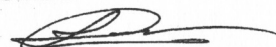


Автореферат  
СЗО

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**СЕМЕНЮК ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ**



УДК 536.42+536.445+536.71:  
:621.564.2

**ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
АЛЬТЕРНАТИВНИХ РОБОЧИХ ТІЛ  
ДЛЯ ПАРОКОМПРЕСОРНИХ ХОЛОДИЛЬНИХ МАШИН  
(Експеримент, методи розрахунку)**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

xv 1002  
ІНСТИТУТ ХОЛОДА  
ОНАХТ  
БІБЛІОТЕКА

Одеса – 2013

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій (ОНАХТ)  
Міністерства освіти і науки України

- Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Желєзний Віталій Петрович,**  
завідувач кафедри теплофізики та прикладної екології  
Одеської національної академії харчових  
технологій МОН України.
- Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Калінчак Валерій Володимирович,**  
завідувач кафедри теплофізики фізичного факультету  
Одеського національного університету ім. І.І. Мечнікова МОН  
України;
- доктор технічних наук, професор  
**Потанов Володимир Олексійович,**  
завідувач кафедри холодильної та торговельної техніки  
Харківського державного університету харчування та торгівлі  
МОН України;
- доктор фізико-математичних наук, професор  
**Альошін Олександр Давидович,**  
професор кафедри молекулярної фізики фізичного факультету  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
МОН України;

Захист дисертації відбудеться "23" зрудня 2013 р. о 14<sup>00</sup> годині в ауд. 108 на  
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.088.03 в Одеській національній академії харчових  
технологій за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Зробити це можна ознайомитися в бібліотеці ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська,  
Україна.

"23" листопада 2013 року.

Мілованов В.І.

1

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Тенденція створення нового покоління альтернативних екологічно безпечних холодоагентів з низьким значенням потенціалу глобального потепління зберігається дотепер. Розробка в рамках сучасних екологічних обмежень енергетично ефективного робочого тіла для холодильного встаткування передбачає добір відповідного компресорного мастила. Реальне робоче тіло (РРТ) у пароконпресорних холодильних системах є сумішшю, що складається з холодоагенту й мастила. При цьому домішки мастила в РРТ істотно впливають як на властивості останнього, так і на інтенсивність теплообміну у випарнику й конденсаторі, що в значній мірі визначає енергетичну ефективність холодильного встаткування. Тому раціональне проектування холодильних машин без використання інформації про властивості РРТ неможливе.

Найнадійнішим способом одержання достовірних даних про теплофізичні властивості таких складних термодинамічних систем, як розчини холодоагент/мастило (РХМ), залишається експеримент. Розробка й реалізація методики проведення дослідів, а також коректна інтерпретація їхніх результатів пов'язані з вирішенням завдання щодо урахування низки маловивчених специфічних особливостей фазової поведінки РХМ. На особливу увагу тут заслуговують питання, пов'язані з досягненням термодинамічної рівноваги в розчині, зі складом його поверхневого шару, із селективною розчинністю в мастилі компонентів сумішевих холодоагентів.

Разом з тим в умовах безупинного розширення номенклатури холодоагентів і марок компресорних мастил, що випускаються промисловістю, можливості експериментального вивчення РХМ досить обмежені. Тому для досягнення подальшого прогресу в холодильній техніці й підвищення її ефективності пріоритетним науковим напрямком є розвиток методів розрахунків і прогнозування теплофізичних властивостей мультикомпонентних термодинамічних систем.

Серед великої кількості дослідників, що плідно працювали в рамках вищевказаних наукових напрямків, на роботи яких автор опирався при розв'язку розглянутих у дисертації завдань, слід назвати імена таких відомих учених як Анісімов М.О., Бадилькес І.С., Барбоса Дж. Р. мол. (Barbosa J. R. Jr.), Вамлінг Л. (Vamling L.), Ватанабе К. (Watanabe K.), Геллер В.З., Железний В.П., Йобі-Ідріссі М. (Youbi-Idrissi M.), Йокозекі А. (Yokozeki A.), Крузе Х. (Kruse H.), Лавренченко Г.К., Лоттін О. (Lottin O.), Мазур В.О., Мельцер Л.З., Молдоваєв М.Р. (Moldover M.R.), Рабінович В.А., Сенджерс Дж. В. (Sengers J.V.), Тессер Р. (Tesser R.), Філіппов Л.П. і багатьох інших.

Аналіз опублікованих робіт, присвячених переведенню холодильного встаткування на екологічно безпечні робочі тіла, показує, що в більшості джерел містяться дані про теплофізичні властивості чистих і сумішевих холодоагентів та результати експлуатаційних випробувань компресорів, теплообмінних апаратів або холодильних машин. При цьому питання впливу домішок компресорного мастила на теплофізичні властивості робочого тіла й показники енергетичної ефективності компресорних систем залишаються недостатньо вивченими. Дотепер у видаваних

джерелах інформації й довідковій літературі практично відсутні дані про властивості компресорних мастил в інтервалах параметрів роботи холодильного встаткування. Інформація про поверхневий натяг, густину, фазові рівноваги рідина-рідина, рідина-пара і ентальпію для більшості застосовуваних зараз альтернативних робочих тіл у край обмежена. Аж до теперішнього часу залишаються нерозробленими, а, отже, не використовуються на практиці діаграми тиск-ентальпія для реальних робочих тіл. Зазначені вище обставини, безсумнівно, стримують технологічний прогрес у холодильному машинобудуванні.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно до Постанови Кабінету Міністрів України №256 від 04.03.2004 р., якою затверджено програму призупинення виробництва й використання озоноруйнівних речовин на 2004-2030 рр. і Постановою Верховної Ради України від 4.02.2004 р. про ратифікацію Кіотського протоколу. Дисертаційна робота є також складовою частиною досліджень, проведених у рамках виконання проекту № 10.02/003 T05K-001 Державного фонду фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України й Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень, затвердженого наказом МОН України № 356 від 14.06.2005 р. (науково-технічна робота № Ф10/34-2005, № держреєстрації - 0105U007471), науково-дослідних робіт МК 06/07 (№ держреєстрації - 0106U002619), МК 09/04 (№ держреєстрації 0109U000412) і науково-дослідної теми кафедри інженерної теплофізики ОНАХТ «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в холодильній промисловості».

**Мета і завдання досліджень.** Метою роботи є розробка методів експериментально-розрахункового визначення теплофізичних властивостей складних термодинамічних систем - розчинів холодоагентів з компресорними мастилами - й науково обґрунтованої бази довідкових даних про теплофізичні властивості альтернативних екологічно безпечних робочих тіл пароконпресорних холодильних машин.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені й вирішені такі завдання:

- виконати комплексні експериментальні дослідження фазових рівноваг, густини, поверхневого натягу, калоричних властивостей і в'язкості екологічно безпечних холодоагентів, компресорних мастил і розчинів холодоагент/мастило;
- виконати аналіз літературних даних і результатів власних досліджень із метою виявлення характерних методичних рис експериментального вивчення теплофізичних властивостей розчинів холодоагент/мастило;
- розробити нові методи розрахунку теплофізичних властивостей холодоагентів і їхніх розчинів з мастилами, що не вимагають для свого використання великого обсягу експериментальних даних;
- розробити таблиці довідкових даних з теплофізичних властивостей альтернативних екологічно безпечних робочих тіл і компресорних мастил;
- розробити діаграми тиск-ентальпія, діаграми Меркеля й діаграми в'язкість-тиск-температура для реальних робочих тіл;

- виконати оцінку впливу домішок мастила на термодинамічні властивості робочого тіла й енергетичну ефективність компресорної системи;

- виконати експериментальне дослідження фазових рівноваг і оцінку термодинамічної ефективності азеотропних сумішевих холодоагентів з низькими значеннями потенціалу глобального потепління (GWP < 150) - R1270/R161, R170/R717 і R600a/R161.

**Об'єкти дослідження** - робочі тіла пароконпресорних холодильних машин і показники енергетичної ефективності компресорних систем.

**Предмет дослідження** - закономірності зміни теплофізичних властивостей розчинів холодоагентів з компресорними мастилами й взаємозв'язки між цими властивостями.

**Методи дослідження:** експериментальне дослідження фазових рівноваг, густини, поверхневого натягу, калоричних властивостей і в'язкості екологічно безпечних холодоагентів, компресорних мастил і розчинів холодоагент/мастило; розрахунково-теоретичне вивчення зазначених властивостей і показників енергетичної ефективності компресорних систем.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що:

- уперше отримано експериментальні дані про: капілярну сталу, густину, показник заломлення, в'язкість, середню молярну масу й тиск пари на лінії кипіння компресорних мастил XMI Азмол, XC 15, XC 40, Planetelf ACD 100 FY, Reniso WF 15A, Mogul ONF 46, Lunaria FR 32, Castrol Icematic SW22 і Castrol Icematic SW32; термічні властивості на лінії насичення й поверхневий натяг холодоагенту R245fa, що уточнюють і доповнюють існуючу літературну інформацію; фазові рівноваги, густину і капілярну сталу розчинів R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32 і триетиленгліколь/диметиловий ефір; калоричні властивості розчинів холодоагенту з компресорним мастилом (досліджено розчини R600a/Reniso WF 15A); в'язкість розчинів R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A і R245fa/Planetelf ACD 100FY; фазові рівноваги сумішевих холодоагентів R1270/R161, R170/R717, R600a/R161; ці результати є інформаційною базою для термодинамічного моделювання властивостей PXM і обґрунтування до застосування робочих тіл у тому чи іншому обладнанні;

- уперше проведено комплексне дослідження розчинів холодоагентів з ідентичними зразками компресорних мастил, що дозволило підвищити ступінь достовірності результатів моделювання теплофізичних властивостей PXM;

- уперше експериментально вивчено селективну розчинність компонентів сумішевих холодоагентів у компресорних мастилах (досліджено системи R410A/Reniso Triton SEZ 32, R723/Mobil Gargoyle Arctic 300, R723/XA-30), інформація про яку дозволяє оцінити ймовірну відмінність складу робочого тіла, що циркулює по компресорній системі, від вихідного складу сумішевого холодоагенту;

- розроблено нову методику опису калоричних властивостей речовин, побудовану на принципах розширеного скейлінга, застосування якої дозволяє вирішувати як завдання апроксимації експериментальних даних, так і прогнозування властивостей маловивчених холодоагентів з використанням

обмеженого обсягу вихідної інформації;

– уперше встановлено залежності між ортохором, ізінговими значеннями парахора й мольної рефракції, критичним мольним об'ємом, а також критичними амплітудами для різниці ортобаричних густин, поверхневого натягу й показника заломлення; ці кореляції забезпечують можливість прогнозування теплофізичних властивостей чистих речовин і сумішей на основі обмеженої різномірної емпіричної інформації;

– уперше концепцію трифазної моделі парорідинної рівноваги, засновану на модельних уявленнях Гуттенгейма про поверхневий шар рідкої фази, застосовано для розрахунку поверхневого натягу РХМ, визначення псевдокритичних параметрів цих розчинів і моделювання їхніх поверхневих властивостей; у рамках цього підходу розроблено нову методику визначення псевдокритичних параметрів РХМ, засновану на рівняннях розширеного скейлінга, принципі двопараметричної універсальності й застосуванні конститутивних величин, а також нову методику визначення ефективного складу поверхневого шару РХМ, із застосуванням якої вперше показано, що при врахуванні відмінності складу поверхневого шару РХМ від складу об'ємної рідкої фази псевдокритичні параметри, виділені з різних теплофізичних властивостей, збігаються;

– уперше показано, що мольний об'єм рідкої фази n-alkanів і їхніх галогенопохідних в інтервалі від критичної температури до температури кристалізації, поряд із мольним об'ємом переохолодженої до 0 К рідини, є структурно-адитивною величиною, а також встановлено аналітичну залежність між поверхневим натягом і тиском насиченої пари холодоагентів і РХМ, що відкриває можливість розробки методики прогнозування густини і поверхневого натягу складних термодинамічних систем.

Отримані в роботі нові наукові результати дозволяють сформулювати й подати на захист наукове положення:

**При інтерпретації експериментальних даних про теплофізичні властивості розчинів холодоагент/мастило (РХМ) і при моделюванні цих властивостей разом із розв'язком завдання визначення псевдокритичних параметрів РХМ слід застосовувати трифазну модель розчину (об'ємна рідка фаза - поверхневий шар - газова фаза) у поєднанні з рівняннями розширеного скейлінга, що містять універсальні кросоверні функції при критичному індексі, а також з кореляціями в рамках моделі «структура-властивість», що встановлюють зв'язки між конститутивними властивостями.**

Застосування концепції, викладеної в науковому положенні, дозволяє визначити ефективний склад поверхневого шару розчину й завдяки цьому коректно інтерпретувати експериментальні дані про теплофізичні властивості РХМ і підвищити точність опису поверхневих властивостей, а також проводити розрахунки теплофізичних властивостей РХМ із залученням обмеженої емпіричної інформації.

**Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій** підтверджується: коректною постановкою методики експериментальних досліджень, виконаних за багаторазово апробованими

методами; проведенням тарувальних та тестових експериментів; детальним аналізом похибок виміряних величин і їхнім адекватним описом; результатами порівняння розрахованих величин з емпіричною інформацією.

Основне наукове положення обґрунтовується результатами, отриманими при аналізі експериментальних даних, а також при аналітичному описі теплофізичних властивостей холодоагентів і їхніх розчинів з мастилами за допомогою методів, розроблених автором шляхом інтегрування апробованих рівнянь розширеного скейлінга з емпірично підтвердженими кореляціями між конститутивними величинами.

