

101101
Ф76

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

Фомінський Денис Вікторович

УДК 536.7.004.12:62-714

**Термодинамічні властивості
озонобезпечних холодоагентів R32 і R125**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова
теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса – 2001

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському державному морському університеті, Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор Вассерман Олександр Анатолійович, Одеський державний морський університет, професор кафедри судових енергетичних установок і технічної експлуатації

Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор Недоступ Вадим Іоаннович, Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського Національної академії наук України, заступник директора;

кандидат технічних наук, доцент Железний Віталій Петрович, Одеська державна академія холоду, професор кафедри інженерної теплофізики;

Провідна установа – Одеський державний політехнічний університет, Міністерство освіти і науки України, Одеса.

Захист дисертації відбудеться "22" 10 2001 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.087.01 в Одеській державній академії холоду за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026, Україна.

Можна ознайомитись у бібліотеці ОДАХ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026, Україна.

2001 року.

Мілованов В.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ



Актуальність теми. В останнє двадцятиріччя особливої важливості для холодильної техніки набула проблема заміни традиційних холодоагентів, що руйнують озонову шару земної атмосфери та підвищують її температуру, альтернативними холодоагентами. Підписання відомих протоколів у Монреалі (1987 р.) і в Кіото (1997 р.) суттєво обмежило використання традиційних, а також вибір нових холодоагентів, які повинні бути енергетично ефективними. Щоб оцінити енергетичну ефективність нового обладнання необхідна інформація про термодинамічні властивості робочих тіл.

Серед речовин – заміників розповсюдженого холодоагенту R22 найбільш перспективними є суміші, створені на основі дифторметану (R32) і пентафторетану (R125). Інформація про термодинамічні властивості вказаних холодоагентів необхідна для розрахунків властивостей цих сумішей. Зазначені речовини становлять також інтерес як робочі тіла енергетичних установок і термотрансформаторів, призначених для використання теплоти низького потенціалу. Найбільш раціональним шляхом отримання даних про термодинамічні властивості є розрахунок за допомогою рівняння стану, складеного на базі певної кількості дослідних даних. Рівняння стану для цих холодо-агентів, складені іншими авторами, мають певні недоліки, а саме, діапазон дії більшості рівнянь недостатньо широкий, а нечисленні єдині рівняння стану для газоподібної та рідкої фаз не описують найбільш надійні дослідні дані з точністю експерименту. Тому розробка рівнянь стану і таблиць термодинамічних властивостей R32 і R125 для широкої області параметрів є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відповідності до Міждержавної програми розробки атестованих даних про фізичні константи і властивості речовин на 1999 – 2001 рр. (розділ 3 "Дані про властивості холодоагентів") і планів науково-дослідних робіт Одеського державного морського університету на 1995 – 1997 рр. (тема «Дослідження термодинамічних властивостей озонобезпечних холодоагентів», № держреєстрації 0195U026605, Інв. № 0298U002283). Вона також відповідає Постанові Кабінету міністрів України №1274 від 17.10.96 р., в якій затверджена програма припинення виробництва та використання озоноруйнуючих речовин до 2000 р. При виконанні в ОДМУ вказаних науково-дослідних робіт автор дисертації був виконавцем усіх розділів і провів більшість розрахунків.

Мета і задачі дослідження. Виходячи з вищесказаного, метою даної роботи є складання на підставі дослідних термічних і калоричних даних єдиних рівнянь стану для R32 і R125 і розрахунок таблиць термодинамічних властивостей цих речовин.

У відповідності до мети роботи були вирішені такі задачі: виконані аналіз стану досліджень термодинамічних властивостей холодоагентів R32 і R125 і оцінка точності наявних термічних і калоричних даних; досліджені ефективність розповсюджених форм єдиного рівняння стану для газу і рідини, а також вплив

використання в рівнянні експоненти від квадрата густини як додаткового дільника у частці членів рівняння на точність опису даних; проаналізовані сучасні методики складання єдиних рівнянь стану, вибрана достатньо ефективна методика і розроблена відповідна програма; складені надійні єдині рівняння стану для R32 і R125, за допомогою яких розраховані таблиці термодинамічних властивостей згаданих речовин для широкої області параметрів.

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі вперше виконані об'єктивне зіставлення розповсюджених форм єдиного рівняння стану газу і рідини і чітка кількісна оцінка підвищення точності апроксимації експериментальних даних при використанні в рівнянні експоненціальних членів. Внесені вдосконалення до методики складання рівняння стану за допомогою ЕОМ, які дозволяють впливати на процес складання і отримувати точні рівняння з помірним числом коефіцієнтів, і розроблена програма складання єдиного рівняння стану з оптимальним набором статистично значущих коефіцієнтів. Отримані єдині рівняння стану холодоагентів R32 і R125, що описують достовірні дослідні дані про термічні і калоричні властивості газу і рідини в більш широкій області температури і тиску, ніж рівняння інших авторів, або з більшою точністю, яка відповідає точності експерименту. За допомогою складених рівнянь розраховані таблиці термодинамічних властивостей R32 і R125 для області температури від 180 до 500 К і тиску від 0,05 до 70 МПа, включаючи криву насичення.

За результатами виконаних досліджень сформульовано **наукові положення**:

1. Форми єдиного рівняння стану, представлені через коефіцієнт стисливості і через вільну енергію Гельмгольца, забезпечують практично однакову точність апроксимації даних про термічні і калоричні властивості газу і рідини. Використання експоненти від квадрата густини як додаткового дільника у частці членів рівняння в обох розглянутих формах в 1,3 – 2,1 рази підвищує цю точність;
2. Для аналітичного опису калоричних властивостей рідини з точністю експерименту необхідно при складанні єдиного рівняння стану не тільки задовольняти правилу Максвелла, але й використовувати додатково відповідні дослідні дані.

Достовірність наукових положень і наукової новизни підтверджується проведенням багатократних розрахунків на підставі надійних даних для еталонної речовини, гарною узгодженістю результатів розрахунків по складеним рівнянням стану R32 і R125 з експериментальними даними про термічні й калоричні властивості цих холодоагентів і порівнянням отриманих результатів з даними інших авторів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що інформація, яка міститься в дисертації, розширює масив довідкових даних про термодинамічні властивості альтернативних холодоагентів. Отримані рівняння стану можуть бути використані для розрахунків термодинамічних властивостей сумішей холодоагентів, а дані про ці властивості необхідні при розробці нових холодильних установок. Запропоновані вдосконалення до методики складання рівнянь стану дозволяють прискорити

цей процес і отримувати надійні рівняння з мінімальною необхідною кількістю коефіцієнтів, які зручніші для використання.

