

Автореферат
172

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

ЛОЗОВСЬКИЙ ТАРАС ЛЕОНТІЙОВИЧ



УДК 536.42+536.445+536.71:
:621.564.2

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ХОЛОДОАГЕНТУ
R410A В ПОЛІЕФІРНОМУ КОМПРЕСОРНОМУ МАСТИЛІ
(Експеримент, методи прогнозування)

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова
теплоенергетика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація є рукописом

Робота виконана в Одеській державній академії холоду (ОДАХ)
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Железний Віталій Петрович,
завідуючий кафедри інженерної теплофізики Одеської
національної академії харчових технологій МОНМС
України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Альохін Олександр Давидович,
професор кафедри молекулярної фізики фізичного
факультету Київського національного університету
імені Тараса Шевченка МОНМС України;

доктор технічних наук, професор
Вассерман Олександр Анатолійович,
професор кафедри судових енергетичних установок
і технічної експлуатації Одеського національного
морського університету МОНМС України.

Захист дисертації відбудеться **“26 ” листопада 2012 р.** о **11:30** годині
в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.087.01 в Одеській
державній академії холоду за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082,
Україна.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОДАХ за адресою:
вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Автореферат розісланий **“26 ” жовтня 2012 року.**

Головний секретар
Вченої ради

Мілованов В. І.

XV 1027
ІНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
БІБЛІОТЕКА

1

ГАЛУЗЕВИЙ ВІДДІЛ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Реальним робочим тілом (РРТ) у парокомпресорних холодильних системах є розчин, що складається з холодаагенту і мастила (РХМ). Тому при розробці заходів, спрямованих на підвищення енергетичної ефективності холодильного обладнання, необхідно володіти інформацією про термодинамічні властивості не тільки чистого холодаагенту, а й РРТ. З аналізу опублікованих даних про властивості РХМ випливає, що більшість робіт присвячено дослідженням фазових рівноваг і в'язкості, у той час як дані про густину, капілярну стalu, поверхневий натяг РХМ у літературі практично відсутні.

Як показує аналіз, якість опису експериментальних даних з фазових рівноваг РХМ у рамках існуючих моделей залишається на низькому рівні. Відсутність інформації про псевдоクリтичні параметри, неможливість використання правила Максвелла ускладнюють подальший розвиток методів моделювання теплофізичних властивостей розчинів холодаагент / мастило.

Серед вчених, які працювали в рамках даних наукових напрямків, і на публікації яких автор спирається при вирішенні розглянутих у дисертації завдань, слід назвати такі імена: Бадилькес I.C., Vamling L., Геллер В.З., Youbi-Idrissi M., Barbosa J., Spauschus H., Yokozeki A., Лавренченко Г.К., Мазур В.А., Мельцер Л.З. та інші.

З'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до: Постанови Кабінету Міністрів України № 256 від 04.03.2004 р., яка надала чинності програмі призупинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин на 2004-2030 рр. і є складовою частиною досліджень, проведених у рамках виконання науково-дослідної роботи МК 09/04, № держ. реєстр. 0109U000412 та кафедральної тематики «Комплексні дослідження теплофізичних властивостей речовин, перспективних для використання в промисловості».

Метою роботи: є створення науково обґрунтованої бази даних з теплофізичних властивостей розчинів сумішевого холодаагенту R410A з компресорним мастилом Reniso Triton SEZ 32; розробка методики прогнозування фазових рівноваг рідина-пара РХМ з використанням кубічних рівнянь стану й урахуванням впливу ефективного складу поверхневого шару рідкої фази.

Об'єктами дослідження є розчини сумішевого озонобезпечного холодаагенту R410A з компресорним поліефірним мастилом Reniso Triton SEZ 32.

Предметом дослідження є закономірності зміни термодинамічних властивостей розчинів холодаагентів із компресорними мастилами з урахуванням модельних уявлень Гуггенгейма про поверхневий шар розчинів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- виконати експериментально-розрахункове дослідження фазових рівноваг рідина-рідина, рідина-пара, густини та поверхневого натягу розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32, а та-

кож капілярної сталої і тиску насыченої пари модельної суміші холодаагентів R134a/R143a;

- розробити методику прогнозування псевдокритичних параметрів РХМ, концентрації поверхневого шару та поверхневого натягу холодаагентів та їх розчинів з мастилами;
- розробити таблиці довідкових даних з термодинамічних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32;
- розробити модель для прогнозування фазових рівноваг рідина-пара досліджених РХМ на основі кубічного рівняння стану з урахуванням ефективної концентрації поверхневого шару РХМ;

Вирішення сформульованих завдань досягнуто в рамках таких **методів дослідження: експериментальних досліджень** капілярної сталої та тиску пари на лінії кипіння суміші холодаагентів R134a/R143a; капілярної сталої, густини і тиску пари на лінії кипіння розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32; параметрів кривої розшарування розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 і баротропного ефекту;

теоретичних досліджень, а саме: розробки методики прогнозування поверхневого натягу сумішевих холодаагентів, концентрації поверхневого шару РХМ і псевдокритичних параметрів РХМ; створення моделі для прогнозування фазових рівноваг рідина-пара РХМ на основі кубічних рівнянь стану з урахуванням ефективної концентрації поверхневого шару; розрахунок таблиць довідкових даних з фазових рівноваг рідина-пара розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32;

Наукова новизна виконаної роботи полягає в тому, що:

– вперше виконано експериментально-розрахункове дослідження термодинамічних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32, в результаті якого вперше отримано дані з параметрів фазових рівноваг рідина-пара, рідина-рідина розчинів сумішевого холодаагенту R410A і його компонентів (R32, R125) з мастилом Reniso Triton SEZ 32 і визначено зону існування баротропного ефекту;

– розроблено новий метод прогнозування поверхневого натягу галоїдохідних холодаагентів та їх розчинів, в якому принципи розширеного скейлінга інтегровані в структурно-аддитивний метод розрахунку поверхневого натягу;

– вперше концепція трифазної моделі рівноваг рідина-пара, в якій враховуються термодинамічні особливості поверхневого шару рідкої фази, застосована для розрахунку поверхневого натягу РХМ, прогнозування псевдокритичних температур РХМ і моделювання фазових рівноваг;

– вперше доведено, що при врахуванні відмінності складу поверхневого шару РХМ від складу об'ємної фази псевдокритичні параметри, отримані з різних теплофізичних властивостей, співпадають;

– розроблено новий метод визначення параметрів кубічного рівняння стану з викорис-

танням інформації про показник заломлення, без залучення даних про критичні параметри компонентів.

