковими методами при мінімальному обсязі вихідної емпіричної інформації залишається актуальною. Запропонований у дисертації новий феноменологічний підхід до прогнозування ТФВ нормальних речовин на лінії насичення оснований на декількох положеннях. В рамках першого підкреслено визначальний вплив флуктуацій на характер зміни термодинамічних функцій. Другим феноменологічним аспектом є висновок про універсальний для неасоційованих речовин характер зміни флуктуацій термодинамічних функцій на лінії насичення. По-третє, для мети прогнозування ТФВ рекомендується застосовувати основні принципи скейлінгу. У роботі показано, що застосування простих степеневих залежностей від зведеної температури, наявність співвідношень подібності (скейлінгу) між критичними показниками, універсальні співвідношення амплітуд відкривають широкі можливості в розвитку термодинамічно узгоджених методів прогнозування.

Суть запропонованого підходу до прогнозування капілярної сталої – a^2 ; різниці густин на лінії кипіння і конденсації – $\Delta\rho = \rho' - \rho''$, густини на лінії кипіння – ρ' та конденсації – ρ'' , тиску насичених парів – P_s , поверхневого натягу – σ – зводиться до опису даних термодинамічних величин простими двоконстантними залежностями вигляду

$$a^2 = a_0 t^{nw(t)}, \quad (1)$$

$$\Delta\rho = \beta_0 t^{\beta(t)}, \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{a_0 \rho_0}{2} g t^{n\psi(t)+\beta(t)} = \sigma_0 t^{\mu F(t)}, \quad (3)$$

$$\ln \frac{1}{\pi_s} = \alpha_R \Omega + b \Omega^c, \quad (4)$$

$$\ln \omega' = B_1 \cdot \Omega^{\beta_1 F_1(\Omega)}, \quad (5)$$

$$\ln \omega'^{-1} = B_2 \cdot \Omega^{\beta_2 F_2(\Omega)}, \quad (6)$$

де a_0, ρ_0, σ_0 – амплітуди, що характеризують індивідуальні властивості речовин;

α_R, b, c – індивідуальні константи, що визначаються з дослідних даних;

$\Omega = \ln(T_C/T)$, $t = 1 - T/T_C$ – зведена температура;

n, β, μ – критичні показники степеня;

$\psi(t), f(t), F(t), F_1(\Omega), F_2(\Omega)$ – універсальні (див. рис. 3) кросоверні функції;

$\pi_s = P_C/P_S$ – зведений тиск;

$\omega' = \rho'/\rho_C$ та $\omega'' = \rho_C/\rho''$ – зведені густини.

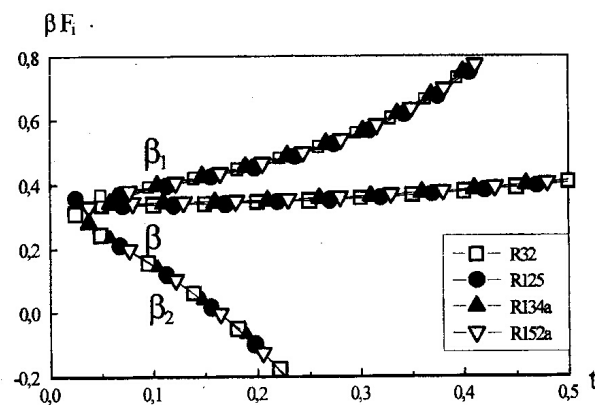


Рис.3. Температурна залежність для ефективного показника β

Запропоновані кореляції мають високі екстраполяційні можливості і дозволяють описувати термодинамічні функції в усьому інтервалі температур існування рідкої фази, включаючи окіл критичної точки. Причому значення коефіцієнтів рівнянь практично не залежать від інтервалу па-

раметрів, в якому вони виділяються з експериментальних даних. Крім того, ці коефіцієнти утворюють універсальні комплекси амплітуд і пов'язані між собою визначеними термодинамічними співвідношеннями, наприклад,

$$B_0 / \tilde{\rho}_C = B_1 + B_2, \quad (7)$$

що дозволяє судити про термодинамічну узгодженість термічних властивостей на лінії насичення.

Вказані достоїнства рівнянь (1)-(6) дозволили використовувати їх не тільки у задачах прогнозування ТФВ холодоагентів, але й при експертизі опублікованої інформації, а також при узгодженні параметрів критичної точки з термічними властивостями на бінодалі. Тим самим усувається суб'єктивізм визначення статистичних ваг у процедурі формування банку даних при побудові рівняння стану.

З використанням одержаних експериментальних даних і інформації, яка міститься в літературі, визначені константи рівнянь (1)-(6) для більшості застосовуваних на практиці чистих холодоагентів. Наявність універсальних комплексів амплітуд і критичних параметрів дозволили розробити методику прогнозування поверхневого натягу багатокомпонентних холодоагентів. Виконано аналіз концентраційної залежності поверхневого натягу і поведінки надлишкового поверхневого натягу $\Delta\sigma$. Показано, що $\Delta\sigma$ є від'ємною величиною, абсолютне значення якої зменшується зі збільшенням температури (див. рис. 4, 5).

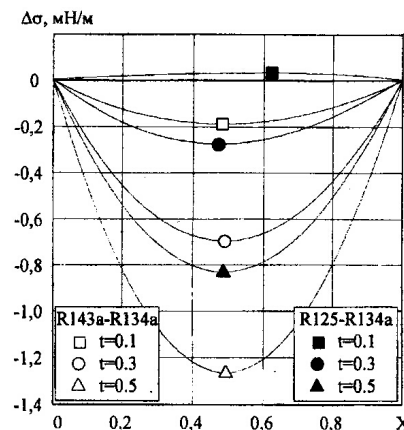


Рис.4. Температурні за залежності надлишкових величин $\Delta T=f(T)$ для двокомпонентних сумішевих холодоагентів

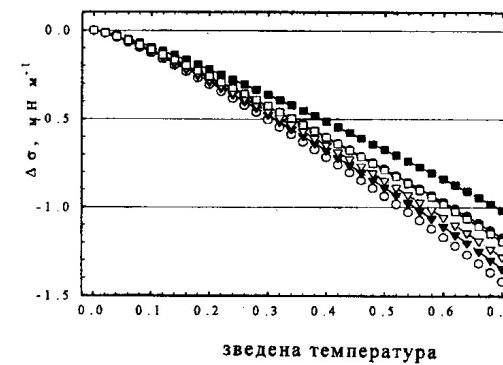


Рис.5. Температурні за залежності надлишкових величин $\Delta T=f(T)$ для трикомпонентних сумішевих холодоагентів:

● R404A, ○ R407A, ▲ R407B, △ R407C, ■ R407D

Достоїнством запропонованих методів прогнозування є їх ізоморфність до можливостей розрахунку термодинамічних властивостей розчинів холодоагент/мастило. Однак при цьому необхідно мати інформацію про псевдокритичні параметри РХМ – $\bar{P}_C$, $\bar{T}_C$, $\bar{\alpha}_R$ та $\bar{\rho}_C$ (див. рис. 6-9). У роботі доводиться, що при розрахунку псевдокритичних параметрів в інтервалі масових концентрацій $0.3 \leq C_R \leq 1.0$ РХМ можуть розглядатися як термодинамічно подібні системи. З урахуванням цього наукового положення у дисертації пропонується проста методика розрахунку псевдокритичних параметрів РХМ. Дослідження, проведені методом імпульсного нагріву, підтверджують справедливості одержаних значень $\bar{P}_C$, $\bar{T}_C$ та $\bar{\rho}_C$.