**Наукове значення роботи.** Проведені експериментально-розрахункові дослідження дозволили розробити нові принципи моделювання термодинамічних властивостей мультикомпонентних розчинів, що враховують особливості поверхневого шару рідкої фази, з використанням обмеженого обсягу вихідної емпіричної інформації. У роботі доведено, що при моделюванні псевдокритичних параметрів, фазових рівноваг, поверхневого натягу складних термодинамічних систем необхідно враховувати відмінність складів рідкої фази і її поверхневого шару.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в дисертаційній роботі результати експериментальних і розрахункових досліджень, а також запропоновані методики розрахунків теплофізичних властивостей робочих тіл:

– можуть бути використані: при виборі альтернативного робочого тіла з урахуванням екологічних обмежень (проаналізовано можливість і розроблено рекомендації щодо впровадження нових азеотропних сумішевих холодоагентів IV покоління з низьким потенціалом глобального потепління - R1270/R161, R170/R717, R600a/R161); проектуванні холодильного встаткування (використання розроблених діаграм тиск-ентальпія дозволяє ще на стадії проектування з достатнім ступенем реалістичності оцінювати енергетичну ефективність холодильного встаткування та визначати концентрацію мастила в РРТ при проведенні експлуатаційних досліджень характеристик компресорів); моделюванні процесів кипіння у випарнику; для розробки заходів, спрямованих на підвищення енергетичної ефективності холодильної техніки;

– дозволяють коректно розробити методику експериментального дослідження теплофізичних властивостей складних термодинамічних систем і інтерпретувати одержувані дані;

– розширюють і доповнюють наявну базу даних про властивості технічно важливих речовин (розроблено таблиці довідкових даних з теплофізичних властивостей 9-ти компресорних мастил і 4-х розчинів холодоагент/мастило - R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32);

– дозволяють моделювати температурні й концентраційні залежності теплофізичних властивостей РХМ на основі обмеженої емпіричної інформації при істотному скороченні необхідного обсягу дорогих експериментальних досліджень.

Отримана інформація про негативний вплив домішок компресорного мастила в РРТ на показники енергетичної ефективності компресорної системи, що працює на

робочих тілах R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A та подібних їм, може використовуватися при розробці заходів, орієнтованих на підвищення класу енергетичної ефективності і зниження матеріалоемності вироблюваних в Україні побутових холодильних приладів.

**Особистий внесок автора.** У дисертації одержали розвиток ідеї наукового консультанта професора В.П. Железного щодо методичних особливостей дослідження теплофізичних властивостей розчинів холодоагент/мастило. У спільних роботах здобувачеві належать обґрунтування вибору об'єктів дослідження, постановка завдань експериментального дослідження, розробка конструкції експериментальних установок, методик проведення дослідів і обробки експериментальних даних, а також розробка наукових засад запропонованих методів розрахунку теплофізичних властивостей речовин. Автор брав участь у створенні експериментальних установок, проведенні експериментальних досліджень, обробці й аналізі дослідних даних, розрахунках, пов'язаних зі складанням таблиць довідкових даних про теплофізичні властивості мастил і РХМ, побудовою діаграм тиск-ентальпія, діаграм Меркеля, діаграм в'язкість-тиск-температура для реальних робочих тіл, аналізом енергетичної ефективності компресорних систем.

**Апробація роботи.** Основні результати виконаних досліджень доповідалися автором на 20 конференціях: Міжнародній науково-технічній конференції «Промисловий холод і аміак», Одеса, 2006; Всеукраїнському науково-технічному семінарі «Удосконалення конструкції та підвищення теплоенергетичної ефективності малих холодильних машин», Донецьк, 2006; 6th International Conference on Compressors and Coolants «Compressors-2006», Papiernička, Slovak Republic, 2006; 16th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, 2006; Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки й технології», Одеса, 2007; 5-й міжнародній конференції «Проблеми промислової теплотехніки», Київ, 2007; 4-й Міжнародній конференції «Фізика рідкого стану: сучасні проблеми», Київ, 2008; XII Російській конференції з теплофізичних властивостей речовин, Москва, Російська федерація, 2008; I Міжнародній науково-технічній конференції «Холод в енергетиці й на транспорті: сучасні проблеми кондиціонування й рефрижерації», Миколаїв, 2008; 17th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, 2009; Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної й криогенної техніки», Одеса, 2009; 6-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки й технології», Одеса, 2009; 7th International Conference on Compressors and Coolants «Compressors-2009», Papiernička, Slovak Republic, 2009; IV Міжнародній науково-технічній конференції «Низькотемпературні й харчові технології в XXI столітті», Санкт-Петербург, Російська федерація, 2009; 5th International Conference «Physics Liquid Matter: Modern problems», Kyiv, Ukraine, 2010; 5-й Міжнародній науково-технічній конференції «Удосконалення малої хладотеплотехніки - використання холоду в харчовій галузі», Донецьк, 2010; 23rd IIR International Congress of Refrigeration, Prague, Czech Republic, 2011; Міжнародній науково-технічній конференції, присвяченій 90-річчю від дня народження

В.Ф. Чайковського «Сучасні проблеми холодильної техніки й технології», Одеса, 2011; VII міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми холодильної техніки й технології», Одеса, 2011; VI Всеукраїнській науково-технічній конференції «Удосконалення малої хладотеплотехніки - використання холоду в харчовій галузі», Донецьк, 2012.

**Публікації.** Основний зміст дисертації викладений у двох монографіях, 28 статтях, опублікованих у професійних періодичних журналах, 12 друкованих працях, опублікованих у збірниках наукових праць міжнародних конференцій, і 24 роботах, опублікованих у формі тез у збірниках тез доповідей конференцій.

**Структура й об'єм дисертації.** Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури з 401 джерела й 3 додатків. Робота містить 378 сторінок тексту, включаючи 158 рисунків, 44 таблиці.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, відображено її зв'язок з існуючими державними програмами й держбюджетною науковою тематикою ОНАПТ, сформульовано мету й визначено завдання дослідження. Наведено наукову новизну, наукове положення й практичну цінність виконаних досліджень, зазначено особистий внесок здобувача, подано відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи й публікації.

У **першому розділі** наведено огляд виконаних експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженням теплофізичних властивостей компресорних мастил і їхніх розчинів з екологічно безпечними холодоагентами.

Ринок холодильних мастил, пропонованих різними фірмами для застосування з альтернативними холодоагентами, у цей час досить широкий. При цьому інформації про теплофізичні властивості компресорних мастил, що присутні у цей час на ринку, украй недостатньо. Так, дані із в'язкості компресорних мастил найчастіше подано у вигляді декількох експериментальних значень в обмежених інтервалах параметрів стану, експериментальні дані з показника заломлення мастил наведені тільки в одній роботі, а дані з поверхневого натягу й капілярної сталої мастил у літературі відсутні. Інформація про тиск насиченої пари мастил, що є визначальною властивістю, яка впливає на величину винесення пари низькокиплячих фракцій з компресора, наведена лише в декількох джерелах.

Виконаний огляд проведених експериментальних досліджень дозволяє дійти висновку, що в літературі міститься доволі обмежена інформація про термічні властивості розчинів озононеруйнівних холодоагентів з компресорними мастилами. Практично відсутні дані з густини, калоричних властивостей і поверхневого натягу РХМ.

Відомо дуже мало робіт, присвячених дослідженню властивостей розчинів сумішевих холодоагентів з мастилами, тоді як такі робочі тіла широко використовуються в сучасній холодильній техніці мають перспективу до подальшого впровадження.

Проведений аналіз показує, що реальна похибка опублікованих

експериментальних даних значно нижча за авторські оцінки. Практично відсутні паралельні експериментальні дослідження однакових розчинів різними авторами. Тому всі наявні літературні дані мають невідповідну похибку.

У розділі вказано, що похибка експериментальної інформації про термодинамічні властивості розчинів холодоагент/мастило залежить від врахування специфічних особливостей досліджуваних об'єктів і правильного вибору методів експериментального дослідження.

На підставі проведеного аналізу автор дійшов висновку, що однією з основних проблем, які виникають при інтерпретації отримуваних експериментальних даних про поверхневий натяг РХМ, а також про фазові рівноваги рідина-пара, є відсутність інформації про властивості поверхневого шару, склад якого відрізняється від складу рідкої фази РХМ. Ця обставина утрудняє розробку методів прогнозування капілярної сталості, поверхневого натягу, а також тиску насиченої пари РХМ. З викладеного випливає, що при моделюванні теплофізичних властивостей РХМ слід використовувати модель поверхневого шару розчинів, запропоновану Гугтенгеймом.

На підставі проведеного аналізу також визначено методи розв'язку поставлених у дисертації завдань, які спрямовані на поглиблене вивчення теплофізичних властивостей РХМ і подальший розвиток існуючих методів розрахунку фізико-хімічних властивостей складних термодинамічних систем, до яких належать розчини холодоагентів з мастилами.

З урахуванням сучасних екологічних обмежень і тенденцій розвитку холодильної техніки визначено об'єкти й основні наукові напрямки дослідження.

Другий розділ присвячено виконаним експериментальним дослідженням теплофізичних властивостей компресорних мастил і розчинів холодоагент/мастило. У розділі наводиться опис експериментальних установок, методик виміру й обробки досліджених даних, проведена оцінка похибок обмірюваних величин. Наводяться результати виміру теплофізичних властивостей мастил ХМІ Азмол, ХС 15, ХС 40, Planetelf ACD 100 FУ, Reniso WF 15A, Mogul ONF 46, Lunaria FR 32, Castrol Icematic SW22, Castrol Icematic SW32. Повні відносні похибки вимірів склали: для капілярної сталості - (0,10–0,48) %, поверхневого натягу - (0,12...0,50) %, показника заломлення - (0,005...0,013) %, густини - (0,01...0,055) %, кінематичної в'язкості - (0,20...0,60) %, молярної маси - (1,5...3,5) %, тиску пари на лінії кипіння - (8,2...13,9) %.

Отримані експериментальні дані про властивості мастил апроксимовано малокоefficientними рівняннями, при цьому визначено псевдокритичні параметри мастил. Відхилення експериментальних значень від розрахованих за запропонованими рівняннями сумірні з експериментальними похибками. Розраховано таблиці довідкових даних з теплофізичних властивостей досліджених компресорних мастил.

Перелік досліджених холодоагентів та РХМ, виміряних теплофізичних властивостей і діапазони вивчених параметрів стану наведено в табл. 1. Деякі з отриманих результатів окремо наведено в табл. 2-4 і подано на рис. 1 - 4.

Таблиця 1 - Перелік досліджених речовин і теплофізичних властивостей

| Об'єкт дослідження             | Властивість   | Діапазон параметрів стану |           |                                 |
|--------------------------------|---|---------------------------|-----------|---------------------------------|
|                                |   | T, К                      | P, МПа    | w <sub>R</sub> , кг/кг          |
| R245fa                         | тиск насиченої пари, густина, капілярна стала                       | 290-424                   | 0,26-3,45 | -                               |
|                                | критичні параметри T <sub>C</sub> , P <sub>C</sub> , ρ <sub>C</sub> | -                         | -         | -                               |
| R134a/R143a                    | тиск насиченої пари, капілярна стала                                | 292-353                   | 0,8-3,8   | w <sub>R143a</sub><br>0,38-0,66 |
| R600a/ХМІ Азмол                | параметри фазової рівноваги рідина-рідина                           | 190-350                   | -         | 0-0,95                          |
|                                | параметри фазової рівноваги рідина-пара, густина, капілярна стала   | 303-363                   | 0,29-1,6  | 0-1                             |
|                                | в'язкість   | 295-338                   | -         | 0-0,37                          |
| R245fa/<br>Planetelf ACD 100FY | параметри фазової рівноваги рідина-рідина                           | 210-350                   | -         | 0,45-0,95                       |
|                                | параметри фазової рівноваги рідина-пара, густина, капілярна стала   | 333-424                   | 0,31-3,29 | 0-1                             |
|                                | в'язкість   | 309-348                   | -         | 0-0,39                          |
| R600a/<br>Reniso WF 15A        | параметри фазової рівноваги рідина-пара, густина, капілярна стала   | 288-393                   | 0,17-2,7  | 0-0,89                          |
|                                | ентальпія   | 290-356                   | -         | 0-0,76                          |
|                                | в'язкість   | 288-348                   | -         | 0-0,29                          |
| R410A/<br>Reniso Triton SEZ 32 | параметри фазової рівноваги рідина-рідина                           | 233-325                   | -         | 0,5-0,97                        |
|                                | параметри фазової рівноваги рідина-пара, густина, капілярна стала   | 289-325                   | 0,8-3,2   | 0,15-0,97                       |
| DME/TEG                        | параметри фазової рівноваги рідина-пара, густина, капілярна стала   | 280-383                   | 0,3-4     | 0-1                             |

Теплофізичні властивості РХМ вимірялися такими методами: тиск насиченої пари - статичним методом; густина - пікнометричним методом; капілярна стала - модифікованим диференціальним методом капілярного підняття; ентальпія - методом змішання в льодяному калориметрі сталості температури; в'язкість - методом кульки, що котиться. Повні відносні похибки виміряних властивостей РХМ оцінюються автором у межах:  $0,8\% \leq \delta p \leq 1,2\%$ ;  $0,8\% \leq \delta a^2 \leq 3,6\%$ ;  $0,3\% \leq \delta P_S \leq 2,7\%$ ;  $0,9\% \leq \delta \sigma \leq 4,9\%$ ;  $1,5\% \leq \delta \eta \leq 4\%$ . Оцінка повної похибки виміру ентальпії не перевищує 0,75 кДж/кг.

