

УДК 536.411

## **ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ И *P-V-T*-СВОЙСТВА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДАГЕНТА C10M1\***

**С.Г. КОМАРОВ, С.В. СТАНКУС**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

Методом пьезометра постоянного объема измерены давления на линиях фазовых равновесий и плотности паровой фазы трехкомпонентного озонобезопасного фреона C10M1 в интервалах температур  $310 \div 403$  К и давлений от линии конденсации до 3 МПа. Погрешности измерения температуры, давления и плотности составили  $\pm 0.02$  К,  $\pm 1.5$  кПа и  $\pm 0,25$  % соответственно. Получены аппроксимационные уравнения для давления паров на линиях конденсации и испарения, а также уравнение состояния пара в форме Бенедикта — Вебба — Рубина. Показано, что использование уравнения Ли — Кеслера позволяет предсказывать плотность пара C10M1 с погрешностью менее одного процента.

После подписания Монреальского протокола [1], ограничивающего применение озоноразрушающих фреонов, значительные усилия были направлены на создание новых озонобезопасных смесевых хладагентов. Эффективное использование рабочих тел возможно лишь при наличии достоверных данных по комплексу их теплофизических свойств. Однако для смесевых хладагентов детальное экспериментальное исследование свойств трудно реализовать из-за большого объема работ, связанного с необходимостью проводить измерения в широком интервале концентраций компонентов. По этой причине, а также для разработки новых составов с заданными свойствами необходимо развивать новые и апробировать существующие методы прогнозирования свойств на основе теории термодинамического подобия [2]. Цель данной работы состояла в экспериментальном исследовании фазовых равновесий и *P-V-T*-свойств многокомпонентной системы фреонов в паровой фазе, а также в определении точности предсказания объемных свойств с помощью уравнения состояния в форме Ли — Кеслера [3]. В качестве объекта исследований был выбран фреон C10M1 — один из заменителей озоноразрушающего фреона R-12, который является трехкомпонентной смесью фреонов R-22 (65 мас. %), R-21 (15 мас. %) и R-142b (20 мас. %). Несмотря на то, что данный фреон уже находит широкое практическое применение под торговой маркой Астрон-12Б, нам не удалось обнаружить экспериментальных данных по исследованию его свойств. В проспекте фирмы [4] приведены термодинамические свойства Астрон-12Б, однако не даны ссылки на оригинальные работы.

Измерения плотности проведены методом пьезометра постоянного объема ( $438.86 \pm 0.15$  см<sup>3</sup>, изготовленного из нержавеющей стали [5]). Ячейка погружалась в жидкостный термостат, температура в котором поддерживалась постоянной,

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16355) и СО РАН (проект ИГ № 171-03).

с точностью не хуже 10 мК. Температура пьезометра измерялась 10 Ом платиновым термометром сопротивления, а давление – кварцевым манометром, который предварительно был отградуирован по грузопоршневому манометру. Использовался мембранный нуль-индикатор из нержавеющей стали. Основной вклад в погрешность измерения плотности пара вносила ошибка, возникавшая при определении массы образца методом вымораживания в ампуле для взвешивания. Как показали эксперименты, эта погрешность составляла  $0.01 \div 0.05$  г и была связана, по-видимому, с капиллярной адсорбцией исследуемого вещества в пьезометре и соединительных линиях. Образцы Астрон-12Б предварительно очищались от паров воды с помощью активированного силикагеля.

*P-V-T*-свойства в паровой фазе исследовались вдоль квазиизохор (постоянная масса вещества в пьезометре) в интервалах температур  $310 \div 403$  К и давлений от линии конденсации до 3 МПа (табл. 1). Погрешности измерения температуры (*T*), давления (*P*) и плотности ( $\rho$ ) составляли 0,02 К, 1,5 кПа и 0,25 % соответственно. Вводились поправки, учитывающие тепловое расширение пьезометра и его деформацию. Их величина не превышала 0,2 %.

