

УДК 536.71

Линия фазового равновесия хладагента R134a

Канд. техн. наук **Кудрявцева И.В.** togg1@yandex.ru

Карпов Г.А. togg1@yandex.ru, **Селина Е.Г.** togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49

Канд. техн. наук **Устюжанин Е.Е.** togg1@yandex.ru

Национальный исследовательский университет "МЭИ"

111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная ул., 14

Рассмотрена модель линии фазового равновесия хладагента R134a, в рамках которой поведение криволинейного диаметра линии насыщения определяется критическим индексом линии насыщения (модель Янга-Янга), а не критическим индексом изохорной теплоемкости (модель Вегнера). Показано, что предложенная система уравнений передает как линию упругости, так и линию насыщения хладагента R134a с малой погрешностью в диапазоне температур от тройной точки до критической. Проведено сравнение с экспериментальной и табличной информацией о равновесных свойствах хладагента R134a: давлении на линии упругости, плотности на паровой и жидкостной ветвях линии фазового равновесия. Предложенная в статье модель может быть использована в качестве опорной кривой при построении масштабных и широкодиапазонных уравнений состояния.

Ключевые слова: линия упругости, линия насыщения, хладагент R134a, критические индексы, криволинейный диаметр.

The line of phase equilibrium of refrigerant R134a

Ph.D. **Kudryavtseva I.V.** togg1@yandex.ru,

Selina E.G. togg1@yandex.ru, **Karpov G.A.** togg1@yandex.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Avenue, 49

Ph.D. **Ustyuzhanin Y.Y.** togg1@yandex.ru

National research university "MEI"

111250, Russia, Moscow, Krasnokazarmennaya St., 14

The model of phase equilibrium line of refrigerant R134a, in which the behavior of the diameter of the curved lines of the saturation determined by the critical index of the saturation line (Yang-Yang), but not the critical index isochoric heat capacity (model Wegner). It is shown that the suggested system of equations transmits both the elasticity line and the saturation line R134a refrigerant with a small error in the temperature range from the triple point to critical. A comparison with experimental and tabular information on the equilibrium properties of the refrigerant R134a: pressure on the line of elasticity, density vapor and liquid phase equilibrium lines of the branches. The proposed article model can be used as a reference curve for the construction of scale and wide-range equations of state.

Keywords: elastic line, saturation line, R134a, critical exponents, the curved diameter.

Хладагент R134a относится к технически важным веществам и хорошо изученным в термодинамическом плане веществам. В частности, имеется большой массив опытных и табличных данных о плотности и давлении R134a на линии фазового равновесия (таблица 1). Поэтому хладагент R134a можно использовать как базовое вещество при апробации различных моделей [1, 2] линии насыщения и линии упругости. Особенно важно, что для R134a имеется надежная экспериментальная информация о плотности насыщенного пара ρ^- и плотности насыщенной жидкости ρ^+ в области сильно развитых флуктуаций плотности – критической области.

В данной работе рассмотрена модель линии фазового равновесия, которая в критической области на линии насыщения удовлетворяет уравнениям [3]:

$$f_d = A\tau^{2\beta} + B\tau^{1-\alpha} + \dots, \tag{1}$$

$$f_s = C\tau^\beta + D\tau^{2\beta} + \dots, \tag{2}$$

где $f_d = \rho^+ + \rho^- / 2\rho_c - 1$ – криволинейный диаметр; $f_s = \rho^+ - \rho^- / 2\rho_c$; β – критический индекс линии насыщения; α – критический индекс изохорной теплоемкости; $\tau = 1 - T/T_c$; T – абсолютная температура; T_c – критическая температура; ρ_c – критическая плотность.

Уравнение линии упругости выбрано в соответствии с результатами работ [12, 13] в виде зависимости:

$$p_n(T) = p_c e^{\frac{a_0 \tau^2}{t}} (1 + a_1 \tau + a_2 \tau^{2-\alpha} + a_3 \tau^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^2 + a_5 \tau^3 + a_6 \tau^5 + a_7 \tau^7 + a_8 \tau^9), \tag{3}$$

где p_c – критическое давление; Δ – критический индекс; $t = T/T_c$; a_i – постоянные.

