

ХОЛОДИЛЬНІ ТА СУПУТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 536.63: 544.31.031

Експериментальне дослідження калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG)

Д. О. Івченко, І. В. Мотовий, О. Я. Хлієва, В. П. Желєзний

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна

Реальним робочим тілом парокompресійних холодильних машин є розчини холодоагенту в компресорних мастилах. Однак питання впливу домішок компресорного мастила в холодоагенті на показники ефективності компресорної системи залишаються недостатньо вивченими зважаючи на відсутність в літературі інформації про калоричні властивості розчинів холодоагент / компресорне мастило. У статті представлені результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області розчинів диметилового ефіру (DME) в триетиленгліколі (TEG). Об'єкти дослідження розглядаються в якості модельної термодинамічної системи при вивченні калоричних властивостей реальних робочих тіл парокompресійних холодильних машин - розчинів холодоагентів в компресорних мастилах. Експериментальні дослідження калоричних властивостей розчинів DME / TEG і їх компонентів виконані методом монотонного нагріву в адіабатичному калориметрі в діапазоні температур $243,15 < T < 333,15 \text{ K}$ і при концентраціях DME 0,241,0; 0,606% і 0,746 кг/кг. Розширена невизначеність отриманих експериментальних даних по ізохорній теплоємності у двофазній області не перевищує 0,75%. З використанням отриманої експериментальної інформації про ізохорну теплоємність у двофазній області були розраховані значення питомих ізохорної і ізобарної теплоємностей, ентальпії та ентропії на лінії кипіння. В роботі виконано аналіз температурної і концентраційної залежності калоричних властивостей розчинів диметилового ефіру в триетиленгліколі. Показано що домішки TEG істотно впливають на значення калоричних властивостей розчинів DME / TEG. Отримані дані по калоричних властивостях розчинів DME / TEG вказують на необхідність врахування впливу домішок компресорних мастил на термодинамічні властивості реальних робочих тіл парокompресійних холодильних машин і значення параметрів ефективності термодинамічного циклу при розробці нового і вдосконалення старого холодильного обладнання.

Ключові слова: Диметиловий ефір; Триетиленгліколь; Адіабатичний калориметр; Модельна система; Теплоємність; Ентальпія; Ентропія.

© The Author(s) 2018. This article is an open access publication
This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Вступ

Інформація про термодинамічні властивості реальних робочих тіл (розчинів холодоагент/компресорне мастило - РХМ) є необхідною умовою для правильного вибору нових озонобезпечних холодоагентів і нових компресорних мастил для холодильного обладнання. Аналіз літературних даних показує, що калоричні властивості реальних робочих тіл холодильних установок визначають параметри ефективності компресорної системи [1]. Однак на сьогодні опубліковано лише кілька робіт, присвячених вивченню калоричних властивостей розчинів холодоагент/компресорне мастило [1 - 3]. Поряд з експериментальними методами активно досліджується можливість застосування розрахункових методів отримання інформації про калоричні властивості розчинів холодоагент / мастило, наприклад [4, 5]. Однак при розрахунковому визначенні калоричних властивостей РХМ виникає кілька проблем, таких як, відсутність даних про молекулярну масу компресорних мастил [6] і відсутність інформації про склад компресорного мастила. Крім того, в літературі практично відсутня інформація

про критичні (псевдокритичні) параметрах термічно нестабільних компресорних мастил [7].

Основних проблем, пов'язаних з дослідженням термодинамічних властивостей РХМ можна уникнути, вивчаючи «модельні» термодинамічні системи, які імітують властивості реальних робочих тіл в широких інтервалах параметрів стану.

Основними вимогами, що пред'являються до речовини, яка може використовуватися в якості модельної при вивченні властивостей компресорного мастила, є:

- наявність інформації про критичні параметри;
- низькі значення тиску насиченої пари;
- високе значення молекулярної маси, дані про яку є в літературі;
- необмежена змішуваність з холодоагентом в широкому інтервалі температур.

У пропонованій роботі в якості об'єкту дослідження обрано розчин диметилового ефіру (dimethyl ether - DME CAS 115-10-6) в триетиленгліколі (triethylene glycol - TEG CAS 112-27-6). Дані розчини можна розглядати в якості модельних термодинамічних систем, в яких можуть теоретично вивчатися ефекти впливу до-

мішок компресорного мастила на параметри ефективності компресорної системи холодильної машини.

Аналіз наявних літературних даних показує, що раніше вже проводилося експериментальне дослідження чистих компонентів досліджуваних розчинів [8 - 13].

Основні фізико-хімічні властивості диметилового ефіру і триетиленгліколю наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості компонентів розчину диметиловий ефір/триетиленгліколь [14 - 16].

Властивість	Речовина	
	DME	TEG
Молекулярна маса, кг/кмоль	46,068	150,17
Температура кипіння при нормальному тиску, К	248,34	561,5
Критична температура, К	400,3	807,0
Критичний тиск, МПа	5,34	-
Критична густина, кг/м ³	277,01	338,99

2. Результати експериментального дослідження

У проведених дослідженнях використовувалися зразки DME і TEG з вмістом основного продукту 99,95% і 96,4%, відповідно. При обробці отриманих експериментальних даних про властивості DME / TEG використовувалася інформація о термодинамічних властивостях DME, наведена в [14].

Дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області були виконані методом монотонного нагріву на адіабатному калориметрі. Детальний опис пристрою калориметру і методики проведення експерименту наведені в роботі [17].

Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області приведені в таблиці 2 і зображені на рисунку 1.

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірних даних про ізохорну теплоємність у двофазному стані не перевищує 0,75%.

Таблиця 2 – Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області для розчинів DME/TEG

$\nu = 0,9706 \text{ см}^3/\text{г}$			304,12	0,6014	2374,8	272,09	0,7470	2250,2
T, К	w_R , кг/кг	$c_V^{(2)}$, Дж/(кг·К)	304,66	0,6013	2387,3	274,19	0,7470	2258,3
262,94	0,00	2143,7	308,12	0,6011	2405,8	276,07	0,7469	2263,0
264,00	0,00	2152,6	314,18	0,5996	2391,0	278,15	0,7469	2264,0
266,11	0,00	2163,8	314,97	0,5995	2407,4	284,15	0,7469	2275,1
268,06	0,00	2167,4	318,10	0,5992	2432,4	286,02	0,7468	2284,1
270,02	0,00	2164,7	318,36	0,5991	2461,2	286,64	0,7468	2286,3
271,96	0,00	2166,9	318,88	0,5990	2438,2	288,06	0,7468	2291,3
274,05	0,00	2172,4	320,43	0,5987	2435,8	290,10	0,7468	2299,7
275,99	0,00	2172,2	$\nu = 1,5579 \text{ см}^3/\text{г}$			294,19	0,7467	2313,8
278,08	0,00	2172,0	T, К	w_R , кг/кг	$c_V^{(2)}$, Дж/(кг·К)	296,01	0,7467	2323,9
280,01	0,00	2174,8	302,03	0,7466	2337,4	296,20	0,7467	2325,0
282,08	0,00	2179,6	304,02	0,7466	2350,3	300,04	0,7466	2338,2
284,00	0,00	2182,9	306,01	0,7466	2363,5	302,05	0,7466	2343,6
286,07	0,00	2189,8	308,19	0,7466	2373,9	302,25	0,7466	2344,2
287,98	0,00	2194,6	310,16	0,7465	2383,7	308,06	0,7466	2367,7
290,03	0,00	2198,7	312,12	0,7465	2386,3	312,99	0,7464	2389,4
292,08	0,00	2200,6	314,08	0,7464	2388,2	$\nu = 1,8060 \text{ см}^3/\text{г}$		
293,97	0,00	2203,8	316,04	0,7464	2399,9	T, К	w_R , кг/кг	$c_V^{(2)}$, Дж/(кг·К)
296,01	0,00	2209,9	318,18	0,7464	2408,0	260,14	1,00	2250,6
298,04	0,00	2217,4	320,13	0,7464	2415,1	262,03	1,00	2256,8
300,06	0,00	2222,6	322,06	0,7464	2427,2	264,14	1,00	2264,3
302,07	0,00	2229,5	324,18	0,7463	2426,9	266,01	1,00	2271,1
304,08	0,00	2234,4	326,10	0,7464	2435,4	268,11	1,00	2278,4
305,95	0,00	2238,9	328,01	0,7464	2460,3	270,19	1,00	2285,6
307,95	0,00	2244,2	330,10	0,7464	2459,3	272,04	1,00	2291,9
309,94	0,00	2251,7	332,00	0,7463	2461,7	274,11	1,00	2298,9
312,06	0,00	2258,6	334,08	0,7463	2484,5	276,18	1,00	2305,6
314,04	0,00	2263,5	$\nu = 1,5579 \text{ см}^3/\text{г}$					
316,02	0,00	2268,6	T, К	w_R , кг/кг	$c_V^{(2)}$, Дж/(кг·К)			
317,99	0,00	2275,2	262,13	0,7471	2221,1			
320,08	0,00	2282,2	264,06	0,7471	2220,3			
321,48	0,00	2286,7	266,18	0,7470	2226,1			
$\nu = 2,4174 \text{ см}^3/\text{г}$			268,10	0,7470	2236,3			
T, К	w_R , кг/кг	$c_V^{(2)}$, Дж/(кг·К)	270,20	0,7470	2243,1			
302,50	0,6017	2367,1	270,41	0,7470	2244,1			

де ν – середній питомий об'єм зразку у вимірвальній комірі.

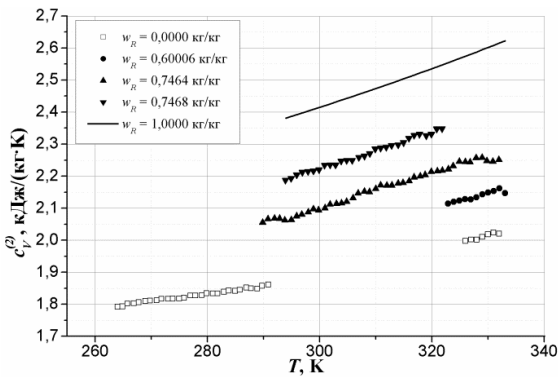


Рисунок 1 – Результати експериментального дослідження ізохорної теплоємності у двофазній області для розчинів DME / TEG та чистих компонентів.