Таблиця 2 - Результати виміру розчинності азеотропного сумішевого холодоагенту R410A і його компонентів у компресорному мастилі Reniso Triton SEZ32

| $w_{R_2}$ , % | $t$ , °C | $P$ , МПа | Склад сумішевого холодоагенту |                            | $ C' - C'' $ |
|---------------|----------|-----------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
|               |          |           | $C'_{R32}/C'_{R125}$ , %      | $C''_{R32}/C''_{R125}$ , % |              |
| 19,8          | 16,02    | 0,8470    | 51,5/48,5                     | 50,1/49,9                  | 1,4          |
| 18,0          | 30,02    | 1,063     | 53,4/46,6                     | 52,6/47,4                  | 0,8          |
| 14,2          | 40,00    | 1,272     | 56,5/43,5                     | 51,4/48,6                  | 5,2          |
| 23,4          | 40,00    | 1,639     | 47,8/52,2                     | 43,6/56,4                  | 4,2          |
| 21,0          | 52,67    | 1,990     | 45,9/54,1                     | 43,7/56,3                  | 2,1          |
| 20,3          | 65,09    | 2,287     | 46,8/53,2                     | 42,7/57,3                  | 4,1          |

Таблиця 3 - Результати виміру розчинності азеотропного сумішевого холодоагенту R723 і його компонентів у компресорному мастилі Mobil Gargoyle Arctic 300

| $w_{R_2}$ , % | $t$ , °C | $P$ , МПа | Склад сумішевого холодоагенту |                              | $ C' - C'' $ |
|---------------|----------|-----------|-------------------------------|------------------------------|--------------|
|               |          |           | $C'_{R717}/C'_{RE170}$ , %    | $C''_{R717}/C''_{RE170}$ , % |              |
| 9,81          | 59,98    | 2,695     | 51,2/48,8                     | 67,1/32,9                    | 15,9         |
| 9,44          | 82,39    | 3,801     | 50,6/49,4                     | 73,1/26,9                    | 22,5         |

Таблиця 4 - Результати виміру розчинності азеотропного сумішевого холодоагенту R723 і його компонентів у компресорному мастилі ХА-30

| $w_{R_2}$ , % | $t$ , °C | $P$ , МПа | Склад сумішевого холодоагенту |                              | $ C' - C'' $ , % |
|---------------|----------|-----------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
|               |          |           | $C'_{R717}/C'_{RE170}$ , %    | $C''_{R717}/C''_{RE170}$ , % |                  |
| 8,28          | 60,00    | 2,704     | 43,8/56,2                     | 69,0/31,0                    | 25,2             |
| 11,95         | 82,39    | 4,051     | 51,5/48,5                     | 74,1/25,9                    | 22,6             |

Примітка:  $C'$  і  $C''$  - масові концентрації компонентів у сумішевому холодоагенті, що перебуває, відповідно, у рідкій і газовій фазах РХМ.

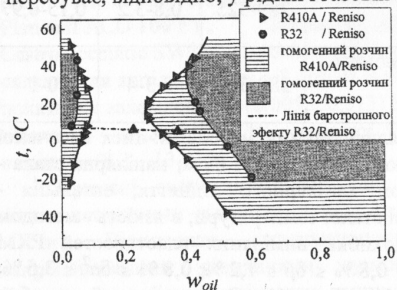


Рис. 1 Криві розширення розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 і R32/Reniso Triton SEZ 32

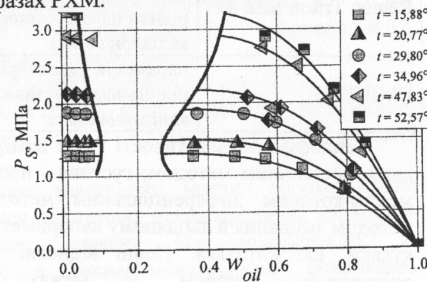


Рис. 2 Концентраційна залежність тиску насиченої пари РХМ R410A/Reniso Triton SEZ32

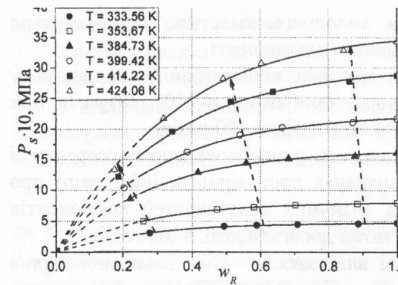


Рис. 3 Концентраційна залежність тиску насиченої пари РХМ R245fa/Planetelf ACD 100FY

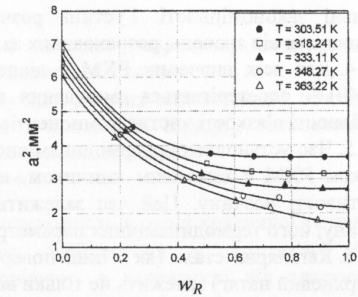


Рис. 4 Концентраційна залежність капілярної сталості РХМ R600a/XMI Азмол

Аналіз отриманих експериментальних результатів дозволив сформулювати такі висновки про поведінку властивостей РХМ.

1. Прогнозування параметрів зони розширення в системах (сумішевий холодоагент)/мастило на основі даних про змішувальність компонентів холодоагенту з мастилом навряд чи можливо, про що свідчать результати, отримані при дослідженні фазових рівноваг у розчинах сумішевого холодоагенту R410A/Reniso Triton SEZ 32 (див. рис. 1). Один із компонентів холодоагенту R410A - R125 - в інтервалі температур від мінус 40 до плюс 50 °C необмежено змішується з мастилом. Напроти, зона повної змішувальності другого компонента - R32 - із цим мастилом при малих концентраціях  $w_{oil}$  надзвичайно вузька. Очевидно, що завдяки присутності холодоагенту R125 у розчині R410A/мастило гомогенні зони на фазовій діаграмі в порівнянні з розчином R32/мастило мають реалізовуватися в більш широких інтервалах параметрів стану. Однак навіть при цьому параметри лівої кривої розширення такі, що дозволяють використовувати робоче тіло R410A/Reniso Triton SEZ 32 лише в циклах з температурою у випарнику не нижче мінус 10 °C, наприклад, у системах кондиціонування. Слід також зазначити, що при певних температурах у розширеному розчині R410A/Reniso Triton SEZ 32 спостерігався баротропний ефект, який може мати певний негативний вплив на процесі кипіння РХМ у випарнику.

2. Результати дослідження розчинності R410A у мастилі свідчать про незначні відмінності складу сумішевого холодоагенту, що перебуває в рідкій фазі розчину -  $C'$ ; і складу парової фази РХМ -  $C''$  (див. табл. 2).

Дані, отримані при дослідженні розчинності холодоагенту R723 у компресорних мастилах (див. табл. 3 і 4), показують, що при утворенні РХМ у картері компресора може відбутися істотне порушення вихідної концентрації сумішевого холодоагенту, внаслідок чого зміниться склад робочого тіла, що циркулює в компресорній системі.

3. У температурних і концентраційних залежностях густини РХМ відсутні

загальні закономірності. Густина розчинів холодоагент/мастило може суттєво відхилятися від значень, розрахованих за правилом адитивності.

4. Для всіх вивчених РХМ у діапазоні масових концентрацій холодоагенту (0...40) % спостерігається зменшення в'язкості приблизно в (10...20) разів при відмінності в'язкості чистих компонентів РХМ більш ніж в 100 разів.

5. Час установлення термодинамічної рівноваги у вимірювальному осередку зі зразком РХМ є важливим чинником, що визначає достовірність інформації про властивості розчину. Цей час залежить від фізичних властивостей компонентів розчину, його термодинамічних параметрів і може досягати декількох годин.

6. Капілярна стала (як і інші поверхневі властивості - тиск насиченої пари і поверхневий натяг) залежить не тільки від складу рідкої фази РХМ, але й від складу поверхневого шару розчину, який завжди збагачений компонентом (у цьому випадку - холодоагентом), додавання якого зменшує поверхневий натяг. Цей факт відображають концентраційні залежності капілярної сталої (див. рис. 4) й поверхневого натягу. При низьких значеннях концентрації холодоагенту  $w_R$  навіть невеликі його добавки призводять до значної зміни поверхневого натягу РХМ. Адсорбція низькокиплячого компонента може бути настільки інтенсивною, що поверхневий шар рідкої фази буде переважно складатися з його молекул. У цьому випадку концентраційні залежності капілярної сталої, поверхневого натягу й тиску насиченої пари повинні носити дуже пологий характер, що й спостерігається в інтервалі концентрацій  $0,4 \leq w_R \leq 1$  (див. рис. 2 - 4).

Таким чином, отримані результати вказують на те, що при інтерпретації дослідних даних і розробці розрахункових моделей, які описують термодинамічні властивості РХМ, необхідно враховувати відмінність складу розчину у поверхневому шарі від його складу в об'ємі рідкої фази.

7. При ізохорному нагріванні двофазного зразка відбувається зміна складу рідкої фази розчину, що слід обов'язково враховувати й відносити дослідні значення властивостей не до загальної концентрації заправленої у вимірювальний осередок суміші, а до мінливої в процесі експерименту концентрації рідкого розчину (див. рис. 3, де стрілками вказано на зміну концентрації рідкої фази розчину зі зростанням температури).

З огляду на вищевикладене, можна сформулювати основні вимоги, які необхідно брати до уваги при розробці програми досліджень властивостей РХМ і при реалізації експериментальних методів їх вивчення. Так, для виміру тиску насиченої пари, густини й поверхневого натягу РХМ найбільш доцільним є використання статичних методів, причому реалізованих в одному вимірювальному осередку, виготовленому зі скла або обладнаному оглядовими вікнами. Такий підхід дозволяє, по-перше, виключити значну частину методичних похибок, характерних для досліджень властивостей РХМ, і, по-друге, одержувати комплекс властивостей в ідентичних термодинамічних умовах. Крім того, як показано в розділі 3, інформація про тиск насиченої пари, густину й поверхневий натяг дозволяє оцінити концентрацію поверхневого шару розчину, коректно інтерпретувати експериментальні дані про поверхневі властивості, а також визначити псевдокритичні параметри й розв'язати завдання моделювання теплофізичних

властивостей РХМ.

**Третій розділ** присвячено розробці методів розрахунку теплофізичних властивостей холодоагентів і розчинів холодоагент/мастило.

У дисертації пропонується **метод опису калоричних властивостей** речовин на характерних кривих (пограничній кривій і критичній ізохорі), заснований на використанні двопараметричних степеневих залежностей виду

$$Y = Y_0 \cdot \theta^{\lambda \cdot \phi(\theta)}, \quad (1)$$

де  $Y$  – термодинамічна функція, що має сингулярність в околі критичної точки;  $Y_0$  і  $\lambda$  – індивідуальні параметри;  $\bar{\tau}$  – ступінь наближення до критичної точки (наприклад, зведена температура, що дорівнює, в залежності від властивості,  $\theta = \bar{\tau} = 1 - T/T_C$  або  $\theta = \Theta = \ln(T_C/T)$ );  $\phi(\theta)$  – кросверна функція, яка у критичній точці має значення, рівне одиниці, завдяки чому вираз (1) набуває вигляду простої степеневі залежності, що постулюється теорією критичних явищ, а параметри  $\lambda$  і  $Y_0$  при цьому мають зміст критичних індексу і амплітуди, відповідно.

Важливою обставиною є те, що пропонується методика дозволяє застосовувати співвідношення подібності (скейлінга) між критичними показниками й універсальні співвідношення амплітуд, забезпечуючи термодинамічну узгодженість розрахунків калоричних властивостей речовин у широкому інтервалі температур на основі обмеженої емпіричної інформації.

У результаті проведеного дослідження було отримано універсальні кросверні функції для різних калоричних властивостей (ентальпії, ентропії, швидкості звуку, ізобарної й ізохорної теплоємностей) неасоційованих речовин, у тому числі вуглеводнів і їх галогенопохідних сполук.

На основі отриманих даних про поверхневий натяг суміші холодоагентів R134a/R143a і надійної літературної інформації про декілька інших сумішей розроблено **методику прогнозування поверхневого натягу галогенопохідних холодоагентів і їхніх сумішей**, засновану на використанні структурно-адитивного комплексу амплітуд - ізінгового парахора  $[P]_C$

$$[P]_C = \frac{M \cdot \sigma_0^{\beta/\mu}}{\rho_0}, \quad (2)$$

де  $M$  – молярна маса, г/моль;  $\sigma_0$ ,  $\mu$  – критична амплітуда (мН/м) і критичний показник для поверхневого натягу у рівнянні розширеного скейлінга  $\sigma = \sigma_0 \cdot t^{\mu \cdot f(t)}$ ;  $\rho_0$ ,  $\beta$  – критична амплітуда (кг/м<sup>3</sup>) і критичний показник для різниці густин рідини й пари на лінії насичення у рівнянні розширеного скейлінга  $\Delta\rho = \rho_0 \cdot t^{\beta \cdot F(t)}$ . Тут  $f(t)$  і  $F(t)$  – універсальні для нормальних речовин кросверні функції.

У рамках пропонуваної методики значення ізінгового парахора для галогенопохідних вуглеводнів може бути розраховане за структурно-адитивною схемою:

$$[P]_C = (D_{C-H} \cdot n_{C-H} + D_{C-Cl} \cdot n_{C-Cl} + D_{C-F} \cdot n_{C-F}) \cdot Z, \quad (3)$$

де  $n_{C-H}$ ,  $n_{C-Cl}$  і  $n_{C-F}$  – кількість зв'язків виду C-H, C-Cl і C-F у молекулі даної речовини;  $D_{C-H}$ ,  $D_{C-Cl}$  і  $D_{C-F}$  – коефіцієнти пропорційності (структурні частки);  $Z$  –

коригувальний коефіцієнт, що враховує відхилення речовин від закону відповідних станів і дорівнює відношенню критерію Ріделя досліджуваної речовини -  $\alpha_R$  до критерію Ріделя базового холодоагенту, для якого дипольний момент дорівнює нулю, -  $\alpha_{R\_base}$ . Структурні частки  $D_{C-H}$ ,  $D_{C-Cl}$  і  $D_{C-F}$  були розраховані для етанового, метанового й пропанового рядів і наведені в табл. 5.