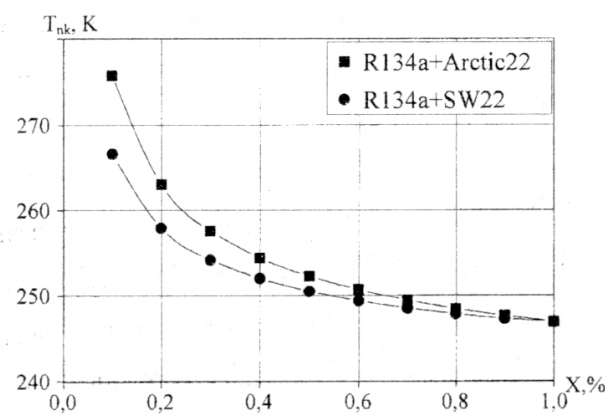


Рис. 6. Температура нормального кипіння розчинів холодоагент/мастило

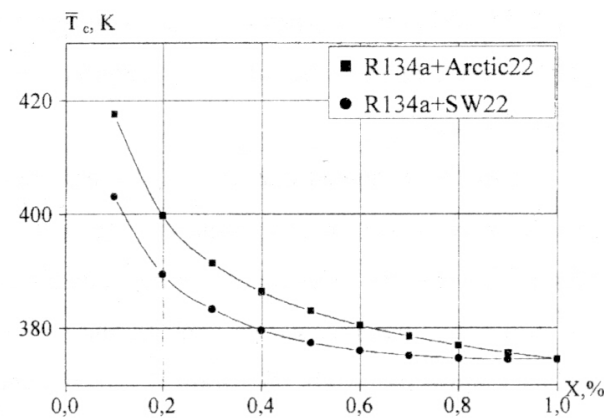


Рис. 7. Псевдокритична температура розчину холодоагент/мастило

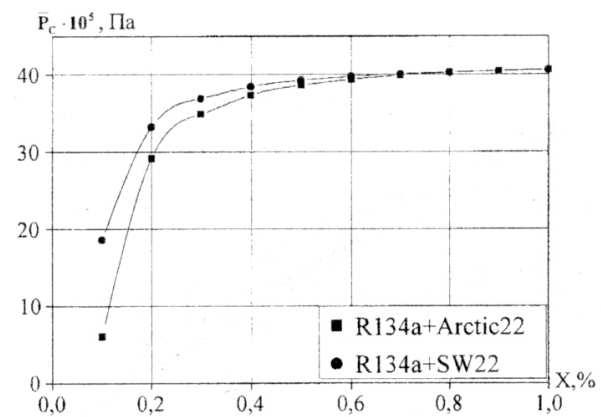


Рис. 8. Псевдокритичний тиск розчинів холодоагент/мастило

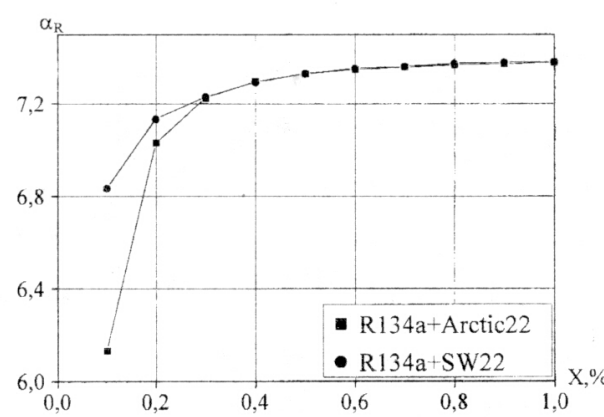


Рис. 9. Критерій Ріделя розчинів холодоагент/мастило

Стосовно розрахунку властивостей РХМ, рівняння (4) та (5) наберуть вигляду:

$$\ln P_s = \ln \bar{P}_C \cdot (c) - \alpha_R(c) \ln \left(\frac{\bar{T}_C \cdot (c)}{T} \right) - b \ln \left(\frac{\bar{T}_C \cdot (c)}{T} \right)^{2.64}, \quad (8)$$

$$\ln \rho'_{mix} = \ln \rho_C(c) + B(c) \cdot \Omega^{BF(\tau)}. \quad (9)$$

Одержані дані з термічних властивостей РХМ дозволили обчислити за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса питому теплоту пароутворення – r і, в рамках підходу Кірхгофа – ентальпію змішування та ентальпію РХМ.

При розрахунку термодинамічних властивостей РХМ звичайно виникають проблеми, які пов'язані як з відсутністю даних про молекулярну масу досліджуваного розчину, так і з вибором критеріїв оцінки достовірності вихідної інформації. Розрахунок молекулярної маси РХМ рекомендується виконувати за формулою

$$\mu_{mix} = \mu_R \frac{r_R \cdot (T_{nb})_{mix}}{T_{nbR} \cdot r_{mix}} \cdot \frac{1}{C_R}, \quad (10)$$

де T_{nb} та r – нормальна температура кипіння і теплота пароутворення холодоагента та РХМ.

Аналіз формули (10) дозволяє зробити висновок про те, що запропонована методика визначення μ_{mix} є коректною в інтервалі масових концентрацій холодоагента $0.3 \leq C_R \leq 1$. Запропоновані методи прогнозування термодинамічних властивостей РХМ піддані детальній апробації.

У шостому розділі дисертації викладені результати експериментально-розрахункового дослідження термодинамічних властивостей холодоагентів і РХМ. Докладно аналізується форма одержаних критичних кривих для сумішей холодоагентів R218-R134a, R152a-R134a, R23-R116, R125-R32, R143a-R125. Визначено критичні параметри азеотропного складу суміші R218-R134a (0.595/0.405 моль/моль): $T_C=345.04$ К, $P_C=3.976$ МПа, $\rho_C=585.4$ кг/м³ та параметри подвійної критичної точки.

Критичні параметри для середнього в інтервалі температур $180 \leq T \leq 285$ К азеотропного складу суміші R23-R116 (0.64/0.36, моль/моль) мають значення: $T_C=287.1$ К, $P_C=4.0353$ МПа, $\rho_C=570.96$ кг/м³. Виконано аналіз похибки одержаних даних і проведено зіставлення з результатами досліджень інших авторів.

Одержані експериментальні дані з тиску насичених парів, густини рідини і пари на бінодалі, поверхневого натягу вивчених холодоагентів були апроксимовані за формулами (1)-(6). Ці залежності були також використані при обробці експериментальних даних з термічних властивостей на лінії насичення квазіазеотропних сумішей R152a-R134a, R125-R32 та R125-R143a і опису густини і тиску насичених парів азеотропних складів сумішей R23-R116 та R218-R134a. Для сумішей R152a-R134a, R125-R32 та R125-R143a одержані концентраційні залежності коефіцієнтів формул (4) та (5). Зіставлення розрахованих даних з результатами експериментального дослідження підтверджує

достовірність одержаної інформації.

У дисертації автором ставилися цілі одержання інформації щодо термодинамічних властивостей маловивчених на момент проведення досліджень холодоагентів і оцінки перспектив їх застосування. В умовах обмеженого обсягу експериментальної інформації для опису дослідних даних доцільно застосування малокоefficientних рівнянь стану (PC).

Одержані експериментальні дані з термічних властивостей в рідкій фазі холодоагентів R125, R134a, а також азеотропних сумішей R23-R116, R218-134a було використано при побудові PC, запропонованого П.М.Кессельманом

$$Z = 1 - 1.744 \frac{\varepsilon_l}{k_s} \left((b_{ol} \rho)^2 - 0.4654 (b_{ol} \rho)^4 \right), \quad (11)$$

де ε_l/k_s , b_{ol} – температурні функції, що є масштабованими параметрами ефективного потенціалу, які можуть бути розраховані за рівняннями

$$\frac{\varepsilon_l}{k_s} = 0.795 T_c \exp(C_l(1 - \tau)); \quad b_{ol} = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma_l^3; \quad \sigma_l^3 = l / \left(a_l + \frac{b_l T}{100} \right). \quad (12)$$

Для опису термодинамічної поверхні R125, що включає пограничну криву і газову область, побудовано кубічне рівняння стану вигляду

$$P = RT \left(\frac{1}{v - b_k} - \frac{a_k}{v(v + c_k) + d_k} \right), \quad (13)$$

де a_k , b_k , c_k , d_k – параметри, визначені обробкою дослідних даних в газовій фазі.