Коэффициенты уравнения линии упругости (3) находились на основе экспериментальных и табличных данных [4, 5, 6, 7, 8] путем минимизации функционала:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_1} \left[Q_{p_n, j}^* p_{n, j}^{расч} - p_{n, j}^{эксп} \right]^2, \tag{4}$$

где $Q_{p_n, j}^*$ – «вес» j -ой точки из базы опорных данных давления p_n хладагента R134a.

В результате коэффициентам уравнения линии упругости R134a (3) присвоены значения: $p_c = 4,05$ МПа; $T_c = 374,10$ К; $a_0 = 12$; $a_1 = 7,855899$; $a_2 = 83,61852$; $a_3 = 9,025738$; $a_4 = -79,79659$; $a_5 = 15,51939$; $a_6 = -38,93244$; $a_7 = 82,09494$; $a_8 = -89,90511$; $\alpha = 0,11$, $\Delta = 0,5$.

Сравнение значений давления на линии упругости, вычисленных по уравнению (3), и данных из опорного массива [4, 5, 6, 7, 8] приведено на рис. 1 и рис. 2. При температуре $T < 240$ К наблюдается значительное расхождение между значениями давления насыщенного пара R134a, полученными на основе уравнения (3) данной работы, и табличными значениями p_n [7]. Поскольку в указанном

диапазоне температур значения p_n из [7] не согласуются с экспериментальными данными [5] (1997 г.), то предпочтение следует отдать значениям p_n , рассчитанным по уравнению (3).

Уравнение паровой ветви линии фазового равновесия R134a, как и в работах [14–16], выбрано в виде выражения:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T} \left(\frac{dp_n(t)}{dt} \right)^{-1}, \tag{5}$$

где функция r^* задана в виде:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} (d_1 + d_2\tau^\beta + d_3\tau^{\beta+\Delta} + d_4\tau^{1-\alpha} + \sum_{i=5}^{m_2} d_i\tau^{s(i)}). \tag{6}$$

Здесь d_i – постоянные коэффициенты. Заметим, что функция r^* в уравнении (5) имеет понятный физический смысл – это «кажущаяся» теплота парообразования.

В качестве опорного массива данных при поиске коэффициентов уравнений (5) и (6) использовались экспериментальные данные [8, 12] и табличные значения плотности ρ^- на линии фазового равновесия, приведенные в работе [7]. Критическая температура при этом принята равной 374,1 К.

Таблица 1.

| Авторы | Год | № ссылки в списке литературы | Свойство | Диапазон измерения | Число точек |
|--------------------------------|------|------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------|
| Bazu R., Wilson D. | 1989 | [11] | p_n ρ^+ | 211 – 369 К 239 – 372 К | 32 9 |
| Weber I.A. | 1989 | [8] | p_n ρ^- | 313 – 373 К 320 – 366 К | 22 5 |
| Kubota H. et al. | 1989 | [6] | p_n | 253 – 373 К | 25 |
| Kabata Y. et al. | 1989 | [12] | ρ^+ ρ^- | 343 – 374,28 К 361 – 374,28 К | 11 13 |
| Baehr H.D., Tillner-Roth R. | 1991 | [4] | p_n | 303 – 374,18 К | 37 |
| Tillner-Roth R., Baehr H.D. | 1993 | [10] | ρ^+ | 243 – 353 К | 13 |
| Magee J.W. | 1996 | [9] | ρ^+ | 171,97 – 358,87К | 11 |
| Геллер В.З. | 1997 | [5] | p_n | 253,14–335,46 К | 19 |

Коэффициенты уравнения паровой ветви линии насыщения (5) находились на основе экспериментальных и табличных данных [3 – 7] путем минимизации функционала:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_2} \left[Q_{\rho^-,j}^* \rho_j^{-,расч} - \rho_j^{-,эксп} \right]^2, \quad (7)$$

где $Q_{\rho^-,j}^*$ – «вес» j -ой точки из базы опорных данных плотности ρ^- хладагента R134a.

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнений (4) и (5) присвоены следующие значения: $d_1 = 7,275486$; $d_2 = 14,1022966$; $d_3 = 101,621545$; $d_4 = -82,3873053$; $\beta = 0,325$, $\alpha = 0,11$; $\Delta = 0,5$, $\rho_c = 510,0 \text{ кг/м}^3$, $x_0 = 0,1272290$. Значения остальных параметров такие же, как и в уравнении линии упругости (3).

