

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ХЛАДАГЕНТОВ И ИХ СМЕСЕЙ НА ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Дворянчиков В.И., Рабаданов Г.А.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, г. Махачкала

e-mail: ramadan01@mail.ru

На основе данных об энтропии, приводимых в литературе, рассчитаны значения изохорной теплоемкости $C^{\prime}V$ и $C^{\prime}V$ фреонов вдоль линии фазового равновесия. Данные об изохорной теплоемкости фреонов могут быть использованы для оптимизации параметров при эксплуатации тепловых насосов, использующих в качестве теплоносителей хладагенты во вторичном контуре отбора тепла от геотермальных источников.

Ключевые слова: изохорная теплоемкость, хладагенты, фазовое равновесие.

Based on given in literature data of entropy the significances of isochoric heat capacity $C^{\prime}V$ and $C^{\prime}V$ of freons along the line of phase equilibrium are calculated. Data of isochoric heat capacity of freons can be used for parameters optimisation when heat pumps operating, where as heat carriers the cooling agents are applied in the secondary loop when using geothermal sources.

Keywords: isochoric heat capacity, cooling agents, phase equilibrium.

В результате изучения состояния и перспектив энергетической стратегии России Институтом энергетических исследований РАН и отраслевыми организациями установлено, что производство возобновляемых энергетических ресурсов к 2020г. должно составить 15-20 млн. тонн условного топлива [1]. С учетом этого, а также принимая во внимание значительные разведанные запасы теплоэнергетических вод, геотермальную энергетику можно считать приоритетным направлением развития Российской энергетики среди возобновляемых источников энергии.

Применение в качестве рабочих веществ аммиака, эфиров, сернистого ангидрида из-за токсичности, коррозионной активности и пожароопасности не устраивает потребителей, которые используют холод для бытовых и производственных целей.

Требования Монреальского протокола по веществам, разрушающим озоновый слой, инициировали поиски озонобезопасных рабочих веществ холодильной техники. Появились переходные хладагенты, которые представляют собой бинарные, тройные и даже четырехкомпонентные смеси известных озонобезопасных фреонов. Были синтезированы новые хладагенты с заранее заданными свойствами, осно-

ванные в основном на хладагентах R125, R32, R134a, R143a, в отдельных случаях к ним добавляют пропан, бутан, изобутан, эфиры [2].

Широкое применение за рубежом нашли тепловые насосы. В 1980г. в США работало около 3 млн. теплонасосных установок, в Японии – 0.5 млн., в Западной Европе - 0.15млн., в 2006 г. общее количество работающих теплонасосных установок (ТНУ) в развитых странах превысило 40 млн., а их ежегодный выпуск составляет более 1 млн. штук.

Одним из преимуществ ТНУ является универсальность по уровню мощности: от долей до десятков тысяч киловатт. Применение ТНУ весьма перспективно в комбинированных системах в сочетании с другими технологиями использования возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, биоэнергетики и др.), так как позволяет оптимизировать параметры сопрягаемых систем и достигать наиболее высоких экономических показателей. Указанные преимущества ТНУ обусловили их широкое применение в развитых странах и во всем мире.

По прогнозу Мирового энергетического комитета к 2020 г. в передовых странах доля отопления и горячего водоснабже-

ния с помощью тепловых насосов составит 75% [3].

В России внедрение ТНУ идет достаточно сложно. В основном устанавливаются машины большой мощности (100-1000 кВт), в данный момент разрабатываются агрегаты мощностью 20 МВт. Главной проблемой при внедрении мощных ТНУ является то, что в случае недостаточно глубокой проработки схемного решения, неудачного выбора параметров источника и потребителя теплоты и рабочего тела, машина не имеет нужной эффективности [4].

В связи с этим существенный интерес представляют исследования теплофизических свойств хладагентов, позволяющих повысить эффективность тепловых машин.

Поиск новых смесей базируется на бинарных композициях с веществами, имеющими существенно различные температуры нормального кипения, и на тройных смесях с промежуточными температурами для компонентов.

Появление новых рабочих веществ потребовало исследования их теплофизических свойств. В основном это оказались расчетные методы. Экспериментальных исследований, тем более для смесей, крайне мало [5-7].

Для смесей важны данные по фазовому равновесию жидкости и пара во всем диапазоне концентраций, плотности жидкости и пара, P-V-T- измерения, измерения теплоемкости смесей, свойств переноса газообразных смесей и растворов.

Данная работа представляется на основе научно-исследовательских результатов, доложенных на X Международной конференции «Тепловое поле Земли и методы его изучения», и является продолжением начатых исследований, которые требуют дальнейшего изучения и проведение анализа закономерностей термодинамических свойств хладагентов и возможных альтернативных смесевых вариантов (двух, трехкомпонентных) хладагентов. Полученные результаты важны при подборе теплоносителя, построении диаграммы и расчете параметров цикла, оптимизации функционирования холодильной машины (тепло-

вого насоса). Методы расчета изохорной теплоемкости хладагентов и их смесей на линии фазового равновесия были изложены ранее [9].