Дані на пограничній кривій і в газовій фазі суміші R23-R116 та R22-R142b були апроксимовані рівнянням стану вигляду

$$P = RT \left(\frac{1}{v - b_k} - \frac{a_k}{v(v + c_k)} \right). \quad (14)$$

За рівнянням стану (14) розраховані термічні властивості суміші R23-R116 в стані фазової рівноваги. В результаті проведеного з використанням PC (12) розрахункового дослідження тиску насичених парів суміші R23-R116 було встановлено, що її азеотропний склад в інтервалі температур 180÷285 К змінюється від 0.33 до 0.39 мольних долей R116. Зміну концентрації в указаних межах можна вважати незначною. Тому для даного температурного діапазону значення азеотроп-

ного складу було прийнято 0.36 моль/моль R116. Для апроксимації термічних властивостей у газовій фазі азеотропної суміші R23-R116 ($X=0.36$ R116) було застосоване рівняння стану Мартіна-Хау

$$P = \frac{RT}{v - b} + \sum_{i=1}^6 \frac{A_i + B_i T + C_i e^{-K_i \tau}}{(v - b)^{i+1}}. \quad (15)$$

В основу розрахунку термодинамічних властивостей сумішей R125-R32 та R143a-R125 було покладено PC вигляду

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + cv + d}. \quad (16)$$

Одержані PC дозволили дослідити характер виродження азеотропів для сумішей R125-R32 та R143a-R125. У результаті проведеного дослідження показано, що суміші холодоагентів R125-R32 та R143a-R125 є квазіазеотропними з величиною ΔT_{glide} , меншою за 0.12 К. Причому суміш R125-R32 проявляє властивості додатного азеотропу, який із збільшенням температури вище 253 К вироджується в тангенціальний азеотроп (див. рис. 10). Навпаки, суміш холодоагентів R143a-R125 при температурі $200 \leq T \leq 258$ К проявляє властивості від'ємного азеотропу.

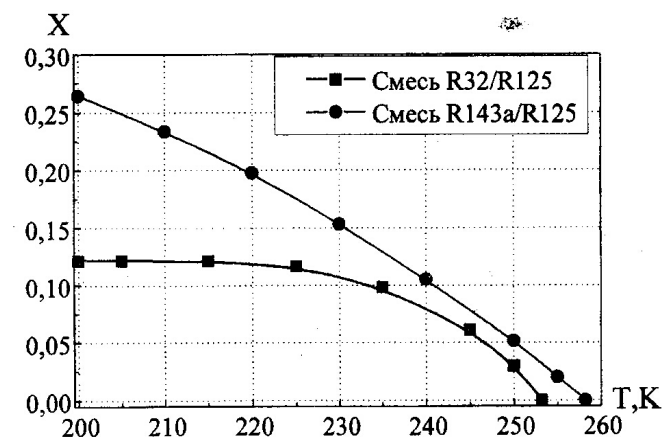


Рис. 10. Температурні залежності виродження азеотропів.

Розрахунок термодинамічних властивостей сумішей R218-R134a, R152a-R134a на лінії насичення в рідкій і газовій фазах було виконано з використанням PC вигляду

$$P = RT \left(\frac{1}{v-b} - \frac{a}{v(v+c)} \right). \quad (17)$$

Результати виконаних розрахунків фазових рівноваг указують на квазіазеотропність суміші R152a-R134a й на появу мінімуму ізотерм у P - X_1 діаграмі при $T < 243.15$ К. Згідно з виконаними в цій роботі розрахунками, суміш R152a-R134a при температурах $T < 243.15$ К утворює від'ємний азеотроп. При $T = 243.15$ К і концентраціях $X = 0$ моль/моль (R152a) реалізується тангенціальний тип азеотропу. В інтервалі температур $243.15 \leq T < T_C$ мінімум на ізотермах відсутній.

Запропоновані РС адекватно описують експериментальні дані з відхиленнями, співвимірними з виконаною оцінкою похибки. Проведено зіставлення одержаної інформації з наявними в літературі даними інших авторів.

Апроксимація експериментальних даних за капілярною сталою поверхневим натягом проводилася за рівняннями (1) та (3). Незважаючи на наявність всього лиш двох коефіцієнтів, дані формули адекватно описують дослідні дані як для чистих холодоагентів, так і для сумішей в усьому інтервалі температур існування рідкої фази. Одержані значення коефіцієнтів рівнянь (1) та (3), вивчена їх концентраційна залежність для досліджених сумішей. Вивчено поверхневий натяг на кривій розшарування суміші R14-R22 і зроблено висновок про те, що правило Антонова не враховує характер змочуваності двох дотичних рідких фаз.

У результаті обробки експериментальних даних за двофазною теплоємністю холодоагенту R134a та азеотропної суміші R23-R116 (64/36 моль%) розраховано теплоємність на лінії кипіння та ізобарну теплоємність. Вперше виміряні калоричні властивості R134a в твердій фазі, де виявлений фазовий перехід при температурі 124.1 К і визначена теплота цього фазового переходу.

Особливий практичний інтерес становлять результати дослідження тиску насичених парів, густини, теплоти пароутворення, ентальпії для декількох перспективних для застосування в холодильній техніці робочих тіл: ХФ 22с-16/R134a-R152a (0.8/0.2), ХФС-134/R134a-R152a (0.8/0.2), Mobil EAL Arctic 22/R134a, Castrol Icematic SW 22/R134a, ХМРА-1/ NH_3 . Обробка дослідних даних проведена в рамках розробленої методики прогнозування термодинамічних властивостей РХМ (див. розділ 5). Розраховані таблиці довідкових даних, аналізується характер температурної і концентраційної залежності вивчених термодинамічних функцій і підтверджена достовірність одержаної інформації.

У цьому розділі дисертації наводяться результати дослідження впливу домішок мастила на енергетичні показники холодильного циклу. Показано, що наявність домішок мастила у холодоагенті впливає на його термодинамічні властивості, зміщуючи тим самим положення точок холодильного циклу. Таким чином, енергетична ефективність холодильного обладнання визначається не тільки вибором холодоагенту, конструктивними особливостями компресора, але й оптималь-

ним вибором мастила. Виконані розрахунки для різних холодоагентів і мастил дозволяють сформулювати такі висновки:

1. Наявність домішок холодильного мастила у холодоагенті призводить до зменшення питомої холодовидатності (до 6% для Mobil EAL Arctic 22/R134a).
2. Внаслідок того, що тиск насичених парів розчину холодоагент/мастило менший за тиск чистого холодоагента, адіабатна робота стиснення зростає.
3. Збільшення концентрації мастила у випарнику до 15% може призвести до зниження холодильного коефіцієнта на 10%.
4. Чим більше впливають домішки мастила на тиск насичених парів РХМ, тим значніше зменшуються холодопродуктивність і холодильний коефіцієнт, тим більше зростає робота стиснення в компресорі.
5. В холодильних системах з розчинним в аміаку мастилом ХМРА-1 доцільно застосування регенеративного теплообмінника.

Наявність домішок в аміаку мастила ХМРА-1 незначно впливає на енергетичну ефективність холодильного циклу. Даний висновок, поряд з іншими позитивними якостями мастила, дозволяє рекомендувати ХМРА-1 для застосування в новому поколінні аміачного холодильного обладнання.

Восьмий розділ дисертації присвячено розгляду основних принципів холодильного менеджменту з позицій еколого-термoeкономічного аналізу. В розділі акцентується увага на тому, що антропогенний вплив холодильної техніки на навколишнє середовище зростає як за рахунок споживання великої кількості енергетичних ресурсів, так і за рахунок емісії озоноруйнівних холодоагентів, що мають високий потенціал глобального потепління – GWP. Підкреслено, що принципова методична помилка, допущена на стадії формування стратегії переходу на альтернативні холодоагенти, була пов'язана із бажанням вирішити нові макроекологічні проблеми методами, що добре зарекомендували себе, але не були адаптовані до розв'язання подібного роду задач. На думку автора, в ситуації, що склалася, більш прагматичним є застосування методик, які ґрунтуються на кількісному регламентуванні одного з основних антропогенних факторів. До таких факторів, насамперед, може належати емісія парникових газів, оскільки її допустимий рівень достатньо точно визначений. У дисертації вказується на необхідність розробки методик обліку емісії парникових газів за весь життєвий цикл – від створення й експлуатації холодильного обладнання до його утилізації.

