

УДК 536.71

Уравнение линии упругости хладагента R236EA

Полторацкий М.И.,

Канд. техн. наук **Рыков С.В.** togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Свердлов А.В. alexander.sverdlov@flaktwoods.com

Air Comfort & Fire Safety Europe

В статье предложено уравнение линии упругости гексафторпропана, учитывающее требования масштабной гипотезы и особенности поведения давления насыщенного пара вблизи критической и тройной точек. Проведено сравнение с экспериментальными данными о давлении на линии упругости. Выявлено хорошее согласие с экспериментом в окрестности критической точки, в отличие от уравнений других авторов. Информация об относительных отклонениях представлена в графическом виде. На основе предложенного уравнения рассчитаны подробные таблицы зависимости давления от температуры на линии фазового равновесия. Так же в таблице представлены расчетные значения первой и второй производных давления на линии упругости. В статье приведен подробный алгоритм нахождения коэффициентов линии упругости. Анализируется возможность использования предложенного уравнения при построении масштабных и широкодиапазонных уравнений состояния.

Ключевые слова: линия упругости, уравнение состояния, линия фазового равновесия, масштабная теория, хладагент R236ea, гексафторпропан.

The equation of elasticity R236EA

Poltoratskiy M.I., Ph. D. Rykov S.V. togg1@yandex.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Sverdlov A.V. alexander.sverdlov@flaktwoods.com

Air Comfort & Fire Safety Europe

The paper proposed the equation of elasticity hexafluoropropane, taking into account the requirements of scale hypotheses and behaviors vapor pressure near the critical and triple points. A comparison with the experimental data on the pressure in the line of elasticity. Revealed good agreement with experiment in the vicinity of the critical point, in contrast to the equations of other authors. Information about the relative deviation is presented in graphical form. On the basis of the proposed equation calculated detailed tables, depending on the temperature of the pressure on the line of phase equilibrium. Also in the pre-table shows calculated values of the first and second derivatives of pressure on the elasticity line. The article provides a detailed algorithm for finding the coefficient of elasticity line. The possibility of using the proposed equation in the construction of scale and wide-range equations of state.

Key words: elastic line, the equation of state, the line of phase equilibrium scaling theory, R236ea, hexafluoropropane.

1,1,1,2,3,3-гексафторпропан (ГФУ-236ea, номер CAS 431-63-0) был предложен в качестве альтернативы для хлорфторуглеродов (ХФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ). HFC236ea имеет нулевой

потенциал разрушения озона (ODP) (Ozon Depletion Potential) и низкий потенциал глобального потепления (GWP) (Global warming potential). По этой причине, HFC236ea используется в качестве замены для R-114 для применения в высокотемпературных тепловых насосах. С недавнего времени, ГФУ-236ea используется в качестве рабочей жидкости в микроканальных теплообменниках и низкотемпературных органических системах, работающих по циклу Ренкина, а также для утилизации низкопотенциальной теплоты. Все это вызывает повышенный интерес к данному холодильному агенту и требует уточнения расчетных зависимостей для нахождения равновесных свойств R236ea. При этом надо иметь в виду, что согласно современным представлениям [1], при расчете термодинамических свойств жидкостей и газов надо учитывать особенности термодинамической поверхности в окрестности критической точки. Именно этим и обусловлено использование при расчете термодинамических таблиц ССД таких важных в техническом плане веществ как аммиак, холодильные агенты R134a, R218, R23 уравнений, удовлетворяющих масштабной теории критических явлений. До настоящего времени давление на линии упругости R236ea рассчитывалось без учета особенностей критической точки. В данной работе в качестве исходного уравнения для расчета давления на линии упругости используется зависимость [2, 3]:

$$p_s = p_c \exp \left[-a_0/t\tau^2 \left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i\tau^{n_i} \right) \right], \quad (1)$$

где a_i – постоянные коэффициенты; p_c – критическое давление; α – критический индекс изохорной теплоемкости; Δ – «неасимптотический» критический индекс; n_i – массив из натуральных чисел; $\tau = T/T_c - 1$; $t = T_c/T$.

Зависимость (1) обеспечивает асимптотически правильное поведение линии упругости в окрестности тройной точки:

$$\ln p_s/p_c = -\frac{a_0}{t} \quad (2)$$

и удовлетворяет требованиям масштабной теории при $T \rightarrow T_c$:

$$\frac{p_s T}{p_c} = 1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} \dots \quad (3)$$

Уравнение линии упругости в форме (1) выгодно отличается от уравнений типа уравнения Вагнера [4–6]:

$$\ln \frac{p}{p_c} = \frac{T_c}{T} \sum a_i \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{n_i}. \quad (4)$$

Действительно, в структуре (4) есть коэффициенты, которые играют ведущую роль как вблизи тройной точки, так и в критической области. Из зависимостей (2) и (3) непосредственно следует, что уравнение (1) построено таким образом, что характер поведения линии упругости при описании области у тройной точки определяет коэффициент a_0 , а в окрестности критической точки – коэффициенты a_1 , a_2 и a_3 .