Розроблені рівняння стану і таблиці термодинамічних властивостей холодоагентів R32 і R125 передано в наступні установи: Термодинамічний центр Держнафтогазпрому (м. Київ) для включення в автоматизовану інформаційну систему АВЕСТА і до бази довідкових даних про властивості речовин; ВАТ "РЕФМА" (м. Мелітополь) для використання при проектуванні нового холодильного обладнання; Одеську державну академію холоду та Одеський державний морський університет для включення до банку даних про властивості важливих для техніки речовин і використання при наукових дослідженнях і в навчальному процесі. Документи, що підтверджують впровадження результатів дослідження, наведені у додатку А до дисертації.

Особистий внесок здобувача. При виконанні дисертації використані ідеї та рекомендації наукового керівника з проблеми складання рівнянь стану і визначення термодинамічних властивостей речовин. Особисто здобувачем зроблено основну частину праці, пов'язаної зі збором та аналізом опублікованих даних про термодинамічні властивості холодоагентів R32 і R125. Також він особисто розробив програми складання єдиного рівняння стану і розрахунку таблиць термодинамічних властивостей, удосконалив методику складання рівняння стану і переважно особисто виконав усі розрахунки, результати яких наведені в дисертації, а також аналіз цих результатів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на: 13-му симпозіумі з теплофізичних властивостей (м. Боулдер, США, 1997 р.); 13-му міжнародному конгресі з хімічної техніки CHISA'98 (м. Прага, Чеська республіка, 1998 р.); міжнародній конференції "Проблеми промислової теплотехніки" (м. Київ, Україна, 1999 р.); 15-й Європейській конференції з теплофізичних властивостей (м. Вюрцбург, Німеччина, 1999 р.); 14-му симпозіумі з теплофізичних властивостей (м. Боулдер, США, 2000 р.); щорічних науково-технічних конференціях професорсько-викладацького складу та наукових співробітників Одеського державного морського університету у 1996 – 2000 роках.

Публікації. Основний зміст дисертації опублікований в 7 статтях в наукових журналах, а також у тезах чотирьох міжнародних конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і п'яти додатків, в яких наведені акти про впровадження результатів роботи, графіки відхилень дослідних значень властивостей від розрахованих і таблиці термодинамічних властивостей R32 і R125. Загальний обсяг роботи – 155 сторінок, включаючи 8 рисунків, 35 таблиць і 142 найменувань джерел (на 14 стор.). Обсяг додатків – 93 сторінки.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовані актуальність теми дисертації, показаний її зв'язок з існуючими науковими програмами і темами. Сформульовано мету та визначені задачі дослідження. Розглянуті наукова новизна одержаних результатів і наукові положення, що підлягають захисту. Наведені дані про практичне значення результатів, особистий внесок здобувача, апробацію роботи і кількість публікацій за темою дисертації.

Перший розділ присвячений аналізу стану досліджень термодинамічних властивостей озонобезпечних холодоагентів R32 і R125 і обґрунтуванню необхідності проведення аналітичного опису властивостей цих речовин. Монреальський протокол визначив коло речовин, які повинні бути виведені з вживання в холодильній техніці, а також терміни їх виводу. Наступні збори країн-учасниць Монреальського протоколу скоротили терміни переходу на альтернативні холодоагенти, а також визначили їхній перелік. Результатом цих домовленостей стало проведення численних експериментальних досліджень фізичних, хімічних і теплофізичних властивостей альтернативних холодоагентів. Щоб вибрати нові речовини, необхідно оцінити їхню енергетичну ефективність, оскільки такий перехід не повинен викликати збільшення витрати енергії. Для такої оцінки необхідні рівняння стану цих речовин, тому що за допомогою лише дослідних значень властивостей виконати її неможливо.

Аналіз дослідних даних і рівнянь стану для групи озонобезпечних холодоагентів дозволив встановити, що з цієї групи доцільно вибрати для складання рівнянь стану дифторметан (R32) і пентафторетан (R125), суміші яких розглядаються як можливі заміники фреону R22. Всі наявні термічні і калоричні дані і рівняння стану для цих двох речовин були піддані ретельному аналізу, який показав можливість і доцільність складання надійних рівнянь стану для широкої області параметрів.

Другий розділ присвячений вибору форми рівняння стану і методики його складання. Розгляд переваг і недоліків двох груп рівнянь стану: локальних і єдиних, показав доцільність складання саме єдиних рівнянь. Більшість з них являє собою термодинамічну функцію (частіше з усього коефіцієнт стисливості $Z = pv/RT$), розкладену в ряд. Незалежними змінними у таких рівняннях, як правило, є приведена густина і температура. При розкладанні в ряд звичайно береться або поліном (1), або додаються члени, що містять експоненти від квадрата приведеної густини – рівняння (2):

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}, \quad (1)$$

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{K_i} a_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=3}^{S_i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}. \quad (2)$$

Перевагою форми (1) є простота, а наявність експонент від квадрата густини у формі (2) дозволяє описати p, ρ, T -дані за допомогою меншої кількості членів рівняння.

В останні роки багато авторів стали складати єдині рівняння стану, використовуючи форму, представлену через безрозмірну вільну енергію Гельмгольца:

$$\Phi = \frac{A(\omega, \tau)}{RT} = \alpha(\omega, \tau) + \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right) + \alpha^{id}(\tau), \quad (3)$$

де два останніх доданки визначають властивості у стані ідеального газу. Функція $\alpha^{id}(\tau)$ може бути визначена через дані про теплоємність c_{p0} ідеального газу, функція $\alpha(\omega, \tau)$ – за даними про термічні і калоричні властивості стиснутого газу і рідини. Перевага форми (3) перед попередніми складається в тому, що всі розрахункові значення термодинамічних властивостей можна одержати диференціюванням функції $A(\omega, \tau)$.