Реалізація викладеного підходу здійснена відповідно із запропонованим в дисертації методом еколого-термoeкономічного аналізу (ЕТА). У рамках цього методу Повний Еквівалент Глобального Потепління повинен розраховуватися за формулою

$$TEWI_N = GWP_R LN + GWP_R m(1 - \alpha) + GWP_{BA} M_{BA} + \beta E_{EX} N + \sum_{i=1}^n \beta E_i, \quad (18)$$

де GWP_R й GWP_{BA} – потенціали Глобального Потепління холодоагенту й зіпнюючого агента кг/рік;

L_R – витік холодоагенту, кг/рік;

N – термін експлуатації обладнання, рік;

m_R – маса холодоагенту в установці, кг;

α – доля утилізованого холодоагенту після закінчення експлуатації;

M_{BA} – маса зіпнюючого агента, кг;

β – емісія CO_2 при виробленні 1 кВтгод електроенергії, кг CO_2 /кВтгод;

E_i – додаткові енергетичні витрати на створення обладнання машинного залу, забезпечення заходів безпеки, ремонт та утилізацію холодоагенту;

E_{EX} – електромеханічна потужність, що підводиться до компресора, може бути розрахована за формулою

$$E_{EX} = P_{комп} + P_{др} + P_{исп} + P_{конд} + P_{вс} + P_{рт} + L, \quad (19)$$

де $P_{комп}$, $P_{др}$, $P_{исп}$, $P_{конд}$, $P_{вс}$, $P_{рт}$ – втрати ексергії у компресорі, при дроселюванні, у випарнику, конденсаторі, всмоктуючій лінії і регенеративному теплообміннику;

L – теоретично мінімальна робота, яку необхідно витратити в оборотному циклі Карно для одержання заданої холодопродуктивності Q_0 .

У дисертації розроблено балансову схему внесків $TEWI_N$ при виробленні холоду (див. рис. 11) і методику їх розрахунку, запропоновано нові коефіцієнти для дослідження еколого-енергетичної ефективності холодильного обладнання (див. табл. 1)

Еколого-термoeкономiчний аналіз не претендує на роль альтернативи існуючим методам оцінки ефективності холодильного обладнання. Навпаки, відомі методики дослідження ефективності обладнання не суперечать, а можуть бути гармонійно узгоджені з концепцією еколого-термoeкономiчного аналізу. Разом з тим, запропоновані в роботі коефіцієнти дозволяють повному оцінити проблеми застосування пожежонебезпечних холодоагентів, екологічної доцільності утилізації холодоагентів і т.д. З їх допомогою можна розробити науково обґрунтовані квоти на питому емісію парникових газів при виробленні штучного холоду. Крім того, в рамках еколого-термoeкономiчного методу аналізу ефективності обладнання можна сформулювати основоположні принципи холодильного менеджменту, а саме:

1. Системний і поетапний характер аналізу ефективності: холодильний цикл → теоретичний дійсний компресор → холодильна машина → холодильна установка → холодильна технологія.
2. Облік енергетичних потоків й енергоємностей комплектуючих виробів на повному життє-

вому циклі холодильного обладнання.

3. Переведення всіх витрат енергії на повному життєвому циклі обладнання в еквівалентну емісію парникових газів.

4. Контроль і нормування об'ємів витоку холодоагенту.

5. Впровадження в практику менеджменту питомих і зведених індикаторів, що відображають об'єм емісії парникових газів на одиницю виробленої продукції, на одиницю виробленого холоду, на одиницю витраченої енергії і т.д.

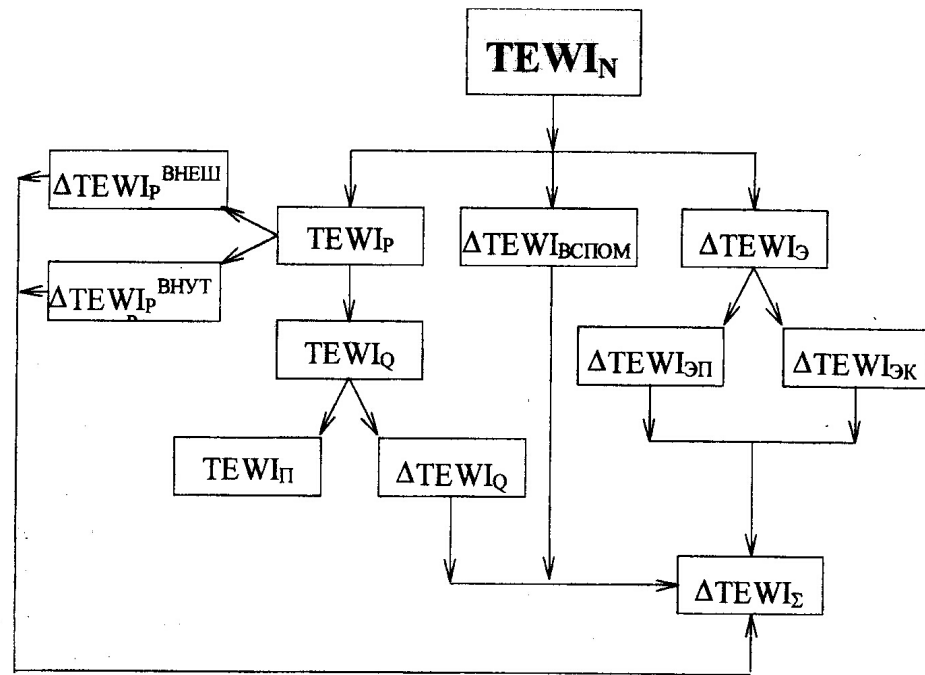
6. Розробка науково обґрунтованих квот на емісію парникових газів обладнанням, підприємством і т.д. Контроль за дотриманням виділених квот.

З позицій викладених в цьому розділі положень еколого-термoeкономiчного аналізу розглянута перспектива застосування найбільш часто застосовуваних озононеруйнівних холодоагентів у різних типах холодильного обладнання. Виконані розрахунки показують, що зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище можна досягти переходом на такі енергетично ефективні робочі тіла, як аміак (з розчинним мастилом) та R410A, а також оптимальним вибором мастила, зниженням маси холодоагента, що заправляється в установку, жорстким регулюванням рівня витоку холодоагента; зменшенням енергоємності обладнання малої холодопродуктивності, широким упровадженням у практику холодильного аудиту і менеджменту.

Таблиця 1

Еколого-термoeкономiчні коефіцієнти

Коефіцієнт зведеної емісії парникових газів	$tewi = \frac{TEWI_N}{TEWI_Q}$
Коефіцієнт прямої екологічної дії	$\delta = 1 - \frac{\Delta TEWI_{\Sigma}}{TEWI_N}$
Коефіцієнт непрямої екологічної дії	$\gamma = \frac{TEWI_{\Pi}}{TEWI_P}$
Коефіцієнт еколого-термoeкономiчної досконалості	$\phi = \frac{TEWI_{\Pi}}{TEWI_N} = 1 - \frac{\Delta TEWI_{\Sigma}}{TEWI_N}$
Коефіцієнт екологічної доцільності	$\eta_{\Pi} = \frac{TEWI_N - TEWI_{Найм}}{TEWI_N} \left(\frac{TEWI_Q}{TEWI_{Q_{a\text{внм}}}} \right)$
Коефіцієнт екологічної досконалості	$\eta_C = \frac{TEWI_N}{TEWI_{Найм}} \frac{TEWI_{Q_{a\text{внм}}}}{TEWI_Q}$