На основе данных об энтропии, приводимых в литературе, рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_v и C'_v вдоль линии фазового равновесия по формуле

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- уравнение изохоры в системе координат (T – S).

Для фреона R134a в интервале температур $T = 290 - 374.18$ К, плотностей $\rho = 26.9 - 1229.2$ кг/м³ и давлений $P = 0.064 - 4.06$ МПа, на основе данных об энтропии, приводимых в литературе [8], рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_v и C'_v вдоль линии фазового равновесия. Результаты расчета термодинамических данных приводятся на рис.1.

Для фреона R407A (смесь фреонов 0.2R32 + 0.4R125 + 0.4R134a) рассчитаны значения изохорной теплоемкости C''_v вдоль линии фазового равновесия со стороны пара. Интервал температур составил $T = 273 - 337.60$ К, плотностей $\rho = 21.99 - 1269.067$ кг/м³ и давлений $P = 5.0 - 30$ бар (табл.1).

Кривые сосуществования фреонов R134a и R407A представлены на рис.2. Значения T - ρ вблизи критической точки фреона R407A получены графическим путем [9].

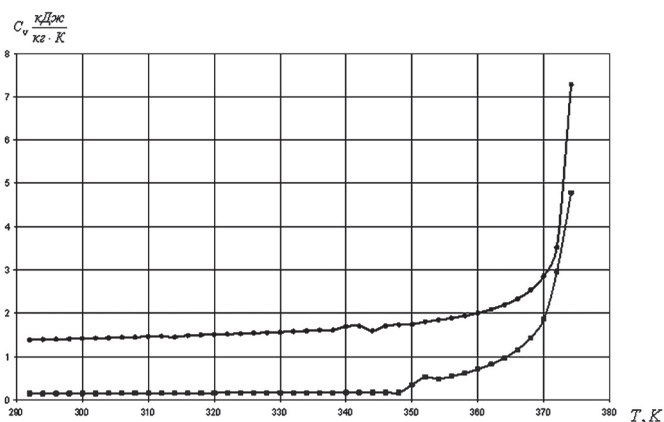


Рис. 1. Рассчитанные значения C_v – теплоемкости фреона R 134a на линии фазового равновесия

Таблица 1

Термодинамические свойства фреона R 407 A

T, К	ρ' , кг/м ³ [8]	ρ'' , кг/м ³ [8]	C''_{ν} (кДж/кг.К)
273.09	1269.067	21.993	0.11573
283.27	1229.120	30.627	0.22701
298.28	1164.353	48.499	0.24615
302.82	1142.885	55.480	0.26311
306.96	1122.315	62.644	0.28351
311.97	1095.832	72.517	0.31665
316.52	1069.969	82.805	0.35923
320.68	1044.283	93.565	0.40910
324.54	1018.333	104.867	0.46569
328.99	984.716	119.881	0.55052
332.29	955.957	132.728	0.63529
336.88	906.167	153.717	0.79213
337.60	896.429	157.453	0.83935
342.80*		200.000	
344.20*	800.000		
348.00*	700.000	300.000	
350.40*	600.000		
351.00*		500.000	

Аналогичным способом были получены данные изохорной теплоемкости фреонов: R227ea, R401A, R404A, R402A и др. Кривые сосуществования фреонов R402A и R404A представлены на рис.3.

Значения T - ρ вблизи критической точки фреонов R402A и R404A получены также графическим путем. Попытка описать кривую фазового равновесия полиномом в степени n = 5 и n = 6 для фреона R402A дала следующие результаты (рис.4 и 5), которые можно считать весьма приближенными [10]. Удовлетворительный результат дают значения, найденные графическим путем.

Критические параметры, найденные таким образом, дают результаты, представ-

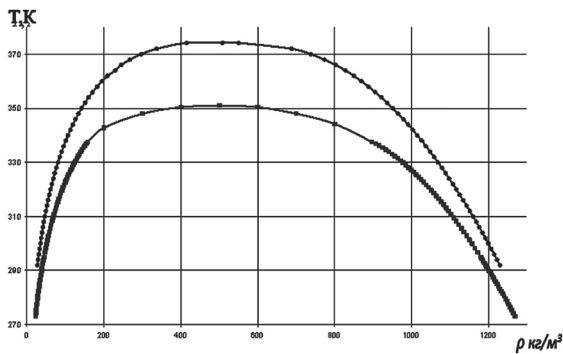


Рис. 2. Кривые фазового равновесия.: • - фреон R 134a [8], ■ - фреон R 407A [8].

