

УДК 536.71

Линия упругости и линии насыщения хладагента R236EA*Д-р техн. наук, профессор* **Рыков В.А.** togg1@yandex.ru**Полторацкий М.И.** togg1@yandex.ru*Университет ИТМО**197101, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

В статье предложены уравнения линии упругости и линии насыщения хладагента R236EA, учитывающие требования масштабной гипотезы и особенности поведения давления насыщенного пара, а также плотности вблизи критической и тройной точек. Рассчитаны коэффициенты системы взаимосогласованных уравнений. Проведено сравнение с экспериментальными данными о давлении и плотности на паровой и жидкостной ветвях линии фазового равновесия за последнее десятилетие. Выявлено хорошее согласие с экспериментом в окрестности критической точки, в отличие от уравнений других авторов. Информация об относительных отклонениях представлена в графическом виде.

Ключевые слова: линия упругости, уравнение состояния, линия фазового равновесия, масштабная теория, хладагент R236EA, гексафторпропан.

doi: 10.17586/2310-1148-2016-9-30-35**Line of elasticity and saturation line of R236EA***D.Sc.* **Rykov V.A.** togg1@yandex.ru**Poltoratskiy M.I.** togg1@yandex.ru*ITMO University**191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov st., 9*

In the article the equation of the elastic line and refrigerant saturation line R236EA, taking into account the requirements of scale hypothesis and especially the behavior of the saturated vapor pressure and the density near the critical and triple points. Calculated coefficients of the system of mutually equations. A comparison with experimental data on the pressure and density of the vapor and liquid phase equilibrium lines of the branches over the past decade. Was found in good agreement with the experimental data in the vicinity of the critical point, unlike other authors equations. Information about the relative deviations are presented in graphical form

Keywords: elastic line, the equation of state, phase equilibrium line, scaling theory, R236EA refrigerant hexafluoropropane.

Для расчета теплофизических свойств технически важных веществ в настоящее время привлекается большой массив экспериментальных данных, полученных как в регулярной части термодинамической поверхности, так и в окрестности критической точки и области метастабильных состояний. Эти методы расчета основаны на многоконстантных уравнениях состояния, качественно верно описывающих как регулярную часть термодинамической поверхности, так и область сильно развитых флуктуаций плотности [1–9]. Для расчета линии фазового равновесия в диапазоне параметров состояния от тройной точки до критической используются различные модели линии насыщения и упругости, удовлетворяющие масштабной теории критических явлений [10–16]. Однако исследование как равновесных, так и неравновесных характеристик вещества в критической области связано со значительными материальными и временными затратами. Из-за всё возрастающих экологических требований, происходит активное внедрение новых веществ, в том числе, и холодильных агентов.

22 марта 1985 г. была принята Венская Конвенция ООН по охране озонового слоя Земли. 14–16 сентября 1987 г. Международная конференция полномочных представителей 55 стран мира, созданная ЮНЕП, приняла Монреальский протокол к Венской конвенции ООН по веществам, разрушающим озоновый слой [17]. В 1988 г. К Монреальскому протоколу присоединился Советский Союз. Протокол вступил в силу в 1989 г. В мае 1995 г. Вышло Постановление № 526 Правительства России «О первоочередных мерах по выполнению Венской конвенции об охране озонового слоя и Монреальского про-

токола, по веществам, разрушающим озоновый слой». В приложении А к Протоколу были выделены регулируемые озоноразрушающие вещества. В группу I зачислены хладагенты R11, R12, R113, R114, R115, во вторую группу попали бромированные хладагенты (галоны). На нынешнем этапе санкции направлены на хладагенты R22, R21, R141b, R123 и R142b, причем сокращение потребления этих озоноразрушающих веществ на 90 % должно быть завершено к 2015 г. [17]. R236EA (1,1,1,2,3,3-гексафторпропан, 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 потенциал глобального потепления (GWP) (Global warming potential) равный 1200. По этой причине, HFC236ea используется в качестве замены для R-114 (ODP=1; GWP=9300) для применения в высокотемпературных тепловых насосах. С недавнего времени, R236EA используется в качестве рабочей жидкости в системах, работающих по низкотемпературному органическому циклу Ренкина для утилизации низкопотенциальной теплоты. Хотя исследованию R236EA в последнее время посвящено большое число работ [18–26], практически все они посвящены изучению свойств этого холодильного агента в регулярной области параметров состояния. Известные публикации об экспериментальных исследованиях свойств хладагента R236EA приведены в табл. 1.