Рис. 11. Балансова схема внесків у $TEWI_N$

$TEWI_N$ – Повний Еквівалент Глобального Потепління холодильного обладнання; $TEWI_P$ – емісія CO_2 від раціонально використаної енергії на вироблення холоду; $TEWI_Q$ – емісія CO_2 від частини енергії, перетвореної на холод; $TEWI_n$ – емісія CO_2 від енергії, витраченої на охолодження продуктів; $\Delta TEWI_P^{внеш}$ і $\Delta TEWI_P^{внут}$ – непрямий внесок у $TEWI_N$ від зовнішньої і внутрішньої необоротності процесів у холодильному обладнанні відповідно; $\Delta TEWI_Q$ – емісія CO_2 від нерационально використаної енергії, витраченої на охолодження внутрішньокамерного обладнання, і компенсації теплових потоків у холодильну камеру; $\Delta TEWI_{зм}$ – прямий внесок у $TEWI_N$ від емісії холодоагенту й зпінюючих агентів теплоізоляції; $\Delta TEWI_{жк}$ – непрямий внесок у $TEWI_N$ від витрат енергії на одержання конструкційних матеріалів, виготовлення обладнання, реновацію, забезпечення заходів пожежобезпечності; $\Delta TEWI_{асп}$ – внесок у $TEWI_N$ і $TEWI_T$ від експлуатації допоміжного устаткування (насоси, вентилятори); $\Delta TEWI_{\Sigma}$ – внесок у $TEWI_N$ від нерационально використаної енергії при виробленні холоду.

У додатку до дисертації наведено таблиці експериментальних даних з термодинамічних властивостей вивчених холодоагентів, таблиці розрахованих даних для холодоагентів й РХМ (для яких досі немає інформації в літературі), ілюстративний матеріал, що підтверджує достовірність одержаної інформації.

ВИСНОВКИ

У дисертації наведено теоретичне обґрунтування і нові методи розв'язання складної науково-практичної проблеми, пов'язаної з переведенням і створенням холодильних установок на екологічно безпечних холодоагентах. Вказана проблема розв'язується як в рамках комплексного експериментально-розрахункового дослідження термодинамічних властивостей холодоагентів та РХМ, так і розвитком сучасних методів еколого-енергетичного аналізу ефективності холодильного обладнання. Одержані в роботі наукові результати можуть розглядатися як основа для створення бази довідкових даних з термодинамічних властивостей холодоагентів і РХМ для нового покоління холодильного обладнання. Запропонована в роботі методика еколого-термoeкономічного аналізу орієнтована на розробку наукових основ і нормативної бази холодильного менеджменту.

Узагальнюючи одержані у роботі наукові і практичні результати, можна сформулювати загальні висновки:

1. Розроблені і створені експериментальні установки для проведення комплексних досліджень термодинамічних властивостей холодоагентів і РХМ, включаючи фазові рівноваги, критичні параметри, поверхневий натяг, густину, теплоємність. Наявність подібної лабораторії в Україні значною мірою сприяє розвитку нормативної бази даних для органів Держстандарту і технологічному прогресу в холодильному машинобудуванні в цілому. При створенні установок для вимірювання поверхневого натягу запропонована нова модифікація диференційного методу капілярного підняття, а самі установки не мають аналогів. Розроблені методики проведення досліджень і виконано аналіз похибки одержаних даних.
2. У дисертації наведено нові експериментальні дані з фазових рівноваг, критичних параметрів і густини таких холодоагентів як R125, R134a, R134a-R218, R134a-R152a, R22-R142b, R23-R116, R32-R125, R125-R143a; з поверхневого натягу для більшості холодоагентів і сумішей, включаючи: R23, R32, R125, R134a, R143a 152a, R218, RC318, R134a-R218, R134a-R152a, R22-R142b, R23-R116; з ізохорної теплоємності R134a, R23-R116; з фазових рівноваг, кривої розшарування, густини для таких технічно важливих РХМ, як: Castrol Icematic SW 22/R134a, Mobil EAL Arctic 22/R134a, XФ22с-16/R134a-R152a, XФС-134/R134a-R152a, ХМРА-1/ NH_3 . Одержану вихідну інформацію покладено в основу розроблених таблиць довідкових даних. Крім того, вивчено характер і величину зміни параметрів фазового переходу поблизу лінії конденсації в залежності від концентрації і температури. Показано, що розмиті фазові переходи поблизу лінії конденсації є методичним джерелом похибки для дослідження фазових рівноваг розчинів. Вперше виявлено фазовий перехід у твердій фазі R134a і виміряні його характеристики.
3. Запропоновано робоче тіло – аміак з розчинним у ньому мастилом, що відкриває широкі можливості для розробки нового покоління аміачного холодильного обладнання, яке має високу енер-

гетичну ефективність.

4. Встановлено, що перемішування зразка РХМ в осередку при вивченні фазових рівноваг є серйозним джерелом похибки одержуваних даних. Іншим джерелом методичних похибок є зміна концентрації рідкого РХМ при ізохорному нагріванні зразка у двофазному стані у вимірювальному осередку. Вказані обставини мають принципово важливе значення при розробці методів розрахунку властивостей РХМ і одержання таблиць довідкових даних.
5. Запропонована нова термодинамічна узгоджена методика прогнозування капілярної сталої, поверхневого натягу і тиску насичених парів, густини на лінії насичення. На відміну від відомих методів прогнозування (роботи Л.П.Філіппова, І.І.Перельштейна, І.С.Бадилькеса та ін.), коефіцієнти запропонованих степеневих кореляцій пов'язані між собою термодинамічними співвідношеннями, ефективні показники степеня змінюються універсально від зведеної температури, значення коефіцієнтів не залежать від рівня температури, в якому вони виділяються із обмежених експериментальних даних, а самі рівняння придатні для розрахунку термодинамічних функцій у всьому інтервалі температур існування рідкої фази. Показана можливість застосування запропонованих кореляцій для експертизи якості експериментальних даних.
6. На підставі сформульованого в дисертації наукового положення про термодинамічну подібність РХМ в широкому інтервалі концентрацій холодоагенту ($0.3 \leq C_R \leq 1.0$) і розробленої для чистих речовин методики розрахунку термодинамічних властивостей на лінії насичення запропонована методика прогнозування фазових рівноваг, молекулярної маси, густини, поверхневого натягу, ентальпії рідкої фази і теплоти пароутворення для розчинів холодоагент/мастилу. Розрахункові залежності пройшли детальну апробацію, і на їх основі запропонований метод оцінки достовірності експериментальних і розрахункових даних.
7. З використанням одержаних експериментальних даних побудовані рівняння стану для R125, R134a, R134a-R218, R134a-R152a, R22-R142b, R23-R116, R32-R125, R125-R143a, за допомогою яких докладно вивчені характерні особливості зміни фазових діаграм і розраховані термодинамічні властивості. Таблиці довідкових даних для перспективних, але недостатньо вивчених сумішей холодоагентів R134a-R218, R134a-R152a, R23-R116 наведені в додатку. Там же подано вперше одержані дані з термодинамічних властивостей РХМ – Castrol Icematic SW 22/R134a, Mobil EAL Arctic 22/R134a, ХФ22с-16/R134a-R152a, ХФС-134/R134a-R152a, ХМРА-1/ NH_3 . За результатами проведеного дослідження уточнена інформація щодо поверхневого натягу для найчастіше застосовуваних холодоагентів.
8. Вперше для нових озононеруйнівних робочих тіл виконано теоретичне дослідження впливу домішок мастила в холодоагенті на показники термодинамічної ефективності холодильного циклу. Показано, що наявність домішок мастила в холодоагенті призводить до значного (до 10%) зниження холодопродуктивності і холодильного коефіцієнта. Тому підбір оптимального мастила має

не менше значення, ніж вибір альтернативного холодоагенту. Цій обставині сьогодні приділяється недостатня увага.