У складених раніше рівняннях стану вираз для $\alpha(\omega, \tau)$ містив поліноміальні і експоненціальні доданки. Виконані нами розрахунки, результати яких наведені в дисертації, дозволили встановити, що наявність експоненціальних членів у рівнянні $Z(\omega, \tau)$ підвищує його точність. Щоб перевірити, чи справедливе це і для рівняння $\Phi(\omega, \tau)$ проведено детальне дослідження, у ході якого складено чотири види рівнянь: у формі $Z(\omega, \tau)$ і $\Phi(\omega, \tau)$, з використанням експоненціальних членів і без них. Це дозволяє також з'ясувати, чи впливає вибір розкладеної функції на точність апроксимації даних.

Дослідження проводилися на підставі даних про густину ρ і ізохорну теплоємність c_v метану, які були розраховані по точному єдиному рівнянню стану, що складене Зетцманом і Вагнером. Було використано 1282 значення ρ і 726 значень c_v в однофазній області і на кривих насичення і твердіння в інтервалі приведеної температури від 0,49 до 3,25 до максимального значення приведеної густини 3,57. Правило Максвелла задовольнялося за допомогою p, ρ, T -даних для кривої насичення на 50 ізотермах.

На підставі вказаних даних в першій серії розрахунків були отримані рівняння в формах (1), (2) і два варіанти рівняння (3) з різним числом коефіцієнтів N (від 30 до 50). При складанні всіх рівнянь був використаний єдиний набір статистичних ваг. В другій серії розрахунків до використаних значень густини і теплоємності були додані випадкові похибки, розподілені за нормальним законом в інтервалі від мінус 0,05% до +0,05% для ρ і від мінус 0,5% до +0,5% для c_v . Це моделювало складання рівняння стану на підставі експериментальних даних. З використанням нових вихідних даних були складені нові рівняння у формах $Z(\omega, \tau)$ і $\Phi(\omega, \tau)$ з тим самим числом коефіцієнтів, як і у першій серії. Середні квадратичні відхилення $\delta\rho_{сер}$, $\delta p_{s,сер}$ і $\delta c_{v,сер}$ розрахованих значень властивостей, отриманих у другій серії розрахунків, від вихідних даних показані на рис.1. Аналогічні залежності для першої серії відрізняються тільки дещо меншими значеннями середніх відхилень.

Результати дослідження показали, що точність рівняння: 1) покращується при зростанні числа коефіцієнтів; 2) зростає при використанні експоненціальних членів; 3) практично не залежить від виду самої розкладеної функції. Докладніше результати даного дослідження і їх аналіз наведені у дисертації. Спираючись на ці результати, а

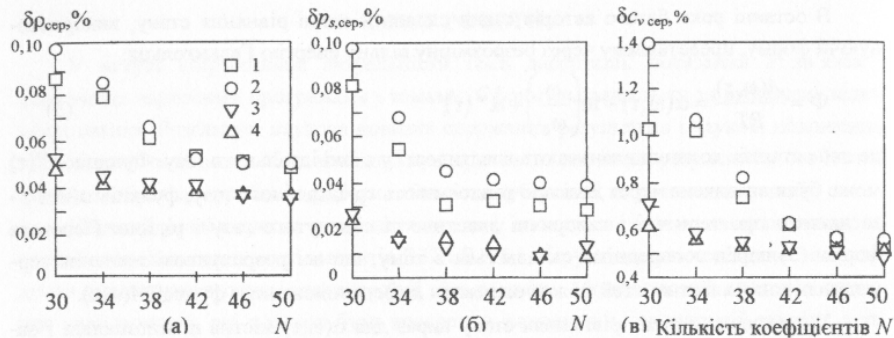


Рис. 1 Середні квадратичні відхилення $\delta\rho_{сep}$, $\delta p_{s,сep}$ і $\delta c_{v,сep}$ розрахованих значень густини (а), тиску насиченої пари (б) та ізохорної теплоємності (в) від вихідних даних для другої серії рівнянь: 1 – для рівняння (1); 2 – для (3) з поліноміальним банком членів; 3 – для (2); 4 – для (3) з використанням експоненціальних членів

також приймаючи до уваги позитивні якості форми рівняння, представленого через вільну енергію, для рівнянь стану холодоагентів вибираємо функцію $\alpha(\omega, \vartheta)$ у вигляді

$$\alpha(\omega, \vartheta) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \vartheta^j + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \vartheta^j, \quad (4)$$

Методика складання рівняння стану базується на методі найменших квадратів. Складові, які входять до мінімізованого квадратичного функціоналу, враховують дані про коефіцієнт стисливості, другий вірйальний коефіцієнт, ізохорну теплоємність та теплоємність вздовж кривої насичення, а також дані для задоволення правила Максвелла. При складанні рівнянь ваги дослідних даних визначаються як величини, зворотні їхнім дисперсіям. Останні можна оцінити за допомогою похибок експерименту.

Всі сучасні методики передбачають вибір у рівнянні статистично найбільш значущих коефіцієнтів за допомогою критерію Ст'юдента. В роботі проаналізовані способи реалізації такого вибору. Для складання рівнянь стану досліджуваних холодоагентів обрано метод покрокового регресійного аналізу, запропонований Вагнером і вдосконалений Армстронгом і Реук, як оптимальний за своєю складністю і ефективністю.

Мінімізація квадратичного функціоналу веде до системи з M нормальних рівнянь з M невідомими, якими є коефіцієнти рівняння стану. Систему можна записати у матричній формі, а потім з окремих матриць формується єдина робоча матриця. Подальші дії, направлені на розв'язання вказаної системи рівнянь, додавання коефіцієнтів, вилучення чи обмін включених до рівняння коефіцієнтів на невключені здійснюються шляхом арифметичних дій над елементами робочої матриці. Аналогічно визначаються статистичні параметри окремих коефіцієнтів і всього рівняння: критерій Ст'юдента, Фішера, дисперсії коефіцієнтів, значення ймовірностей того, що кожен коефіцієнт і

покращення рівняння в цілому є значущими. В матриці також містяться значення коефіцієнтів і зваженої суми S квадратів відхилень дослідних даних від розрахункових.