Таблиця 5 – Значення структурних часток ізінгового парахора для галогенопохідних холодоагентів

| Зв'язок у молекулі | Метановий ряд | Етановий ряд | Пропановий ряд |
|--------------------|---------------|--------------|----------------|
| C-H                | 18,629        | 19,400       | 19,664         |
| C-Cl               | 53,576        | 52,685       | –              |
| C-F                | 23,984        | 25,317       | 25,789         |

Значення парахора при різних температурах розраховувалося з використанням універсальної температурної залежності

$$[P] = [P]_C \cdot t^{\beta[F(t)-F(t)]} \quad (4)$$

Поверхневий натяг холодоагентів розраховувався за формулою

$$\sigma = \left( \frac{[P] \cdot \Delta p}{M} \right)^{\mu/\beta} \quad (5)$$

Проведена верифікація запропонованої методики прогнозування поверхневого натягу галогенопохідних холодоагентів показує, що середня абсолютна похибка розрахунків не перевищує 0,28 мН/м.

Поверхневий натяг сумішей холодоагентів розраховувався з використанням кореляції Маклеода–Сагдена

$$\sigma_{mix} = \left[ \rho'_{mix} \sum_{i=1}^n x_i \cdot [P]_i - \rho''_{mix} \sum_{i=1}^n y_i \cdot [P]_i \right]^p \quad (6)$$

де  $x_i$  і  $y_i$  – мольні концентрації компонентів у паровій і рідкій фазах, відповідно;  $\rho'_{mix}$  і  $\rho''_{mix}$  – густини сумішевого холодоагенту в паровій і рідкій фазах, відповідно. Значення парахора для кожного з компонентів розраховувалося за рівнянням (4). Показник степеню  $p$  розраховувався як відношення критичних індексів  $p = \mu/\beta$ , які для суміші холодоагентів визначалися за правилом адитивності.

Середнє абсолютне відхилення для всіх розглянутих сумішей, компонентами яких є холодоагенти R32, R125, R134a, R143a і R152a, не перевищує 0,2 мН/м, що відповідає похибці експериментальних методів дослідження поверхневого натягу.

Із аналізу результатів прогнозування поверхневого натягу сумішей холодоагентів випливають такі висновки. По-перше, можна констатувати, що вища якість прогнозування поверхневого натягу спостерігається для азеотропних і квазіазеотропних сумішей - R32/R125, R125/R143a і R134a/R152a. Гарні результати прогнозування було отримано також для суміші R32/R134a, компоненти якої мають близькі значення поверхневого натягу при різних температурах. По-друге, для сумішей холодоагентів, у яких компоненти мають суттєво різні значення поверхневого натягу, відхилення розрахункових значень від експериментальних є

трохи вищими, оскільки поверхневий шар рідкої фази розчину збагачений компонентом, який має менший поверхневий натяг.

Накопичений досвід дослідження властивостей РХМ показує, що проблеми моделювання теплофізичних властивостей РХМ обумовлені декількома причинами. Мاستила мають невизначений склад і структуру. У літературі практично відсутні дані про фізико-хімічні властивості компресорних мастил, що випускаються промисловістю. Для більшості мастил, призначених до застосування з альтернативними холодоагентами, невідомі значення середньої молярної маси. Розчини холодоагентів у компресорних мастилах не є ідеальними. Застосування правила Максвелла для розрахунків фазових рівноваг рідина-пара (через недосяжність станів, що відповідають правій пограничній кривій) неможливе. Через термічну нестабільність мастила фізично не досягають критичного стану. Тому при моделюванні властивостей РХМ актуальним є завдання визначення їхніх псевдокритичних параметрів. Поверхневий шар РХМ має склад, який значною мірою може відрізнитися від складу в об'ємі рідкої фази розчину. Тому для опису об'ємних властивостей РХМ (гутини, в'язкості) має застосовуватися свій набір псевдокритичних параметрів, відмінний від значень, отриманих при описі даних про поверхневі властивості.

**Трифазна модель РХМ.** Виконані дослідження теплофізичних властивостей сумішей холодоагентів і РХМ указують на те, що поверхневі властивості РХМ (капілярна стала, поверхневий натяг і тиск насиченої пари) визначаються не тільки складом рідкої фази розчину, але й ефективною концентрацією її поверхневого шару. Тому при моделюванні теплофізичних властивостей РХМ обґрунтованим є використання запропонованої Гуггенгеймом концепції поверхневого шару. У цьому випадку розчин холодоагенту в мастилі має розглядатися як система із двох об'ємних фаз - рідкої й парової - і однієї «неавтономної» фази між ними - поверхневого шару, як це проілюстровано на рис. 5. Поверхневий шар має деяку скінченну товщину, а сам він збагачений холодоагентом у порівнянні з об'ємною частиною рідкої фази. Парова фаза РХМ внаслідок незначного парціального тиску насиченої пари мастила складається практично з молекул холодоагенту. У рамках цієї моделі мова йде про ефективні значення товщини, об'єму й складу поверхневої фази.

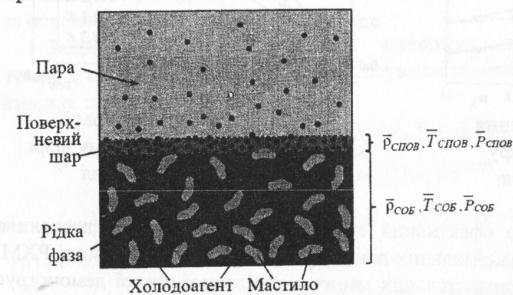


Рис. 5 Трифазна модель для РХМ

У рамках сформульованої трифазної моделі РХМ обмірювані в експерименті значення об'ємних властивостей (гутини, в'язкості) і поверхневих властивостей (тиску насиченої пари, капілярної сталої, поверхневого натягу) мають бути віднесені до відповідних (відмінних один від одного)

складів розчину.

На цей час у літературі відсутні роботи, присвячені оцінці товщини й складу поверхневого шару для РХМ. Розрахунковим шляхом це завдання може вирішуватися за допомогою градієнтної теорії. Однак адаптувати відомі моделі до розрахунків складу й товщини поверхневого шару РХМ видається проблематичним через невизначеність мультикомпонентного складу компресорного мастила.

У дисертації для кількісної оцінки ефективної концентрації холодоагенту в поверхневому шарі РХМ пропонується використовувати запропоновану вище методику прогнозування поверхневого натягу  $\sigma_{mix}$  розчинів (див. формули (2), (4) і (6)). Однак проведені в роботі дослідження показують, що розраховані за цією методикою значення поверхневого натягу РХМ, віднесені до обмірюваної концентрації холодоагенту в об'ємній рідкій фазі  $w_{ROB}$ , суттєво відрізняються від експериментальних даних (див. рис. 6). Отже, отримані в експерименті значення поверхневого натягу необхідно відносити до деякої ефективної концентрації холодоагенту в поверхневому шарі, при якій розрахована за формулами (2), (4) і (6) величина поверхневого натягу дорівнює вимірюваному значенню. Рис. 6 демонструє процедуру визначення ефективної концентрації холодоагенту в поверхневому шарі. При такому підході передбачається, що розрахована за формулами (2), (4) і (6) ізотерма відповідає випадку, коли склад поверхневого шару збігається зі складом розчину. На рис. 7 показана залежність концентрації холодоагенту в поверхневому шарі  $w_{RPOB}$  від його концентрації в об'ємній фазі для одного з вивчених РХМ.

З рис. 6 і 7 випливає, що найбільша відмінність складів поверхневого шару й об'ємної фази РХМ спостерігається при низьких температурах. Зі збільшенням температури різниця концентрацій холодоагенту в поверхневому шарі й в об'ємній фазі РХМ зменшується.

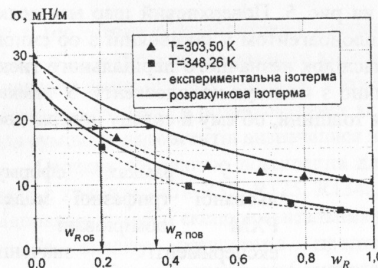


Рис. 6 Процедура визначення складу поверхневого шару РХМ R600a/XMI Азмол

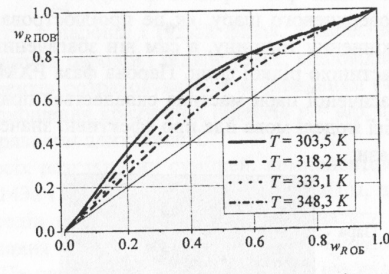


Рис. 7 Ізотерми концентрації холодоагенту у поверхневому шарі РХМ R600a/XMI Азмол

Отримана інформація про ефективний склад поверхневого шару дозволила здійснити коригування експериментальних даних про поверхневі властивості РХМ. Процедуру коригування експериментальних даних з капілярної сталюї демонструє рис. 8.

З використанням скоригованих у такий спосіб експериментальних даних про поверхневі властивості (капілярну сталю, поверхневий натяг і тиск насиченої пари) та даних про об'ємні властивості (густину рідкої фази) була розроблена **методика прогнозування псевдокритичних параметрів РХМ**, яка має принципово важливе значення для моделювання властивостей складних термодинамічних систем. Ця методика пройшла детальну апробацію на вивчених у дисертації РХМ R600a/XMI Азмол, R600a/Рeniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY і R410A/Рeniso Triton SEZ 32.

Для визначення псевдокритичних параметрів РХМ за запропованою методикою достатньо мати обмежену й доступну інформацію про такі властивості РХМ і їх компонентів, як тиск насиченої пари, густину і капілярну сталю. Проведені дослідження показують, що розв'язок даного завдання можливий з використанням розвиненої у дисертації моделі SP-QSPR (scaling principle-quantitative structure-property relations).

У рамках цієї моделі показано (див. табл. 6), що між значенням ізінгового парахора й критичним мольним об'ємом для низки речовин, включаючи холодоагенти й компресорні мастила, існує пропорційна залежність

$$[P]_C = 0,750 \bar{V}_C. \quad (7)$$

Якщо прийняти ізінговий парахор РХМ (як адитивну величину) рівним  $[P]_{Cmix} = [P]_{CR} \cdot x_R + [P]_{Coil} \cdot (1 - x_R)$ , то після підстановки цього виразу у залежність (7) із врахуванням формули (2) остаточно отримуємо:

$$\bar{P}_C = \frac{0,750}{w_R (\sigma_0^{B/\mu} \cdot \rho_0^{-1})_R + (1 - w_R) (\sigma_0^{B/\mu} \cdot \rho_0^{-1})_{oil}}. \quad (8)$$

Слід зазначити два важливі достоїнства формули (8). По-перше, для визначення псевдокритичної густини РХМ не потрібна інформація про молярну масу мастила. По-друге, для розрахунків достатньо лише даних про властивості компонентів розчину. Таким чином, на відміну від опублікованих методів визначення псевдокритичної густини, точність запропонованого методу не залежить від похибки експериментальної інформації про властивості РХМ. На рис. 9 наведено концентраційні залежності псевдокритичної густини РХМ, розрахованої за описаною вище методикою.

Запропонована у дисертації **методика визначення псевдокритичної температури РХМ** заснована на застосуванні рівнянь, що описують густину на лінії кипіння та капілярну сталю розчинів:

$$\ln \rho'_{mix} = \ln(\bar{P}_C(w_R)) + B_I(w_R) \cdot \Theta^{\beta \cdot F(\Theta)}, \quad (9)$$

$$a_{mix}^2(w_R) = a_0^2(w_R) \cdot t^{nv(t)}, \quad (10)$$

де  $B_I(w_R)$  – критична амплітуда для густини розчинів;  $F(\Theta) = 1 - 1,113\Theta^{0,4} (\ln \Theta)^{-1}$  і  $\psi(t) = 1 - 0,04762 \cdot t^{1,5} (\ln t)^{-1}$  – універсальні для неасоційованих речовин та РХМ (в однорідному наближенні) кросоверні функції;  $\Theta = \ln(\bar{T}_C(w_R)/T)$  – зведена

температура. Критичні індекси  $\beta$  і  $n$  для розчинів розраховуються за правилом адитивності. Псевдокритична температура визначається як регулювальний параметр при апроксимації експериментальних даних рівняннями (9) і (10), причому мають використовуватися скориговані дані з капілярної сталі, тобто віднесені до складу поверхневого шару.

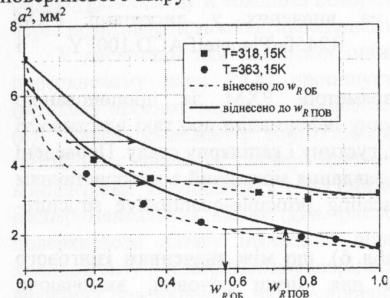


Рис. 8 Коригування експериментальних даних з капілярної сталі PXM R600a/Reniso WF 15A

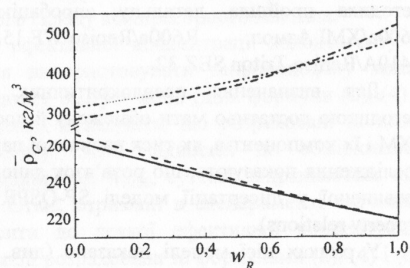


Рис. 9 Залежність псевдокритичної густини від концентрації для розчинів:  
 — R600a/Reniso WF 15,  
 - - R600a/Азмол,  
 ···· R245fa/Planetelf ACD 100FY,  
 - · - R410A/Reniso Triton SEZ 32

Проведений аналіз показує, що значення псевдокритичних температур, отриманих при описі густини рівнянням (9) і при описі капілярної сталі рівнянням (10), добре узгоджуються. Цей результат опосередковано підтверджує коректність методики визначення ефективної концентрації поверхневого шару. Концентраційні залежності псевдокритичних температур для трьох експериментально досліджених PXM демонструє рис. 10.

Для прогнозування значень псевдокритичного тиску PXM пропонується використовувати малокоefficientну кореляцію для опису тиску насиченої пари розчину на лінії кипіння

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_C(w_R)) - \alpha_R \cdot (w_R)^\Theta - b \cdot (w_R)^\Theta^c, \quad (11)$$

де  $\alpha_R$  – критерій Ріделя;  $b$  – регулювальний параметр;  $c = 2,64$ .