Наибольшие отклонения $\delta\rho^-$ наблюдаются для данных [12], полученных в асимптотической окрестности критической точки. Отметим, что для этой области параметров состояния погрешности $\delta\rho^- \approx 2\%$ являются допустимыми.

Форма уравнения жидкостной ветви линии фазового равновесия выбрана в соответствии с рекомендациями масштабной теории критических явлений и имеет структуру [3]:

$$T_s(\rho) = T_c(1 - x_0|\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1|\Delta\rho|^\delta + c_2|\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3|\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta}), \quad (8)$$

где x_0 , c_1 – постоянные коэффициенты; δ – критический индекс критической изотермы.

Коэффициенты уравнения (8) установлены на базе экспериментальных и табличных данных о ρ^+ [5, 7, 10, 11] по методике, аналогичной использованной при поиске параметров уравнения для паровой ветви линии фазового равновесия (5) [16], то есть путем минимизации функционала:

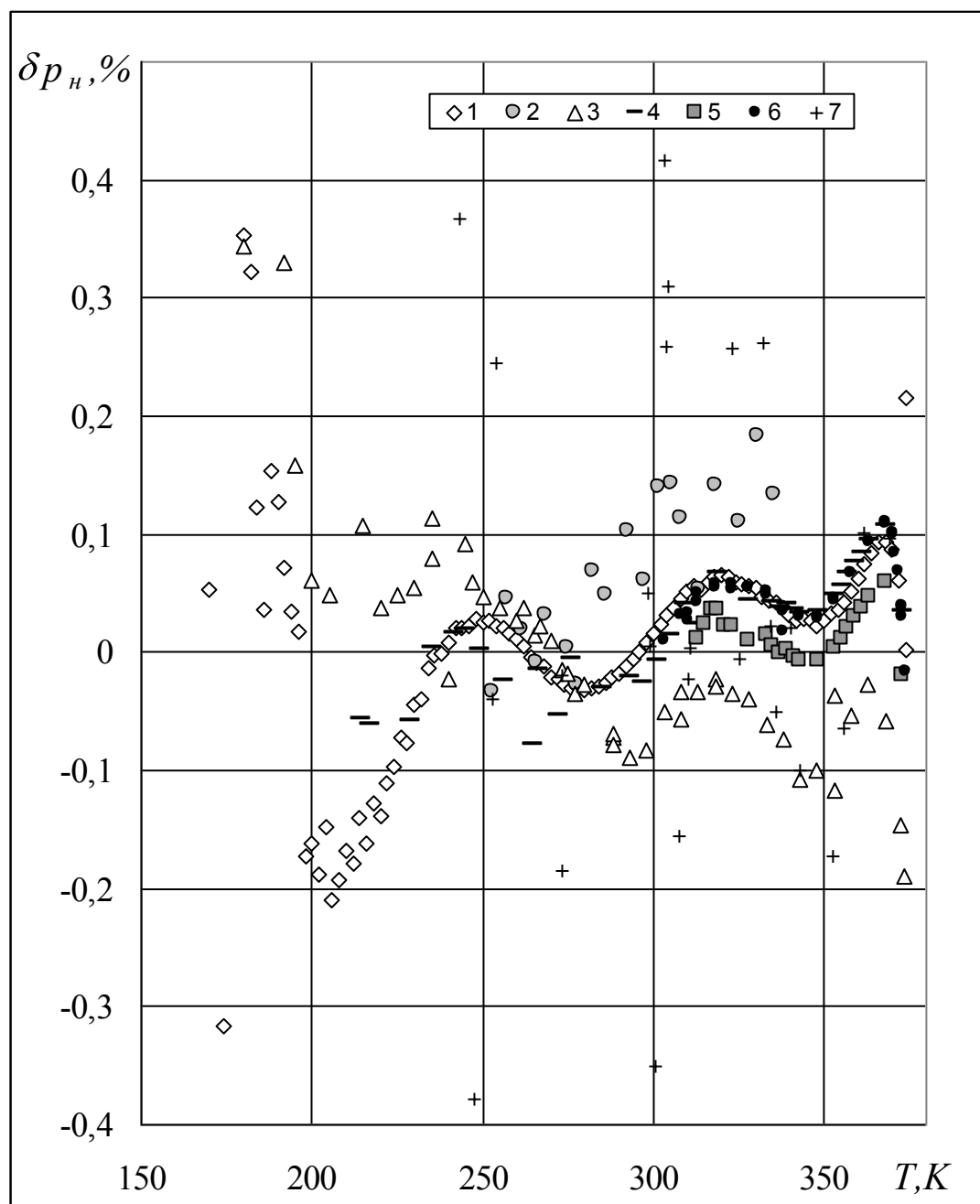
$$\Phi = \sum_{j=1}^{N_3} \left[Q_{\rho^+,j}^* \rho_j^{+,расч} - \rho_j^{+,эксп} \right]^2, \quad (9)$$