Обґрунтованість і достовірність отриманих наукових результатів підтверджується коректною постановкою виконаних досліджень, проведенням тарувальних експериментів і виконаним аналізом похибок експериментальних даних.

Практична цінність результатів роботи полягає в тому, що отримані дані з фазових рівноваг рідина-рідина, поверхневого натягу, густини та тиску пари на лінії кипіння розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 можуть бути використані при проектуванні холодильного обладнання, моделюванні процесів кипіння у випарнику, підвищенні показників ефективності компресорної системи за рахунок контролю за циркуляцією мастила по контуру компресорної системи.

Запропоновані методи прогнозування поверхневого натягу галоїдохідних холодаагентів та їх розчинів з мастилами, визначення складу поверхневого шару РХМ, методи прогнозування псевдокритичних параметрів РХМ і моделювання фазових рівноваг РХМ і його компонентів дозволяють істотно зменшити обсяг дорогих експериментальних досліджень.

Особистий внесок автора. Особисто здобувачем виконано основний обсяг експериментальних досліджень фазових рівноваг, густини, поверхневого натягу розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 і поверхневого натягу розчинів R134a/R143a, розроблені алгоритми розрахунку теплофізичних властивостей холодаагентів і РХМ. Дисертантом розроблені таблиці довідкових даних з теплофізичних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32.

Апробація роботи. Основні результати виконаних досліджень доповідались автором на 14 конференціях, у тому числі: XII Російській конференції з теплофізичних властивостей речовин, Росія, м. Москва, жовтень 2008 р.; Seventeenth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado USA, June 21-26, 2009; 6 Міжнародна науково-технічна конференція "Сучасні Проблеми холодильної техніки та технології", м. Одеса, 2009 р.; 5th International Conference " Physics Liquid Matter: Modern problems "May 21 -24, 2010. Kyiv, Ukraine; 23rd IIR International Congress of Refrigeration, August 21-26, 2011, Prague, Czech Republic; VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні Проблеми холодильної техніки і технології», 14-16 вересня 2011р., ОДАХ; VI Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення малої хладотеплотехніки – використання холоду в харчовій галузі», 19-21 вересня, 2012, м. Донецьк.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 6 статтях, опублікованих у фахових періодичних виданнях, 6 друкованих працях, опублікованих у збірниках наукових праць міжнародних конференцій, та 13 праць, опублікованих у формі тез у збірниках доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури, з 213 джерел і 3 додатків. Робота містить 149 сторінок тексту, включаючи 62 рисунки, 30 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, відображене її зв'язок з існуючими державними програмами та держбюджетною науковою тематикою ОДАХ, сформульовано мету та визначено завдання дослідження. Представлена наукова новизна і практична цінність виконаних досліджень, зазначено особливості внесок здобувача, представлені відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи і публікації.

У **першому розділі** розглянуто методичні особливості дослідження розчинів холодаагентів у компресорних мастилах. Обговорюється вплив мастила на термодинамічні властивості і фазові рівноваги реального робочого тіла парокомпресійної холодильної машини. Показано, що відсутність врахування впливу домішок мастила в холодаагенті при виборі альтернативних холодаагентів стримує технологічний прогрес у холодильному машинобудуванні.

У розділі наведено короткий огляд експериментальних робіт, присвячених дослідженню термодинамічних властивостей РХМ. Аналізуючи опубліковану інформацію про властивості РХМ, можна дійти висновку, що реальна похибка опублікованих експериментальних даних значно вище авторської оцінки. Це пояснюється відсутністю врахування джерел методичних похибок, які характерні для експериментальних досліджень фазових рівноваг РХМ, котрі детально розглянуті в роботах здобувача. Автор дійшов висновку, що однією з основних проблем, що виникають при термодинамічній інтерпретації отриманих експериментальних даних з поверхневого натягу РХМ, а також з фазових рівноваг рідинного пара, є відсутність інформації про властивості поверхневого шару, склад якого відрізняється від складу рідкої фази РХМ.

Другий розділ присвячений експериментальним дослідженням термодинамічних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 і поверхневого натягу суміші холодаагентів R134a / R143a.

Комплексне експериментальне дослідження термодинамічних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 було виконано на лабораторному обладнанні, створеному на кафедрі інженерної теплофізики. Ці установки реалізують статичний метод вимірювання тиску насиченої пари, пікнометричний метод вимірювання густини і модифікований диференціальний метод капілярного підняття для вимірювання поверхневого натягу. У дисертації приводиться опис експериментальних установок, методики проведення досліджень, результати тарувальних дослідів і аналіз похибок отриманих даних.

Фазові рівноваги рідина-рідина розчинів холодаагенту R410A і його компонентів R125, R32 з мастилом Reniso Triton SEZ 32 досліджувались на установці, що складається зі

скляного вимірювального осередку, розміщеного в термостаті. У процесі дослідження було встановлено, що холодаагент R125 повністю розчиняється в компресорному мастилі в інтервалі температур від мінус 60 °C до плюс 50 °C у всьому діапазоні концентрацій холодаагенту в розчині. Рівноваги холодаагентів R410A і R32 з компресорним мастилом було досліджено в інтервалі температур від мінус 40 °C до плюс 52 °C у всьому діапазоні концентрацій. Виконані дослідження рівноваг рідина-рідина, показують, що для розчинів мастила Reniso Triton SEZ 32 з холодаагентами R410A і R32 крива розшарування належить до типу А (див. рис. 1). У процесі дослідження розчинів холодаагентів R410A і R32 з мастилом Reniso Triton SEZ 32 спостерігався баротропний ефект. Цей ефект буде чинити певний вплив на процеси кипіння розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 у випарнику.