Застосовуючи відоме співвідношення між критеріями Ріделя і Пітцера -  $\alpha_R = 4,926\omega + 5,818$ , рівняння (11) можна звести до вигляду:

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_C(w_R)) - b \cdot (k_1 \cdot \Theta + \Theta^{2,64}) - k_2 \cdot \Theta, \quad (12)$$

де  $k_1 = 0,593767$ ;  $k_2 = 3,76446$ .

Таким чином, у рівнянні (12) залишаються два невідомі параметри – власне псевдокритичний тиск, і  $b$ , які можуть бути визначені при апроксимації обмеженого обсягу експериментальних даних про тиск насиченої пари PXM. Викладена

методика була застосована для прогнозування значень псевдокритичного тиску вивчених у дисертації розчинів холодоагент/мастило. На рис. 11 показано залежності псевдокритичного тиску від концентрації холодоагенту в поверхневому шарі. На рис. 12 у координатах P-T показано псевдокритичні криві вивчених розчинів холодоагент/мастило.

Достовірність розрахованих значень псевдокритичних параметрів PXM підтверджується як узгодженням з результатами експериментального виміру імпульсними методами псевдокритичної температури компресорних мастил, так і результатами моделювання фазових рівноваг і поверхневого натягу вивчених PXM.

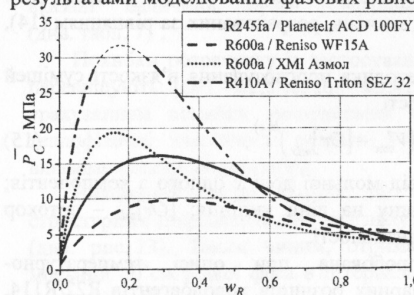


Рис. 11 Залежності псевдокритичного тиску розчинів R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100 FY і R410A/Reniso Triton SEZ 32 від концентрації холодоагенту в поверхневому шарі

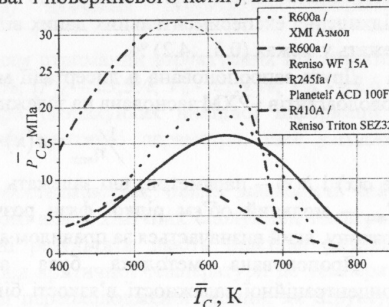


Рис. 12 Псевдокритичні локуси P-T розчинів R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100 FY і R410A/Reniso Triton SEZ 32

Для опису експериментальних даних з динамічної в'язкості холодоагентів і компресорних мастил пропонується використовувати двопараметричну кореляцію

$$\eta = \eta_0 \cdot t^{\alpha(t)+\Delta}, \quad (13)$$

де  $\eta_0$  – коефіцієнт, що залежить від індивідуальних властивостей холодоагенту чи компресорного мастила;  $\Delta$  – параметр, що залежить від індивідуальних властивостей холодоагенту чи компресорного мастила і виконує роль критерія подібності;  $\alpha(t)$  – універсальна функція зведеної температури.

Конкретний вигляд функції  $\alpha(t)$  у широкому діапазоні зведених температур  $0,08 \leq t \leq 0,65$  було отримано шляхом спільної обробки даних з в'язкості різних холодоагентів і компресорних мастил:

$$\alpha(t) = \frac{0,6154 + 16,16 \cdot t - 33,10 \cdot t^2}{1 + 10,59 \cdot t - 33,51 \cdot t^2 + 24,08 \cdot t^3}$$

У дисертації показано, що запропоновану кореляцію (13) можна адаптувати до опису температурної залежності в'язкості бінарних сумішей холодоагентів та розчинів холодоагент/мастило:

$$\eta_{mix} = \eta_0(x_R) \cdot t^{\alpha(t)+\Delta(x_R)}, \quad (14)$$

де  $\eta_0(x_R)$  і  $\Delta(x_R)$  – параметри, що залежить від мольної концентрації холодоагенту у розчині.

При описі експериментальних даних з динамічної в'язкості рідкої фази трьох досліджених РХМ було визначено параметри  $\eta_0(x_R)$  і  $\Delta(x_R)$  рівняння (14). Відхилення експериментальних даних від значень, розрахованих за рівнянням (14), лежать у межах (0,5...4,2) %.

Друга запропонована в дисертації методика прогнозування в'язкості сумішей холодоагентів і РХМ заснована на залежності

$$\frac{1}{\eta_{mix}} = a(x) \cdot (V'_{mix} - [Or]_{mix})^{b(x)}, \quad (15)$$

де  $a(x)$  і  $b(x)$  – параметри, що залежать від мольної долі  $x$  одного з компонентів;  $V'_{mix}$  – мольний об'єм рідкої фази розчину на лінії кипіння;  $[Or]_{mix}$  – ортохор розчину, який визначається за правилом адитивності.

Пропонована методика була апробована при описі температурно-концентраційної залежності в'язкості бінарних розчинів холодоагентів R22/R114, R22/R142b і R22/R152a, а також трьох досліджених РХМ. Значення параметрів  $a(x)$  і  $b(x)$  були отримані з обмеженої експериментальної інформації про в'язкість розчинів. Значення ортохора холодоагентів розраховувалися без залучення довідкових даних про в'язкість із застосуванням наведених у табл. 7 значень структурних інкрементів, а значення ортохора мастил - за допомогою кореляції  $[Or] = f(V_0)$  (див. табл. 6). Проведене дослідження показує, що при цьому відхилення експериментальних даних від значень в'язкості, розрахованих за рівнянням (15), у широкій зоні параметрів стану сумірні з похибкою експериментальних даних.

В останні роки багато авторів рекомендують інтегрувати принципи скейлінга (SP) з моделями розрахунків властивостей речовин, заснованими на кількісних співвідношеннях структура-властивість (QSPR). У дисертації як розв'язок моделі SP-QSPR для прогнозування теплофізичних властивостей речовин пропонується використовувати принцип двопараметричної універсальності разом з концепцією про універсальність кросоверних функцій при критичних показниках у скейлінгових степеневих рівняннях.

У дисертації виконано дослідження можливостей удосконалення якості QSPR моделей, призначених для розрахунків в'язкості, поверхневого натягу, показника заломлення й різниці густин на лініях кипіння й конденсації в широкому інтервалі температур. Із цією метою для низки вуглеводнів і їх галогенопохідних було знайдено значення таких структурно-адитивних величин: ортохор  $[Or]$ ; комплекс  $V_0 = M/\rho_0$  – мольний об'єм рідини, переохолодженої до  $T = 0$  К; ізінгова мольна рефракція  $[R]_C$ ; ізінговий парахор  $[P]_C$ . Одними з основних отриманих результатів є встановлені кореляції між розглянутими конститутивними величинами й критичним мольним об'ємом  $V_C$  (див. табл. 6), що відкриває широкі можливості для

термодинамічно узгодженого прогнозування теплофізичних властивостей холодоагентів, їх сумішей та РХМ із використанням обмеженої різномірної інформації.

У першому наближенні ізінгові значення парахора, мольної рефракції, ортохора, мольного критичного об'єму й мольного об'єму переохолодженої до  $T = 0$  К рідини є адитивними властивостями. Отже, їхні значення можна одержати як суму часток (інкрементів), що припадають на структурні складові (атоми й функціональні групи) молекули речовини. На основі отриманої інформації про вказані величини були розраховані значення структурних інкрементів (див. табл. 7)\*.

Похибки розрахунку із застосуванням отриманих структурних інкрементів не перевищують:  $[Or]$  –  $\pm 2,5$  %;  $R_C$  –  $\pm 3,41$  %;  $[P]_C$  –  $\pm 3,5$  %;  $V_0$  –  $\pm 1,9$  %;  $V_{nb}$  –  $\pm 2,6$  % . З урахуванням похибки використаної при розрахунках вихідної інформації про теплофізичні властивості речовин і їхні критичні параметри, таке узгодження виглядає цілком задовільним.

Виконаний аналіз показує, що спостерігаються певні залежності значень структурних інкрементів для розглянутого класу хімічних сполук від температури (див. рис. 13). Таким чином, отримані результати дають підстави розглядати мольний об'єм рідкої фази в інтервалі від критичної температури до температури кристалізації, поряд з мольним об'ємом переохолодженої рідини, як структурно-адитивну величину.

Таблиця 6 – Кореляції між структурно-адитивними властивостями (комплексами)

|          | $[Or]$                      | $[R]_C$                     | $[P]_C$                     | $V_0$                        | $V_C$                       | $V_{nb}$                    |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $[Or]$   | –                           | 8,467· $[Or]$<br>AAD=3,78   | 2,467· $[Or]$<br>AAD=4,09   | 0,815· $[Or]$<br>AAD=2,42    | 3,212· $[Or]$<br>AAD=3,1    | 1,269· $[Or]$<br>AAD=6,6    |
| $[R]_C$  | 0,1181· $[R]_C$<br>AAD=3,83 | –                           | 0,2914· $[R]_C$<br>AAD=1,87 | 0,09625· $[R]_C$<br>AAD=3,0  | 0,3795· $[R]_C$<br>AAD=1,79 | 0,1499· $[R]_C$<br>AAD=3,31 |
| $[P]_C$  | 0,4053· $[P]_C$<br>AAD=4,18 | 3,432· $[P]_C$<br>AAD=1,86  | –                           | 0,3304· $[P]_C$<br>AAD=3,04  | 1,302· $[P]_C$<br>AAD=2,37  | 0,5145· $[P]_C$<br>AAD=4,23 |
| $V_0$    | 1,227· $V_0$<br>AAD=2,4     | 10,39· $V_0$<br>AAD=2,9     | 3,027· $V_0$<br>AAD=2,92    | –                            | 3,942· $V_0$<br>AAD=2,09    | 1,557· $V_0$<br>AAD=5,69    |
| $V_C$    | 0,3113· $V_C$<br>AAD=3,12   | 2,635· $V_C$<br>AAD=1,78    | 0,768· $V_C$<br>AAD=2,33    | 0,2537· $V_C$<br>AAD=2,14    | –                           | 0,3951· $V_C$<br>AAD=4,66   |
| $V_{nb}$ | 0,788· $V_{nb}$<br>AAD=6,77 | 6,671· $V_{nb}$<br>AAD=3,43 | 1,944· $V_{nb}$<br>AAD=4,39 | 0,6423· $V_{nb}$<br>AAD=5,95 | 2,531· $V_{nb}$<br>AAD=4,81 | –                           |

Примітка:  $AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_{вих} - Y_{розрах}}{Y_{розрах}} \right|$ ;  $Y_{вих}$ ,  $Y_{розрах}$  – вихідне і розраховане значення

величини, відповідно.

\* Значний обсяг цієї частини роботи виконано спільно з аспіранткою А.С. Нікуліною

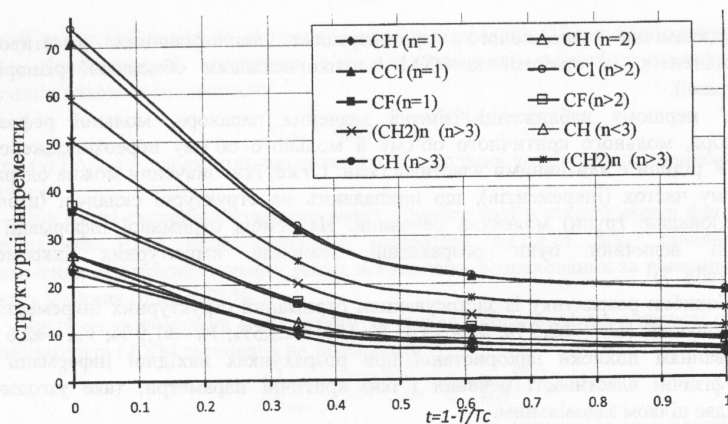


Рис. 13 Залежність структурних інкрементів для мольного об'єму рідкої фази алканів та їхніх галогенопохідних від зведеної температури

На цей час відомі методики розрахунків поверхневого натягу складних термодинамічних систем, включно з РХМ, залишаються недостатньо розробленими й вимагають свого подальшого розвитку. Тому значний науковий і практичний інтерес представляє встановлення зв'язку між поверхневим натягом і тиском насиченої пари як для холодоагентів, так і для РХМ. Розв'язок цього завдання відкриває можливості розробки методики прогнозування поверхневого натягу складних термодинамічних систем з використанням доступної інформації про тиск насиченої пари.

У дисертації виконано дослідження функціональної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари *n*-алканів та холодоагентів\*. Із цієї метою було проаналізовано кореляцію між зведеними параметрами:

$$\bar{\varphi}(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_{nb}}; \bar{\pi}(t) = \ln\left(\frac{P_c}{P_s(t)}\right), \quad (16)$$

де  $\bar{\varphi}$ ,  $\bar{\pi}$  - зведені поверхневий натяг і тиск насиченої пари, відповідно;  $\sigma_{nb}$  - поверхневий натяг при нормальній температурі кипіння;  $t = 1 - T/T_c$  - зведена температура.

Аналіз залежності між зведеними величинами  $\bar{\varphi}$  і  $\bar{\pi}$  показує, що для різних вуглеводнів (див. рис. 14), як і для холодоагентів, спостерігається подібність.

Залежність  $\bar{\varphi}(t) = f\{\bar{\pi}(t)\}$  для чистих вуглеводнів і їхніх галогенопохідних апроксимовано рівнянням

$$\bar{\varphi}(t) = \frac{A_\varphi \cdot \bar{\pi}(t)}{1 + B_\varphi \cdot \bar{\pi}(t) + C_\varphi \cdot [\bar{\pi}(t)]^2} \cdot K, \quad (17)$$

\* значний обсяг цієї частини роботи виконано спільно з аспірантом Д.О. Івченком.

де  $A_\varphi$ ,  $B_\varphi$ ,  $C_\varphi$  - універсальні для різних речовин коефіцієнти,  $A_\varphi = 0,24454$ ,  $B_\varphi = -0,14577$ ,  $C_\varphi = 0,034229$ ;  $K$  - коефіцієнт, що враховує індивідуальні властивості речовини.