3. Обробка експериментальних даних і обговорення результатів дослідження

Використовуючи отримані експериментальні дані по питомій двофазній ізохорній теплоємності c'_V , з використанням термодинамічних рівнянь (1) – (5) були розраховані наступні калоричні властивості: питома теплоємність уздовж лінії насичення c'_S , питома ізохорна теплоємність на лінії насичення c'_V , питома ізобарна теплоємність на лінії насичення c'_P , питома ентальпія на лінії насичення h' та питома ентропія на лінії насичення s' .

$$c'_S = c'_V - \frac{T}{(\rho')^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho'}{\partial T} \right)_{w_R} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} + T \cdot \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 P_S}{\partial T^2} \right)_{w_R} \quad (1)$$

$$c'_V = c'_S + \frac{T}{(\rho')^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho'}{\partial T} \right)_{w_R} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} \quad (2)$$

$$c'_P = c'_S + \frac{1}{\rho'} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} \quad (3)$$

$$h' = \int_{T_0}^T \left(c'_S + \frac{1}{\rho'} \cdot \left(\frac{\partial P_S}{\partial T} \right)_{w_R} \right) dT + h_0 \quad (4)$$

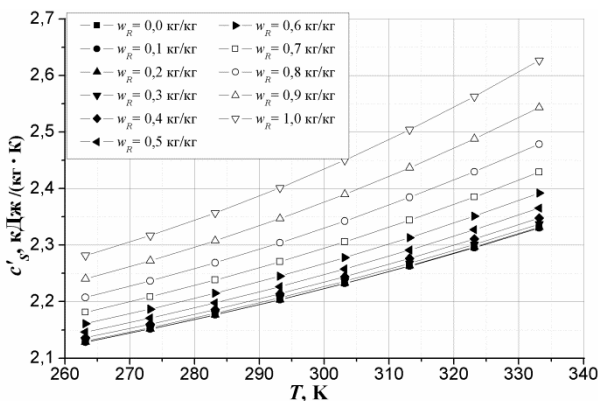


Рисунок 2 – Температурна залежність теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

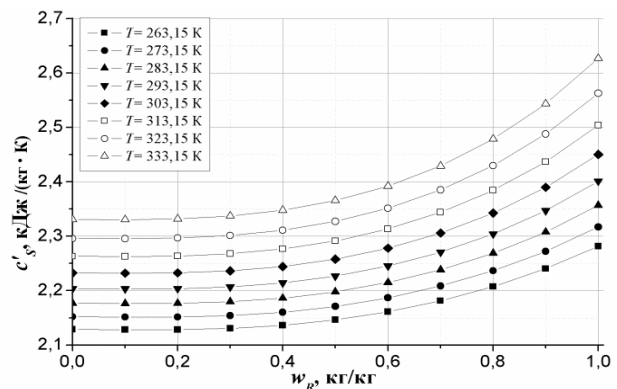


Рисунок 3 – Концентраційна залежність теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

$$s' = \int_{T_0}^T \left(\frac{c'_S}{T} \right) dT + s_0 \quad (5)$$

де P_S – тиск насиченої пари; ρ' – густина рідини та на лінії насичення; ρ – середня густина зразку у вимірювальній комірки; $h_0 = 0$ кДж/кг і $s_0 = 0$ кДж/(кг·К) – ентальпія і ентропія DME на лінії насичення при температурі нормального кипіння легколеткого компонента - DME $T_{nb} = 248,37$ К [14], відповідно.

Для розрахунку похідних в формулах (1) - (5) використовувалися результати експериментального дослідження тиску насиченої пари та густини розчинів DME / TEG, які наведені в роботі [18].

Температурні і концентраційні залежності питомої теплоємності уздовж лінії кипіння, а також питомих ізохорної теплоємності, ізобарної теплоємності, ентальпії і ентропії на лінії кипіння для розчинів DME / TEG наведені на рисунках 2 - 11.

З інформації, наведеної на рисунках 2 - 11, випливає, що домішки модельного мастила - TEG істотно впливають на значення калоричних властивостей DME. Домішки компресорного мастила (TEG) дуже істотно збільшують теплоємність модельного холодоагенту (DME). Відносний вплив TEG на значення питомих ентальпії і ентропії DME менш значний. Однак слід враховувати що при розрахунку параметрів ефективності термодинамічного циклу компресорної системи використовуються різниці ентальпій і ентропій. Тому наявність домішок компресорного мастила в циркулюючому по контуру компресорної системи холодоагенті, буде впливати на положення характерних точок термодинамічної циклу. Отже параметри ефективності компресорної системи будуть значно залежати від наявності домішок мастила в холодоагенті. Проведене в даній роботі дослідження підтверджує отримані раніше висновки про негативний вплив домішок компресорного мастила на параметри ефективності компресорної системи [3].