Комплексне експериментальне дослідження термодинамічних властивостей розчинів сумішевого холодаагенту R410A і поліефірного мастила Reniso Triton SEZ 32 проведено в інтервалах параметрів: $0 \leq x_{\text{Ref}} \leq 1$; $15^{\circ}\text{C} \leq T \leq 53^{\circ}\text{C}$; $0,8 \text{ MPa} \leq P \leq 3,2 \text{ MPa}$. У роботі значну увагу приділено дослідженням селективної розчинності компонентів сумішевого холодаагенту R410A в компресорному мастилі. Показано, що відмінність складів холодаагенту R410A в паровій і рідкій фазах розчинів з компресорним мастилом Reniso Triton SEZ 32 незначна – від 1% до 5%.

Результати проведених досліджень показані на рис. 1 - 5. Виконаний у роботі аналіз показав, що повна відносна похибка вимірювання тиску насиченої пари склада $\delta P_S = (0,3 \dots 2,7)\%$, густини $\delta \rho = (0,8 \dots 1,2)\%$, капілярної сталі $\delta a^2 = (0,8 \dots 3,6)\%$, поверхневого натягу $\delta \sigma = (0,9 \dots 4,9)\%$, концентрації $(0,01 \dots 0,15)\%$.

На підставі аналізу коректно отриманих експериментальних даних з поверхневого натягу сумішей R134a/R143a, а також літературних даних з поверхневого натягу сумішевих холодаагентів і РХМ автор сформулював гіпотезу про необхідність врахування ефективної концентрації поверхневого шару розчинів. У **третьому розділі** подано огляд існуючих методів моделювання фазових рівноваг РХМ, серед яких найбільш використовуваними є такі: кубічні рівняння стану (Пенга-Робінсона, Соаве-Редліха-Конга та їх модифікації), рівняння Вільсона, Хейла, Флорі-Хагінса та його модифікації, моделі NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, PC-SAFT. На основі виконаної різними авторами верифікації запропонованих моделей

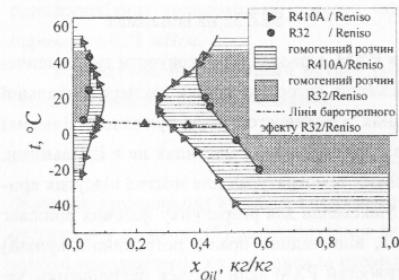


Рис. 1. Криві розшарування розчинів R410A і R32 з мастилом Reniso Triton SEZ 32 і лінія баротропного ефекту R32/Reniso Triton SEZ 32

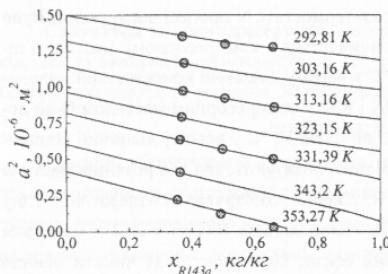


Рис. 2. Концентраційна залежність капілярної сталі a^2 для суміші холодаагентів R134a/R143a

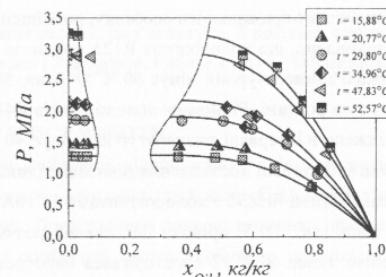


Рис. 3. Тиск насыченої пари розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32

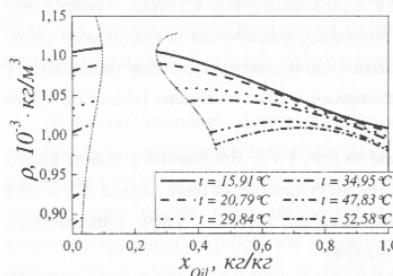


Рис. 4. Концентраційні залежності густини на лінії кипіння розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 на ізотермах

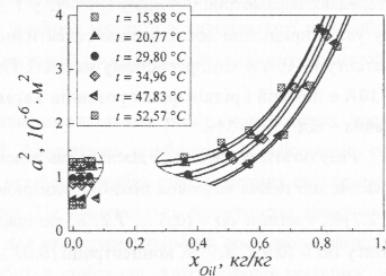


Рис. 5. Концентраційні залежності капілярної сталі а² розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 на ізотермах

можна дійти висновку, що їх застосування для РХМ дозволяє розраховувати тиск насыченої пари з похибкою 10-15%, що значно перевищує авторські оцінки експериментальної похибки. Проблеми моделювання теплофізичних властивостей РХМ зумовлені кількома причинами. По-перше, розчини холодаагентів в компресорних мастилах не є ідеальними. Зважаючи на термічну нестабільність, при високих температурах для мастик відсутня критична точка. По-друге, застосування правила Максвелла для розрахунку фазових рівноваг рідини-пара (зважаючи на недосяжність станів, відповідних правилів пограничній кривій) неможливе. По-третє, при моделюванні властивостей РХМ залишається невирішеним завдання визначення псевдокритичних параметрів РХМ. По-четверте, поверхневий шар РХМ має концентрацію, яка значною мірою відрізняється від об'ємної концентрації рідкої фази розчину. Тому для опису об'ємних властивостей РХМ (густина, в'язкість) повинен застосовуватися свій набір псевдокритичних параметрів, відмінний від значень, отриманих в

рамках теорії термодинамічної подібності, що ґрунтуються на вивчені тиску насыченої пари.

Вирішенню зазначених проблем присвячено четвертий розділ дисертації.