Важным обстоятельством является и то, что выбор выражения линии упругости в форме (1), как показано в [7, 8], дает возможность количественно и качественно верно передать поведение первой:

$$\frac{dp_s}{dT} = p_s \frac{a_0 \tau \left(\frac{T_c}{T} \tau - 2 \right)}{T} + \frac{p_c}{T_c} \exp \left(-\frac{a_0}{t} \tau^2 \right) \times \left(a_1 - 2 - \alpha a_2 |\tau|^{1-\alpha} - 2 - \alpha + \Delta a_2 |\tau|^{1-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 n_i a_i \tau^{n_i-1} \right), \quad (5)$$

и второй производных функции $p_s(T)$ по температуре от тройной точки до критической. При этом давление насыщенного пара в окрестности тройной точки уточняется по уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*}{T} \frac{t}{dp_s/dt}, \quad (6)$$

и уравнению идеального газа

$$p_s = RT\rho^-.$$

Здесь ρ^- – плотность насыщенного пара, а функция $r^* t$ – «кажущаяся» теплота парообразования.

Обратим внимание на то обстоятельство, что согласно масштабной теории критических явлений коэффициент a_2 должен быть положительным.

Значения критических индексов выбраны в соответствии с рекомендациями [9]: $\alpha = 0,11$; $\Delta = 0,51$. Критические параметры приняты равными значениям $p_c = 34,2$ бар и $T_c = 412,44$ К, которые согласуются как с уравнением Клапейрона-Клаузиуса (5), так и с фундаментальным уравнением состояния [10, 11]:

$$F(\rho, T) = \chi(\omega, t) \sum_{n=0}^3 |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_n/\beta} a_n x + F_0(T) + RT \ln \omega + RT \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} C_{ij} \tau_1^j \Delta\rho^i, \quad (7)$$

которое использовано при построении термического уравнения состояния хладагента R236ea.

Здесь $a_n x$ – масштабные функции свободной энергии Гельмгольца $F(\rho, T)$; $\chi(\omega, t)$ – кроссоверная функция; x – масштабная переменная; δ – критический индекс критической изотермы.

Поиск коэффициентов уравнения (1) осуществлялся на массиве экспериментальной и расчетной информации [12–14] путем поиска минимума функционала F :

$$\Phi_{p_s} = \sum_{j=1}^{N_1} \left[Q_{p_s, j} \left(p_{s, j}^{расч} - p_{s, j}^{эксп} \right) \right]^2. \quad (8)$$

В результате получены следующие значения искомых параметров уравнения (1): $a_0 = 13,7$; $a_1 = 8,587824476$; $a_2 = 172,2216673$; $a_3 = 45,56289106$; $a_4 = -202,4047127$; $a_5 = -43,53179291$; $a_6 = -80,807200$; $a_7 = -41,50773797$; $n_4 = 2$; $n_5 = 4$; $n_6 = 5$; $n_7 = 6$.

Относительные отклонения между расчетом по уравнению (1) и экспериментальными и табличными данными представлены на рис. 1, 2. На рис. 3–5 построены зависимости давления на линии упругости, первой и второй производных. Алгоритм нахождения коэффициентов уравнения (1) представлен на рис. 6, 7. Данный алгоритм реализован в пакете MathCAD для использования в учебных целях [21, 22].

Предлагаемое уравнение линии упругости (1) точнее передает экспериментальные данные [12, 13], чем уравнение [14], во всем температурном диапазоне. Уравнение линии упругости, предложенное в работе, с более высокой точностью описывает критическую область, чем уравнения работ [13, 14] (рис. 2). Это позволяет использовать уравнение (1) при построении как масштабных [15–18], так и широкодиапазонных уравнений состояния [10, 11, 19, 20].