Результати розрахунку калоричних властивостей розчинів DME / TEG по рівняннях (1) - (5) в широкому інтервалі параметрів стану наведені в таблиці 3.

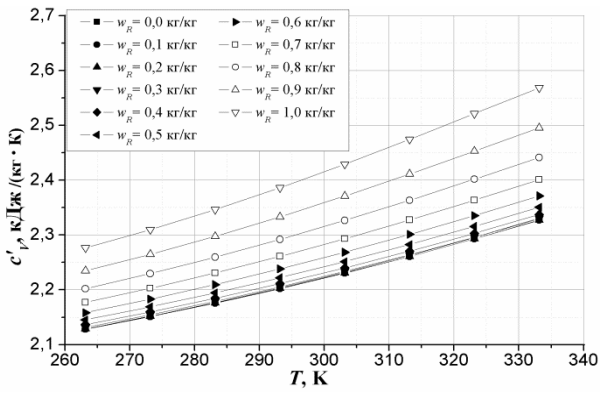


Рисунок 4 - Температурна залежність ізохорної теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

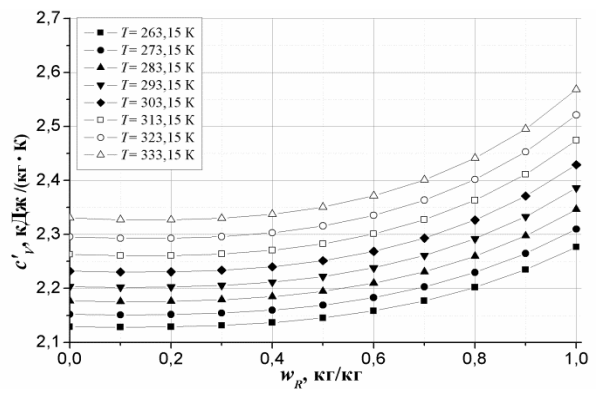


Рисунок 5 - Концентраційна залежність ізохорної теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

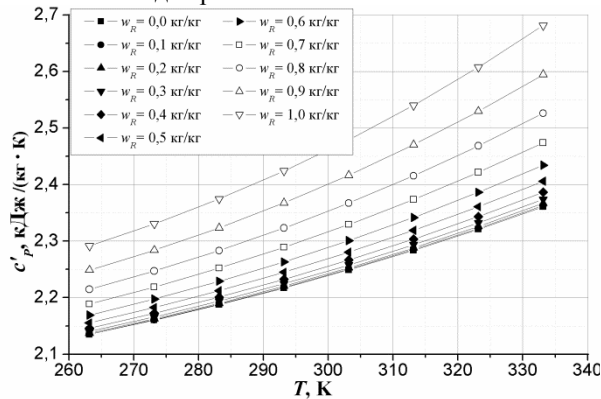


Рисунок 6 - Температурна залежність ізобарної теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

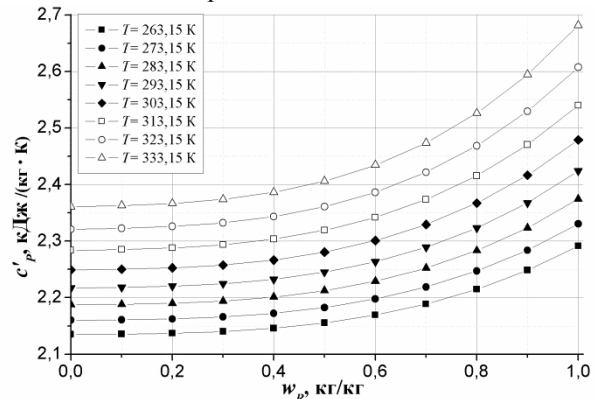


Рисунок 7 - Концентраційна залежність ізобарної теплоємності на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

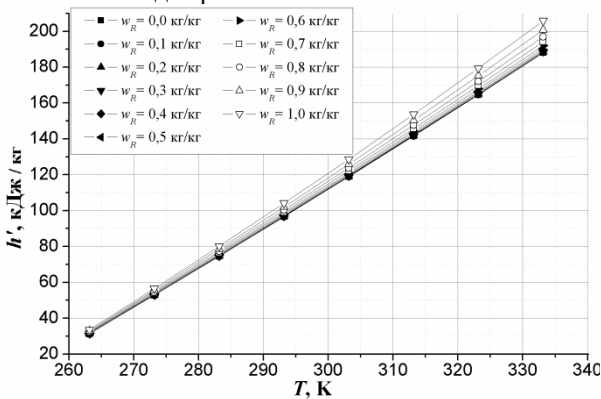


Рисунок 8 - Температурна залежність ентальпії на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

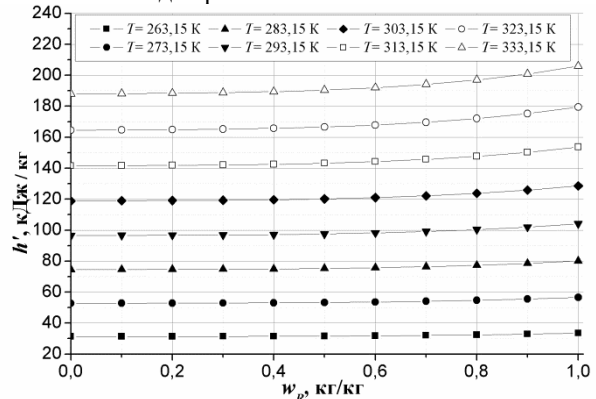


Рисунок 9 - Концентраційна залежність ентальпії на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