ленные в таблице 2.

Эмпирически установлено, что функция $\gamma(T) = (\rho' + \rho'')/2$ является линейной в зависимости от температуры насыщения. Экстраполируя эту экспериментальную зависимость до $T=T_{кр}$, получаем соответствующее значение $\rho_{кр}$ (рис.3). Необходимо отметить, что значение критической плотности, получаемое этим методом, является, как правило, завышенным. Этим объясняется тот факт, что «правило прямолинейного диаметра», линейность функции $\gamma(T)$, нарушается при приближении к критической точке. Этим методом можно получить лишь приближенное значение $\rho_{кр}$ [11].

Исследования теплофизических свойств хладагентов и возможных альтернативных их смесевых вариантов важны при подборе теплоносителя, построения диаграммы и расчета параметров цикла, оптимизации функционирования холодильной машины или теплового насоса.

Пробы хладагента R404A (торговая марка *Forane FX-70*), произведенного на

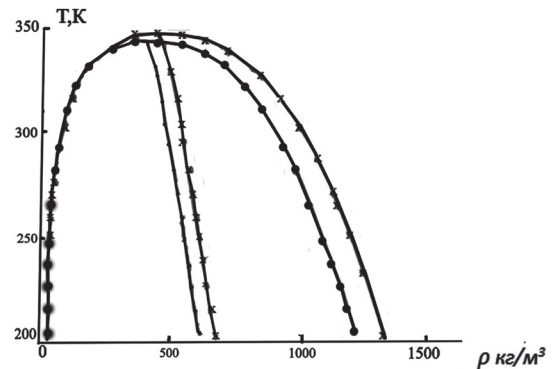


Рис. 3. Кривые фазового равновесия.: x - фреон R 402A [8], o - фреон R 404A [8]

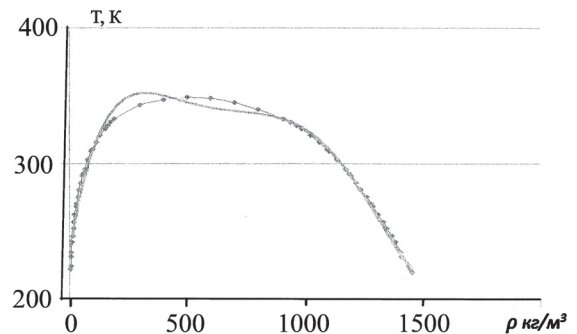


Рис. 4. Кривые фазового равновесия.: ♦ - фреон R 402A [8]; — - расчет (n=5)

Таблица 2

Критические параметры озонобезопасных хладагентов

Хладагент	$t_{\text{крит}}, ^\circ\text{C}$ [2]	$T_{\text{кр}}, \text{K}$	$\rho_{\text{кр}}, \text{кг/м}^3$
R 134a	-26.2	374.18 [8]	508.00 [8]
R 401A	-33.1	381.25	510.60
R 402A	-49.2	349.00*	500.00*
R 404A	-46.5	345.20*	450.00*
R 407A	-45.5	351.00*	500.00*

* - Значения, полученные графическим путем.

заводах Испании по лицензии концерна «Arkema» (Франция), исследованные нами для дальнейшего экспериментального определения C_v теплоемкости на адиабатном калориметре, на хроматографе модели «Хром-5» с ДИП (детектором ионизации пламени) и с колонкой 3,7м хроматрон N-AW дали следующие результаты (рис.6). Содержание фреона R143a соответствует – 52.41 %, R125 – 43,7 %, R134a – 4,32 % по массе, что практически соответствует сертификату (ГОСТ Р) - R404A (R125/ R134a/ R143a: 44/4/52).

Экологически безопасные фреоны нового поколения метанового, этанового, и пропанового рядов, а также их смеси (табл.3) рассматриваются как наиболее перспективные заменители традиционных хлорсодержащих фреонов [12].

Появление новых рабочих веществ

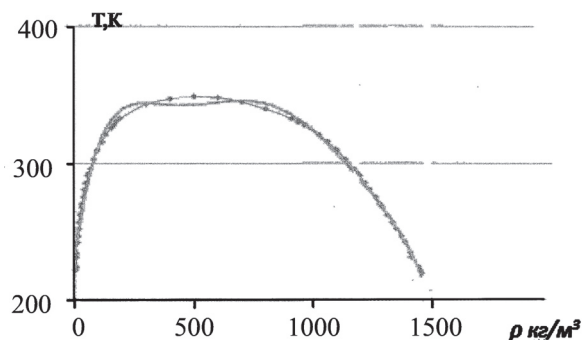


Рис. 5. Кривые фазового равновесия: ♦ - фреон R 402A [8]; — - расчет (n=6)