Таблица 1

Автор	Число точек	Диапазон T (К)	Диапазон P (кПа)	Погрешности
Теплоемкость идеального газа				
Gillis [19]	9	267–376	–	–
Плотность насыщенной жидкости				
Defibaugh [18]	29	242–373	–	10 мК, 0.05 кПа
Gruzdev [20]	16	299–411	–	20 мК, 0.3–3 кПа
Aoyama [21]	13	408–412	–	15 мК
Beyerlein [16]	8	274–368	–	100 мК
Плотность насыщенного пара				
Gruzdev [20]	32	294–411	–	20 мК, 0.3–3 кПа
Zhang [22]	6	340–390	–	8 мК, 0.5 кПа
Aoyama [21]	14	409–412	–	15 мК
Давление пара				
Defibaugh [18]	148	248–370	23–1497	10 мК, 0.05 кПа
Gruzdev [12]	32	293–412	172–3397	20 мК, 0.3–3 кПа
Di Nicola [23]	43	255–363	34–1266	15 мК, 0.5 кПа
Zhang [24]	38	300–410	29–3264	8 мК, 0.5 кПа
Bobbo [25]	6	283–313	118–340	20 мК, 1 кПа
Bobbo [26]	6	288–318	145–395	20 мК, 1 кПа
Beyerlein	29	283–414	121–3533	100 мК, 3 кПа
Плотность жидкости				
Defibaugh [18]	375	242–373	49–6508	10 мК, 0.05 кПа
Скорость звука в газе				
Gillis [19]	9	267–376	41–388	–
Komarov [27]	169	263–423	17–4191	20 мК, 1.5 кПа
Газ P–V–T				
Gruzdev [20]	103	303–423	194–4048	20 мК, 0.3–3кПа
Zhang [22]	52	340–390	122–2107	8.0 мК, 0.5 кПа
Di Nicola [23]	37	313–367	275–914	15 мК, 0.5 кПа
Скорость звука в жидкости				
Gruzdev [20]	46	263–373	49–2995	20 мК, 0.3–3кПа

До настоящего времени давления и плотность на линии фазового равновесия хладагента R236EA рассчитывалось без учета особенностей критической точки. В статье предложены уравнения для расчета давления и плотности на линии фазового равновесия 1,1,1,2,3,3-гексафторпропана (R236EA), учитывающие требования масштабной гипотезы и особенности поведения вблизи критической точки. Проведено сравнение с экспериментальными данными о давлении и плотности на линии фазового равновесия. Коэффициенты уравнения рассчитаны на основании опытных данных, представленных на рис. 3.

В данной работе в качестве исходного уравнения для расчета давления на линии упругости используется зависимость:

$$p_s = p_c \exp(-a_0/t\tau^2) \left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^6 a_i\tau^{n_i} \right), \quad (1)$$

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

Значения критических индексов выбраны в соответствии с рекомендациями [1]: $\alpha = 0,11$; $\Delta = 0,51$. Критические параметры приняты равными значениям $T_c = 412,39$ К; $p_c = 34,086$ бар.

Поиск коэффициентов уравнения (7) осуществлялся на массиве экспериментальной и расчетной информации [18-27] путем поиска минимума функционала Φ :

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

В результате получены следующие значения искомым параметров уравнения (1): $a_0 = 14,8$; $a_1 = 8,443111764$; $a_2 = 163,3208182$; $a_3 = 54,53227127$; $a_4 = -193,0899880$; $a_5 = 25,11341730$; $a_6 = -26,35630119$; $n_i = 2, 3, 5$.

Относительные отклонения между расчетом по уравнению (1) и экспериментальными и табличными данными представлены на рис. 1.

Для описания паровой ветви линии фазового равновесия использовано уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T(dp_s \ t / dt)}, \quad (3)$$

в котором давление на линии упругости от тройной точки до критической рассчитывается по уравнению (1).