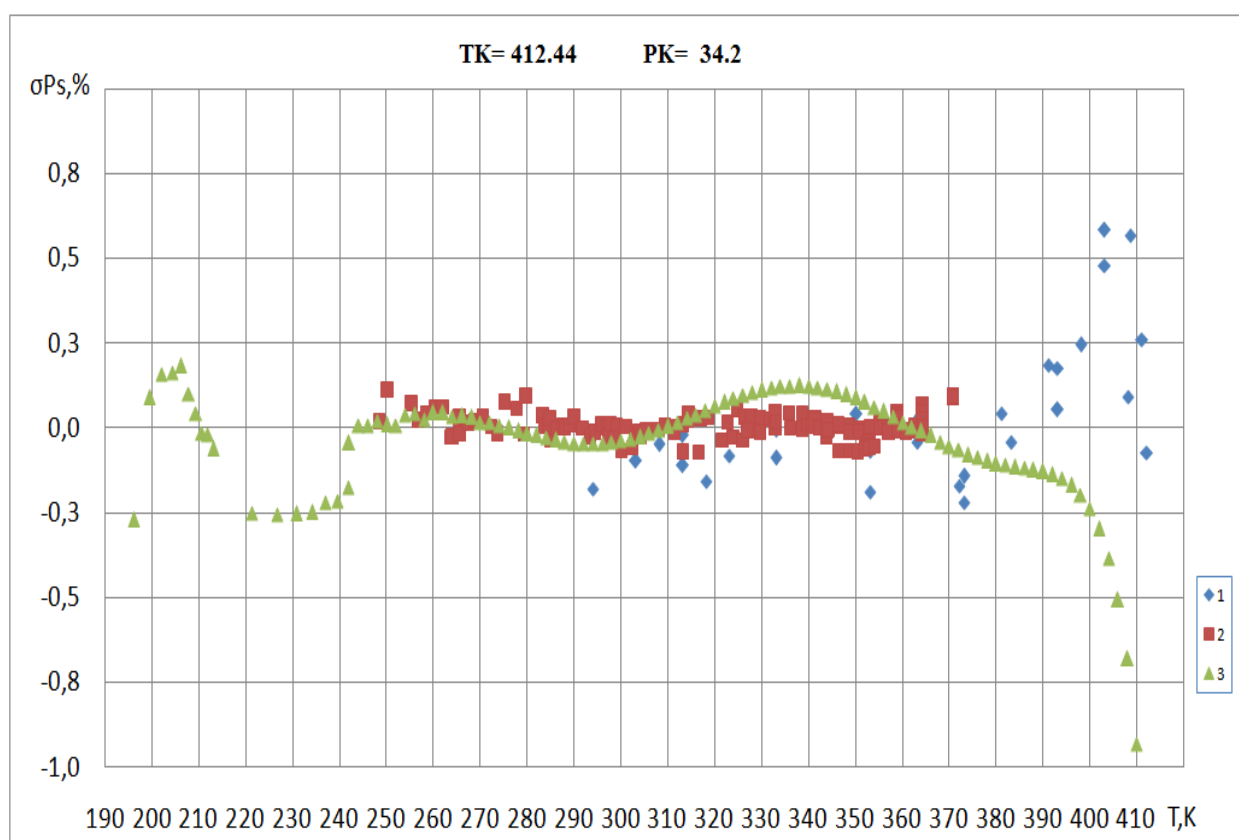


Рис. 1. Отклонение давления p_s , рассчитанного по уравнению от данных: (1) – [12]; (2) – [13]; (3) – [14]

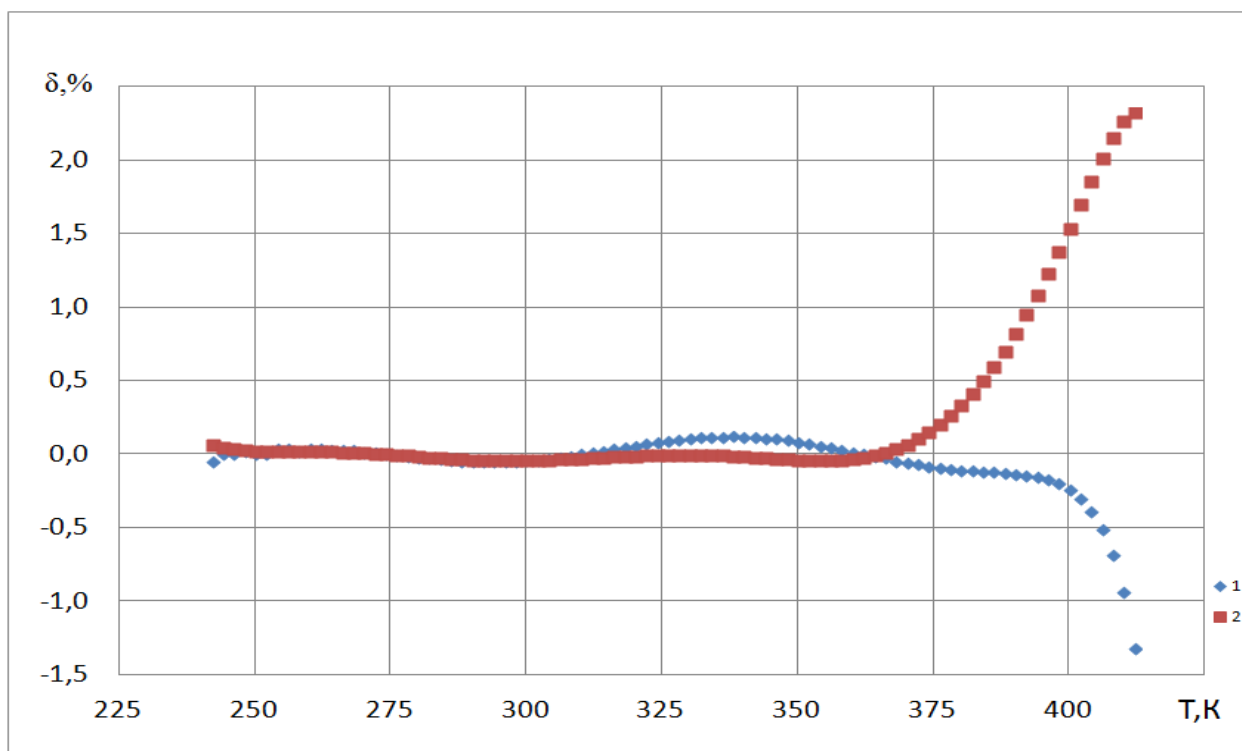


Рис. 2. Отклонение давления p_s , рассчитанного по уравнению от данных, рассчитанных по уравнениям (1) – [13]; (2) – [14]