9. У дисертації запропонована методика еколого-термoeкономічного аналізу ефективності холодильної техніки, основною метою якої є повномасштабне урахування емісії парникових газів на повному життєвому циклі холодильного обладнання. На підставі запропонованої методики розроблена система нових індикаторів для холодильного менеджменту, з використанням якої можуть бути розроблені квоти на питому емісію парникових газів при виробленні холоду. Урахування екологічних факторів в значній мірі розширив можливості вже існуючих методів аналізу ефективності використання енергетичних ресурсів.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Железный В.П., Жидков В.В. Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике. Донецк: Донбасс, 1996. - 144с.
2. Onistchenko V.P., Zhelezny V.P., Kutirkin O.F., Vladimirov B.P. Thermodynamic properties of polar fluids: ozone-safe refrigerants in gaseous and liquid states // High Temps. – High Press. - 1997. – Vol.29. – P. 313-318
3. Железный В.П., Жидков В.В. Озоноразрушающие хладагенты и экологическая безопасность Украины // Холодильная техника и технология. – 1997 - №7. – С.4-7.
4. Zhelezny V.P., Bisko E.G. Prediction of the surface tension of refrigerants and their binary mixtures // Int. J. Thermophysics. – 1999.-Vol.20, № 6. – P.1699-1709.
5. Chernyak Y., Zhelezny V.P., Yokozeki A. The influence of absorption on PVT measurements in the gaseous phase // Int. J. Thermophysics. – 1999. -Vol.20, №6. – P.1711-1719.
6. Zhelezny V.P., Cheremnykh Y.V., Bisko E.G. New vapor pressure equation for non-associated substances // High Temps. - High Press. – 1999. – Vol.31, № 2. – P.163-168.
7. Железный В.П. Метод еколого-термoeкономічного аналізу процесів у холодильних установках // Темат. зб. наук. пр. “Обладнання та технології харчових виробництв”. – Донецьк: Донецький держ. унів. економіки і торгівлі. – 2000. – Вип.4, Т.2.– С.243-256.
8. Железный В.П., Каменецкий В.Р., Романов В.К. Расчет физико-химических свойств нормальных жидкостей в состоянии насыщения // Журн. физ. химии. - 1982. - Т. 56, вып. 1. - С.103-105.
9. Zhelezny V.P., Abed F.R., Rybnikov M.V. Saturated vapor pressure of solutions of synthetic compressor oils (ХМРА) in ammonia // High Temps – High Press. – 2001. - Vol.33. - P.707-713.
10. Zhelezny V.P., Bisko E.G., Medvedev O.O., Temperature and concentration dependences of surface tension of binary mixtures of ozone-safe refrigerants. // High Temps – High Press. – 2001. - Vol.33. - P.685-691.

11. Yokozeki A., Zhelezny V.P., Kornilov D.V. Phase behaviours of ammonia/R125 mixtures // *Fluid Phase Equil.* – 2001. – Vol.185. – P.177-185.
12. Grebenkov A.J., Zhelezny V.P., Klepatsky P.M. et. al. Thermodynamic and transport properties of some alternative ozone-safe refrigerants for industrial refrigeration equipment: study in Belarus and Ukraine // *Int. J. Thermophysics.* – 1996. – Vol.17. – P.535–549.
13. Железный В.П., Хлиева О.Я., Быковец Н.П. Учет эмиссии парниковых газов при формировании индикаторов для эколого-энергетического аудита и менеджмента в холодильной промышленности // *Экотехнология и ресурсосбережение.* – 2001. – №4. – С.51-58.
14. Железный В.П., Хлиева О.Я. Оценка перспектив применения изобутана в бытовой холодильной технике с помощью эколого-термoeкономического метода // *Холодильная техника.* – 2001. – №9. – С.2-7.
15. Zhelezny V.P., Katchurca Y.A., Rybnikov M.V. Thermal properties of HFC-134a in liquid and solid states // *High Temps – High Press.* – 1999 – Vol. 31, №2. – P.168-173.
16. Железный В.П., Каменецкий В.Р., Векштейн Л.Е. Расчет термических свойств газов и насыщенных паров с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса // *Журн. физ. химии.* – 1981. – Т.55, Вып.10. – С.2477-2480.
17. Железный В.П., Пугач А. К. Определение критической температуры веществ из данных по капиллярной постоянной // *Журн. физ. химии.* – 1985. – Т. 59, Вып.3. – С.739-740.
18. Железный В. П. Расчет поверхностного натяжения бинарных смесей жидкостей // *Журн. физ. химии.* – 1986. – Т 60, Вып. 1. – С.235-236.
19. Железный В.П. Поверхностное натяжение холодильных агентов R14-R22 на кривой расслоения // *Фазовые переходы и теплофизические свойства многокомпонентных систем.* – Махачкала: Даг. ФАН СССР. – 1990. – С.34-41.
20. Железный В.П., Анисимов В.Н., Семенюк Ю.В., Черняк Ю.А. Термодинамические свойства смеси хладагентов HFC 218-HFC 134a // *Инженерно-физический журнал.* – 1996.- Т. 69, №5. – С.756-760.
21. Железный В.П. Исследование температурной зависимости капиллярной постоянной различных фреонов // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1982. – Вып. 16. – С.70-79.
22. Железный В.П. Исследование поверхностного натяжения холодильных агентов в широком диапазоне температур, включая окрестность критической точки // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1985. – Вып. 20. – С.117-127.
23. Железный В.П., Лясота Л.Д. Поверхностное натяжение холодильных агентов R23, R116, R218, R318 / *Респ. межведом. научн.-техн. сб. «Холодильная техника и технология»-К.: Техніка,*

1985. – Вып. 40. – С.53-58
24. Железный В.П., Лясота Л.Д. Поверхностное натяжение азеотропных смесей холодильных агентов // *Респ. межведом. научн.-техн. сб. «Холодильная техника и технология»-К.: Техніка,* 1985. – Вып. 41. – С.65-69.
25. Железный В.П., Лясота Л.Д., Пономарева О.П. и др. Исследование теплоемкости, теплопроводности и поверхностного натяжения хладагента R329 и азеотропных смесей R116-R13 и R116-R23 на линии насыщения // *Респ. межведом. научн.-техн. сб. «Холодильная техника и технология»-К.: Техніка,* 1988. – Вып.47. – С.64-69.
26. Гунчук Б.В., Железный В.П., Жосул И.А. и др. Исследование плотности, вязкости, теплопроводности, поверхностного натяжения холодильных агентов R116, R132B2, R318, R329 и азеотропных смесей R116-R23, R116-R13 на линии кипения // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1989. – Вып. 28. – С.93-106.
27. Железный В.П., Лясота Л.Д., Пономарева О.П. и др. Теплопроводность, поверхностное натяжение и теплоемкость бромированных хладагентов R114B2, R132B2, R216B2 // *Респ. межведом. научн.-техн. сб. «Холодильная техника и технология»-К.: Техніка,* 1989. – Вып. 49. – С.53-57.
28. Железный В.П. Гунчук Б.В., Жосул И.А. и др. Исследование плотности, вязкости, теплопроводности, поверхностного натяжения холодильных агентов R116, R132B2, R318, R329 и азеотропных смесей R116+R23, R116+R13 на линии насыщения // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1989. – Вып. 28. – С.93-101.
29. Семенюк Ю.В., Железный В.П., Афтеньев Ю.М. Исследование фазового равновесия и критической кривой смеси R23-R116 // *Респ. межведом. научн.-техн. сб. «Холодильная техника и технология»-К.: Техніка,* 1990. – Вып. 51. – С.79-81.
30. Кессельман П.М., Железный В.П., Семенюк Ю.В. Теплофизические свойства хладагента R134a в жидкой фазе // *Холодильная техника.* – 1991. – №7. – С.9–11.
31. Железный В.П. Температурная зависимость капиллярной постоянной и коэффициента поверхностного натяжения неассоциированных жидкостей // *Теплофизические свойства веществ и материалов (ГСССД. Сер. «Физические константы и свойства веществ»).* – 1991. – Вып. 31. – С.179-189.
32. Железный В.П., Лясота Л.Д., Потапов М.Д., Владимиров Д.А. Поверхностное натяжение, вязкость и теплопроводность R134a // *Холодильная техника.* – 1991. – №7. – С.11-12.
33. Кессельман П.М., Железный В.П. Комплексное исследование теплофизических свойств озонобезопасных хладагентов // *Холодильная техника.* – 1992.- №11.- С.16-18.
34. Железный В.П., Черняк Ю.А., Анисимов В.Н. Оценка перспектив применения квазиазеотропной смеси R152a-R134a // *Холодильная техника.* – 1995. – №1. – С.23-25.