$r^*(t)$ имеет смысл «кажущейся» теплоты парообразования, описываемой выражением:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1|\tau|^\beta + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^5 d_i\tau^{m_i} \right), \quad (4)$$

где d_i – постоянные коэффициенты; α – критический индекс изохорной теплоемкости; Δ – «неасимптотический» критический индекс; β – критический индекс кривой сосуществования; $m(i)$ – массив из натуральных чисел.

Значения критического индекса β выбрано в соответствии с рекомендациями [1]: $\beta = 0,325$. Критические параметры приняты равными значениям $T_c = 412,39$ К; $p_c = 34,086$ бар; $\rho_c = 563$ кг/м³.

Выражение для $dp_s(t)/dt$ в уравнении (3) имеет вид:

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = p_s \frac{a_0 \tau \left(\frac{T_c}{T} \tau - 2 \right)}{T} + \frac{p_c}{T_c} \exp \left(-\frac{a_0}{t} \tau^2 \right) \times \left(a_1 - (2 - \alpha) a_2 |\tau|^{1-\alpha} - (2 - \alpha + \Delta) a_3 |\tau|^{1-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^6 n_i a_i \tau^{n_i-1} \right). \quad (5)$$

В результате получены следующие значения искомым параметров, входящих в уравнение (3): $d_0 = 8,443111764$; $d_1 = 17,3936207$; $d_2 = 378,8461567$; $d_3 = -655,1048686$; $d_4 = -317,1912319$; $d_5 = -30,90275834$; $m(i) = 2, 3, 5$.

Относительные отклонения между расчетом по уравнению (3) и экспериментальными и табличными данными [18–27] представлены на рис. 2

Для описания жидкостной ветви линии фазового равновесия использовано уравнение в виде:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + \frac{d_1}{d_0} |\tau|^\beta + \frac{d_2}{d_0} |\tau|^{\beta+\Delta} - \left(\frac{d_1}{d_0} \right)^2 |\tau|^{2\beta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^8 A_i \tau^{i-2}, \quad (6)$$

где d_1, d_2, d_0 – коэффициенты из уравнения (6); $A_3 = -45,5916028872$; $A_4 = -1,64901077858$; $A_5 = 17,0051921537$; $A_6 = 29,3893315489$; $A_7 = -39,4102983938$.

Расчет коэффициентов уравнений осуществлялся на основе массива экспериментальных данных на линии фазового равновесия хладагента R236EA [18–27]. Рассмотренные уравнения (1) – (6) с малой погрешностью передают экспериментальные данные. Как следует из анализа информации, представленной на рис. 1, 2, 3 отклонения расчетных значений давления p_s и плотности ρ^+ и ρ^- , рассчитанные по уравнениям (1) – (6) от данных [18–27], лежат в пределах экспериментальной погрешности. Таким образом, полученные результаты позволяют уточнить термодинамические таблицы, разработанные в Национальном институте стандартов и технологий (США), как критической области, так и в области тройной точки, а также создать программу расчета свойств хладагента R236EA на линии насыщения.