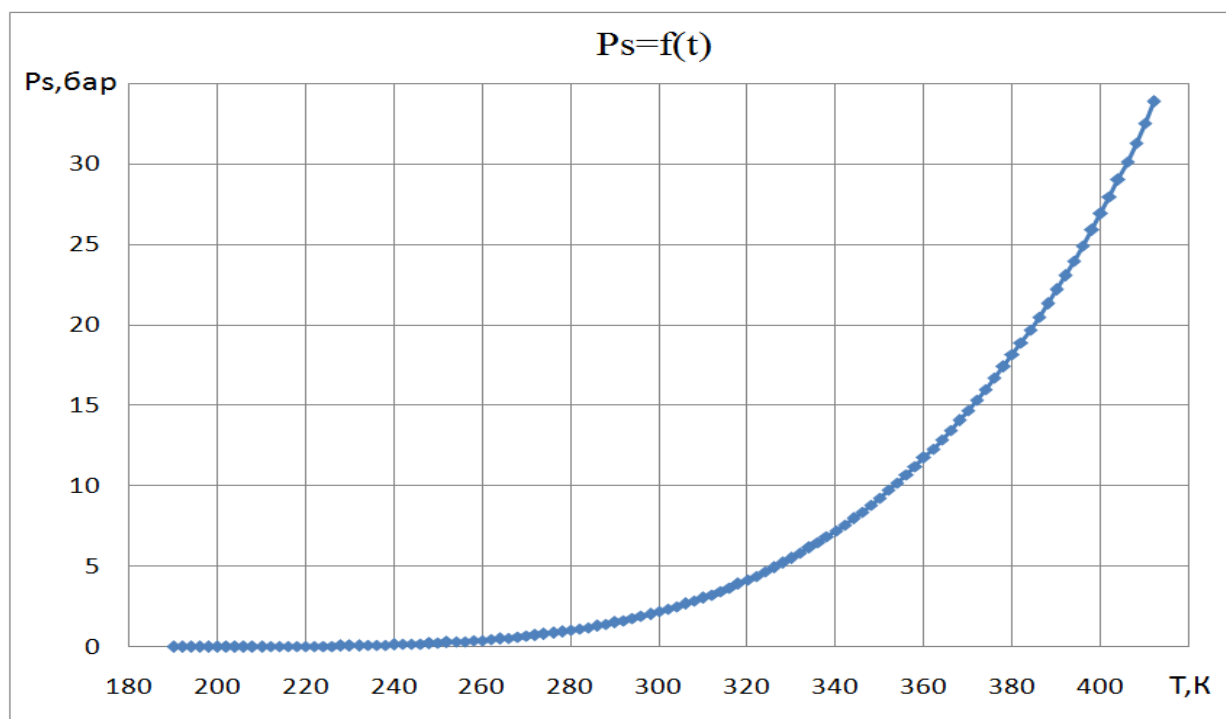


Рис. 3. Линия упругости $p_s = f(T)$, рассчитанная по уравнению (1)