35. Железний В.П., Загорученко Н.В., Семенюк Ю.В. Термические свойства HFC125 // Вест. Междунар. Акад. холода. – 1998 - №2. - С.33-34.
36. Железний В.П., Лысенко О.В., Фаиз Абед Реза. Влияние примесей растворимого в аммиаке компрессорного масла на калорические свойства рабочего тела и энергетическую эффективность холодильного цикла // Холодильная техника и технология. – 1998. - № 59(2). – С.40-46.
37. Железний В.П., Лысенко О.В. Эколого-энергетический анализ перспектив замены R22 альтернативными хладагентами // Холодильная техника. - 1999. - №5. - С.26-29.
38. Железний В.П., Бисько Е.Г., Медведев О.О. Температурная концентрационная зависимость поверхностного натяжения бинарных смесей озонобезопасных хладагентов // Холодильная техника и технология. – 1999. - Вып. 63. – С.61-68.
39. Железний В.П., Реза Ф.А., Курбатов А.В. Фазовые равновесия растворов аммиака в новых компрессорных маслах // Холодильная техника и технология. – 1999. - Вып. 63. – С.54-61.
40. Железний В.П. Принципы эколого-термoeкономического анализа эффективности холодильного оборудования при переходе на новые озонобезопасные хладагенты // Вест. Междунар. акад. холода. – 2000. - Вып.1. – С.4-8.
41. Железний В.П., Железний П.В., Лысенко О.В., Овчаренко В.С. Эколого-энергетический анализ перспектив применения аммиака в холодильном оборудовании // Холодильная техника. - 2000. - №3. - С.12-16.
42. Железний В.П., Медведев О.О., Семенюк Ю.В. Методика расчета поверхностного натяжения смесевых озонобезопасных хладагентов // Вест. Междунар. акад. холода. – 2001. - №3. – С.38-42.
43. Железний В.П., Ремяк О.Г. Поверхностное натяжение бинарных смесей холодильных агентов R22/R142b и R152a/R134a // Межвуз. сб. научн. тр. "Теплообменные процессы в системах холодильной техники и свойства рабочих тел" – С.-Пб.: СПбТИХП. – 1993 – С.67-72.
44. Железний В.П., Медведев О.О., Фаиз Абед Реза. Методы прогнозирования термодинамических свойств растворов хладагент/масло // Сбор. научн. труд. Междунар. науч.-техн. Конф. "Современные проблемы холодильной техники и технологий". - Украина (Одесса). – С.59.
45. Железний В.П., Хлиева О.Я., Быковец Н.П. Перспективы и проблемы применения углеводородов в качестве хладагентов // Холодильная техника. - 2002.- №7.- С.14-16; №8.- С.5-9.
46. Пат. 48172 Україна. 7 С10М133/04,133/24 / Чумак І.Г., Онищенко В.П., Железний В.П., Танчук Ю.В., Дец М.М., Овчаренко В.С., Карев В.І. (Україна).- №97105011; Заявл. 13.10.1997; Опубл. 15.08.2002; Пріоритет 15.08.2002 Бюл.№8.

Статьи в трудах конференций

47. Кессельман П.М., Железний В.П. Особенности температурной зависимости капиллярной постоянной вблизи критической точки // Материалы II Всесоюзн. конф. по поверхностным явлениям в жидкостях "100 лет теории капиллярности Гиббса" - Л.: ЛГУ. - 1978. - С.78-79.

48. Zhelezny V.P., Katchurca Y.A., Ponomaryova O.P. Experimental and theoretical research on thermal properties of refrigerants R23, R116 and azeotropic mixtures of R23-R116 // Proc. of the XVIII International Cong. of Refrig. - Montréal, Quebec (Canada). - 1991. - Vol.11. - P.626-630.
49. Zhelezny V.P. The temperature-concentration correlation of refrigerants R23-R116 mixture surface tension // Proc. The Seventh Conf. On Thermogrammetry and Thermal Engineering. – Budapest (Hungary). – 1991. – P.76-81.
50. Dobrokhotov A.V., Grebenkov A. G., Zhelezny V.P., Thermophysical properties of HFC 134a (equations and tables) // Proc. of the 13-th Japan Symp. on Thermophys. Prop.- Akita (Japan). - 1993. - P.267-274.
51. Dobrokhtov A.V., Grebenkov A.G., Ustjushanin E.E., Altunin V.V., Zhelezny V.P. at all. Equation of State and Thermophysic Properties for HFC-134a at the Single-Phase Region // Proc. of the Int. Cong. "Energy Efficiency in Refrigeration and global Warming Impact" Commission B ½. - Gent (Belgium). – 1993. – P.175-181.
52. Железний В.П. Жидков В.В., Бютнер А.Г., Рыбников М.В. Эколого-энергетические аспекты перевода холодильного оборудования АО «НОРД» на альтернативные хладагенты // Материалы 1-й международной конференции по управлению использованием энергии. – Киев, 1995.- 122-126.
53. Zhelezny V., Chernyak Y., Anisimov V., et all. Liquid-vapor equilibrium and thermal properties for the HFC32/HFC125 and HFC143a/HFC125 systems // Proc. 4th Asian Thermophys. Props. Conf. – Tokyo (Japan). – 1995. – P.335–338.
54. Zhelezny V.P., Chernyak Y., Zhelezny V.P. Critical parameter for the several alternative mixture // Proc. 4th Asian Conf. on Thermophys. Propers.– Tokyo (Japan).– 1995– P.291-294.
55. Zhelezny V.P., Semeniuk Y.V., Vladimirov D.A., et al. Phase equilibrium, density and miscibility of quaziazeotrope mixtures HFC152a/HFC134a in Refrigeration Oils // Proc. 19th Int. Cong. of Refrig. - The Hague (The Netherlands).-1995. - Vol. IVa - P.630-637.
56. Onistchenko V. P., Zhelezny V.P., Vladimirov B. P. Thermodynamic properties of binary azeotropes of ozone- non-depleting refrigerants // Proc. 19th Int. Cong. of Refrig. - Hague (The Netherlands) – 1995. - Vol.IVa – P.450-456.
57. Chumack I.G., Chepurnenko V.P. Onistchenko V. P. Zhelezny V.P. Systems of cooling on mixtures containing ammonia with soluble oil // Proc. 19th Int. Cong. of Refrig. - The Hague (The Netherlands). – 1995. - Vol.IVa -P.665-670.
58. Geller V.Z., Bivens D.B., Yokozeki A., Zhelezny V.P. Transport properties and surface tension of R23/116 mixture // Proc. of 6th Int. Refrig. Conf. at Purdue. - Purdue (USA). – 1996. - P.397-402.
59. Zhelezny V.P., Semenyuk Y.V., Anisimov V.N. Equilibria and thermal properties for the R23/R116 system // Proc. of 6th Int. Refrig. Conf. at Purdue. - Purdue (USA). – 1996. - P.453-457.
60. Zhelezny V.P., Zhidkov V.V., Zhelezny P.V. Phase equilibrium of oil-refrigerant solution

R134a/SW22 // Proc. of 6th Int. Refrig. Conf. at Purdue. - Purdue (USA). - 1996. - P.447-451.