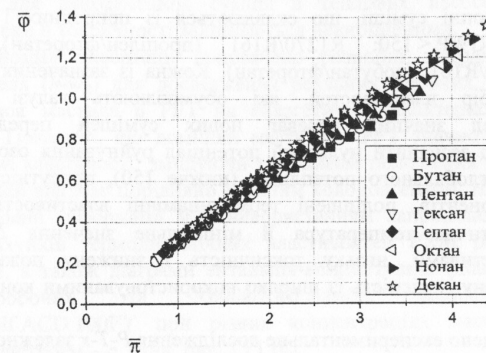


Рис. 14 Залежності між зведеними поверхневим натягом  $\bar{\varphi}$  і тиском насиченої пари  $\bar{\pi}$  для *n*-алканів

Для розрахунку коефіцієнта  $K$  пропонується така універсальна для розглянутих речовин залежність:

$$K = A + B \cdot \left(\frac{Mr}{Mr_*}\right) + C \cdot \exp\left\{-\frac{Mr}{Mr_*}\right\}, \quad (18)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - коефіцієнти,  $A = 1,03395465$ ,  $B = -0,04138098$ ,  $C = 0,015051832$ ;  $Mr$  - коефіцієнт Морачевського;  $Mr_*$  - коефіцієнт Морачевського для базової речовини, за яку було прийнято холодоагент R134a,  $Mr_* = 0,031685$ .

Проведене дослідження дозволило встановити залежність  $\bar{\varphi}(t, w_R) = f\{\bar{\pi}(t, w_R)\}$  також і для розчинів холодоагент/мастило\*.

Узагальнюючи отримані результати, можна сформулювати кілька висновків:

- між зведеними поверхневим натягом і зведеним тиском насиченої пари вуглеводнів та їхніх галогенопохідних існують універсальні залежності;
- при прогнозуванні поверхневого натягу вказаних речовин як вихідну достатньо мати інформацію про критичний тиск, нормальну температуру кипіння, поверхневий натяг і мольний об'єм насиченої рідини при нормальній температурі кипіння;
- отримана для вуглеводнів та їхніх галогенопохідних кореляція (17) виконується й для розчинів холодоагент/мастило в тому випадку, якщо дані з поверхневих властивостей РХМ віднесені до ефективної концентрації поверхневого шару рідкої фази\*\*.

\* Залежність розроблено аспірантом Д.О. Івченком

\*\* Висновок зроблено на підставі результатів, отриманих аспірантом Д.О. Івченком

**Четвертий розділ** присвячено пошуку нових холодоагентів IV покоління, які мають ті ж термодинамічні властивості на лінії насичення і задану холодопродуктивність, що й застосовувані холодоагенти, які підлягають виведенню з обігу через високі значення потенціалу глобального потепління GWP. Було вивчено три азеотропні суміші, що складаються із природних і синтетичних холодоагентів з  $GWP < 150$ : R1270/R161 (пропілен/фторетан), R170/R717 (етан/аміак) і R600a/R161 (ізобутан/фторетан). Кожна із зазначених сумішей має індивідуальний набір властивостей, які обумовлюють галузі практичного застосування. Серед значних переваг нових сумішей перед існуючими холодоагентами слід зазначити нульовий потенціал руйнування озонового шару, низький потенціал глобального потепління (нижче 150), присутність у сумішах «природних» компонентів, поліпшені термодинамічні властивості (наприклад, більш висока критична температура й мінімальне значення  $\Delta T_{glide}$ ), гарну розчинність із мастилами, низьку токсичність і знижену пожежонебезпеку, передбачувану хімічну сумісність із широко використовуваними конструкційними матеріалами.

Автором проведено експериментальне дослідження  $P$ - $T$ - $x$  залежності сумішей у всьому діапазоні концентрацій у таких інтервалах температур: R1270/R161 – (268...323) К; R170/R717 – (253...324) К; R600a/R161 – (248...353) К. Похибки обмірюваних величин не перевищують зазначених вище для РХМ оцінок.

З використанням отриманих експериментальних даних С.В. Артеменком було розроблено термодинамічну модель на основі рівняння стану Пенга-Робінсона для прогнозування фазових рівноваг у широких інтервалах параметрів стану й розраховано термодинамічні властивості сумішей.

З використанням отриманої інформації проведено дослідження термодинамічної ефективності азеотропних сумішей холодоагентів і сформульовано такі висновки.

Для суміші R717/R170 було виявлено, що холодильний коефіцієнт є приблизно однаковим у всьому проміжку азеотропних складів, хоча й трохи нижчим у порівнянні із чистим аміаком; об'ємна холодопродуктивність є значно більшою в порівнянні із чистими компонентами. Температура холодоагенту на виході з компресора значно нижча, ніж для чистого R717; спостерігається інтенсифікація теплообміну, особливо у випарнику, що еквівалентно додатковому підвищенню ефективності циклу.

Суміш R1270/R161 при звичайних параметрах функціонування встаткування проявляє азеотропні властивості. Зона азеотропії лежить в межах від 20 до 50 % (мольних) R161. У цьому інтервалі складів характеристики циклу за тиском і температурах, а також за об'ємною холодопродуктивністю близькі до R410A. Крім того, суміш має вищу критичну температуру, забезпечуючи підвищення енергетичної ефективності при високих температурах навколишнього середовища. Беручи до уваги ці аспекти, можна припустити, що суміш може знайти застосування в домашньому й комерційному секторах кондиціонування повітря й використання теплових насосів.

Суміш R600a/R161 має деякі переваги перед холодоагентами,

використовуваними як робочі тіла для теплових насосів при заміні R502. При складах суміші вище 0,8 мольних часток R161 і при тисках до 3 МПа значення  $\Delta T_{glide}$  не перевищує 1 К. З термодинамічної точки зору ефективність циклу є привабливою для використання суміші в теплових насосах, хоча проблеми пожежонебезпеки й токсичності залишаються невирішеними.

**П'ятий розділ** дисертації присвячено розробці діаграм тиск-ентальпія й діаграм Меркеля ( $h$ - $w_R$ ) для досліджених реальних робочих тіл, а також оцінці впливу домішок мастила в РРТ на енергетичні характеристики холодильного встаткування. Показано, що домішки мастила в РРТ значно впливають на його термодинамічні властивості, зміщуючи тим самим положення точок холодильного циклу на фазовій діаграмі порівняно з чистим холодоагентом. На підставі отриманої експериментальної інформації й з використанням запропонованих у дисертації методів розрахунків термодинамічних властивостей РХМ розроблено діаграми тиск-ентальпія, а також діаграми ентальпія-концентрація (діаграми Меркеля) для реальних робочих тіл R600a/XMI Азмол, R600a/Ренісо WF 15А і R245fa/Planetel АСD 100FУ при різних концентраціях мастила в РРТ перед дросельним пристроєм –  $c_g$  (див. рис. 15 і 16).

Присутність мастила в РРТ завжди призводить до зменшення різниці між ентальпією на вході у випарник і виході з нього в порівнянні із чистим холодоагентом, внаслідок чого змінюється як питома холодопродуктивність, так і ізентропна робота стиснення, а, отже, і холодильний коефіцієнт або коефіцієнт перетворення теплового насоса.

Деякі результати виконаного дослідження впливу домішок мастила в РРТ на показники ефективності компресорної системи демонструє рис. 17.

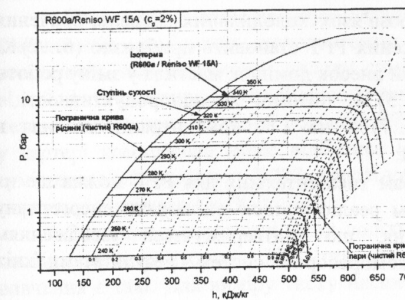


Рис. 15 Діаграма  $lgP$ - $h$  робочого тіла R600a/Ренісо WF 15А при  $c_g = 2\%$

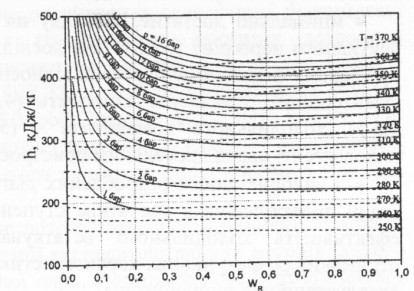


Рис. 16 Діаграма  $h$ - $w_R$  робочого тіла R600a/Ренісо WF 15А

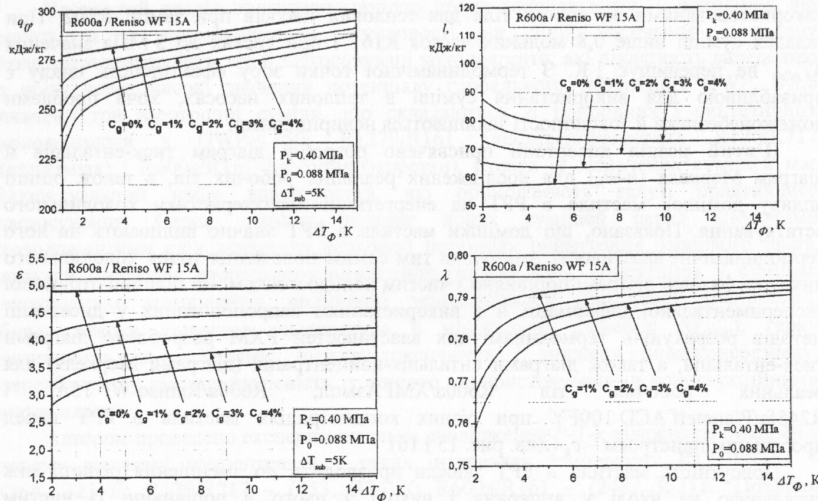


Рис. 17 Залежність питомої холодопродуктивності -  $q_0$ , питомої роботи ізоентропного стиснення -  $l$ , холодильного коефіцієнта -  $\epsilon$  і коефіцієнта подачі -  $\lambda$  від величини фіктивного перегріву  $\Delta T_\phi$  при різних концентраціях мастила в PPT перед дросельним пристроєм  $c_R$

Основні висновки за результатами дослідження, наведеними у розділі, полягають у такому:

- мінімально достатнє, з огляду на розв'язок холодильних завдань, значення фіктивного перегріву (МДП) для досліджених PPT становить приблизно (6...7) K; при такому фіктивному перегріві відносний внесок домішок мастила у зміну роботи ізоентропного стиснення становить (4...5) %, питомої холодопродуктивності – 1,5 %, холодильного коефіцієнта – (5...7) % на 1 % концентрації мастила в холодоагенті перед дросельним пристроєм;
- з використанням розроблених діаграм тиск-ентальпія для PPT можна ще на стадії проектування з достатнім ступенем реалістичності оцінювати енергетичну ефективність холодильного встаткування, що підтверджується узгодженням отриманих розрахункових характеристик компресорних систем з результатами їхніх експлуатаційних випробувань;
- врахування впливу домішок мастила у PPT при розрахунку показників ефективності компресорних систем дозволяє розробляти рекомендації щодо вибору компресорного мастила для певного холодоагенту;
- інформація про властивості PXM дозволяє визначати концентрацію мастила в PPT при проведенні експлуатаційних досліджень характеристик компресорів, які виконуються відповідно до ISO 917:1989 і ДОСТ 17008-85.

## ВИСНОВКИ

У дисертації на основі комплексних експериментальних і розрахункових досліджень вирішено важливу наукову проблему – створення бази даних і методів розрахунку теплофізичних властивостей альтернативних екологічно безпечних робочих тіл пароконпресорних холодильних машин. Результати проведених досліджень дають підстави сформулювати такі основні висновки.

1. Однією з основних проблем, що виникають при інтерпретації експериментальних даних про поверхневий натяг, а також про фазові рівноваги рідина-пара розчинів холодоагент/мастило, є відсутність інформації про властивості поверхневого шару, склад якого відрізняється від складу в об'ємі рідкої фази PXM внаслідок надлишкової адсорбції. Ця обставина утруднює розробку методів розрахунку капілярної сталої, поверхневого натягу, а також тиску насиченої пари PXM. З викладеного випливає, що при моделюванні теплофізичних властивостей PXM має використовуватися модель поверхневого шару розчинів, запропонована Гугтенгеймом, у рамках якої поверхневий шар може розглядатися як окрема «неавтономна» фаза.

2. З аналізу результатів проведеного дослідження і літературних даних з поверхневих властивостей PXM випливає, що одержувані в експерименті дані з капілярної сталої, поверхневого натягу та тиску насиченої пари слід відносити до ефективної концентрації холодоагенту в поверхневому шарі; такий підхід забезпечує як дотримання фізичної коректності при інтерпретації експериментальних даних, так і підвищення якості опису температурно-концентраційних залежностей та точності прогнозних розрахунків поверхневих властивостей розчинів.

3. Проведене вперше експериментальне дослідження селективної розчинності компонентів сумішевих холодоагентів у компресорних мастилах дозволило встановити, що відмінності складу сумішевого холодоагенту, який перебуває в рідкій фазі розчину R410A/Reniso Triton SEZ 32, і складу парової фази PXM є незначними, а при утворенні розчинів R723/Mobil Gargoyle Arctic 300 і R723/XA-30 у картері компресора може відбутися істотне порушення вихідної концентрації сумішевого холодоагенту R723, внаслідок чого зміниться склад робочого тіла, яке циркулює в компресорній системі.

4. Основними вимогами, яких доцільно дотримуватися при розробці програми досліджень властивостей PXM і при реалізації експериментальних методів їхнього вивчення є такі. Для виміру тиску насиченої пари, густини й поверхневого натягу PXM найбільш доцільним є використання статичних методів, причому реалізованих в одному вимірному осередку, виготовленому зі скла або обладнаному оглядовими вікнами. Такий підхід дозволяє, по-перше, виключити значну частину методичних похибок, характерних для досліджень властивостей PXM, і, по-друге, одержувати комплекс властивостей в ідентичних термодинамічних умовах. Крім того, інформація про тиск насиченої пари, густину й поверхневий натяг дозволяє оцінити концентрацію поверхневого шару розчину, коректно інтерпретувати експериментальні дані про поверхневі властивості, а також визначити

псевдокритичні параметри й розв'язати завдання моделювання теплофізичних властивостей PXM.