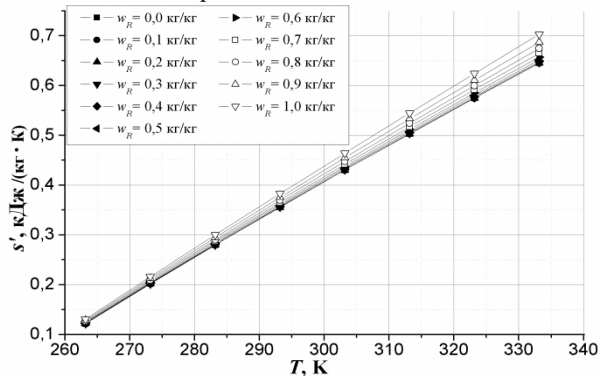


Рисунок 10 - Температурна залежність ентропії на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

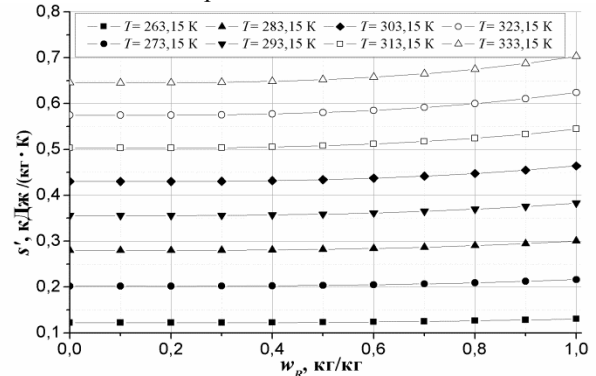


Рисунок 11 - Концентраційна залежність ентропії на лінії кипіння для розчинів DME / TEG

Таблиця 3 – Калоричні властивості розчинів DME / TEG

T, K	$w_R, \text{кг/кг}$	$c'_{s,}$ кДж/(кг·К)	$c'_{v,}$ кДж/(кг·К)	$c'_{p,}$ кДж/(кг·К)	$h',$ кДж/кг	$s',$ кДж/(кг·К)
263,15	0,00	2,1288	2,1288	2,1350	31,30	0,1221
273,15	0,00	2,1520	2,1519	2,1601	52,77	0,2020
283,15	0,00	2,1770	2,1768	2,1874	74,51	0,2798
293,15	0,00	2,2035	2,2035	2,2170	96,53	0,3558
303,15	0,00	2,2322	2,2322	2,2491	118,86	0,4302
313,15	0,00	2,2629	2,2628	2,2836	141,52	0,5031
323,15	0,00	2,2956	2,2955	2,3208	164,54	0,5747
333,15	0,00	2,3305	2,3304	2,3607	187,94	0,6452
263,15	0,10	2,1289	2,1281	2,1355	31,34	0,1221
273,15	0,10	2,1521	2,1509	2,1607	52,84	0,2019
283,15	0,10	2,1771	2,1755	2,1882	74,60	0,2797
293,15	0,10	2,2036	2,2020	2,2180	96,65	0,3557
303,15	0,10	2,2324	2,2303	2,2503	119,01	0,4301
313,15	0,10	2,2631	2,2605	2,2851	141,70	0,5030
323,15	0,10	2,2959	2,2928	2,3225	164,75	0,5746
333,15	0,10	2,3308	2,3272	2,3628	188,19	0,6451
263,15	0,20	2,1300	2,1289	2,1369	31,36	0,1221
273,15	0,20	2,1532	2,1517	2,1623	52,88	0,2019
283,15	0,20	2,1783	2,1762	2,1900	74,67	0,2797
293,15	0,20	2,2050	2,2025	2,2201	96,74	0,3557
303,15	0,20	2,2338	2,2307	2,2527	119,13	0,4301
313,15	0,20	2,2647	2,2608	2,2879	141,85	0,5030
323,15	0,20	2,2976	2,2929	2,3258	164,94	0,5747
333,15	0,20	2,3327	2,3269	2,3666	188,42	0,6452
263,15	0,30	2,1328	2,1314	2,1400	31,40	0,1222
273,15	0,30	2,1563	2,1543	2,1658	52,95	0,2021
283,15	0,30	2,1816	2,1789	2,1939	74,77	0,2800
293,15	0,30	2,2086	2,2054	2,2245	96,88	0,3561
303,15	0,30	2,2378	2,2336	2,2577	119,31	0,4306
313,15	0,30	2,2691	2,2637	2,2935	142,09	0,5037
323,15	0,30	2,3024	2,2958	2,3322	165,24	0,5755
333,15	0,30	2,3380	2,3298	2,3738	188,79	0,6462
263,15	0,40	2,1383	2,1366	2,1458	31,47	0,1225
273,15	0,40	2,1622	2,1598	2,1722	53,08	0,2026
283,15	0,40	2,1880	2,1847	2,2010	74,96	0,2808
293,15	0,40	2,2156	2,2115	2,2324	97,14	0,3571
303,15	0,40	2,2455	2,2401	2,2665	119,65	0,4319
313,15	0,40	2,2776	2,2706	2,3034	142,51	0,5052
323,15	0,40	2,3118	2,3029	2,3433	165,76	0,5773
333,15	0,40	2,3484	2,3372	2,3863	189,42	0,6483
263,15	0,50	2,1473	2,1453	2,1553	31,59	0,1231
273,15	0,50	2,1719	2,1690	2,1825	53,29	0,2036
283,15	0,50	2,1987	2,1946	2,2123	75,27	0,2821
293,15	0,50	2,2272	2,2220	2,2449	97,56	0,3589
303,15	0,50	2,2583	2,2513	2,2805	120,20	0,4341
313,15	0,50	2,2917	2,2825	2,3190	143,20	0,5079
323,15	0,50	2,3274	2,3156	2,3608	166,61	0,5805
333,15	0,50	2,3656	2,3506	2,4059	190,45	0,6520
263,15	0,60	2,1609	2,1584	2,1692	31,78	0,1239
273,15	0,60	2,1866	2,1830	2,1977	53,61	0,2050
283,15	0,60	2,2146	2,2095	2,2290	75,74	0,2841
293,15	0,60	2,2447	2,2381	2,2634	98,20	0,3615
303,15	0,60	2,2775	2,2686	2,3009	121,02	0,4373
313,15	0,60	2,3129	2,3010	2,3418	144,23	0,5118
323,15	0,60	2,3508	2,3353	2,3862	167,87	0,5851
333,15	0,60	2,3915	2,3713	2,4343	191,98	0,6574
263,15	0,70	2,1800	2,1769	2,1887	32,04	0,1250