Измерения зависимости давления от температуры в паровой фазе были проведены на трех изомассах: 14,211, 27,985 и 46,189 г. Кривые *P(T)* были получены как при повышении температуры, так и при ее понижении. Результаты воспроизводились в пределах оцениваемых погрешностей измерений. Следует отметить очень длительное время установления равновесия в пьезометре, особенно вблизи линии конденсации, где оно достигало 95 часов. Начало конденсации паровой фазы проявлялось в виде излома на кривой зависимости давления от температуры (рис. 1). Параметры состояния, отвечающие линии конденсации, определялись по точке пересечения аппроксимирующих зависимостей *P(T)* ниже и выше излома. Давление паров на линии испарения исследовалось в специальных экспериментах. Пьезометр практически полностью заполнялся жидкой фазой с таким расчетом, чтобы изменение состава жидкости за счет наличия паровой прослойки не приводило к изменению давления за пределы оцениваемых погрешностей. Давление паров измерялось при повышении температуры. Исчезновение паровой фазы фиксировалось по резкому возрастанию производной  $dP/dT$ . После этого в изотермических условиях из пьезометра последовательно стравливались небольшие порции вещества. Процедура повторялась до тех пор, пока давление, после очередного

Таблица 1

Экспериментальные данные по плотности Астрона-12Б в паровой фазе

<i>T</i> , К	<i>P</i> , кПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	<i>T</i> , К	<i>P</i> , кПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
311,15	787,5	32,317	353,15	1645,1	63,504
312,15	790,9	32,315	363,15	1717,7	63,471
313,15	794,6	32,314	373,15	1789,6	63,438
323,15	829,1	32,297	383,15	1860,2	63,406
333,15	864,6	32,281	393,15	1929,8	63,373
333,15	864,3	32,281	403,15	1998,7	63,34
343,15	897,6	32,264	358,15	2408,4	104,785
363,15	964,3	32,231	363,13	2476,2	104,759
383,15	1029,1	32,198	365,06	2502,3	104,748
403,15	1093,6	32,164	373,15	2609,6	104,705
337,15	1524,8	63,556	383,15	2739,8	104,65
338,11	1532,5	63,553	393,15	2866,6	104,596
343,15	1570,4	63,536	403,15	2992,2	104,54
343,15	1570,7	63,536			

Рис. 1. Зависимость давления пара Астрон-12Б от температуры при постоянной массе вещества в пьезометре.

сброса, не становилось равным предыдущему (появление паровой фазы). Для перекрытия всего интервала измерений описанный выше процесс повторялся необходимое число раз (табл. 2). Контрольные измерения, после нагрева до максимальной температуры, при 293 и 333 К показали высокую воспроизводимость результатов.

Первичные данные по плотности перегретого пара аппроксимировались 8-параметрическим уравнением состояния Бенедикта — Вебба — Рубина (БВР):

$$P = RTd + \left( a_1RT - a_2 - \frac{a_3}{T^2} \right) d^2 - (a_4RT - a_5) d^3 + a_5 a_6 d^6 + \frac{a_7 d^3}{T^2} (1 + a_8 d^2) \exp(-a_8 d^2) \quad (1)$$

где  $P$  — давление в МПа,  $R = 8,314472 \cdot 10^{-3}$  МПа·дм<sup>3</sup>/(моль·К) — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура в К,  $d$  — плотность пара в моль/дм<sup>3</sup>. Коэффициенты уравнения (1) приведены в табл. 3. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от зависимости (1) не превышает 0,35 кПа или 0,04 % (рис. 2).

Экспериментальные данные по давлению на линиях фазового равновесия (см. табл. 2) аппроксимировались уравнением Антуана [6]:

$$\log(P) = b_1 - \frac{b_2}{T + b_3} \quad (2)$$

Для кривых испарения  $b_1 = 3.4105$ ,  $b_2 = 1082.035$ ,  $b_3 = 9.8494$  и конденсации  $b_1 = 5.71184$ ,  $b_2 = 2922.01$ ,  $b_3 = 191.70$ .

В табл. 4 приведены рассчитанные по формулам (1), (2) плотность и давление пара на линии конденсации, а на рис. 3 — сопоставление результатов настоящей работы с данными [4], полученными расчетным путем. Видно, что различие результатов существенно превосходит погрешности измерений и составляет 15–35 %.

Таблица 2  
Давление паров Астрона-12Б на линиях испарения и конденсации\*

$T$ , К	$P$ , кПа	$T$ , К	$P$ , кПа	$T$ , К	$P^*$ , кПа
293,15	691,2	333,15	1802,8	310,67	785,9
294,75	721,9	333,15	1802,5	336,76	1522,3
294,81	724,8	333,15	1802,7	355,96	2378,9
294,84	722,6	343,15	2212,2		
295,09	724,8	353,15	2687,9		
303,15	898,8	363,15	3230,4		
313,15	1150,7	373,15	3849,6		
323,15	1450,2	378,15	4189,2		