5. Аналіз отриманих експериментальних даних з фазових рівноваг рідина–пара і рідина–рідина розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 дозволяють дійти висновку, що ця термодинамічна система має криву розшарування, яка належить до типу А. Параметри лівої кривої розшарування такі, що дозволяють використовувати робоче тіло R410A/Reniso Triton SEZ 32 лише в циклах з температурою у випарнику не нижче мінус 10 °С, наприклад, у системах кондиціонування. Для цієї системи виявлено також зону параметрів, де реалізується баротропний ефект.

6. Запропоновані кореляції для опису калоричних властивостей неасоційованих речовин на лінії насичення й на критичній ізохорі дозволяють вирішувати як завдання апроксимації експериментальних даних, так і прогнозування властивостей маловивчених холодоагентів з використанням незначного обсягу вихідної інформації.

7. Запропонований метод розрахунку теплофізичних властивостей індивідуальних речовин та сумішей, заснований на застосуванні установлених в роботі універсальних співвідношень між критичним мольним об'ємом і структурно-адитивними властивостями (комплексами), дозволяє розв'язати широке коло завдань прогнозування теплофізичних властивостей холодоагентів і PXM на лінії кипіння з використанням обмеженого обсягу вихідної емпіричної інформації при забезпеченні погодженості отримуваних даних.

8. Застосування трифазної моделі розчину (об'ємна рідка фаза - поверхневий шар - газова фаза) у поєднанні з рівняннями розширеного скейлінга, що містять універсальні кросоверні функції при критичному індексі, а також з отриманими кореляціями в рамках моделі «структура-властивість», які встановлюють зв'язки між конститутивними властивостями, дозволяє розв'язати завдання узгодженого визначення псевдокритичних параметрів PXM. Проведена верифікація запропонованих методик визначення ефективного складу поверхневого шару й псевдокритичних параметрів розчинів R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetel ACD 100FY і R410A/Reniso Triton SEZ 32 підтверджує достовірність даного висновку.

9. Отримані для n-алканів і їхніх галогенопохідних значення структурних інкрементів мольного об'єму рідини, яка перебуває у декількох характерних станах – критичній та потрійній точках і при температурі нормального кипіння (поряд з гіпотетичним станом переохолодження до 0 К) – вкладаються на гладку залежність від зведеної температури, що дає підстави розглядати мольний об'єм рідкої фази як структурно-адитивну величину у суцільному інтервалі від критичної до потрійної точок.

10. Виявилось можливим встановлення аналітичної залежності між поверхневим натягом і тиском насиченої пари n-алканів, холодоагентів і PXM. Отримана залежність має досить високий ступінь універсальності, який дозволяє проводити прогнозні розрахунки поверхневого натягу з використанням обмеженої емпіричної інформації. Той факт, що ця кореляція виконується саме у випадку, коли дані з поверхневих властивостей PXM віднесено до ефективного складу

поверхневого шару рідкої фази  $w_{RPOV}$ , можна трактувати як опосередковане підтвердження адекватності розробленої в дисертації методики визначення величини  $w_{RPOV}$ .

11. Для суміші R717/R170 холодильний коефіцієнт є приблизно однаковим у всьому проміжку азеотропних складів, хоча й трохи нижчим у порівнянні із чистим аміаком, але об'ємна холодопродуктивність має значно більші значення в порівнянні із чистими компонентами. Температура цього сумішевого холодоагенту на виході з компресора значно нижча, ніж для чистого R717. Для використання суміші R717/R170 при температурах у випарнику нижче мінус 33 °С рекомендується композиція 55/45 % (мольних).

12. Суміш R1270/R161 при звичайних параметрах функціонування встаткування проявляє азеотропні властивості. Зона азеотропії лежить у межах від 20 до 50 % (мольних) R161. У цьому інтервалі складів суміші характеристики циклу за тисками і температурами, а також за об'ємною холодопродуктивністю близькі до R410A. Крім того, суміш має вищу критичну температуру, що призводить до підвищення енергетичної ефективності при високих температурах навколишнього середовища. Беручи до уваги ці аспекти, можна припустити, що суміш має перспективу застосування в домашньому й комерційному секторах кондиціонування повітря, а також як робоче тіло теплових насосів.

13. Суміш R600a/R161 має деякі переваги перед холодоагентами, використовуваними як робочі тіла для теплових насосів при заміні R502. При складах суміші вище 0,8 мольних часток R161 і при тисках до 3 МПа значення  $\Delta T_{glide}$  не перевищує 1 К. З термодинамічної точки зору ефективність циклу є привабливою для використання суміші в теплових насосах, хоча проблеми пожежонебезпеки й токсичності потребують подальшого дослідження.

14. Аналіз показників енергетичної ефективності компресорної системи, проведений з використанням розроблених для PPT діаграм тиск-ентальпія, дозволив установити, що мінімально достатне, з огляду на розв'язок холодильних завдань, значення фіктивного перегріву (МДП) для досліджених PPT становить приблизно (6...7) К; при такому фіктивному перегріві відносний внесок домішок мастила у зміну роботи ізоентропного стиснення становить (4...5) %, питомої холодопродуктивності – 1,5 %, холодоагентного коефіцієнта – (5...7) % на 1 % концентрації мастила в PPT перед дросельним пристроєм.

15. З використанням розроблених діаграм тиск-ентальпія для PPT можна ще на стадії проектування з достатнім ступенем реалістичності оцінювати енергетичну ефективність холодоагентного встаткування, що підтверджується узгодженням отриманих розрахункових характеристик компресорних систем з результатами їхніх експлуатаційних випробувань.

## УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА ІНДЕКСИ

$h$  – ентальпія;  $l$  – питома робота ізоентропного стиснення;  $m$  – маса;  $M$  – молярна маса;  $n$  – критичний показник для капілярної сталої;  $[Or]$  – ортохор;  $P$  – тиск;  $[P]$  – парахор;  $[R]$  – мольна рефракція;  $q_0$  – питома масова холодопродуктивність;  $t$  – температура, °C;  $t = 1 - T/TC$  – зведена температура;  $T$  – абсолютна температура, K;  $v$  – питомий об'єм;  $w$  – концентрація масова;  $x, y$  – концентрація мольна;  $\beta$  – критичний індекс для густини;  $\epsilon$  – холодильний коефіцієнт;  $\eta$  – динамічна в'язкість;  $\Theta = \ln(T_C/T)$ ;  $\lambda$  – коефіцієнт подачі;  $\mu$  – критичний показник для поверхневого натягу;  $\nu$  – кінематична в'язкість;  $\pi = P/P_C$  – зведений тиск;  $\rho$  – густина;  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $\tau = T/TC$  – зведена температура.  
**Нижні індекси:**  $0$  – параметри кипіння робочого тіла;  $\kappa$  – параметри конденсації робочого тіла;  $нк$  – властивість при нормальній температурі кипіння;  $ос$  – параметри навколишнього середовища;  $ОБ$  – властивість або параметр стану фази в об'ємі;  $ПОВ$  – властивість або параметр стану поверхневого шару рідкої фази;  $C$  – критичний параметр;  $l$  – рідка фаза;  $nb$  – властивість при нормальній температурі кипіння;  $oil$  – властивість або параметр стану мастила;  $mix$  – властивість розчину;  $R$  – властивість або параметр стану холодоагенту;  $S$  – стан насичення;  $v$  – парова фаза.  
**Верхні індекси:**  $'$  – властивість на лінії кипіння;  $''$  – властивість на лінії конденсації;  $\bar{\phantom{x}}$  – псевдокритичний параметр.

## ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Железний В.П. Рабочие тела пароконденсаторных холодильных машин: свойства, анализ, применение [Текст]: моногр. / В.П. Железний, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Фенікс, 2012. – 420 с. *Особистий внесок: участь у розробці концепції роботи; збір, аналіз та впорядкування матеріалів; участь у формулюванні висновків і написанні тексту.*
2. Железний В.П. Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах [Текст]: моногр. / В.П. Железний, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Фенікс, 2013. – 418 с. *Особистий внесок: участь у розробці концепції роботи; збір, аналіз та впорядкування матеріалів; участь у формулюванні висновків і написанні тексту.*
3. Zhelezny V.P. An experimental investigation and modeling of the solubility, density and surface tension of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (R-245fa)/synthetic polyolester compressor oil solutions [Text]/ V.P. Zhelezny, Yu.V. Semenyuk, S.N. Ancherbak, A.J. Grebenkov, O.V. Beliayeva // J. Fluor. Chem. – 2007. – № 128. – P. 1029-1038. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту та обробці експериментальних даних.*
4. Semenyuk Yu.V. Thermophysical properties of compressor oils for refrigerating plant [Text]/ Yu.V. Semenyuk, V.V. Sechenyh, V.P. Zhelezny, P.V. Skripov // Journal of synthetic lubrication. – 2008. – V. 25, Iss. 2.- P. 57 – 73. *Особистий внесок: участь у*

*створенні експериментальних установок, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту та обробці експериментальних даних.*

5. Zhelezny V.P. The Temperature Dependence of Parachor [Text] / V.P. Zhelezny, Yu.V. Semenyuk, S.N. Ancherbak, N.V. Emel'yanenko // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 83, № 2. – P. 182–186. *Особистий внесок: побудова аналітичних залежностей, аналіз результатів.*

6. Zhelezny V.P. An experimental investigation and modelling of the viscosity refrigerant/oil solutions [Text]/ V.P. Zhelezny, V.V. Sechenyh, Yu.V. Semenyuk, A.J. Grebenkov, O.V. Beliayeva // Int. J. Refrig. – 2009, №6. – P. 1389–1395. *Особистий внесок: участь у створенні експериментальної установки, розробці методики дослідження, проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

7. Zhelezny V.P. Influence of compressor oil admixtures on theoretical efficiency of a compressor system [Text]/ V.P. Zhelezny, S.V. Nichenko, Yu.V. Semenyuk, B.V. Kosoy, Ravi Kumar // Int. J. Refrig. – 2009, №7. – P. 1526–1535. *Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків, побудові діаграм тиск-ентальпія, аналізі результатів.*

8. Zhelezny V.P. Experimental Investigation of the Enthalpy of Isobutane-Compressor Oil Solutions [Text]/ V.P. Zhelezny, S.V. Nichenko, Yu.V. Semenyuk, P.V. Skripov // J. Chem. Eng. Data, 2010, № 55.- P.1322–1326. *Особистий внесок: участь у створенні експериментальної установки, розробці методики дослідження, проведенні експерименту, обробці експериментальних даних*

9. Проценко Д.О. Вплив домішок мастила на теоретичні показники ефективності компресорної системи на робочому тілі R600a/ХМІ Азмол [Текст]/ Д.О. Проценко, В.П. Железний, Ю.В. Семенюк, С.В. Ніченко // Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв». - Донецьк. - 2006.- Вип.15.- С.24 – 30. *Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків, побудова діаграм тиск-ентальпія, аналіз результатів.*

10. Проценко Д.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов изобутана в компрессорном масле ХМИ Азмол. Часть 2. [Текст]/ Д.О. Проценко, Ю.В. Семенюк, С.В. Ніченко, В.П. Железний, // Холодильна техніка і технологія. - 2006, №4 (102). - С.29-34. *Особистий внесок: побудова аналітичних залежностей, участь у виконанні розрахунків, аналіз результатів.*

11. Семенюк Ю.В. Теоретическое исследование влияния примесей масла в хладагенте R245fa на эффективность работы теплового насоса [Текст]/ Ю.В. Семенюк, С.Н. Анчербак, В.П. Железний, А.Ж. Гребеньков, О.В. Беляева // Холодильная техника. – 2006, № 10. – С.44-47. *Особистий внесок: участь у виконанні розрахунків, побудова діаграм тиск-ентальпія, аналіз результатів.*

12. Семенюк Ю.В. Исследование давления насыщенных паров, плотности, поверхностного натяжения и критических параметров хладагента R245fa [Текст]/ Ю.В. Семенюк, С.Н. Анчербак, В.П. Железний, А.Ж. Гребеньков, О.В. Беляева // Вестник МАХ. – 2006, №4. – С. 20-26. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

13. Сеченых В.В. Экспериментально–расчетное исследование вязкости растворов R600a/ХМИ Азмол и R245fa/Planetelf ACD 100 FY [Текст]/ В.В. Сеченых, Ю.В. Семенов, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. - 2006, №6 (104) – С. 82-88. *Особистий внесок: участь у створенні експериментальної установки, розробці методики дослідження, проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

14. Семенов Ю.В. Термодинамические свойства растворов R600a/компрессорное масло «ХМИ Азмол» [Текст] / Ю.В. Семенов, Д.А. Проценко, С.В. Ниченко, В.П. Железный // Вестник МАХ.-2007.-№3.-С.5-12. *Особистий внесок: побудова аналітичних залежностей, виконання розрахунків, аналіз результатів.*

15. Сеченых В.В. Экспериментально–расчетное исследование вязкости растворов R600a/ХМИ Азмол, R600a/Reniso WF 15 A И R245fa/Planetelf ACD 100 FY [Текст]/ В.В. Сеченых, Ю.В. Семенов, В.П. Железный // Вестник МАХ. – 2007. – № 4. – С. 4–10. *Особистий внесок: участь у створенні експериментальної установки, розробці методики дослідження, проведенні експерименту, обробці експериментальних даних, побудові аналітичних залежностей.*

16. Сеченых В.В. Структурно-аддитивный метод расчета вязкости жидкости на линии насыщения смесевых хладагентов и растворов хладагент/компрессорное масло [Текст] / В.В. Сеченых, Ю.В. Семенов, В.П. Железный, Т.Л. Лозовский //Холодильна техніка і технологія. – 2008, №1 (111). – С. 49–56. *Особистий внесок: розробка наукових засад запропонованих методів розрахунку, побудова аналітичних залежностей, участь у виконанні розрахунків, аналіз результатів.*