где $Q_{\rho^+,j}^*$ – «вес» j -ой точки из базы опорных данных плотности ρ^+ хладагента R134a.

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (8) присвоены следующие значения: $c_1 = -0,4659445$; $c_2 = 0,9734483$; $c_3 = -0,4733942$; $\delta = 4,8629$. Значения остальных параметров такие же, как и в уравнениях (3), (5), (6).

Можно отметить, что в окрестности критической точки табличные значения ρ^+ [7] не согласуются ни с плотностью насыщенной жидкости, рассчитанной по уравнению (8), ни с опытными данными [17].

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о том, что модель линии насыщения, которой соответствует расчетная схема (3)–(8), удовлетворительно, с малой погрешностью, воспроизводит данные на линии фазового равновесия в критической области и может быть рекомендована в качестве опорной кривой при построении как масштабных уравнений [19–21], так и фундаментальных уравнений состояния [22–27], воспроизводящих особенности термодинамической поверхности в критической области в соответствии с требованиями феноменологической теории критической точки [28]. Можно также сделать вывод о том, что модель (1) – (2), которой соответствует система взаимосогласованных уравнений (3), (5), (6), (8), не уступает по точности описания линии насыщения в критической области известным моделям линии фазового равновесия, рассмотренным в работах [29 – 32].



**Рис. 1. Отклонения значений p_n , рассчитанных по уравнению (3), от экспериментальных и табличных значений p_n :
1 – [4]; 2 – [11]; 3 – [12]; 4 – [6]; 5 – [5]**