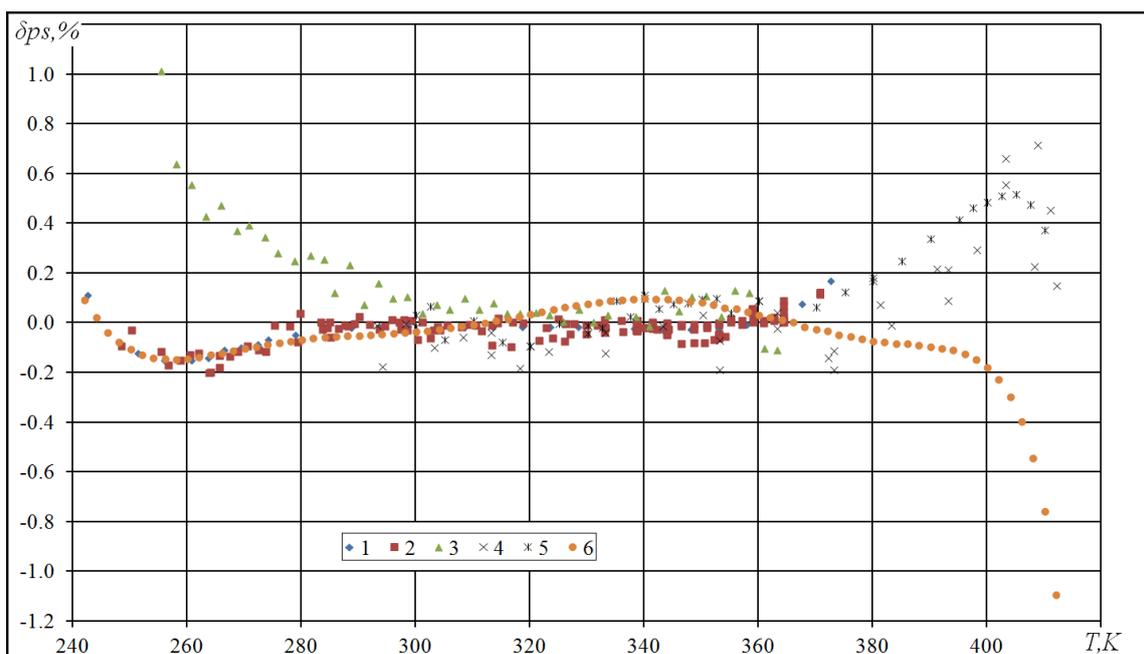


Рис. 1. Относительные отклонения давления R236ea на линии упругости, рассчитанные по уравнению (1) от данных: 1 – [18]; 2 – [18]; 3 – [23]; 4 – [20]; 5 – [24]; 6 – REFPROP ver. 8

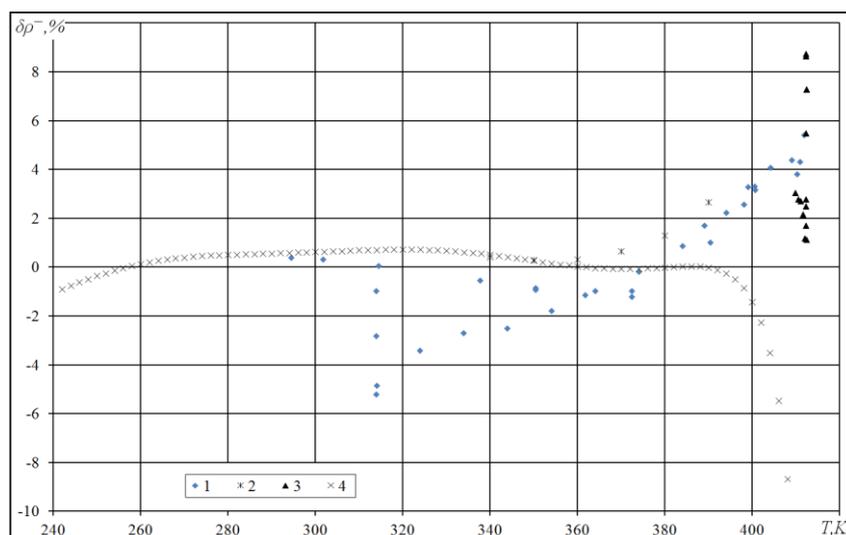


Рис. 2. Относительные отклонения плотности пара R236ea на линии насыщения, рассчитанные по уравнению (3) от данных: 1 – [20]; 2 – [22]; 3 – [21]; 4 – REFPROP ver. 8

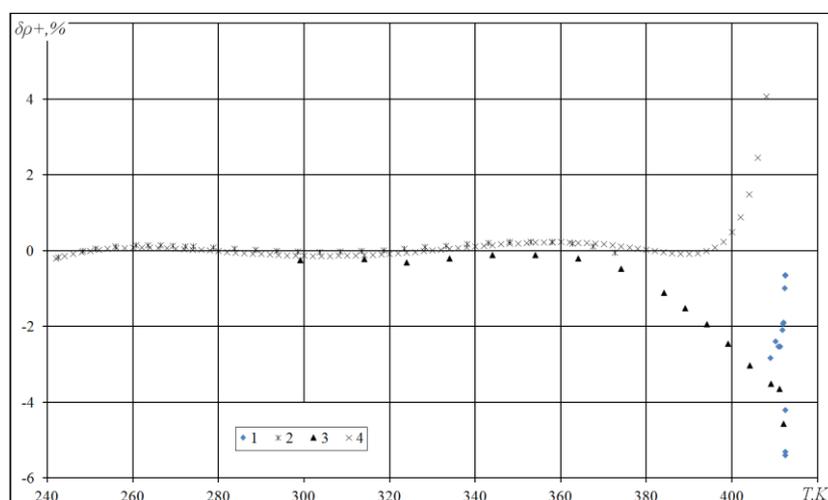


Рис. 3. Относительные отклонения плотности жидкости R236ea на линии насыщения, рассчитанные по уравнению (6) от данных: 1 – [21]; 2 – [18]; 3 – [20]; 4 – REFPROP ver. 8