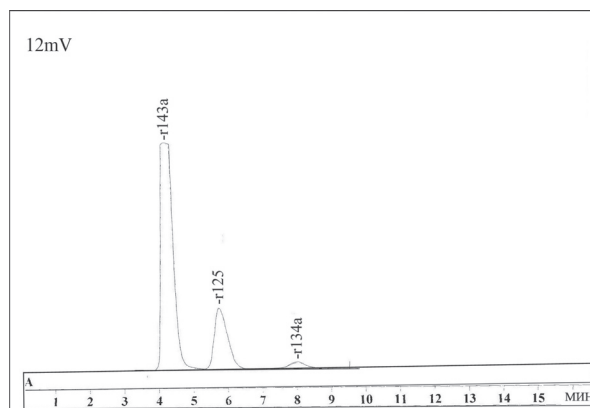


Рис. 6. Хроматограмма хладагента R 404A (Forane FX 70)

потребовало исследования их теплофизических свойств и создания банка данных о свойствах хладагентов. Появилось боль-

Озонобезопасные хладагенты пропанового ряда

Таблица 3

Хладагент	Химическая формула	$t_{\text{крит}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{кр}}$	$\rho_{\text{кр}}, \text{кг/м}^3$
R 218	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_3$	-36.1(8)	71.9	2.677 МПа	628
R 236 ea	$\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CHF}_2$	6.5	139.25	34.116 бар	
R 227 ea	$\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CHF}_3$	-17.3	90.89	2.93 МПа	589.99
R 290	C_3H_8	-41.6	96.7	4.248 МПа	227 ± 2
R 245 ca	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2$	25.0			
R 236 fa	$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	-0.7			
R 227 ca	$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CHF}_3$	-16.0			
R 1270	C_3H_6	-47.73	91.9	4.64 МПа	230
Ethyl methyl ether	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	7.45	164.65	4.43 МПа	272
Trimethyl amine	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	3	159.64	4.087 МПа	232.7

шое количество бинарных, тройных и четырехкомпонентных композиций хладагентов, которые находят большое применение в создании новых агрегатов, используемых в промышленности и в быту.

Перспективным методом является

использование хладагентов для дезактивации. Установлено, что эффективность такого метода не уступает эффективности аналогичного процесса в сверхкритическом диоксиде углерода [13].

Список литературы

1. Макаров А.А., Фортов В.Е. Тенденции развития мировой энергетики и энергетическая стратегия России. // Вестник Российской академии наук. 2004. Т.74, № 3, С.195-208.
2. Цветков О.Б., Лаптев Ю.А. Теплофизические аспекты экологических проблем современной холодильной техники. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску 2002. № 10, С.54 – 57.
3. Алхасов А.Б. Геотермальная энергетика. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376с.
4. Ермаков Ф.М. Моделирование и экспериментальное исследование теплонасосных установок на низкокипящих рабочих телах. Автореф. дисс. к.т.н., Казань. 2007. 25с.
5. Magee J.W., 2000. Isochoric P- ρ -T and Heat Capacity C_v Measurements for Ternary Refrigerant Mixtures Containing Difluoromethane (32), Pentafluoroethane (125) and 1,1,1,2 – Tetrafluoroethane (134a) from 200 to 400 K at Pressures to 35 MPa. International J. of Thermophysics, Vol.21, № 1, P. 151-171.
6. Багинский А.В., Станкус С.В., Кошелева А.С. Теплоемкость фреона R 236ea в жидком состоянии. Теплофизика и аэромеханика. 2004. Т.11, № 4, С. 647-650.
7. Вассерман А.А., Мальчевский В.П. Термодинамические свойства смесей хладагентов R23/R744 и R41/R744. Теплофизические свойства веществ и материалов. XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. М. 2008. С.168-169.
8. Sahverdiyev A.N., Quliyev H.M., 2002. Alternativ soyuducu agentler veqarisiqlar. Baki, 254s.
9. Дворянчиков В.И. Расчет изохорной теплоемкости хладагентов и их смесей на линии фазового равновесия / Тепловое поле Земли и методы его изучения. Сборник научных трудов РГГРУ. М. 2008. С.79-83.
10. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. Физматгиз. 1963. 400с.
11. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М. 1977. 248с.
12. Станкус С.В., Багинский А.В., Верба О.И. и др. Теплофизические свойства озонобезопасных фреонов в жидком и газообразном состояниях. Теплофизические свойства веществ и материалов. XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. М. 2008. С.41- 42.
13. Камачев В.А., Шадрин А.Ю., Мурзин А.А., Шафиков Д.Н. Дезактивация растворами комплексонов в среде фреонов. V Международная научно-практическая конференция. Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. Суздаль. Россия. 2009. С.78.