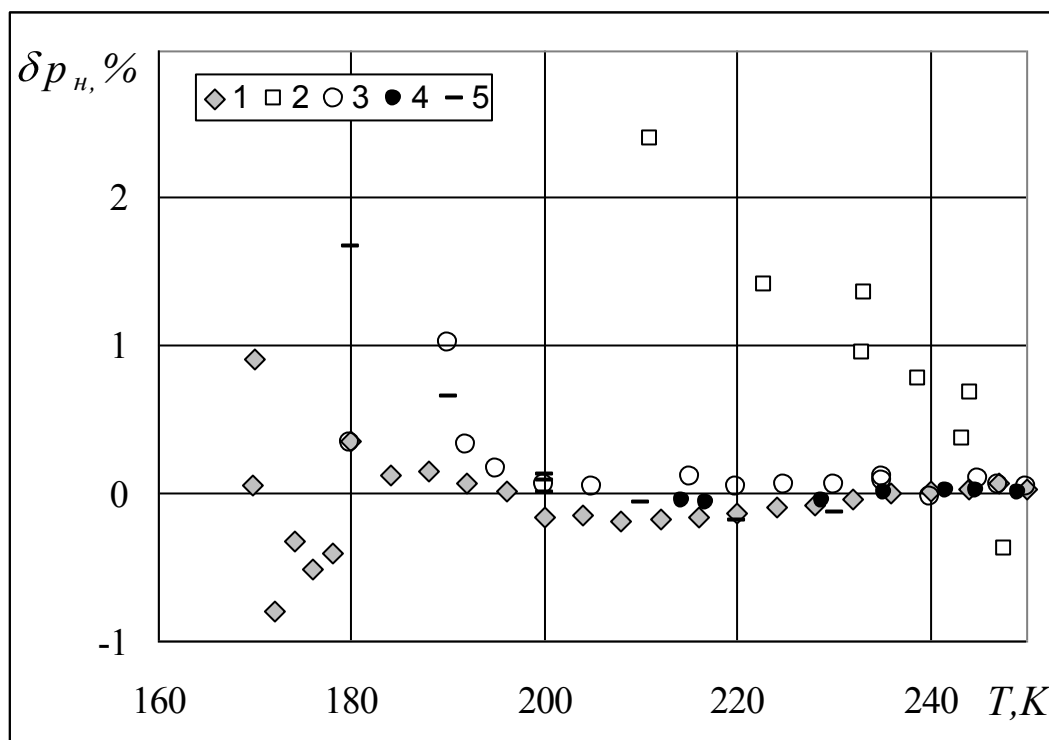


Рис. 2. Отклонения значений p_n , рассчитанных по уравнению (3) в области низкого давления, от экспериментальных и табличных значений p_n : 1 – [3]; 2 – [11]; 3 – [5]; 4 – [6]; 5 – [4]

Список литературы

1. 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. Т. 6. № 8. С. 912-931.
2. 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 МЭИ. 2012. № 2. С. 34-43.
3. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1988. – 275 с.
4. Baehr H.D., Tillner-Roth R. Measurement and correlation of the vapour of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) and of 1,1-difluoroethane (152a) // J. Chem. Thermodynamics. – 1991. – Vol. 23, № 7. P. 1063–1068.
5. Geller V.Z., Sishla V., Brasz J.J. New Thermodynamic Property Measurements of HFC-134a // Paper presented at the Thirteenth Symposium on Thermophysical Properties, June 22–27. – 1997. – Boulder, Colorado, U.S.A.
6. Kubota H., Yamashita T., Tanaka Y., Makita T. Vapour pressure of new fluorocarbons // Intern. J. Thermoph. – 1989. – V. 10, № 3. – P. 629–637.
7. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An International Standard Formulation for the Thermodynamic Properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) for Temperatures From 170 K to 455 K and Pressures up to 70 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1994. Vol. 23, № 5. P. 657–729.
8. Weber L.A. Vapour pressure and two-phase PTV data for 1,1,1,2-tetrafluoroethane // Intern. J. Thermoph. – 1989. – V. 5, № 10. – P. 617–627.

9. Magee J.W. Isochoric (p, ρ, T) measurements for compressed 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) // Proc. of A Symposium Honoring Riki Kobayashi's Ongoing Career. Riki University, Houston, Texas. – 1996. – P. 23–40.
10. Tillner-Roth R., Baehr H.D. Measurements of liquid near critical and supercritical (p, v, T) of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) and of 1,1-difluoroethane (152a) // J. Chem. Thermodynamics. – 1993. – Vol. 25, № 2. P. 227–292.
11. Bazu R.C., Wilson D.P. Thermodynamical properties of 1,1,1,2- tetrafluoroethane (R-134A) // Inter. J. Thermoph. – 1989. – V. 10, № 3. – P. 605–615.
12. Kabata Y., Tanikawa S., Uematsu M., Watanabe K. Measurements of the vapour-liquid coexistence curve and the critical parameters for 1,1,1,2- tetrafluoroethane // Intern. J. Thermoph. – 1989. – V. 10, № 3. – P. 605–615.
13. Рыков С.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Новое уравнение линии фазового равновесия R32 // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 2. С. 27–29.
14. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.
15. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник Международной академии холода. 2000. № 4.
16. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокси углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 13.
17. Jansoon V., Gielen H., De Voelpraep Verbeke O.B. The densities of the fluid argon in the critical region and calculation of the scaling exponents // Physica. – 1970. – V. 46. – P. 213–221.
18. Рыков С.В., Полторацкий М.И., Рыков В.А., Селина Е.Г. Уравнение линии насыщения R236ea // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 3. С. 51–53.
19. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С. 345.
20. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2605.
21. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура // Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2. С. 6–11.
22. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области // Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 5.
23. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Single non-analytic equation of r218 chladon state // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.
24. 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.
25. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 3. С. 20.
26. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1985. Т. 48. № 3. С. 341–345.

27. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to the thermodynamic functions // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1985. Т. 49. № 6. С. 1502–1508.

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

29. 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.

30. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории // Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 3.

31. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник МЭИ. 2011. № 6. С. 167–179.

32. Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И., Рыков С.В., Рыков В.А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 4. С. 11.

Статья поступила в редакцию 29.08.2015 г.