Метод покрокового регресійного аналізу об'єднує перетворення матриці і проведення статистичних перевірок. На кожному етапі визначається член, додавання якого зменшує S найбільшим чином, і якщо він знайдений, то додається до рівняння. Після перетворення матриці кожен окремий коефіцієнт рівняння перевіряється на значущість. Якщо всі коефіцієнти статистично важливі, наступним кроком є перевірка рівняння в цілому. Коли не має жодного члена, додавання якого суттєво зменшує S , і жоден обмін членів не покращує значення цієї суми, пошукова процедура припиняється.

При виконанні дисертаційної роботи до базового методу були внесені суттєві вдосконалення: 1) регулювалися ваги дослідних даних шляхом обмеження їх мінімальних і максимальних значень; 2) забезпечена зупинка пошукової процедури при досягненні певної кількості членів; 3) впроваджена можливість отримувати різні набори рівнянь з однаковою кількістю коефіцієнтів, змінюючи рівень значущості критерію Ст'юдента. Вдосконалення дозволили ефективно впливати на хід пошуку і отримувати найбільш точні рівняння стану при помірному числі коефіцієнтів.

Для складання рівняння стану була розроблена програма на алгоритмічній мові «Фортран-77» стосовно до рівнянь у формах (2) і (4). Програма складається з декількох модулів, кожен з яких виконує певну задачу і фактично є самостійною програмою. Перший модуль забезпечує формування масиву дослідних даних різних авторів, що використовуються при розрахунках. Другий модуль формує з вихідних даних матрицю для виконання пошукової процедури, а у третьому реалізована процедура покрокового регресійного аналізу. Останні декілька модулів – це програми перевірки отриманого рівняння по вихідним чи іншим даним.

Третій розділ дисертації присвячений складанню єдиного рівняння стану дифторметану і розрахунку таблиць термодинамічних властивостей даної речовини.

Важливу роль у отриманні рівняння стану має вибір якісної ідеально-газової функції, без якої неможливо ввести до мінімізованого функціоналу калоричні дані. Тому проведено аналіз даних про ізобарну теплоємність ідеального газу для R32 і отримано вираз для c_{p0}/R , що найкращим чином узгоджується з даними різних авторів

$$c_{p0}/R = 4,3914 - 0,7156 \cdot \Theta + 0,4365 \cdot \Theta^2 - 0,03702 \cdot \Theta^3. \quad (5)$$

У даному розділі складені два рівняння стану дифторметану. Для першого використані p, ρ, T -дані з 9 джерел, але не використовувалися численні та надійні дані з дисертації де Вріза, які на той момент не були нам відомі. У процесі складання рівняння забезпечувалося задоволення правила Максвелла, а також було включено дані про ізохорну теплоємність c_v і теплоємність рідини вздовж кривої насичення c_s .

Коефіцієнти рівняння визначалися за методикою, описаною вище. Банк членів рівняння містив 70 доданків в поліноміальній частині ($m = 10, r = 6$) і 50 в експоненціа-

льній ($n = 10, s = 5$). З метою одержання рівняння з кількістю коефіцієнтів, що достатня для точного опису дослідних даних в широкій області параметрів, у розрахунках прийняті рівні значності 0,05 для критерію Ст'юдента і 0,25 для критерію Фішера.

Після отримання даних де Вріза було знайдено, що перше рівняння описує ці дані з задовільною точністю, але відхилення перевищують можливі похибки експерименту. Тому було складене нове рівняння стану R32, яке апроксимувало також дані де Вріза. Одночасно з масиву апроксимованих даних було вилучено дані чотирьох авторів, які мали меншу точність, ніж інші дані. При складанні другого рівняння стану, окрім термічних властивостей використовувалися ті ж самі калоричні дані, значення ваг і статистичних параметрів, що й при складанні першого рівняння.

Процес отримання рівняння стану є багатоетапним, що дозволяє відслідковувати вплив додавання окремих властивостей на якість опису різних даних. Апроксимація починалася з p, ρ, T -даних у однофазній області, а потім послідовно додавалися p, ρ, T -дані у насиченні, дані для врахування правила Максвелла, значення теплоємностей c_v і c_s . Врахування даних для кривої насичення підвищило точність їх апроксимації, практично не погіршуючи якість опису даних у однофазній області. Задоволення правилу Максвелла забезпечило приемну точність опису даних про теплоємності c_v і c_s , але тільки додаткове використання дослідних значень c_v і c_s при складанні рівняння стану дозволило описати їх з точністю, що є порівняною з точністю експерименту.

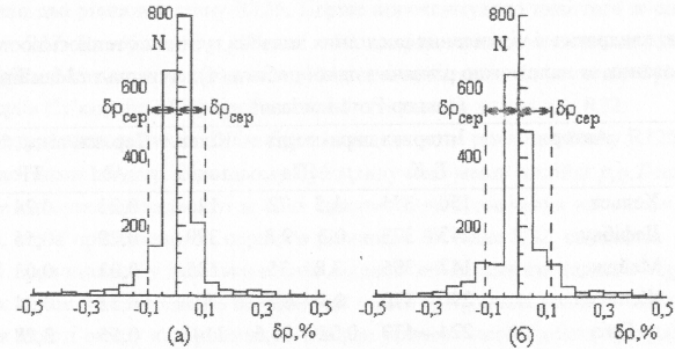
Остаточне рівняння має форму (3), (4), його коефіцієнти наведені у табл. 1. При розрахунках прийняті такі значення критичних параметрів і газової сталої: $T_{кр} = 351,35 \text{ K}$, $\rho_{кр} = 427,00 \text{ кг/м}^3$, $R = 159,821 \text{ Дж/(кг·K)}$.