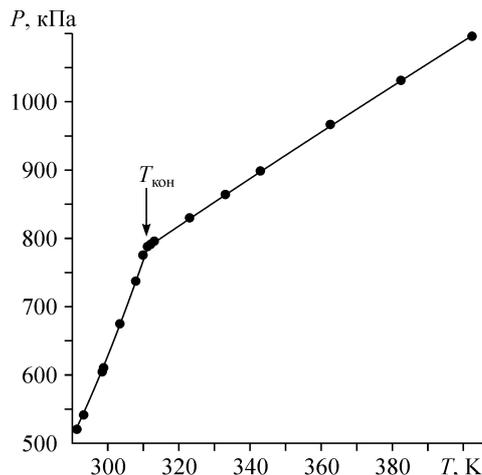


Таблица 3

Коэффициенты уравнения (1) для паровой фазы Астрона-12Б

Коэффициент	Значение
$a_1$	0,00397250
$a_2$	0,270226
$a_3$	78213,6
$a_4$	-0,0261548
$a_5$	-0,0774382
$a_6$	-0,0106011
$a_7$	11064,8
$a_8$	-1,22596·10 <sup>-6</sup>

Экспериментальные данные по плотности пара Астрона-12Б дают возможность оценить точность расчетов  $P$ - $V$ - $T$ -свойств данного класса смесевых хладагентов на основе теории термодинамического подобия. Используем уравнение состояния БВР в модификации Ли — Кеслера [3]:

$$Z^{(0,R)} = 1 + \frac{B^{(0,R)}}{V_r^{(0,R)}} + \frac{C^{(0,R)}}{[V_r^{(0,R)}]^2} + \frac{D^{(0,R)}}{[V_r^{(0,R)}]^5} + \frac{g_{10}^{(0,R)}}{T_r^3 [V_r^{(0,R)}]^2} \left\{ g_{11}^{(0,R)} + \frac{g_{12}^{(0,R)}}{[V_r^{(0,R)}]^2} \right\} \exp \left\{ -\frac{g_{12}^{(0,R)}}{[V_r^{(0,R)}]^2} \right\}, \quad (3)$$

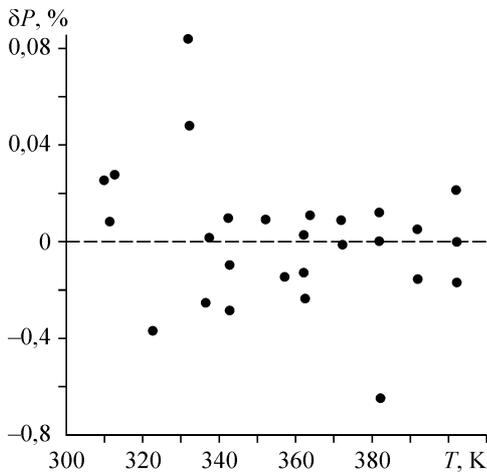
где  $Z^{(0,R)} = \frac{P_r V_r^{(0,R)}}{T_r}$  — коэффициент сжимаемости при  $T_r = \frac{T}{T_c}$ ,  $P_r = \frac{P}{P_c}$ ,

$V_r^{(0,R)} = \frac{P_c V^{(0,R)}}{RT_c}$ ,  $T_c, P_c$  — критических температуре и давлении,  $B^{(0,R)} = g_1^{(0,R)} -$

$-\frac{g_2^{(0,R)}}{T_r} - \frac{g_3^{(0,R)}}{T_r^2} - \frac{g_4^{(0,R)}}{T_r^3}$ ,  $C^{(0,R)} = g_5^{(0,R)} - \frac{g_6^{(0,R)}}{T_r} + \frac{g_7^{(0,R)}}{T_r^3}$ ,  $D^{(0,R)} = g_8^{(0,R)} + \frac{g_9^{(0,R)}}{T_r}$ ,

$Z = Z^{(0)} + \left( \frac{\omega}{0,3978} \right) (Z^{(R)} - Z^{(0)})$ ,  $\omega$  — фактор ацентричности Питцера,

$\omega = -\log P_r|_{T=0,7T_c} - 1$ . Два набора коэффициентов  $g_i^{(0)}$ ,  $g_i^{(R)}$  для идеального и реального вещества табулированы в [3].



Для определения псевдокритических параметров смеси воспользуемся правилами смешения из [3]

$$V_{ci} = \frac{Z_{ci} RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad Z_{ci} = 0,2905 - 0,085\omega_i,$$

$$V_c = \frac{1}{8} \sum_j \sum_k y_j y_k \left( V_{cj}^{\frac{1}{3}} + V_{ck}^{\frac{1}{3}} \right)^3,$$

Рис. 2. Относительные отклонения измеренных значений давления пара Астрон-12Б от аппроксимирующей зависимости (1).