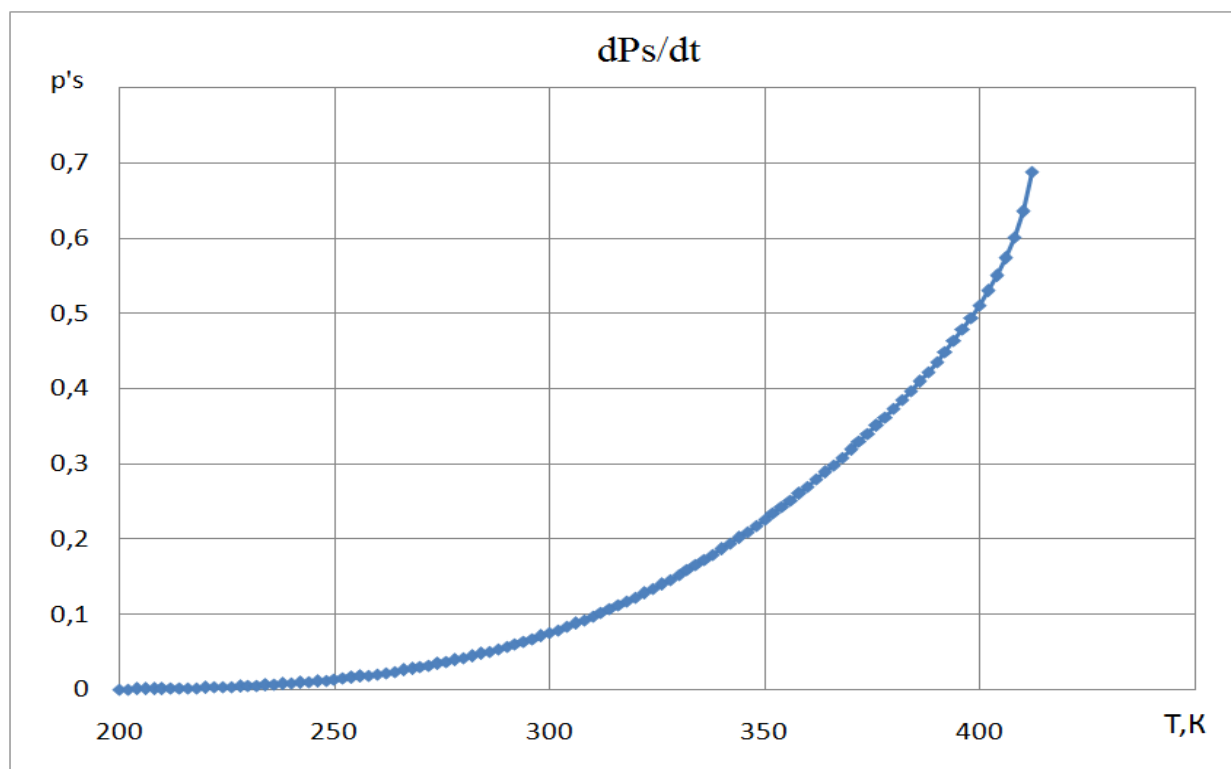


Рис. 4. Первая производная p'_s

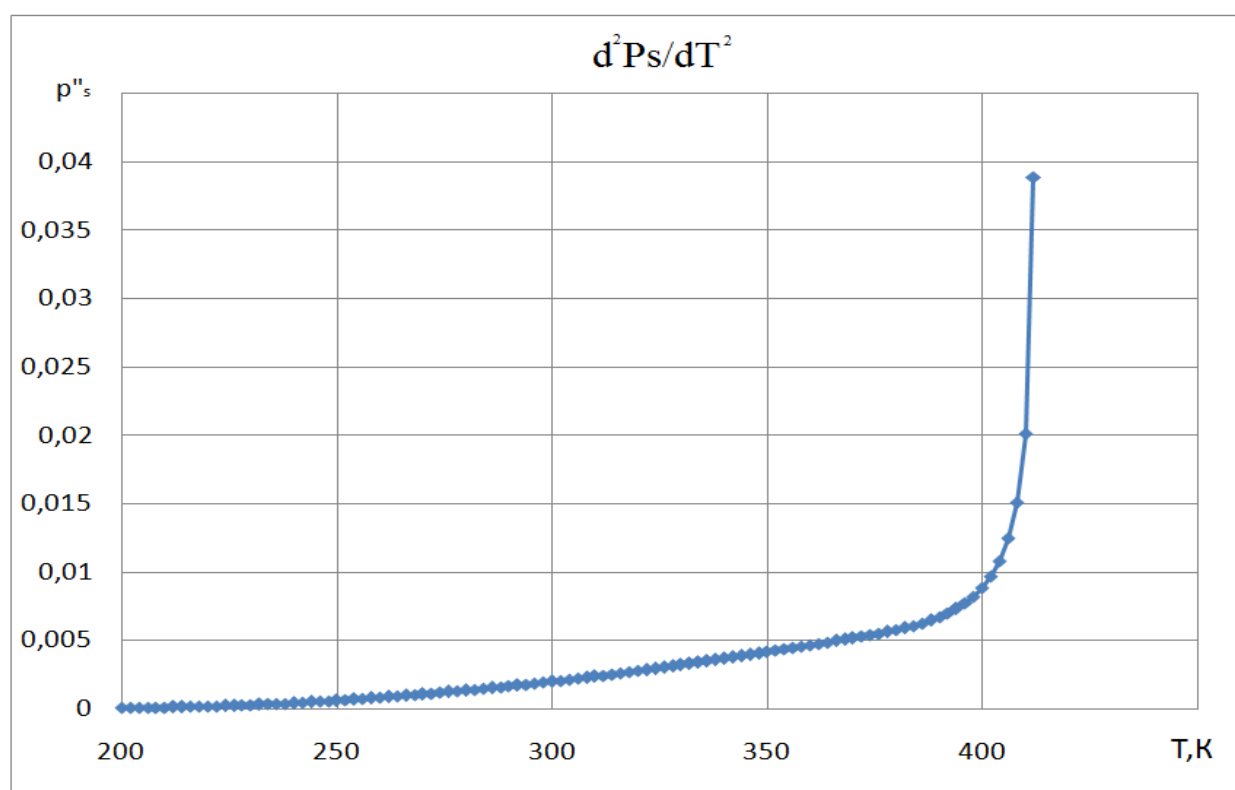