Таблиця 1

Коефіцієнти a_{ij} і b_{ij} рівняння стану для R32

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}	i	j	b_{ij}	i	j	b_{ij}
1	0	$1,183486 \cdot 10^0$	4	0	$8,081905 \cdot 10^{-2}$	1	4	$-6,546357 \cdot 10^{-2}$	4	5	$6,502963 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-2,430934 \cdot 10^0$	4	2	$-1,999587 \cdot 10^{-1}$	1	5	$-2,784785 \cdot 10^{-1}$	5	3	$2,168338 \cdot 10^{-1}$
1	4	$-1,472179 \cdot 10^{-2}$	4	3	$3,655934 \cdot 10^{-3}$	2	1	$1,113400 \cdot 10^0$	5	4	$-5,499117 \cdot 10^{-1}$
2	0	$-4,506743 \cdot 10^{-1}$	5	2	$8,217181 \cdot 10^{-3}$	2	2	$-2,954417 \cdot 10^0$	6	3	$1,978099 \cdot 10^{-2}$
2	1	$1,721527 \cdot 10^0$	6	0	$-3,230880 \cdot 10^{-3}$	2	4	$4,898234 \cdot 10^0$	6	5	$9,535163 \cdot 10^{-2}$
2	2	$-1,349166 \cdot 10^0$	6	1	$5,778584 \cdot 10^{-3}$	2	5	$-2,354906 \cdot 10^0$	8	4	$-1,425744 \cdot 10^{-2}$
3	1	$-6,052212 \cdot 10^{-1}$	10	0	$-2,536027 \cdot 10^{-6}$	3	5	$-7,709682 \cdot 10^{-1}$	9	2	$3,921874 \cdot 10^{-3}$
3	2	$9,265910 \cdot 10^{-1}$									

Остаточне рівняння стану описує більшість дослідних з такою ж точністю, що і перше рівняння, в той самий час підвищилась точність аналітичного опису найновіших даних де Вріза. На рис. 2 (а) наведена гістограма відхилень $\delta\rho$ для масиву даних, використаних при складанні цього рівняння. На гістограмі не наведені 18 точок, для яких абсолютні значення відхилень лежать в межах 0,5 - 1,0%, але при розрахун-

Рис. 2 - Гістограми відхилень $\delta\rho$ для R32 (а) і R125 (б)

ках значення $\delta\rho_{сер} = 0,10\%$ (для 1946 точок) відповідні відхилення враховані. З рисунку видно, що розподіл відхилень близький до нормального. Значення відхилень для найбільш надійних дослідних даних наведені у вигляді графіків у додатку.

Виконане також порівняння з численними експериментальними даними багатьох дослідників про тиск насиченої пари і про густину пари і рідини на лінії насичення. Воно показало, що складене рівняння стану описує найбільш достовірні дані з точністю, що відповідає точності експерименту. Порівняння розрахованих значень швидкості звуку з експериментальними даними Такагі (120 точок) і Піреса (305 точок), які в сукупності охоплюють область температури 243 - 373 K і тиску 0,3 - 65 МПа, показало, що середні квадратичні відхилення дослідних даних від розрахункових складають 0,56% і 0,70% відповідно.

Серед відомих рівнянь стану для R32 тільки рівняння, складені Ауткольт і Мак-Лінденом (1995) і Тільнер-Ротом і співавторами (1998) діють в такій же широкій області параметрів, як рівняння (4), одержане нами. З метою оцінки якості трьох згаданих рівнянь виконана перевірка їх точності на підставі найбільш надійних даних, використаних при складанні рівняння (4). Результати перевірки, наведені у табл. 2, свідчать про те, що рівняння (4) є більш точним, ніж рівняння згаданих авторів.

За допомогою складеного єдиного рівняння стану розраховані таблиці термодинамічних властивостей газоподібного і рідкого диформетану для лінії насичення в інтервалі температур від 180 до 345 K (з кроком 5 K) і для однофазної області в інтервалі температур від 180 до 500 K (з кроком 10 K) при значеннях тиску від 0,05 до 70 МПа. В таблицях наведені значення густини, ентальпії, ентропії, теплоємностей c_v і c_p , швидкості звуку і адиабатного дросель-ефекту в Міжнародній системі одиниць СІ. Значення властивостей розраховані за формулами, що отримані стосовно до рівняння стану у формі (3), (4) на підставі відомих термодинамічних співвідношень. Ідеально-газові складові властивостей розраховувалися на підставі рівняння (5).

Таблиця 2

Середні квадратичні відхилення дослідних значень густини і теплоємностей c_v і c_s від розрахованих за допомогою рівнянь з даної роботи (4), Ауткольт і МакЛіндена (АМ) і Тільнер-Рота і співавторів (ТР).

Рік	Автор	Інтервал параметрів		Кільк. точок	Сер. кв. відх., % для рівн.:		
		T, K	p, MPa		АМ	ТР	(4)
1993	Хольст	150 – 375	1,5 – 72	126	0,23	0,24	0,14
1994	Дефібау	243 – 373	0,3 – 9,8	379	0,29	0,56	0,12
1996	Мейдж	142 – 396	3,8 – 35	135	0,03	0,03	0,03
1996	Женг	290 – 370	0,1 – 6,5	81	0,32	0,24	0,10
1997	де Вріз	224 – 433	0,02 – 20,6	1143	0,55	3,28	0,08
1995	Дані про $\rho''(T)^a$	140 – 340	$8 \cdot 10^{-5} - 4,6$	41	1,36	0,51	0,17
1995	Дані про $\rho'(T)^a$	140 – 340	$8 \cdot 10^{-5} - 4,6$	41	0,06	0,05	0,03
1995	Дані про $\rho_s(T)^a$	140 – 340	$8 \cdot 10^{-5} - 4,6$	41	0,12	0,34	0,16/0,12 ^б
1996	Дані про c_v	153 – 341	5,2 – 32	73	0,51	0,28	0,31
1996	Дані про c_s	141 – 342	$1 \cdot 10^{-4} - 4,8$	101	1,48	0,41	0,85

а) Використані дані з роботи Ауткольт і МакЛіндена.

б) При умові виключення однієї точки при $T = 140 K$ з відхиленням $-0,72\%$.

Складене рівняння не дає явної залежності густини від T і p . Тому програма розрахунку таблиць, розроблена нами, передбачає визначення на першому етапі кореня ω рівняння високого ступеню методом покорокового половинного ділення. Потім розраховуються значення всіх інших властивостей. При розрахунках властивостей на лінії насичення за початкове наближення прийняті значення ρ_s , ρ'' і ρ' , що розраховані для заданих значень T_s за допоміжними рівняннями відповідних кривих. Ці наближені значення уточнюються на підставі правила Максвелла, і уточнені значення густини ρ'' і ρ' використовуються для розрахунків властивостей насичених пари і рідини.