Таблица 4

Свойства Астрона-12Б на линии конденсации

$T, \text{K}$	$P, \text{МПа}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$d, \text{моль/дм}^3$
300	0,5877	24,36	0,2671
310	0,7720	31,77	0,3484
320	1,003	41,25	0,4523
330	1,291	53,41	0,5857
340	1,645	69,11	0,7578
350	2,078	89,60	0,9825
360	2,603	116,7	1,279
370	3,234	152,4	1,671
380	3,988	195,7	2,146

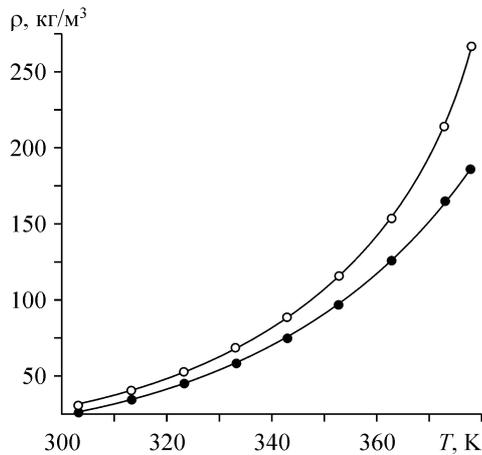


Рис. 3. Плотность пара Астрон-12Б на линии конденсации.

Светлые кружки — результаты [4], темные — данные настоящей работы.

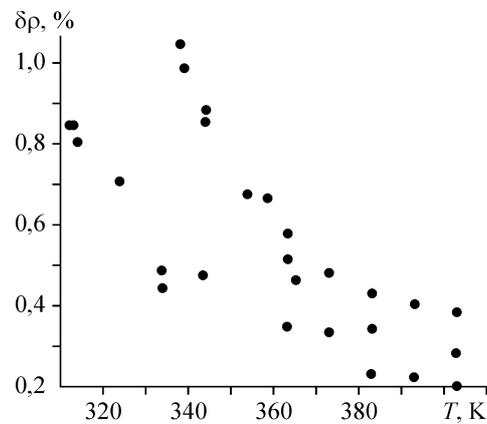


Рис. 4. Относительные отклонения измеренных значений давления пара Астрон-12Б от расчета по уравнению Ли — Кеслера (3).

$$T_c = \frac{1}{8V_c} \sum_j \sum_k y_j y_k \left( V_{cj}^{\frac{1}{3}} + V_{ck}^{\frac{1}{3}} \right)^3 \sqrt{T_{cj} T_{ck}}, \quad \omega = \sum_j y_j \omega_j, \quad P_c = \frac{(0,2905 - 0,085\omega) RT_c}{V_c},$$

где  $y$  — концентрация в мольных долях, а индексы  $i, j, k$  относят величины к компонентам смеси. Критические параметры фреонов R-22, R-21 и R-142b были взяты из [7], а факторы ацентричности — из [6]. Расчеты дали следующие результаты:  $T_c = 388,3 \text{ K}$ ,  $P_c = 4,8474 \text{ МПа}$ ,  $V_c = 0,18108 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ,  $\omega = 0,21884$ . На рис. 4 приведены относительные отклонения рассчитанных по уравнению Ли — Кеслера плотностей паровой фазы Астрона-12Б от экспериментальных значений (см. табл. 1). Среднеквадратичное отклонение, составляющее 0,6 %, является хорошим результатом, если учесть, что при расчете использовались данные только для чистых компонентов. Можно ожидать, что и для других составов смесей данной системы уравнение состояния Ли — Кеслера позволит получать достаточно надежные данные по  $P$ - $V$ - $T$ -свойствам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. ЮНЕП // Программа ООН по окружающей среде. — Монреаль, 1987. — 24 с.
2. Кессельман П.М., Железный В.П. Комплексные исследования теплофизических свойств озонобезопасных хладагентов // Холодильная техника. — 1992. — № 11-12. — С. 16–18.
3. Lee B.I., Kesler M.G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding // AIChE J. — 1975. — Vol. 21, No. 3. — P. 510–527.
4. Озонобезопасные хладоны. Проспект компании “АСТОР”. — Санкт-Петербург, 2000. — 21 с.
5. Gruzdev V.A, Khairulin R.A, Komarov S.G, Stankus S.V. Thermodynamic properties of HFC-227ea // Int. J. of Thermophys. — 2002. — Vol. 23. — P. 809–824.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
7. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические продукты: Справ. — 2-е изд., перераб. и дополн. — СПб.: Химия, 1996. — 544 с.

*Статья поступила в редакцию 21 июня 2005 г.*