61. Zhelezny V.P., Voronovski A.M., Zhelezny P.V. et al. Phase equilibrium in ammonia new refrigerating oil mixtures, method of experimental data analysis // Proc. Conf. "Application for Natural Refrigerants" - Aarhus (Denmark). - 1996. - P.769-776.
62. Zhelezny V.P., Zhidkov V.V. Ecological safety of natural refrigerants in domestic refrigerating equipment. Illusions and reality // Proc. 1998 Int. Refrig. Conf. at Purdue. - Purdue (USA). - 1998. - P.455-460.
63. Chumak I.G., Onistchenko V.P., Zhelezny V P. et al. New class of lubricant oils soluble in ammonia // Preprints Joint Meeting of the Int. Institute of Refrigeration. Section Band E "Natural Working Fluids 98". Oslo (Norway). - 1998. - P.417-419.
64. Zhelezny V.P., Rybnikov M.V., Voronovsky A.M., et.al. Influence of the ammonia-soluble compressor oil admixtures on the caloric properties of working fluid and energy efficiency of refrigerating cycle // Proc. IIR Conf. Sections B and E "Emerging Trend in Refrigeration and Air-Conditioning". New Delhi (India). - 1998. - P.257-264.
65. Zhelezny V.P., Lysenko O.V. Ecological-and-thermoeconomic method of analysis of refrigerating equipment efficiency // Proc. 2000 Int. Refrig. Conf. at Purdue. Purdue (USA). - 2000. - P.537-544.
66. Ovcharenko V.S., Zhelezny V.P., Lysenko O.V. et al. Estimation of possibility of usage of quasiazetropic mixture R134a/R152a in refrigerating engineering refrigerating engineering // Proc. 2000 Int. Refrig. Conf. at Purdue. Purdue (USA). - 2000. - P.185-191.
67. Железний В.П., Лысенко О.В., Рыбина Н.П. Эколого-термoeкономический метод анализа эффективности холодильного оборудования // Сб. научн. тр. Межд. научно-практической конф. "Экологическая и техногенная безопасность". - Харьков. - 2000. - С.225-237.

Особистий внесок автора в работах, виконаних у співавторстві :

- | | |
|--|---|
| [1, 3, 4, 6, 8, 10, 13, 20, 35 - 38, 40, 45, 52, 62, 64, 65 -67] | - постановка задачі, розробка моделі, аналіз і основні висновки |
| [5, 9, 11, 15, 23, 24 - 29, 39, 43, 46, 48, 53 - 55, 58 - 61] | - постановка експерименту, розробка методик, аналіз результатів |
| [2, 12, 16, 33, 50, 51, 56, 57, 63] | - аналіз результатів і висновки |
| [8, 14, 17, 30, 34, 42, 44, 45] | - принципові ідеї |

АНОТАЦІЇ

Железний В.П. Термодинамічні властивості озононеруйнівних холодоагентів та їх розчинів з мастилами (Експеримент, методи прогнозування, проблеми екології). – Рукопис.

Дисертація на здобуття ученого ступеня доктора технічних наук за фахом 05.14.06 – технічна теплофізика і промислова теплоенергетика. – Одеська державна академія холоду, Одеса, 2002.

Дисертація присвячена створенню наукових основ підвищення енергетичної ефективності холодильного обладнання при зниженні антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Ця мета може бути досягнута застосуванням достовірної інформації про термодинамічні властивості екологічно безпечних холодоагентів та їх розчинів у мастилах (РХМ) та упровадженням у практику підприємств еколого-енергетичного менеджменту. У роботі наведено результати дослідження термодинамічних властивостей нових озононеруйнівних холодоагентів та РХМ, виконано аналіз впливу домішок мастила на властивості робочих тіл холодильних установок. Запропонована нова методика прогнозування термодинамічних властивостей холодоагентів та РХМ. У дисертації одержав розвиток метод еколого-енергетичного аналізу ефективності і були сформульовані його принципи. Основною метою запропонованого метода є повномасштабне врахування емісії парникових газів на повному життєвому циклі холодильної техніки. Результати роботи знайшли застосування у проектуванні холодильного обладнання.

Ключові слова: холодоагент, розчин холодоагента з мастилом, експеримент, методи прогнозування, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, еколого-термoeкономічний аналіз.

Железный В.П. Термодинамические свойства озононеразрушающих хладагентов и их растворов с маслами (Эксперимент, методы прогнозирования, проблемы экологии). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.06 – техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесская государственная академия холода, Одесса, 2002.

Диссертация посвящена созданию научных основ повышения энергетической эффективности холодильного оборудования при снижении антропогенной нагрузки на окружающую среду за счет применения достоверных данных о термодинамических свойствах перспективных экологически безопасных хладагентов и их растворов в маслах (РХМ), а также формирования принципов эколого-энергетического аудита и менеджмента, направленных на решение задач ресурсо- и энергосбережения.

Для осуществления поставленных в диссертации задач созданы оригинальные экспериментальные установки для проведения исследований термодинамических свойств озононеразрушающих хладагентов и РХМ, включая: фазовые равновесия, критические параметры, поверхностное натяжение, плотность, теплоемкость. С использованием полученных экспериментальных данных составлены уравнения состояния для хладагентов: R125, R134a, R134a-R218, R134a-R152a, R22-R142b, R23-R116, R32-R125, R125-143a, с помощью которых изучены особенности изменения фазовых диаграмм и рассчитаны термодинамические свойства перспективных для применения в хо-

лодильной оборудовании рабочих тел. В приложении представлены впервые полученные данные по термодинамическим свойствам PXM – Castrol Icematic SW 22/R134a, Mobil EAL Arctic 22/R134a, XФ22с-16/R134a-R152a, XФС-134/R134a-R152a, XMPA-1/NH₃, а также данные по свойствам малоизученных хладагентов (R134a-R152a, R410B, R508B).

Предложена новая термодинамически согласованная методика прогнозирования капиллярной постоянной, поверхностного натяжения, давления насыщенных паров и плотности на линии насыщения. Коэффициенты степенных корреляций связаны между собой термодинамическими соотношениями, а эффективные показатели степени при приведенной температуре изменяются универсально для неассоциированных веществ. На основании сформулированного в диссертации научного положения о термодинамическом подобии растворов хладагента с маслами предложена методика прогнозирования псевдокритических параметров, фазовых равновесий, молекулярной массы, плотности, энтальпии жидкой фазы и теплоты парообразования.

Впервые для озононеразрушающих рабочих тел выполнено теоретическое исследование влияния примесей масла в хладагенте на показатели термодинамической эффективности холодильного цикла. Показано, что присутствие примесей масла в хладагенте приводит к значительному (до 10%) снижению холодопроизводительности и холодильного коэффициента. Поэтому подбор оптимального масла имеет не меньшее значение, чем выбор альтернативного хладагента.

В целях реализации концепции экологически устойчивого развития энергетики предложена новая методика анализа эффективности холодильной техники, основной целью которой является полномасштабный учет эмиссии парниковых газов на полном жизненном цикле холодильного оборудования. Создана система индикаторов для холодильного менеджмента.

Ключевые слова: хладагент, раствор хладагента с маслом, эксперимент, методы прогнозирования, термодинамические свойства, фазовые равновесия, эколого-термoeкономический анализ.

Zhelezny V.P. Thermodynamic properties of the ozone-non-depletion refrigerants and their solutions with oils (Experiment, prediction methods, problems of ecology). – Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by speciality 05.14.06 – technical thermophysics and industrial heat-and-power engineering. – Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 2002.

Thesis is dedicated to the creation of the scientific basis for the increasing of the refrigerating equipment efficiency together with the decreasing of man-made impact on the environment. This aim can be reached by using a reliable information on the thermodynamic properties of ecological-safe refrigerants and their solutions in compressor oils (ROS) and manufacturing application of ecology-energetical management. Results of investigation for the thermodynamical properties of new ozone-non-depletion refrigerants and ROS as well as influence of the admixtures compressor oils in the working fluid on the energetic efficiency of refrigerating machine are reported in the thesis. New method for

prediction of thermodynamic properties of refrigerants and their solutions in compressor oils is proposed. The method of ecology-energetic analysis of the efficiency and its basic principles are formulated. The main purpose of the proposed method is full-scale calculation of greenhouse gases' emission in the life cycle of the refrigerating equipment. Obtained results were applied for the refrigerating equipment design.

Key words: refrigerant, refrigerant-oil solution, experiment, methods of prediction, thermodynamic properties, phase equilibria, ecology-thermoeconomic analysis.