Із застосуванням коректно отриманої експериментальної інформації про поверхневий натяг суміші холодаагентів R134a/R143a було розроблено методику прогнозування поверхневого натягу галоїдопохідних холодаагентів та їх суміші, яка базується на використанні структурно-адитивного комплексу амплітуд – P_C (значення ізінгового парахора*)

$$P_C = \frac{M \cdot \sigma_0^{\beta/\mu}}{\rho_0}, \quad (1)$$

Відповідно до запропонованої методики значення ізінгового парахора розраховано за формулою:

$$P_C = (D_{C-H} \cdot n_{C-H} + D_{C-Cl} \cdot n_{C-Cl} + D_{C-F} \cdot n_{C-F}) Z, \quad (2)$$

де Z – коригувальний коефіцієнт, що враховує відхилення речовин від закону відповідних станів і дорівнює відношенню критерію Ріделя досліджуваного холодаагенту – α_R до критерію Ріделя базового холодаагенту – α_{R_base} , для якого дипольний момент дорівнює нулю. Значення парахора при необхідній температурі розраховувалося з використанням універсальної температурної залежності, запропонованої в дисертації Анчербака С.Н.:

$$P = P_c \cdot t^{\beta[f(t)-F(t)]}. \quad (3)$$

Розрахунок поверхневого натягу холодаагентів здійснювався за формулою:

$$\sigma = \left(\frac{P \cdot \Delta\rho}{M} \right)^{\mu/\beta}. \quad (4)$$

Проведена верифікація запропонованої методики прогнозування поверхневого натягу галоїдопохідних холодаагентів показує, що середня абсолютна похибка розрахунку σ не перевищує 0,2 мН/м.

Розрахунок поверхневого натягу суміші холодаагентів здійснювався з використанням кореляції Маклеода-Сагдена:

$$\sigma_{mix} = \left[\rho_{mix} \sum_{i=1}^n x_i P_i - \rho_{mix} \sum_{i=1}^n y_i P_i \right]^{\rho}, \quad (5)$$

Значення парахора для кожного з компонентів розраховувалося за рівнянням (3). Показник степеня ρ у рівнянні (5) розраховувався як відношення критичних індексів (μ/β), які для суміші холодаагентів визначалися за правилом адитивності.

Виконаний аналіз показує, що середнє абсолютне відхилення для всіх розглянутих сумішей, компонентами яких є холодаагенти R32, R125, R134a, R143a і R152a, не перевищує 0,2 мН/м, що відповідає похибці експериментальних методів дослідження поверхнево-

* За термінологією Броузета (Broseta) 2005 р.

го натягу.

Аналізуючи результати прогнозування поверхневого натягу суміші холодаагентів, було сформульовано висновок, що для суміші холодаагентів, у яких значення поверхневого натягу компонентів істотно різняться, відхилення розрахункових значень від експериментальних перевищують похибку розрахунку поверхневого натягу чистих компонентів, оскільки поверхневий шар рідкої фази розчину збагачений компонентом, поверхневий натяг якого є меншим.

Трифазна модель РХМ. Виконані дослідження суміші холодаагентів і РХМ вказують на те, що при моделюванні поверхневого натягу і фазових рівноваг РХМ необхідно враховувати ефект адсорбції літкого компонента (холодаагенту) у поверхневому шарі РХМ. Отже, 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. У цьому випадку розчин холодаагенту в мастилі повинен розглядався як система з двох об'ємних фаз – рідкої та парової, а також однієї «неавтоно-мної» фази між ними – поверхневого шару. Цей шар має деяку скінченну товщину, а його склад буде збагачений холодаагентом у порівнянні з об'ємною частиною рідкої фази.

В рамках цієї моделі мова йде про ефективні значення товщини, об'єму і концентрації поверхневої фази. З урахуванням сформульованої трифазної моделі РХМ виміряні в експерименті значення об'ємних властивостей (густини, в'язкості) і поверхневих властивостей слід віднести до відповідних (відмінних один від одного) складів розчину.

У даній роботі для кількісної оцінки ефективної концентрації холодаагенту в поверхневому шарі РХМ пропонується використовувати запропоновану вище методику прогнозування поверхневого натягу σ_{mix} розчинів (див. (1), (3), (5)). Проведені в роботі дослідження показують, що отримані в експерименті значення поверхневого натягу, необхідно відносити до деякої ефективної концентрації холодаагенту в поверхневому шарі, при якій розрахована за (1), (3), (5) величина поверхневого натягу дорівнює вимірюваній. Рис. 6 демонструє процедуру визначення ефективної концентрації холодаагенту в поверхневому шарі. На рис. 7 показана залежність концентрації холодаагенту в поверхневому шарі – $x_{ref,OB}$ від його концентрації в об'ємній фазі – x_{ref} для вивченого розчину R410A/Reniso Triton SEZ 32.

З наведених рисунків 6, 7 випливає, що найбільша різниця між складами поверхневого шару і об'ємної фази РХМ спостерігається при низьких температурах. Зі збільшенням температури різниця в концентраціях холодаагенту в поверхневому шарі і об'ємній фазі РХМ зменшується.

Отримана інформація про склад поверхневого шару R410A/Reniso Triton SEZ 32 дозволила здійснити корекцію отриманих експериментальних даних з капілярної сталі. Ма-

* Поверхневий шар не може існувати окрім об'ємних фаз (з робіт Русанова О. І., Пригожина І. Р.)