Рис. 5. Вторая производная p''_s

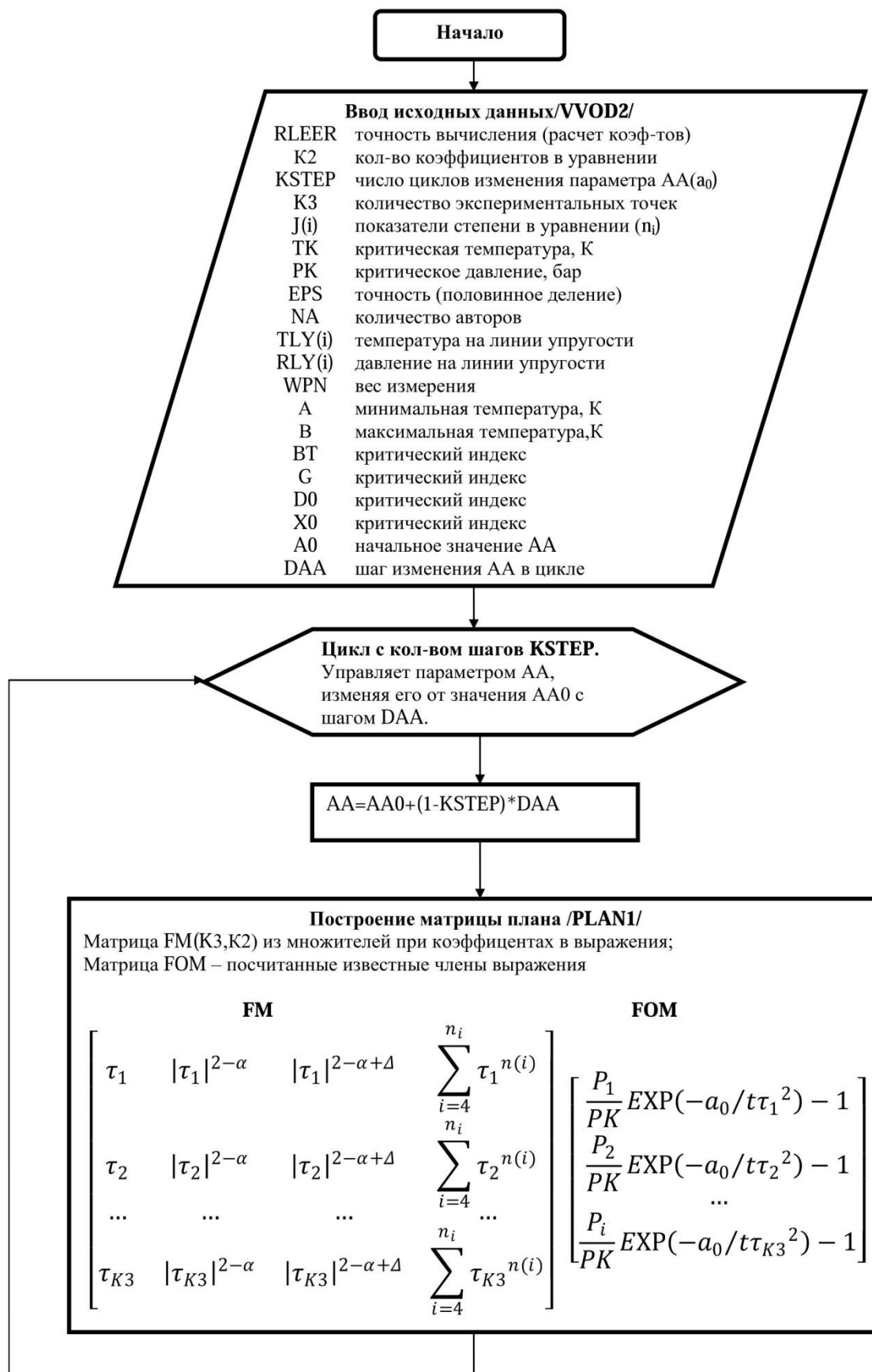


Рис. 6. Блок-схема поиска коэффициентов уравнения (1) (начало)