Список литературы

1. Kiselev S.B. Generalized crossover description of the thermodynamic and transport properties in pure fluids // Fluid Phase Equilibr. 2004. Vol. 222-223. P. 149–159.
2. Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара // Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 1. С. 35–38.
3. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2009. № 4. С. 29–32.
4. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.
5. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
6. 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. T. 49. № 6. С. 1502–1508.
7. Рыков С.В. Фундаментальное уравнение состояния, учитывающее асимметрию жидкости // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. № 1. С. 33–36.

8. 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. Vol. 48. N 3. P. 341–345.

9. 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.

10. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств*. 2013. № 2. С. 28.

11. 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.

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

13. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуоксида углерода // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств*. 2013. № 1.

14. Coulomb D. The refrigerant's future: The phase down of HFCs and its consequences. // *Вестник Международной академии холода*. 2014. № 1. С. 3-6.

15. Кудрявцев Д.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Рыков В.А. Развитие творческого потенциала студентов на примере разработки новых моделей линии фазового равновесия // *Современное образование: содержание, технологии, качество*. 2015. № 1. С. 138–140.

16. 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.

17. UNEP Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer. Final act date 16 September 1987. бр.

18. D.R. Defibaugh, K.A. Gillis, M.R. Moldover, J.W. Schmidt, L.A. Weber. Thermodynamic properties of $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane // *Fluid Phase Equilib.* 122 (1996) 131–155.

19. K.A. Gillis. Thermodynamic properties of Seven Gaseous Halogenated Hydrocarbons from Acoustic Measurements // *Int. J. Thermophys.* 18 (1997) 71–135.

20. V.A. Gruzdev, R.A. Khairulin, S.G. Komarov, S.V. Stankus. Thermodynamic Properties of HFC-236ea // *Int. J. Thermophys.* 29 (2008) 546–556.

21. H. Aoyama, G. Kishizawa, H. Sato, K. Watanabe. Vapor-Liquid Coexistence Curves in the Critical Region and the Critical Temperatures and Densities of 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (R-236EA) // *J. Chem // Eng. Data* 41 (1996) 1046–1051.

22. H. Zhang, H. Sato, K. Watanabe. Gas-Phase PVT Properties of 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (R-236EA) // *Int. J. Thermophys.* 18 (1997) 407–418.

23. G. Di Nicola, G. Giuliani. Vapor Pressure and PVT Measurements for 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (R-236EA) // *J. Chem // Eng. Data* 45 (2001) 1075–1079.

24. H. Zhang, H. Sato, K. Watanabe. Vapor Pressure of 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane (R-236ea) from 300 to 410K // *J. Chem // Eng. Data* 40 (1995) 1281–1284.

25. S. Bobbo, L. Fedele, R. Camporese, R. Stryjek. Isothermal vapor–liquid equilibrium for the three binary systems 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane with dimethyl ether or propane, and 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane with dimethyl ether // *Fluid Phase Equilib.* 174 (2000) 3–12.

26. S. Bobbo, L. Fedele, M. Scattolini, R. Camporese. Vapor+Liquid Equilibrium Measurements and Correlation of the Binary Refrigerant Mixtures Difluoromethane (HFC-32)+1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane (HFC-236ea) and Pentafluoroethane (HFC-125)+1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane(HFC-236ea) at 288.6, 303.2, and 318.2 K // *Int. J. Thermophys.* 21 (2000) 781–790.

27. S.G. Komarov, V.A. Gruzdev, S.V. Stankus. Скорость звука и идеально-газовая теплоемкость хладона R236ea // *Thermophys* // *Aeromech.* 15 (2008) 369–371.