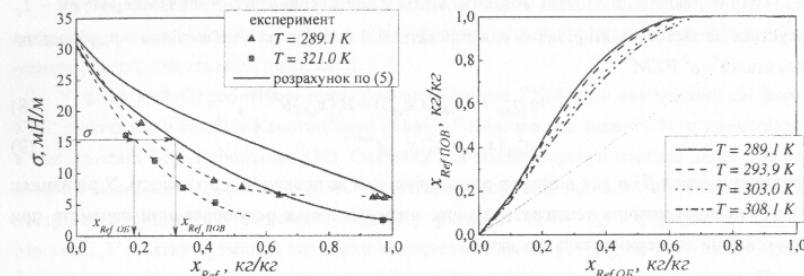


Рис. 6. Процедура визначення концентрації поверхневого шару

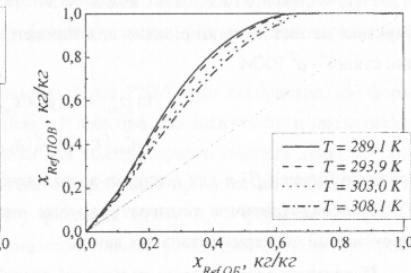


Рис. 7. Ізотерми концентрації холодаагенту в поверхневому шарі R410A/Reniso Triton SEZ 32

ючи у розпорядженні скориговані таким способом експериментальні дані з поверхневих властивостей (капілярної сталі, поверхневого натягу та тиску насиченої пари) і об'ємних властивостей (густини рідкої фази) була розроблена **методика прогнозування псевдокритичних параметрів РХМ**. Зазначена методика пройшла детальну апробацію на раніше вивчених в Одеській державній академії холоду РХМ: R600a/Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY.

Відповідно до запропонованої методики для визначення псевдокритичних параметрів РХМ рекомендується використовувати найбільш доступну інформацію про властивості РХМ: тиск насиченої пари, густину і капілярну сталу. Проведені дослідження показують, що ці властивості можуть бути використані як вихідна інформація для реалізації моделі SP-QSPR (scaling principle-quantitative structure-property relations).

В рамках цієї моделі показано, що між значенням ізінгового парахора і критичним мольним об'ємом існує пропорційна залежність

$$P_c = 0,750 \bar{V}_c . \quad (6)$$

З урахуванням цього припущення значення **псевдокритичної густини РХМ** – $\bar{\rho}_c$ може бути розраховано за формулою:

$$\bar{\rho}_c = \frac{0,750}{x_{ref} (\sigma_0^{\beta/\mu} \cdot \rho_0^{-1})_{ref} + (1 - x_{ref}) (\sigma_0^{\beta/\mu} \cdot \rho_0^{-1})_{oil}} . \quad (7)$$

Слід зазначити, що, по-перше, для визначення псевдокритичної густини РХМ не потрібна інформація про молекулярну масу мастила, по-друге, для розрахунку достатньо даних про властивості компонентів розчину. Таким чином, на відміну від опублікованих методів, точність запропонованого методу не залежить від похибки експериментальної інформації про властивості РХМ.

Пропонована в дисертації методика визначення псевдокритичної температури – \bar{T}_c базується на застосуванні рівнянь для апроксимації густини на лінії кипіння – ρ_{mix} і капілярної сталої – a^2 РХМ

$$\ln \rho_{mix} = \ln(\bar{\rho}_c(x_{ref})) + B_i(x_{ref})\theta^{\beta F(\theta)}, \quad (8)$$

$$a_{mix}^2(x_{ref}) = a_0^2(x_{ref})t^{n_{eff}} \quad (9)$$

Критичні індекси β і n для розчинів розраховуються за правилом адитивності. У рівняннях (8), (9) псевдокритична температура може визначатися як регульовальний параметр при апроксимації експериментальних даних.

Першого застосування капілярної сталої для прогнозування \bar{T}_c є простота її вимірювання без використання інформації про інші термодинамічні властивості. Однак, оскільки капілярна стала є поверхневою властивістю, отримані експериментальні дані мають бути віднесені до концентрації поверхневого шару.

Проведений аналіз показує, що значення псевдокритичних температур, виділених при описі густини рівнянням (8) і при описі капілярної сталої рівнянням (9) добре узгоджуються. Цей результат опосередковано підтверджує коректність методики визначення ефективної концентрації поверхневого шару.

Для прогнозування значень **псевдокритичного тиску РХМ** пропонується використовувати малоконстантну кореляцію для опису тиску насиченої пари РХМ на лінії кипіння

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_c(x_{ref})) - \alpha_R(x_{ref})\theta - b(x_{ref})\theta^c. \quad (10)$$

З урахуванням відомого співвідношення між критеріями Ріделя і Пітцера ($\alpha_R = 4,926\omega + 5,818$) рівняння (10) може бути представлено у вигляді:

$$\ln P_{S,mix} = \ln(\bar{P}_c(x_{ref})) - b(k_1\theta + \theta^{2,64}) - k_2\theta, \quad (11)$$

де $k_1 = 0,593767$; $k_2 = 3,76446$.

Таким чином, у рівнянні (11) залишиться два невідомих параметра – \bar{P}_c і b , які можуть бути визначені при апроксимації експериментальних даних з тиску насиченої пари РХМ.

Викладена методика була застосована для прогнозування значень псевдокритичного тиску для вивчених в ОДАХ розчинів холодаагент/мастило.

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

У **п'ятому розділі дисертації** пропонується нова методика прогнозування фазових рівноваг складних термодинамічних систем, яка заснована на використанні кубічних рівнянь стану в рамках реалізації трифазної моделі РХМ.

Кубічні рівняння стану (КРС) досить прості й мають лише два параметри. Ця обстановка дозволяє використовувати їх для опису фазових рівноваг розчинів при наявності обмеженої експериментальної інформації.