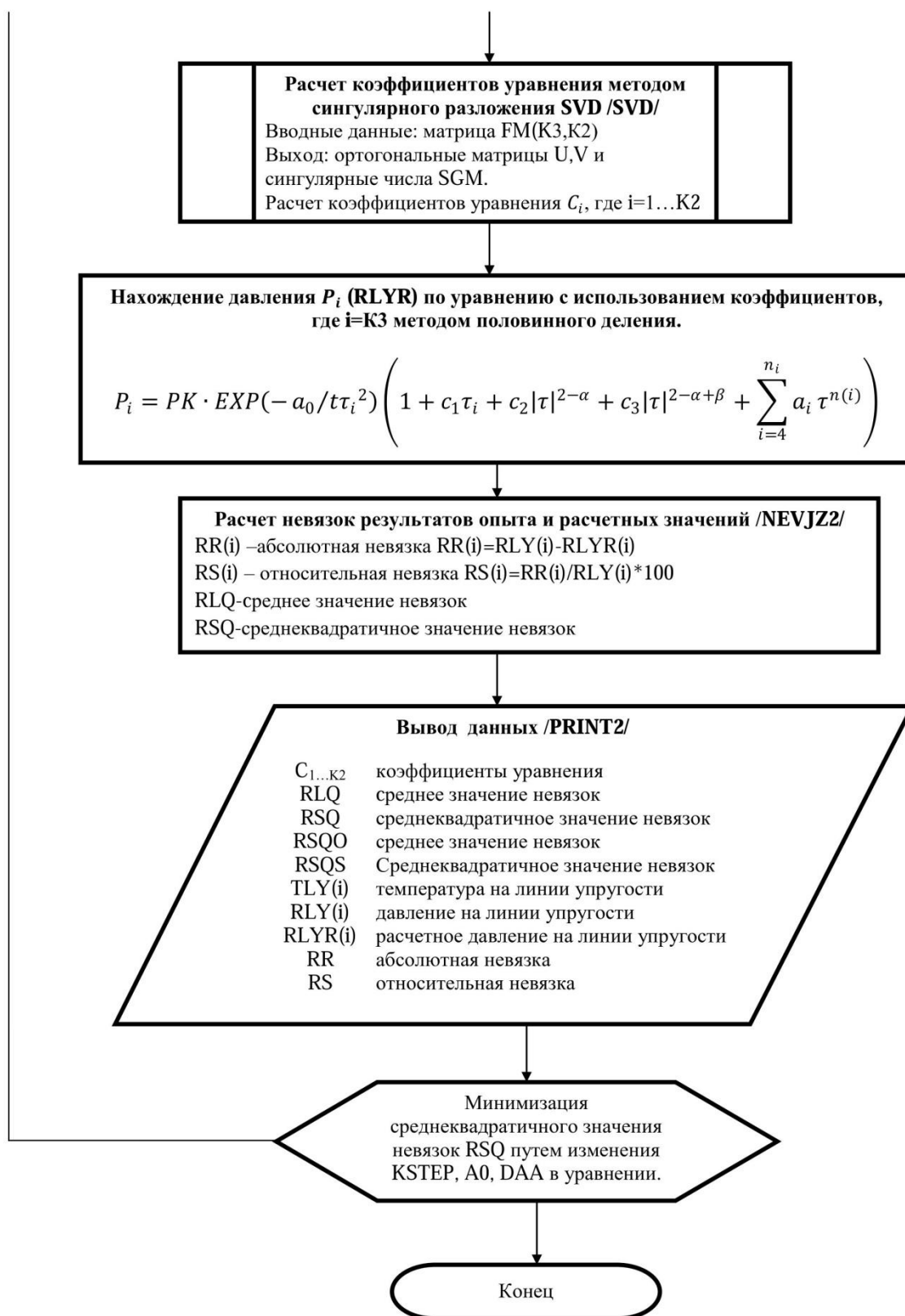


Рис. 7. Блок-схема поиска коэффициентов уравнения (1) (окончание)

Таблица

Термодинамические свойства, рассчитанные на основе уравнения линии упругости хладагента R236ea