Розраховані значення термодинамічних властивостей ми порівняли з табличними даними деяких авторів для лінії насичення та с даними Тільнер-Рота і співавторів для однофазної області (що охоплюють область тиску тільки до 7 МПа). Це порівняння показало в цілому добру узгодженість нашого рівняння з табличними даними. Внаслідок порівняння з експериментальними даними про термічні і калоричні властивості R32 і з існуючими табличними даними можна зробити висновок, що розраховані за рівнянням стану (4) таблиці термодинамічних властивостей R32 є надійними.

Четвертий розділ присвячений складанню єдиного рівняння стану пентафторстану і розрахунку таблиць його термодинамічних властивостей. Проаналізовано існуючі дані про ізобарну теплоємність ідеального газу для R125 і на їх підставі отримано вираз для c_{p0}/R

$$c_{p0}/R = 2,9072 + 3,4063 \cdot \Theta - 0,18355 \cdot \Theta^2 \quad (6)$$

Складені два рівняння стану R125. Перше апроксимувало дані того ж самого типу, що і для R32. Використані p, ρ, T -дані з 10 джерел, крім невідомих на той момент даних де Вріза. Методика визначення коефіцієнтів рівняння, банк членів і рівні значності критеріїв Ст'юдента і Фішера були прийняті такими ж, як і для R32.

Після отримання даних де Вріза було складене нове рівняння стану R125, яке апроксимувало також ці дані. При цьому було вилучено менш надійні p, ρ, T -дані трьох авторів, але використовувалися ті ж самі калоричні дані, значення ваг і статистичних параметрів, що й при складанні першого рівняння. Як і для R32, складання рівняння стану R125 проводилося у декілька етапів шляхом послідовного додання термічних і калоричних даних. Підтверджено позитивний вплив врахування правила Максвелла на підвищення якості опису калоричних даних для рідини і необхідність врахування цих даних для їх точного відображення.

Остаточне рівняння має форму (3), (4), його коефіцієнти наведені у табл. 3. При розрахунках прийняті такі значення критичних параметрів і газової сталої: $T_{кр} = 339,33 K$; $\rho_{кр} = 571,29 \text{ кг/м}^3$; $R = 69,275 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$.

Наведене рівняння стану надійно описує дослідні дані для однофазної області і для кривої насичення. На рис. 2 (б) наведена гістограма відхилень δ_r для масиву даних, використаних при складанні рівняння. На гістограмі не наведені 16 точок, для яких абсолютні значення відхилень лежать в межах 0,5 - 1,0%, але при розрахунках значення $\delta_{r, \text{ср}} = 0,12\%$ (для 1668 точок) ці відхилення враховані. Гістограма свідчить про те, що розподіл відхилень близький до нормального.

Таблиця 3

Коефіцієнти a_{ij} і b_{ij} рівняння стану для R125

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}	i	j	b_{ij}	i	j	b_{ij}
1	0	$2,825627 \cdot 10^{-1}$	5	0	$1,118047 \cdot 10^{-1}$	1	4	$1,203782 \cdot 10^{-1}$	4	3	$-5,648372 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-6,854910 \cdot 10^{-1}$	5	2	$-1,217283 \cdot 10^{-1}$	2	1	$1,687868 \cdot 10^1$	5	4	$1,643516 \cdot 10^{-1}$
1	3	$-9,975127 \cdot 10^{-1}$	6	0	$-3,381068 \cdot 10^{-2}$	2	2	$-6,643158 \cdot 10^1$	6	1	$6,900750 \cdot 10^{-1}$
2	1	$6,445149 \cdot 10^{-1}$	7	1	$7,828134 \cdot 10^{-3}$	2	3	$9,473412 \cdot 10^1$	6	2	$-1,066543 \cdot 10^0$
2	3	$4,024926 \cdot 10^{-1}$	7	2	$2,074012 \cdot 10^{-3}$	2	4	$-5,988361 \cdot 10^1$	6	4	$3,699827 \cdot 10^{-1}$
3	1	$-7,060325 \cdot 10^{-1}$	7	4	$-5,912590 \cdot 10^{-5}$	2	5	$1,396914 \cdot 10^1$	7	5	$-4,472888 \cdot 10^{-1}$
4	2	$2,621465 \cdot 10^{-1}$	8	3	$8,017074 \cdot 10^{-5}$	3	2	$6,765262 \cdot 10^{-1}$	10	1	$6,506423 \cdot 10^{-3}$
			10	1	$-5,547434 \cdot 10^{-5}$	4	1	$-5,880934 \cdot 10^{-2}$	10	3	$-8,564364 \cdot 10^{-3}$

Порівняння з дослідними даними багатьох авторів про тиск насиченої пари і густину насичених пари і рідини показало, що рівняння стану описує найбільш достовірні дані з точністю експерименту. Зіставлення розрахованих значень швидкості звуку з експериментальними даними Такагі (167 точок) і Хозумі (72 точок), які охоплюють область температури 241 - 343 K і тиску 0,01 - 32 МПа, показало, що середні квадратичні відхилення дослідних даних від розрахованих дорівнюють 0,54% і 0,07%

відповідно. Також добрі результати дала перевірка по дослідним даним про ізобарну теплоємність і ентальпію.

Серед рівнянь стану для R125 тільки рівняння, складені Ауткольт і МакЛінденом (1995) і Тільнер-Ротом і співавторами (1998) діють в широкій області параметрів. Перевірка їх точності на підставі найбільш надійних p, ρ, T -даних, а також даних про теплоємності c_v і c_s , використаних нами при складанні рівняння (4), свідчить про те, що останнє рівняння точніше, ніж рівняння згаданих авторів (табл. 4).

Таблиця 4

Середні квадратичні відхилення дослідних значень густини і теплоємностей c_v і c_s від розрахованих за допомогою рівнянь з даної роботи (4), Ауткольт і МакЛіндена (AM) і Тільнер-Рота і співавторів (TP).