Кінець таблиці 3

273,15	0,70	2,2072	2,2027	2,2188	54,06	0,2069
283,15	0,70	2,2370	2,2307	2,2522	76,41	0,2868
293,15	0,70	2,2694	2,2609	2,2890	99,10	0,3650
303,15	0,70	2,3046	2,2931	2,3293	122,18	0,4418
313,15	0,70	2,3428	2,3273	2,3734	145,69	0,5172
323,15	0,70	2,3839	2,3633	2,4214	169,65	0,5915
333,15	0,70	2,4281	2,4008	2,4737	194,11	0,6649
263,15	0,80	2,2056	2,2019	2,2147	32,39	0,1265
273,15	0,80	2,2349	2,2295	2,2471	54,68	0,2093
283,15	0,80	2,2673	2,2595	2,2831	77,31	0,2903
293,15	0,80	2,3025	2,2919	2,3231	100,32	0,3697
303,15	0,80	2,3412	2,3266	2,3671	123,76	0,4476
313,15	0,80	2,3832	2,3633	2,4155	147,65	0,5243
323,15	0,80	2,4287	2,4016	2,4684	172,05	0,5999
333,15	0,80	2,4776	2,4411	2,5261	197,00	0,6747
263,15	0,90	2,2391	2,2346	2,2485	32,86	0,1283
273,15	0,90	2,2711	2,2646	2,2838	55,50	0,2124
283,15	0,90	2,3067	2,2974	2,3233	78,52	0,2947
293,15	0,90	2,3459	2,3329	2,3675	101,95	0,3755
303,15	0,90	2,3890	2,3710	2,4163	125,85	0,4549
313,15	0,90	2,4361	2,4111	2,4702	150,26	0,5332
323,15	0,90	2,4873	2,4529	2,5295	175,24	0,6106
333,15	0,90	2,5427	2,4952	2,5944	200,83	0,6872
263,15	1,00	2,2815	2,2765	2,2914	33,49	0,1305
273,15	1,00	2,3170	2,3097	2,3304	56,59	0,2163
283,15	1,00	2,3568	2,3463	2,3744	80,11	0,3003
293,15	1,00	2,4011	2,3861	2,4239	104,10	0,3828
303,15	1,00	2,4501	2,4289	2,4790	128,61	0,4642
313,15	1,00	2,5039	2,4742	2,5400	153,70	0,5445
323,15	1,00	2,5626	2,5212	2,6074	179,44	0,6242
333,15	1,00	2,6265	2,5683	2,6814	205,87	0,7032

Калоричні властивості розчинів DME / TEG були апроксимовані рівняннями виду:

$$Y_1 = A(w_R) + B(w_R) \cdot (T/100) + C(w_R) \cdot (T/100)^3; \quad (6)$$

$$Y_2 = D(w_R) + E(w_R) \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 + F(w_R) \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) \cdot \sqrt{\frac{T}{100}}, \quad (7)$$

де Y_1 - питома ізохорна теплоємність на лінії кипіння c'_V або питома ізобарна теплоємність на лінії кипіння c'_P , кДж/(кг·К); Y_2 - ентальпія на лінії кипіння h' , кДж/кг або ентропія на лінії кипіння s' , кДж/(кг·К); A, B, C, D, E і F – індивідуальні для різних концентрацій розчинів DME / TEG коефіцієнти, що залежать від масової кон-

центрації DME в розчині; w_R – масова концентрація DME в розчині в кг/кг.