У дисертаційній роботі для опису фазових рівноваг РХМ були використані дві форми КРС: модифікація Редліха-Квонга-Соаве і Пенга-Робінсона, які можуть бути представлені в узагальненій формі рівнянням (12). Оскільки для компресорного мастила дані по псевдокритичним властивостям як правило відсутні, а інформація про показник заломлення n_{20} доступна, пропонується визначати параметр рівняння стану b_n з формули Клаузіуса-Москотті. У зв'язку зі зміною методики визначення параметра b_n (див. (14)) автор пропонує нову методику розрахунку параметра a :

$$P = \frac{RT}{V - b_n} - \frac{a(\theta)}{V^2 + mb_n V + lb_n^2} \quad (12)$$

$$a(\theta) = A_c \cdot \exp(\alpha \cdot A(\theta)) \quad (13)$$

$$b_n = 4 \frac{n_{20}^2 - 1}{n_{20}^2 + 2} \frac{M}{\rho_{20}}, \quad (14)$$

де $A(\theta)$ – універсальна функція зведеного температури:

$$A(\theta) = \exp(-0,12739 + 0,97495 \cdot \ln(\theta) - 0,29294 \cdot \theta). \quad (15)$$

Коефіцієнти A_c , α визначаються для кожної речовини при мінімізації відхилень розрахованих за рівнянням (12) - (15) значень тиску насиченої пари від довідкових даних. Виконаний аналіз показує, що для п'яти холодаагентів, інформація про тиск насиченої пари яких не використовувалась при отриманні залежності (15), середнє абсолютне відхилення розрахованих значень від довідкових даних не перевищує 0,8 kPa.

При розрахунку фазових рівноваг рідина-пара РХМ фугтивності компонентів у паровій і рідкій фазах визначалися за одним рівнянням стану (12) - (15). Коефіцієнти рівняння стану a і b для розчину визначалися за правилом змішування, що є модифікацією правила змішування Ван-дер-Ваальса - Бертло (van der Waals - Berthelot mixing rule):

Таким чином, для опису фазових рівноваг РХМ у запропонованій термодинамічній моделі необхідно використовувати таку вихідну інформацію: густину і показник заломлення при 20 °C для компонентів РХМ, обмежені експериментальні дані про тиск насиченої пари РХМ і його компонентів, критичну температуру холодаагенту і псевдокритичну температуру компресорного мастила (розраховану за запропонованою в дисертації методикою), молекулярну масу компонентів РХМ.

Принципово відмінністю запропонованої термодинамічної моделі розрахунку фазових рівноваг РХМ від моделей, застосовуваних іншими авторами, є віднесення отриманих в експерименті даних до концентрації поверхневого шару з подальшим їх використанням

при визначенні коефіцієнтів рівняння стану. Запропонована методика дозволила підвищити якість опису тиску насиченої пари РХМ кубічними рівняннями стану.

Апробація методики була проведена для двох термодинамічних систем: модельної системи – диметиловий ефір (RE170)/триетиленгліколь (TEG)^{*} і розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32. Похибка опису скоригованих на концентрацію поверхневого шару значень тиску насиченої пари зменшилася на 16-26 kPa для RE170/TEG і на 20-22 kPa для R410A/Reniso Triton SEZ 32.

ВИСНОВКИ

У дисертації розроблено базу довідкових даних з теплофізичних властивостей розчинів сумішевого холодаагенту R410A з компресорним мастилом Reniso Triton SEZ 32 і запропоновано нову методику прогнозування фазових рівноваг рідини-пара РХМ, в якій вперше експериментальні дані з поверхневого натягу та тиску насиченої пари віднесені до складу поверхневого шару. За результатами проведеного дослідження можна сформулювати такі висновки:

1. Аналіз отриманих експериментальних даних з фазових рівноваг рідини-пара і рідини-рідини, поверхневого натягу та густини розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 дозволяють дійти висновку, що ця термодинамічна система має криву розшарування, яка належить до типу А, і зону параметрів, в якій реалізується баротропний ефект. На підставі проведених досліджень рекомендується застосовувати робоче тіло R410A/Reniso Triton SEZ 32 в системах кондиціювання.

2. Проведені дослідження розчинності сумішевого холодаагенту R410A і його компонентів у компресорному мастилі Reniso Triton SEZ 32 дозволяють дійти висновку про стабільність складу робочого тіла у паровій фазі.

3. Результати проведеного дослідження поверхневого натягу суміші R134a/R143a і розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32, а також аналіз літературних даних з фазових рівноваг і поверхневого натягу складних термодинамічних систем дозволяє сформулювати висновок про необхідність віднесення одержуваних в експерименті даних до концентрації холодаагенту в поверхневому шарі при моделюванні фазових рівноваг РХМ.

4. Рівняння розширеного скейлінга з універсальними кроссоверними функціями при критичних показниках можуть використовуватися для визначення псевдокритичних параметрів РХМ у рамках трифазної моделі розчинів. Проведена верифікація запропонованих методик прогнозування складу поверхневого шару і псевдокритичних параметрів розчинів R600a/Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY; R410A/Reniso Triton SEZ 32 підтверджує достовірність прийнятих припущень. Показано, що фазова поведінка вивчених розчинів холодаагент/мастило може бути віднесена до третього типу за класифікацією Скотта-ван-Коніненбурга.

* Експериментальні дані отримані аспірантом Івченком Д.О.

5. Запропоновані автором методики визначення псевдокритичних параметрів РХМ і коефіцієнтів кубічних рівнянь стану Редліха-Квонг-Соаве і Пенга-Робінсона дозволяють забезпечити меншу похибку як при апроксимації експериментальних даних, так і при прогнозуванні термодинамічних властивостей РХМ у порівнянні з наявними в літературі методами інших авторів.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕНЯ ТА ІНДЕКСИ

A_c – індивідуальна константа температурної функції коефіцієнта a у (12); $B_l(x_{ref})$ – критична амплітуда для густини розчинів; b – регулювальний параметр у (10), (11); D_{c-H} , D_{c-Cl} і D_{c-F} – коефіцієнти пропорційності (структурні частки) у (2); $c = 2,64$ у (10); $F(\theta)$ та $\psi(t)$ – універсальні для неасоційованих речовин і РХМ (в однорідному наближенні) кросоверні функції; l і m – «перемикаючі» коефіцієнти у (12) ($m=1$, $l=0$ – для рівняння RK; $m=2$, $l=-2$ – для рівняння PR); M – молярна маса, $\text{г}/\text{моль}$; n_{c-H} , n_{c-Cl} і n_{c-F} – кількість зв'язків у молекулі даної речовини вигляду: C-H, C-Cl, C-F; n_{20} – показник заломлення при 20 °C; P – тиск, бар ; $R=8,314472 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ – універсальна газова стала; T – температура, K ; V – молярний об'єм, $\text{м}^3/\text{моль}$; x_i та y_i – мольні концентрації компонентів парової та рідкої фаз, відповідно.