Рік	Автори	Інтервал параметрів		Кільк. точок	$\delta\rho_{\text{сер.}}$, % для рівн.:		
		T , К	p , МПа		AM	TP	(4)
1991	Заусасв і Кльощкій	273 - 443	0,6 - 6,1	43	0,80	0,36	0,23
1992	Дефібау	275 - 369	1,6 - 6,3	150	0,33	0,20	0,16
1993	Дуарте	180 - 480	0,2 - 68	211	0,40	0,17	0,17
1995	Йе і співавт.	290 - 390	0,1 - 3,6	93	0,25	0,14	0,14
1995	Бойз, Вебер	273 - 363	0,3 - 4,6	80	0,21	0,07	0,05
1996	Мейдж	178 - 398	3,6 - 35	77	0,06	0,04	0,02
1997	де Вріз	243 - 413	0,02 - 19,8	952	0,45	0,17	0,08
1995	Дані про $\rho'(T)^a$	180 - 330	0,006-3	31	0,50	0,54	0,34
1995	Дані про $\rho'(T)^a$	180 - 330	0,006-3	31	0,04	0,08	0,07
1995	Дані про $\rho_s(T)^a$	180 - 330	0,006-3	31	0,27	0,09	0,07
1996	Дані про c_v	200 - 342	3,8 - 33,3	99	0,54	0,59	0,45
1996	Дані про c_s	176 - 278	$4 \cdot 10^{-3}$ - 0,8	93	0,47	0,54	0,29

а) Використані дані з роботи Ауткольт і МакЛіндена.

За допомогою складеного єдиного рівняння стану розраховані таблиці термодинамічних властивостей газоподібного і рідкого пентафторетану для лінії насичення в інтервалі температур від 180 до 335 К і для однофазної області в інтервалі температур від 180 до 500 К при значеннях тиску від 0,05 до 70 МПа. В таблицях наведені ті ж самі властивості з тим же кроком, що і для R32. Методика розрахунків властивостей описана вище, а ідеально-газові складові розраховувалися на підставі рівняння (6).

Порівняння розрахованих значень властивостей з табличними даними деяких авторів для лінії насичення та с даними Тільнер-Рота і співавторів для однофазної області (при значеннях тиску до 7 МПа) показало добру узгодженість цих значень з табличними даними. Ця обставина, а також добрі результати порівняння з експериментальними даними про термічні і калоричні властивості R125, дають підстави вважати розраховані нами таблиці термодинамічних властивостей R125 точними.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано експериментальні термічні і калоричні дані і рівняння стану для дифторметану (R32) і пентафторетану (R125) і зроблений висновок про доцільність складання для цих речовин єдиних рівнянь стану.

2. Зіставлені чотири розповсюджені форми єдиного рівняння стану, представлено-го через коефіцієнт стисливості Z або через вільну енергію Гельмгольца Φ , з використанням експоненти від квадрата густини як дільника у частці членів рівняння або без неї. Встановлено, що рівняння у формах $Z(\omega, \tau)$ і $\Phi(\omega, \tau)$ забезпечують практично однакову точність опису даних про термодинамічні властивості газу і рідини. Включення експоненти від квадрата густини істотно підвищує точність цих рівнянь. Для рівнянь стану R32 і R125 вибрана форма $\Phi(\omega, \tau)$ з використанням експоненціального дільника як більш зручна для розрахунків ніж форма $Z(\omega, \tau)$.

3. Розглянуто методи складання єдиного рівняння стану за допомогою ЕОМ. Для використання обрано досить простий і надійний метод покрокового регресійного аналізу, до якого внесені вдосконалення, що дозволяють одержувати найбільш точні рівняння стану при помірному числі коефіцієнтів. Розроблено програму, що реалізує обраний метод і дозволяє одержувати рівняння з оптимальним набором статистично значущих коефіцієнтів.

4. Показана доцільність багатоетапного підходу до апроксимації різномірних експериментальних даних, який складається в послідовному ускладненні мінімізованого функціонала і в оцінці точності опису даних та їхньої взаємної узгодженості на кожному етапі розрахунків.

5. Встановлено, що урахування правила Максвелла при складанні єдиного рівняння стану недостатнє для забезпечення опису калоричних властивостей рідини з точністю експерименту. Для досягнення такої точності треба використовувати при визначенні коефіцієнтів рівняння відповідні дослідні дані.

6. На підставі відібраних даних складені єдині рівняння стану, що відображають властивості R32 і R125 у всій області параметрів, дослідженої експериментально, точніше, ніж раніше опубліковані рівняння стану. Отримані рівняння використовуються в банках даних про теплофізичні властивості технічно важливих газів і можуть застосовуватися у системах автоматизованого проектування холодильних установок.

7. За допомогою отриманих єдиних рівнянь стану і спеціально розробленої програми розраховані таблиці термодинамічних властивостей R32 і R125 для області температури 180 - 500 К і тиску 0,05 - 70 МПа (включаючи криву насичення). Одержані значення властивостей добре узгоджуються з табличними даними інших авторів та охоплюють значно ширший інтервал тиску. Таблиці наведені у додатку до дисертації.

ОПУБЛІКОВАНІ РОБОТИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Vasserman A.A., Fominsky D.V. Comparison of the Efficiency of Polynomial and Exponential Forms of Equations of State // *Int. J. Thermophys.* - 1998. - V.19, №6. - P. 1577-1583.
2. Вассерман А.А., Фоминский Д.В. Уравнение состояния для озонобезопасного хладагента R-125 // *Вісник Одеського державного морського університету*. - 1998. - №1. - С. 118-122.
3. Вассерман А.А., Фоминский Д.В. Уравнение состояния для дифторметана (R32) // *Промышленная теплотехника*. - 1999. - Т. 21, №2-3. - С. 159-163.
4. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Фоминский Д.В. Банк данных о теплофизических свойствах хладагентов // *Нові інформаційні технології навчання в учбових закладах України*. - Одеса: ОДМУ. - 1999. - С. 88-89.
5. Вассерман А.А., Фоминский Д.В. Термодинамические свойства хладагента R125 // *Вісник Одеського державного морського університету*. - 1999. - №3. - С. 134-144.
6. Фоминский Д.В. Единое уравнение состояния дифторметана // *Холодильна техніка і технологія*. - 1999. - №64. - С. 159-163.
7. Vasserman A.A., Fominsky D.V. Precision of some forms of unified equation of state (on the basis of methane data) // *High Temps. - High Press.* - 2000. - V.32. - P. 271-276.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

a, b – коефіцієнти рівняння; T – температура, К; p – тиск, МПа; ρ – густина, кг/м^3 ; v – питомий об'єм, $\text{м}^3/\text{кг}$; Z – коефіцієнт стисливості; R – газова стала, Дж/(кг·К); c – теплоємність, Дж/(кг·К); A – вільна енергія Гельмгольца, Дж/кг; $\Phi = A/RT$ – безрозмірна вільна енергія; $\omega = \rho/\rho_{\text{кр}}$, $\tau = T_{\text{кр}}/T$ – зведені густина і температура, $\vartheta = 1/\tau$, $\Theta = T/100$.