17. Сеченых В.В. Экспериментальное исследование средней молекулярной массы и давления насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел [Текст]/ В.В. Сеченых, Ю.В. Семенов, В.П. Железный, //Вестник МАХ. - 2008. - №3. - С.22-27. *Особистий внесок: участь у створенні експериментальної установки, розробці методики дослідження, проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

18. Семенов Ю.В. Дослідження селективної розчинності сумішевих холодоагентів у компресорних мастилах [Текст]/ Ю.В. Семенов, С.В. Ниченко, Т.Л. Лозовський, В.П. Железный // Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв». – Донецьк. – 2009. – Вип. 21. – С. 27 – 34. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, проведення експерименту, обробка експериментальних даних.*

19. Семенов Ю.В. Методические аспекты исследования теплофизических свойств растворов хладагент/масло [Текст]/ Ю.В. Семенов, Т.Л. Лозовский, Д.А. Ивченко, В.П. Железный // Наукові праці ОНАХТ. – 2009. – Вип. 35. С. 130–136. *Особистий внесок: аналіз інформації, формулювання висновків.*

20. Лозовский Т.Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 1: Экспериментальное исследование поверхностного натяжения смесей хладагентов R134a/R143a [Текст]/ Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенов, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2008. – Т. 116, №6. – С. 58–62. *Особистий внесок: створення*

*експериментальної установки, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

21. Лозовский Т.Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент и методы прогнозирования. Часть 2: Методика прогнозирования поверхностного натяжения галоидопроизводных хладагентов [Текст]/ Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенов, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2009, №2. – С. 27–36. *Особистий внесок: розробка наукових засад запропонованих методів розрахунку, участь у побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналіз результатів.*

22. Лозовский Т.Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент и методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло [Текст]/ Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенов, Д.А. Ивченко, [и др.] // Холодильна техніка і технологія. – 2009. – Т. 122, №6. – С. 38–46. *Особистий внесок: розробка наукових засад запропонованих методів розрахунку, участь у побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналіз результатів.*

23. Лозовский Т.Л. Экспериментальное исследование фазовых равновесий, плотности и капиллярной постоянной растворов R410A/Reniso Triton SEZ32 / Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенов, В.П. Железный [Текст]/Холодильна техніка і технологія. – 2009. – №2. – С. 34–39. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

24. Анчербак С.Н. Методы прогнозирования калорических свойств веществ на характерных кривых [Текст]/ С.Н. Анчербак, Ю.В.Семенов, Т.Л. Лозовский, Д.А. Ивченко, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2009, №4. – С. 32–40. *Особистий внесок: участь у розробці наукових засад запропонованих методів розрахунку, побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналізі результатів.*

25. Артеменко С.В. Оценка термодинамической эффективности азеотропных смесей хладагентов с низкими значениями потенциала глобальной потепления [Текст] / С.В. Артеменко, Ю.В. Семенов, В.П. Железный, В.А. Мазур, Н. Кокс, Д. Коулборн // Технические газы – 2010, №1. – С. 61-68. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, проведення експерименту, обробка експериментальних даних, участь в аналізі результатів розрахунку.*

26. Семенов Ю.В. Методика прогнозирования поверхностного натяжения жидкостей из данных по давлению насыщенных паров [Текст] / Ю.В. Семенов, Д.А. Ивченко, В.П. Железный // Тематичний збірник наукових праць «Обладнання та технології харчових виробництв» Донецьк, 2010 – С.17-25. *Особистий внесок: участь у розробці наукових засад запропонованих методів розрахунку, побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналіз результатів.*

27. Железный В.П. Модель SP-QSPR для прогнозирования физико-химических свойств веществ на линии насыщения кипения. Часть 1 [Текст] / В.П. Железный, В.В. Сеченых, Ю.В. Семенов, А.С. Маркварт // Холодильна техніка і технологія,

№2 (130), 2011.- С. 8-16. *Особистий внесок: участь у розробці наукових засад запропонованих методів розрахунку, побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналізі результатів.*

28. Ивченко Д.А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов диметилового эфира (DME) с триэтиленгликолем (TEG) [Текст] / Д.А. Ивченко, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный //Холодильна техніка і технологія, №4 (132), 2011.- С. 25-30. *Особистий внесок: створення експериментальної установки, розробка методики дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці експериментальних даних.*

29. Железный В.П. Методы прогнозирования псевдокритических параметров растворов хладагент/масло [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, Т.Л. Лозовский, А.С. Маркварт //Вестник МАХ, №1, 2012.- С.48-52. *Особистий внесок: розробка наукових засад запропонованих методів розрахунку, участь у побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналізі результатів.*

30. Ивченко Д.А., Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Железный В.П. Трехфазная модель раствора хладагент/масло. Исследование зависимости поверхностного натяжения от давления насыщенных паров растворов хладагент/масло [Текст] / Д.А. Ивченко, Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // Обладнання та технології харчових виробництв. Тематичний збірник наукових праць. Випуск 29, 2012. - С. 86-93. *Особистий внесок: участь в розробці наукових засад запропонованих методів розрахунку, побудові аналітичних залежностей, виконанні розрахунків, аналізі результатів.*

#### АНОТАЦІЯ

Семенюк Ю.В. Теплофізичні властивості альтернативних робочих тіл для парокомпресорних холодильних машин (Експеримент, методи розрахунку). – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська національна академія харчових технологій, Одеса, 2013.

Дисертація присвячена комплексному експериментально-розрахунковому вивченню теплофізичних властивостей реальних робочих тіл (розчинів холодоагент/мастило – РХМ) для парокомпресорних холодильних машин. Наведено отримані експериментальні дані про: капілярну сталу, густину, показник заломлення, в'язкість, середню молярну масу й тиск пари на лінії кипіння дев'яти компресорних мастил; термічні властивості на лінії насичення й поверхневий натяг холодоагенту R245fa; фазові рівноваги, густину і капілярну сталу розчинів R600a/ХМІ Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32 і триетиленгліколь/диметиловий ефір; калоричні властивості розчинів R600a/Reniso WF 15A; в'язкість розчинів R600a/ХМІ Азмол, R600a/Reniso WF 15A і R245fa/Planetelf ACD 100FY; фазові рівноваги сумішевих холодоагентів R1270/R161, R170/R717 і R600a/R161. Експериментально вивчено селективну розчинність компонентів сумішевих холодоагентів у компресорних мастилах (досліджено системи R410A/Reniso Triton SEZ 32, R723/Mobil Gargoyle Arctic 300,

R723/XA-30). Сформульовано основні методичні аспекти експериментальних досліджень теплофізичних властивостей РХМ. Установлено залежності між ортохором, ізінговими значеннями парахора й мольної рефракції, критичним мольним об'ємом, а також критичними амплітудами для різниці ортобаричних густин, поверхневого натягу й показника заломлення. У рамках концепції трифазної моделі парорідинної рівноваги розроблено методика визначення ефективного складу поверхневого шару РХМ. Розроблено нові методи прогнозування поверхневого натягу й в'язкості чистих, сумішевих холодоагентів і РХМ. Установлено аналітичну залежність між поверхневим натягом і тиском насиченої пари холодоагентів і РХМ. Наведено таблиці довідкових даних про теплофізичні властивості досліджених компресорних мастил і РХМ, діаграми тиск-ентальпія та в'язкість-тиск-температура вивчених реальних робочих тіл.

Ключові слова: холодоагент, компресорне мастило, розчин холодоагент/мастило, експеримент, теплофізичні властивості, методи розрахунків, поверхневий шар, псевдокритичні параметри, парокомпресорна холодильна машина.

#### АНОТАЦІЯ

Семенюк Ю.В. Теплофизические свойства альтернативных рабочих тел для парокомпресорных холодильных машин (Эксперимент, методы расчета). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, 2013.

Диссертация посвящена комплексному экспериментально-расчетному изучению теплофизических свойств реальных рабочих тел (растворов хладагент/масло – РХМ) для парокомпресорных холодильных машин. Приведены полученные экспериментальные данные о: капиллярной постоянной, плотности, показателе преломления, вязкости, средней молярной массе и давлении паров на линии кипения компресорных масел ХМІ Азмол, ХС 15, ХС 40, Planetelf ACD 100 FY, Reniso WF 15A, Mogul ONF 46, Lunaria FR 32, Castrol Icematic SW22 и Castrol Icematic SW32; термических свойствах на линии насыщения и поверхностном натяжении хладагента R245fa; фазовых равновесиях, плотности и капиллярной постоянной растворов R600a/ХМІ Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32 и триэтиленглицоль/диметиловый эфир; калорических свойствах растворов R600a/Reniso WF 15A; вязкости растворов R600a/ХМІ Азмол, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY; фазовых равновесиях смесевых хладагентов R1270/R161, R170/R717, R600a/R161. Экспериментально изучена селективная растворимость компонентов смесевых хладагентов в компресорных маслах (исследованы системы R410A/Reniso Triton SEZ 32, R723/Mobil Gargoyle Arctic 300, R723/XA-30). Сформулированы основные методические аспекты экспериментальных исследований теплофизических свойств РХМ. Предложена новая методика описания калорических свойств

неассоциированных веществ, построенная на принципах скейлинга. Установлены зависимости между ортохором, изинговыми значениями парахора и мольной рефракции, критическим мольным объемом, а также критическими амплитудами для разности ортобарических плотностей, поверхностного натяжения и показателя преломления. В рамках концепции трехфазной модели парожидкостного равновесия, основанной на модельных представлениях Гуггенгейма о поверхностном слое жидкой фазы, разработана методика определения эффективного состава поверхностного слоя РХМ. Разработаны новые методы прогнозирования поверхностного натяжения и вязкости чистых, смесевых хладагентов и РХМ, а также методика определения псевдокритических параметров РХМ. Показано, что мольный объем жидкой фазы *n*-алканов и их галогенопроизводных в интервале от критической температуры до температуры кристаллизации, наряду с мольным объемом переохлажденной жидкости, является структурно-аддитивной величиной. Установлена аналитическая зависимость между поверхностным натяжением и давлением насыщенных паров хладагентов и РХМ. Приведены таблицы справочных данных о теплофизических свойствах исследованных компрессорных масел и РХМ, диаграммы давление-энтальпия и вязкость-давление-температура изученных реальных рабочих тел. С использованием результатов проведенных экспериментальных измерений *P-T-x* свойств смесевых хладагентов R1270/R161, R170/R717 и R600a/R161 установлено, что эти рабочие тела IV поколения обладают значительными преимуществами перед существующими хладагентами в определенных областях практических приложений. Полученные в диссертационной работе результаты: могут быть использованы при проектировании холодильного оборудования, моделировании процессов кипения в испарителе, для разработки мероприятий, направленных на повышение энергетической эффективности холодильной техники; позволяют корректно разработать методику экспериментального исследования теплофизических свойств сложных термодинамических систем и интерпретировать получаемые данные; расширяют существующую базу данных о свойствах технически важных веществ; позволяют моделировать температурные и концентрационные зависимости теплофизических свойств РХМ на основе ограниченной эмпирической информации при существенном сокращении необходимого объема экспериментальных исследований.

Ключевые слова: хладагент, компрессорное масло, раствор хладагент/масло, эксперимент, теплофизические свойства, методы расчета, поверхностный слой, псевдокритические параметры, пароконпрессорная холодильная машина.

#### ABSTRACT

Semenyuk Yu.V. Thermophysical properties of alternative working fluids for the vapour compression refrigerators (Experiment, methods of calculation). - Manuscript. Thesis for doctor of science degree by specialty 05.14.06 - «Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering». – Odessa National Academy of Food Technology, Odessa, 2013.

This thesis is dedicated to the comprehensive experimental and calculation study of the thermal properties of the actual working fluids (refrigerant/oil solutions - ROS) for the vapor compression refrigerators. The experimental data on the capillary constant, density, refractive index, viscosity, average molar mass, vapor pressure on the boiling line of nine compressor oils, thermal properties on the saturation line and surface tension of refrigerant R245fa, phase equilibrium properties, density and capillary constant of R600a/ХМИ Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32 and triethylene glycol/ dimethyl ether mixtures, calorific properties of R600a/Reniso WF 15A mixtures, viscosity R600a/ХМИ Азмол, R600a/Reniso WF 15A и R245fa/Planetelf ACD 100FY mixtures, phase equilibrium properties of refrigerant blends R1270/R161, R170/R717, R600a/R161 are given. Experimentally investigated the selective solubility of the components of the blend refrigerants in compressor oils (the following mixtures were studied R410A/Reniso Triton SEZ 32, R723/Mobil Gargoyle Arctic 300, R723/XA-30). The basic methodological aspects of experimental studies of thermal properties of refrigerant/oil solutions are formulated. The dependencies between orthochor, Isings value of parachor and molar refraction, critical molar volume and the critical amplitudes for the density difference between coexisting liquid and vapor phase, surface tension and refractive index. Developed a method for determining the effective composition of the surface layer of refrigerant/oil mixtures on the basis of three-phase model. Developed a new method for calculating of surface tension and viscosity of pure or mixed refrigerants and refrigerant/oil solutions. An analytical dependence between the surface tension and vapor pressure of refrigerants and refrigerant/oil solutions were created. The tables of reference data on the thermal properties of the investigated compressor oils and refrigerant/oil mixtures, the pressure-enthalpy and viscosity-pressure-temperature diagram are given for studied actual working fluids.

Keywords: refrigerant, compressor oil, refrigerant/oil solution, experiment, thermophysical properties, calculation methods, the surface layer, pseudocritical parameters, vapor compression refrigerators.

Підписано до друку 21.11.2013 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Гарнітура Times. Друк різнографічний.  
Зам. № 36. Тираж 100 прим.

Надруковано ТОВ “Зовнішрекламсервіс”  
65011, м.Одеса, вул. Успенська, 40.  
тел. 37-70-76, 777-70-76