α – індивідуальна константа температурної функції коефіцієнта a у (12); α_R – критерій Ріделя; β – критичний показник для різниці ортобаричних густин, в рівняннях розширеного скейлінга; $\theta = \ln(\bar{T}_c(x_{ref})/T)$ – зведена температура; μ – критичний показник для поверхневого натягу; ρ^{**}_{mix} і ρ'_{mix} – густина сумішевого холодаагенту в паровій і рідкій фазах, відповідно; ρ_0 – критична амплітуда для різниці ортобаричних густин, $\text{кг}/\text{м}^3$, в рівняннях розширеного скейлінга; ρ_{20} – густина насиченої рідини при 20 °C; σ_0 – критична амплітуда для поверхневого натягу, mH/m ;

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Лозовский Т.Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагента/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 1: Экспериментальное исследование поверхностного натяжения смесей хладагентов R134a/R143a / Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // Холодильная техника і технологія. – 2008. – №6 (116). – С. 58–62.

Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.

2. Семенюк Ю.В. Дослідження селективної розчинності сумішевих холодаагентів у компресорних мастилах / Ю.В. Семенюк, С.В. Ніченко, Т.Л. Лозовський, В.П. Железний // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. праць. – Донецьк: Дон-

НУЕТ, 2009. – Вип. 21. – С. 27-34.

Особистий внесок: участь в експериментальних дослідженнях.

3. Семенюк Ю.В. Методические аспекты исследования теплофизических свойств растворов хладагент/масло / Ю.В. Семенюк, Т.Л. Лозовский, Д.А. Ивченко, В.П. Железный // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2009. – Вип. 35. – С. 81–86.

Особистий внесок: Участь в аналізі особливостей методів дослідження властивостей РХМ

4. Лозовский Т.Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 2: методика прогнозирования поверхности натяжения галоидопроизводных хладагентов / Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2009. – №2 (118). – С. 27–36.

Особистий внесок: участь в розробці методів прогнозування поверхневого натягу, виконання розрахунків та аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації.

5. Лозовский Т.Л. Экспериментальное исследование фазовых равновесий, плотности и капиллярной постоянной растворов R410A/Reniso Triton SEZ32 / Т.Л. Лозовский, Семенюк Ю.В., Железный В.П. // Холодильна техніка і технологія. – 2009, №3 (119). – С. 34–39.

Особистий внесок: виконання експериментальних досліджень, обробка експериментальних даних, підготовка матеріалів до публікації.

6. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло / Т.Л. Лозовский, Ю.В. Семенюк, Д. А. Ивченко, Н. А. Приходченко, В.П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2009. – №6 (122). – С. 38–46.

Особистий внесок: участь в розробці методів прогнозування поверхневого натягу, виконання розрахунків та аналіз результатів, підготовка матеріалів до публікації.

7. Artemenko S. Critical lines in binary mixtures of components with multiple critical points / S. Artemenko, T. Lozovsky, V. Mazur // Rzoska S. et al. (eds), Metastable Systems under Pressure: NATO Science for Peace and Security Series – A: chemistry and Biology. – Springer Science + Business Media B. V. – 2010. – P. 217-232.

Особистий внесок: виконання розрахунків за запропонованими рівнянням стану та аналіз результатів, участь у підготовці матеріалів до публікації.

8. Zhelezny V. Application of scaling principles for prediction of pseudo-critical parameters of refrigerant/oil solutions / Zhelezny V., Semenyuk Yu., Lozovsky T., Ivchenko D. // Book of abstracts tht 23rd IIR international congress of refrigerational. – August 21-26, 2011, Prague, Chech republic. – (id: 195).

Особистий внесок: участь в розробці методів прогнозування псевдокритичних параметрів, виконання розрахунків по запропонованім моделям та аналіз результатів, підготовка матеріалів для презентації.

9. Железный В.П. Методы прогнозирования псевдокритических параметров растворов хладагент/масло / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, Т.Л. Лозовский, А.С. Маркварт // Вестник MAX – 2012. – №1. – С. 48–52.

Особистий внесок: участь в розробці методів прогнозування поверхневого натягу, виконання розрахунків по запропонованім моделям, аналіз результатів, підготовка публікації.

10. Шестова Т.Д. Методика прогнозування фазових рівноваг малодосліджених холода-гентів / Т.Д. Шестова, А.С. Маркварт, Т.Л. Лозовський, В.П. Железний, Є.Є. Устюжанін // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. праць. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2012. – Вип. 29. – С. 220–227.

Особистий внесок: розробка модифікації рівняння стану, виконання розрахунків та аналіз результатів, участь у підготовці матеріалів до публікації.

АННОТАЦІЯ

Лозовский Т.Л. Термодинамические свойства растворов хладагента R410A в полизифирном компрессорном масле (Эксперимент, методы прогнозирования). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесская государственная академия холода, Одесса, 2012 г.

Диссертация посвящена комплексному экспериментально-расчетному изучению термодинамических свойств растворов хладагент/ масло (РХМ) (включая фазовые равновесия, плотность жидкой фазы, поверхностное натяжение растворов смесевого хладагента R410A в компрессорном масле Reniso Triton SEZ 32); созданию методик прогнозирования поверхности натяжения галоидопроизводных хладагентов, их композиций и РХМ, методик расчета псевдокритических параметров РХМ; оценке эффективной концентрации поверхности слоя РХМ; а также разработке новой модификации кубических уравнений состояния для описания фазовых равновесий РХМ с учетом эффективной концентрации поверхности слоя жидкой фазы.