Концентраційна залежність коефіцієнта A у рівнянні (6) апроксимована рівнянням (8).

$$\ln(A(w_R)) = a + b \cdot w_R^3 + c \cdot e^{w_R}. \quad (8)$$

Концентраційні залежності коефіцієнтів B, C, D, E і F в рівняннях (6) і (7) були описані наступним загальним виразом

$$f(w_R) = a + b \cdot (w_R)^2 + c \cdot (w_R)^4. \quad (9)$$

Значення коефіцієнтів a, b, c в рівняннях (8) і (9) наведені в таблицях 4 і 5.

Таблиця 4 – Значення коефіцієнтів a, b, c в рівняннях (6), (8) і (9)

	$c'_V, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$			$c'_P, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$		
	A	B	C	A	B	C
a	0,6664	0,001202	0,01055	0,6715	-0,04035	0,01354
b	0,06911	0,01017	0,000108	0,1923	-0,1234	0,008828
c	-0,006807	-0,0402	0,0061	0,01871	-0,1353	0,009569

Таблиця 5 – Значення коефіцієнтів a, b, c в рівняннях (7), (8) і (9)

	$h', \text{кДж}/\text{кг}$			$s', \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$		
	D	E	F	D	E	F
a	-293,755	2,332323	180,0314	-1,3482	-0,00567	1,00282
b	1,822836	0,607505	-7,65738	-0,01926	0,00076	0,005451
c	-2,38754	0,658875	-5,26109	-0,02434	0,001735	-0,00123

На рисунку 12 показані відхилення експериментальних даних по ізобарній теплоємності на лінії кипіння досліджених розчинів DME / TEG від розрахованих за рівняннями (6), (8), (9).

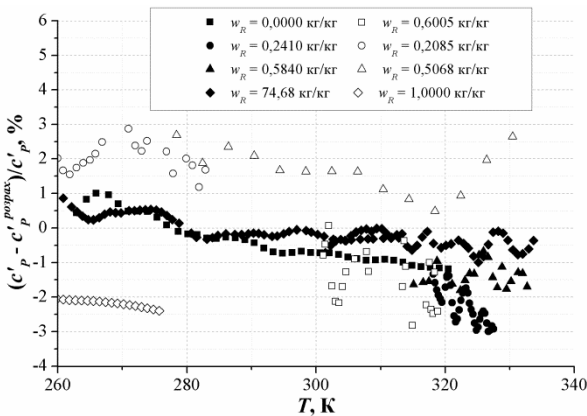


Рисунок 12 – Відхилення експериментальних даних питомої ізобарної теплоємності на лінії кипіння досліджених розчинів DME / TEG від розрахованих за рівняннями (6), (8), (9)

Великий практичний інтерес представляє аналіз відповідності значень теплоємності та ентальпії розрахованих за правилом адитивності та отриманих експериментальних даних. Розрахунок калоричних властивостей за правилом адитивності виконувався за наступними рівняннями:

$$c'_p{}^{add} = (c'_p)_{DME} \cdot n_{DME} + (c'_p)_{TEG} \cdot (1 - n_{DME}); \quad (10)$$

$$h'^{add} = (h')_{DME} \cdot n_{DME} + (h')_{TEG} \cdot (1 - n_{DME}), \quad (11)$$

де $(c'_p)_{DME}$, $(h')_{DME}$ - питомі ізобарна теплоємність і ентальпія DME на лінії кипіння, відповідно; $(c'_p)_{TEG}$, $(h')_{TEG}$ - питомі ізобарна теплоємність і ентальпія TEG на лінії кипіння, відповідно; n_{DME} - мольна концентрація DME в розчині.

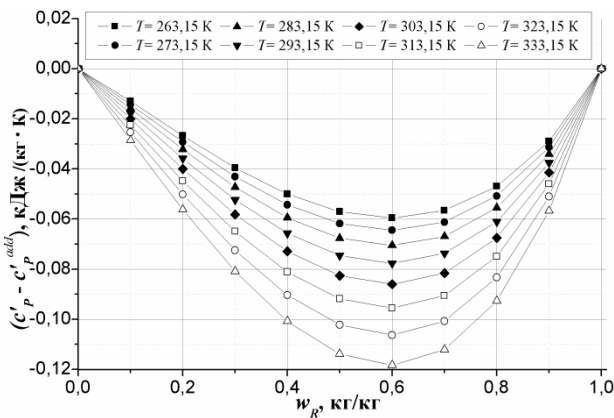


Рисунок 13 – Концентраційна залежність відхилень питомої ізобарної теплоємності на лінії кипіння c'_p від розрахованих за правилом адитивності $c'_p{}^{add}$