Індекси

Властивості: ' – на лінії кипіння; " – на лінії конденсації; s – на лінії насичення; кр – у критичній точці; $id, 0$ – у стані ідеального газу; p – процес при постійному тиску; v – процес при постійному об'ємі; сер – середнє значення.

АНОТАЦІЯ

Фоминський Д.В. Термодинамічні властивості озонобезпечних холодоагентів R32 і R125. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 - Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. Одеська державна академія холоду, Одеса, 2001.

Виконаний огляд даних про термодинамічні властивості озонобезпечних холодоагентів дифторметану (R32) і пентафторетану (R125). Проаналізовані декілька найбільш розповсюджених форм рівняння стану. Шляхом порівняльних розрахунків вибрана оптимальна форма, яку використано при апроксимації даних для досліджуваних

речовин. Розглянуті методики отримання рівняння стану і вибрана ефективна методика. Розроблена програма складання рівняння стану з набором статистично значущих коефіцієнтів.

На підставі численних дослідних даних різних авторів про термічні і калоричні властивості R32 і R125 складені їхні єдині рівняння стану, які описують ці дані в широкій області параметрів з високою точністю. За допомогою складених рівнянь розраховані таблиці термодинамічних властивостей досліджуваних холодоагентів в інтервалах параметрів $T = 180 - 500$ К, $p = 0,05 - 70$ МПа, включаючи криву насичення.

Ключові слова: озонобезпечні холодоагенти, дифторметан, пентафторетан, рівняння стану, термодинамічні властивості.

ABSTRACT

Fominsky D.V. Thermophysical properties of ozone-safe refrigerants R32 and R125. - The manuscript.

Thesis for a candidate of engineering science degree by speciality 05.14.06 - Technical thermophysics and industrial heat power engineering. Odessa state academy of refrigeration, Odessa, 2001.

A survey of data on thermodynamic properties of ozone-safe refrigerants difluoromethane (R32) and pentafluoroethane (R125) has been carried out. Some of the most widespread forms of equation of state are analyzed. By means of the comparative calculations the most optimal form has been chosen. This form was used at the approximation of the data for the investigated substances. The methods of development of an equation of state have been considered, and an effective one has been chosen. A program of development of an equation of state with a set of statistically significant coefficients has been created.

On the basis of numerous experimental data obtained by different authors on thermal and caloric properties of R32 and R125 their unified equations of state have been compiled. These equations describe the data in wide range of parameters with high precision. With the help of the developed equations of state the tables of thermodynamic properties of the researched refrigerants have been calculated in the range of parameters $T = 180 - 500$ K, $p = 0.05 - 70$ MPa, including the saturation line.

Key words: ozone-safe refrigerants, difluoromethane, pentafluoroethane, equations of state, thermodynamic properties.

АННОТАЦІЯ

Фоминский Д.В. Термодинамические свойства озонобезопасных хладагентов R32 и R125. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 - Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. Одесская государственная академия холода, Одесса, 2001.

Необходимость замены озоноразрушающих хладагентов альтернативными обусловила проведение большого числа экспериментальных исследований свойств ди-

фторметана (R32) и пентафторэтана (R125), входящих в состав смесей – заменителей хладагента R22. Анализ накопленных экспериментальных данных показал возможность и целесообразность составления для этих веществ уравнений состояния, которые позволят рассчитывать их термические и калорические свойства, необходимые для расчета свойств новых рабочих веществ холодильных установок.

Поскольку форма уравнения состояния влияет на его точность, были исследованы наиболее распространенные формы уравнения состояния с целью выбора оптимальной. Сопоставлялись уравнения в формах, представляющих свободную энергию Гельмгольца либо коэффициент сжимаемости как функции температуры и плотности, содержащие либо только полиномиальные члены, либо дополнительный делитель – экспоненту от квадрата плотности. Исследование проводилось путем составления уравнений состояния в этих формах на основании точных и согласованных термических и калорических данных для эталонного вещества (метана). Результаты исследования показали, что вид аппроксимируемой термодинамической функции почти не влияет на точность получаемых уравнений состояния. В то же время включение экспоненты от квадрата плотности существенно повышает точность этих уравнений.

Рассмотрены методы составления уравнения состояния и за основу для практического использования был выбран метод пошагового регрессионного анализа как оптимальный по точности аппроксимации и сложности реализации. В метод внесены усовершенствования, позволяющие получать наиболее точные уравнения состояния при умеренном числе коэффициентов. Разработана программа составления уравнения состояния с набором статистически значимых коэффициентов.

На основании экспериментальных данных разных авторов о термических и калорических свойствах фреонов R32 и R125 составлены единые уравнения состояния этих веществ. При этом было показано, что для описания калорических свойств жидкой фазы с точностью эксперимента недостаточно удовлетворять правилу Максвелла; для достижения такой точности необходимо использовать при составлении уравнения опытные калорические данные. Уравнения справедливы в интервалах параметров $\Delta T = 140 - 433$ К, $\Delta p = 0,02 - 72$ МПа для R32 и $\Delta T = 178 - 480$ К, $\Delta p = 0,02 - 68$ МПа для R125 соответственно. Сравнение с опытными данными показало, что полученные уравнения состояния отображают их во всей области параметров, исследованной экспериментально, точнее, чем имеющиеся уравнения.

С помощью уравнений состояния рассчитаны таблицы термодинамических свойств R32 и R125 для области температур 180 – 500 К и давлений 0,05 – 70 МПа (включая кривую насыщения). Сопоставление рассчитанных значений с табличными данными других авторов (представленных в гораздо более узком интервале давления) показало хорошее согласование с ними.

Ключевые слова: озонобезопасные хладагенты, дифторметан, пентафторэтан, уравнения состояния, термодинамические свойства.