Для осуществления поставленных в диссертации задач использовалась экспериментальная установка для проведения комплексных исследований термодинамических свойств РХМ. Анализ полученных экспериментальных данных позволил прийти к заключению, что термодинамическая система имеет кривую расслоения, относящуюся к типу «А» и область параметров, в которой реализуется баротропный эффект. На основании проведенных исследований сформулированы рекомендации по применению рабочего тела R410A/Reniso Triton SEZ 32 в системах кондиционирования. Проведенные исследования растворимости смесевого хладагента R410A и его компонентов в компрессорном масле Reniso Triton SEZ 32 показали, что состав рабочего тела в паровой фазе остается стабильным.

Результаты проведенного исследования поверхности натяжения смеси

R134a/R143a и растворов R410A/Reniso Triton SEZ 32, позволили сформулировать вывод о необходимости отнесения получаемых в эксперименте данных к концентрации хладагента в поверхностном слое при моделировании фазовых равновесий и псевдокритических параметров РХМ, т.е. целесообразности использования трехфазной модели РХМ.

Проведенная верификация предложенных методик прогнозирования состава поверхностного слоя и псевдокритических параметров R600a/XMI Азмол, R600a/Reniso WF 15A, R245fa/Planetelf ACD 100FY, R410A/Reniso Triton SEZ 32 подтверждает достоверность принятых допущений. Показано, что фазовое поведение изученных растворов хладагент/масло могут быть отнесены к третьему типу по классификации Скотта-ван Кониненбурга.

Предложенные методики определения псевдокритических параметров РХМ и коэффициентов кубических уравнений состояния Редлиха-Конга-Соава и Пенга-Робинсона позволяют обеспечить меньшую погрешность как при аппроксимации экспериментальных данных, так и при прогнозировании термодинамических свойств РХМ по сравнению с известными методами других авторов.

Ключевые слова: раствор хладагента с маслом, эксперимент, термодинамические свойства, фазовые равновесия, методы прогнозирования, поверхностный слой, псевдокритические параметры, состав поверхностного слоя, уравнения состояния.

АНОТАЦІЯ

Лозовський Т.Л. Термодинамічні властивості розчинів хладоагенту R410A в полієфірному компресорному мастилі (Експеримент, методи прогнозування). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська державна академія холоду, Одеса, 2012 р.

Дисертація присвячена комплексному експериментально-розрахунковому дослідженню фазових рівноваг, густини рідкої фази, поверхневого натягу розчинів сумішевого хладоагенту R410A в компресорному мастилі Reniso Triton SEZ 32. В результаті експериментально-розрахункових досліджень термодинамічних властивостей розчинів R410A/Reniso Triton SEZ 32 вперше отримано дані з параметрів фазових рівноваг рідина-пара і рідина-рідина розчинів сумішевого хладоагенту R410A і його компонентів (R32, R125) з мастилом Reniso Triton SEZ 32 та визначено зону існування баротропного ефекту;

Розроблено методику прогнозування поверхневого натягу галоїдохідних хладоагентів та їх розчинів. Для розрахунку поверхневого натягу розчинів хладоагент/мастило (РХМ), прогнозування псевдокритичних температур і моделювання фазових рівноваг РХМ використовувалася концепція трифазної моделі рівноваг рідина-пара, в якій враховуються термодинамічні особливості поверхневого шару рідкої фази. Проведені дослідження показали, що при врахуванні відмінності складу поверхневого шару РХМ від складу об'ємної

фази псевдокритичні параметри, отримані з різних теплофізичних властивостей, збігаються.

Для опису фазових рівноваг РХМ розроблено нову модифікацію кубічного рівняння стану, в рамках якої для визначення параметрів рівняння стану використовується інформація про показник заломлення без застосування даних про критичні параметри компонентів. Запропонована методика розрахунку фазових рівноваг розчинів хладоагент/мастило забезпечує вищу якість опису експериментальних даних.

Ключові слова: розчин хладоагенту з мастилом, експеримент, термодинамічні властивості, фазові рівноваги, методи прогнозування, поверхневий шар, псевдокритичні параметри, склад поверхневого шару, рівняння стану.

ABSTRACT

Lozovsky T.L. Thermodynamic properties of solutions of refrigerant R410A in polyol ester compressor lubricat (Experiment, methods of prediction). – Manuscript.

Thesis for Candidate of science (Engineering) degree by specialty 05.14.06 – «Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering». – Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 2012.

The thesis is devoted to complex experimental-computational study of phase equilibrium, density of liquid phase, surface tension of solutions of blend refrigerant R410A with compressor lubricant Reniso Triton SEZ 32. For the first time as a result of experimental and computational studies of the thermodynamic properties of solutions R410A / Reniso Triton SEZ 32, was obtained data on the parameters of vapor-liquid and liquid-liquid phase equilibrium of solutions of blend refrigerant R410A and its components (R32, R125) with compressor lubricant Reniso Triton SEZ 32 and defined the area of existence of barotropic effect.

The method of prediction of surface tension of haloid refrigerants and their solutions was carried out. The concept of three-phase model of the vapor-liquid equilibrium, that considers the thermodynamic properties of surface layer of the liquid phase, is used for calculation of surface tension of refrigerant / lubricant solutions (RLS), forecasting of pseudocritical temperature and simulation of phase equilibrium of RLS. Studies indicate that pseudocritical parameters, derived from different thermophysical properties, are coincided, if the differences between compositions of surface layer and bulk phase of RLS have been taken into account.

A new version of the cubic equation of state, which uses information of the refractive index and does not use data on critical parameters of the components, for description of phase equilibrium of RLS was designed. The proposed calculation method of the phase equilibrium of refrigerant / lubricant solutions provides a higher quality description of experimental data.

Keywords: refrigerant/lubricant solutions, experiment, thermodynamic properties, phase equilibrium, methods of predicting, surface layer, pseudocritical parameters, compositions of surface layer, equations of state.