<i>T,K</i>	<i>Ps,бар</i>	<i>P's</i>	<i>P''s</i>	<i>T,K</i>	<i>Ps,бар</i>	<i>P's</i>	<i>P''s</i>	<i>T,K</i>	<i>Ps,бар</i>	<i>P's</i>	<i>P''s</i>
190	0,00266	0,00029	2,8E-05	264	0,518526	0,02423	0,00091	340	7,222	0,1869	0,0037
192	0,00331	0,00035	3,2E-05	266	0,568832	0,0261	0,00096	342	7,6032	0,1943	0,0038
194	0,00408	0,00042	3,8E-05	268	0,622985	0,02807	0,00101	344	7,9994	0,2019	0,0039
196	0,005	0,0005	4,4E-05	270	0,681194	0,03015	0,00107	346	8,411	0,2097	0,004
198	0,0061	0,0006	0,00005	272	0,74367	0,03234	0,00112	348	8,8385	0,2178	0,0041
200	0,00739	0,0007	5,7E-05	274	0,810632	0,03464	0,00118	350	9,2822	0,226	0,0042
202	0,00892	0,00083	6,5E-05	276	0,882301	0,03705	0,00123	352	9,7425	0,2344	0,0043
204	0,01071	0,00097	7,4E-05	278	0,958904	0,03957	0,00129	354	10,22	0,243	0,0044
206	0,0128	0,00112	8,4E-05	280	1,040674	0,04222	0,00135	356	10,715	0,2518	0,0045
208	0,01522	0,0013	9,5E-05	282	1,127845	0,04498	0,00141	358	11,227	0,2608	0,0046
210	0,01802	0,0015	0,00011	284	1,220658	0,04786	0,00147	360	11,758	0,27	0,0047
212	0,02125	0,00173	0,00012	286	1,319357	0,05086	0,00153	362	12,308	0,2795	0,0048
214	0,02495	0,00198	0,00013	288	1,42419	0,05399	0,0016	364	12,876	0,2891	0,0049
216	0,02917	0,00226	0,00015	290	1,53541	0,05725	0,00166	366	13,464	0,2989	0,005
218	0,03399	0,00257	0,00016	292	1,653273	0,06064	0,00173	368	14,072	0,3089	0,0051
220	0,03946	0,00291	0,00018	294	1,77804	0,06415	0,00179	370	14,7	0,3192	0,0052
222	0,04564	0,00328	0,0002	296	1,909975	0,0678	0,00186	372	15,349	0,3297	0,0053
224	0,05262	0,0037	0,00022	298	2,049347	0,07159	0,00193	374	16,019	0,3403	0,0054
226	0,06046	0,00415	0,00024	300	2,196429	0,07552	0,002	376	16,71	0,3513	0,0055
228	0,06925	0,00465	0,00026	302	2,351498	0,07958	0,00207	378	17,424	0,3624	0,0056
230	0,07908	0,00519	0,00028	304	2,514838	0,08379	0,00214	380	18,16	0,3738	0,0058
232	0,09004	0,00578	0,00031	306	2,686733	0,08814	0,00221	382	18,92	0,3855	0,0059
234	0,10223	0,00642	0,00033	308	2,867477	0,09263	0,00229	384	19,703	0,3975	0,0061
236	0,11575	0,00711	0,00036	310	3,057366	0,09728	0,00236	386	20,51	0,4099	0,0063
238	0,13072	0,00787	0,00039	312	3,256702	0,10208	0,00244	388	21,342	0,4226	0,0065
240	0,14725	0,00868	0,00042	314	3,465793	0,10704	0,00252	390	22,201	0,4357	0,0067
242	0,16547	0,00955	0,00045	316	3,684951	0,11215	0,0026	392	23,086	0,4494	0,007
244	0,1855	0,01049	0,00049	318	3,914496	0,11742	0,00268	394	23,999	0,4637	0,0073
246	0,20749	0,0115	0,00052	320	4,154752	0,12286	0,00276	396	24,941	0,4787	0,0077
248	0,23156	0,01258	0,00056	322	4,406049	0,12847	0,00284	398	25,914	0,4945	0,0082
250	0,25788	0,01374	0,0006	324	4,668724	0,13424	0,00293	400	26,92	0,5116	0,0088
252	0,28658	0,01498	0,00064	326	4,94312	0,14019	0,00302	402	27,961	0,5301	0,0097
254	0,31784	0,0163	0,00068	328	5,229585	0,14631	0,00311	404	29,041	0,5505	0,0108
256	0,35183	0,0177	0,00072	330	5,528472	0,15261	0,0032	406	30,165	0,5737	0,0125
258	0,38871	0,01919	0,00077	332	5,840143	0,15909	0,00329	408	31,339	0,6011	0,0151
260	0,42866	0,02078	0,00082	334	6,164961	0,16576	0,00338	410	32,574	0,6357	0,0201
262	0,47187	0,02245	0,00086	336	6,503298	0,17261	0,00347	412	33,893	0,6886	0,0389

Список литературы (References)

1. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.-М.:Изд-во ИВТАН. -1992. № 1(93). – 78 с.
2. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Уравнения линии насыщения и упругости хладона R218 // Вестник Международной академии холода. 2013. № 4. С. 54–57.
3. Кудрявцев Д.А., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е. Расчет линии упругости перфторпропана в пакете MathCad // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2014. № 3. С. 78–89.

4. Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L. Scaling Models of Thermodynamic Properties on the Coexistence Curve: Problems and Some Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2012, Vol. 6, No. 8, P. 912–931.

5. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Рыков В.А., Попов П.В. Давление насыщения технически важных веществ: модели и расчеты для критической области // Вестник Московского энергетического института. 2012. № 2. С. 34–43.

6. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

7. Рыков С.В., Рябова Т.В. Расчет линии фазового равновесия аммиака в пакете MathCad // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 8.

8. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.

9. Киселев С.Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.- М.: Изд-во ИВТАН. 1989. №2(76). 150 с.

10. Рыков С.В. Фундаментальное уравнение состояния, учитывающее асимметрию жидкости // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33–36.

11. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. № 3. С. 22–26.

12. V.A. Gruzdev, R.A. Khairulin, S.G. Komarov, S.V. Stankus, Int. J. Thermophys. 29 (2008) 546–556.

13. D.R. Defibaugh, K.A. Gillis, M.R. Moldover, J.W. Schmidt, L.A. Weber, Fluid Phase Equilib. 122 (1996) 131–155.

14. Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2010

15. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Выбор параметров масштабного уравнения в физических переменных // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 3. С. 34–37.

16. Рыков С.В., Рыков В.А. Обобщенная модель масштабного уравнения, основанная на феноменологической теории критических явлений // Фундаментальные исследования. 2014. № 11-9. С. 1916–1920.

17. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Непараметрическое масштабное уравнение и феноменологическая теория критических явлений // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (8). С. 1687–1692.

18. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.

19. Рыков С.В. Фундаментальное уравнение состояния, учитывающее асимметрию жидкости // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33–36.

20. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.

21. Практикум по работе в математическом пакете MathCAD: Учеб. пособие / С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, С.А. Рыков, В.А. Рыков. – СПб.: Университет ИТМО, ИХиБТ, 2015. – 87 с.

22. Методы оптимизации в примерах в пакете MathCAD 15. Ч. I: Учебн. пособие / И.В. Кудрявцева, С.А. Рыков, С.В. Рыков, Е.Д. Скобов – СПб.: НИУ ИТМО, ИХиБТ, 2014. – 164 с.