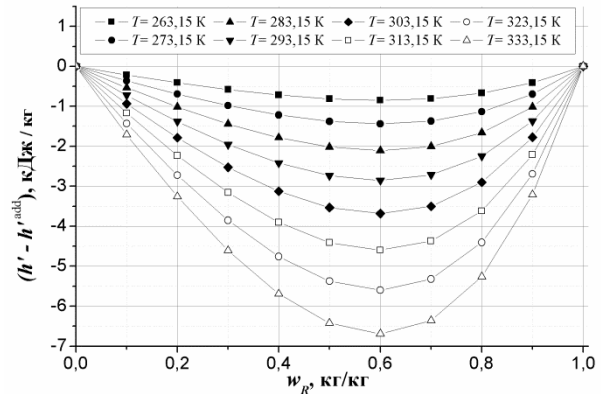


Рисунок 14 – Концентраційна залежність відхилень питомої ентальпії h' від розрахованих за адитивністю h'^{add}

Аналіз інформації наведеної на рисунку 12 показує, що відхилення питомої ізобарної теплоємності на лінії кипіння від розрахованих за адитивністю негативні і збільшуються зі зростанням температури. Абсолютні значення відхилень не перевищують 0,05 кДж/(кг·К) і досягають 3%. Отриманий результат вказує на необгрунтованість виконання розрахунку ізобарної теплоємності розчинів холодоагент/мастило за правилом адитивності.

Абсолютна величина відхилення наведених у таблиці 3 значень ентальпії від розрахованих за адитивністю (11) також залежать від температури. Залежно від параметрів розчинів DME / TEG надлишкові величини ентальпії можуть приймати як позитивні, так і негативні значення. При цьому похибка визначення різниці ентальпій (від розрахованих по адитивності) в характерних точках термодинамічного холодильного циклу може істотно впливати на значення параметрів ефективності термодинамічного циклу.

4. Висновки

Результати проведеного дослідження показують значний вплив домішок TEG на значення калоричних властивостей розчинів DME / TEG. Оцінка відхилень питомої ізобарної теплоємності та ентальпії на лінії кипіння від розрахованих за адитивністю дозволяє зробити висновок про необгрунтованість виконання розрахунків калоричних властивостей розчинів холодоагент / мастило за адитивністю при оцінці перспективності застосування альтернативних холодоагентів. Цей результат дозволяє прийти до висновку, що присутність домішок компресорного мастила в холодоагенті необхідно враховувати при теоретичній оцінці параметрів ефективності термодинамічного циклу компресорних систем. Врахування змін в термодинамічних властивостях РХМ від властивостей чистого холодоагенту необхідні як при розробці нового, так й удосконаленні старого холодильного обладнання. Не менш важливе значення для підвищення параметрів ефективності холодильного обладнання має науково обгрунтований вибір марки компресорного мастила, який можна здійснити лише маючи достовірну інформацію про калоричні властивості розчинів холодоагент / мастило.

Література

1. **Zhelezny V.P., Nichenko S.V., Semenyuk Yu.V., Kosoy B.V., Ravi Kumar.** Influence of Compressor Oil Admixtures on Efficiency of a Compressor system // Int. J. Refrig. 2009. V.32, № 7. P.1526-1535
2. **Corr S., Morrison J.D., Murphy F.T.** An Evaluation of the Effects of Lubricants on the Thermodynamic Properties and Performance of Refrigerant Mixtures in Refrigeration and Air Conditioning Cycles // In Proceedings of the International Refrigeration Conference, Purdue University. 1996. Purdue, USA. P. 119-124.
3. **Ниченко С. В.** Влияние компрессорных масел на термодинамические свойства рабочих тел холодильного оборудования: Дис. канд. техн. наук: 05.14.06 / Ниченко Сергей Владимирович. Одесса. 2008. 236с.
4. **Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Marvillet C., Meunier F.** Impact of Refrigerant-Oil Solubility on an Evaporator performances working with R-407C // Int. J. Refrig. 2003. №26. P. 284-292.
5. **Youbi-Idrissi M., Bonjour J., Terrier M.F., Marvillet C., Meunier F.** Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model // Int. J. Refrig. 2004. №27. P. 215-224.
6. **Сеченых В.В., Семенюк Ю.В., Железный В.П.** Экспериментальное исследование средней молекулярной массы и давления насыщенных паров на линии кипения компрессорных масел // Вестник МАХ. 2008. №3. С.22-27.
7. **Zhelezny P.V., Zhelezny V.P., Skripov P.V.** Determination of the pseudocritical parameters for refrigerant/oil solutions // Fluid Phase Equilibria. 2003. № 212. P. 285-302.
8. **Curme G.O.J.** Glycols. Reinhold Publishing Corporation, New York. 1952.
9. **Stephens M.A., Tamplin W.S.** Saturated liquid specific heats of ethylene glycol homologues // J. Chem. Eng. Data, 1979. 24, 81.
10. **Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A.** Measurements of vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line for epsilon-caprolactam, pyrazine, 1,2-propanediol, triethylene glycol, phenyl acetylene, and diphenyl acetylene // J Chem Eng Data. 2002. 47. P. 689-699.
11. **Yijian H., Neng G., Yunyun J., Bin R., Guangming C.** Isobaric heat capacity measurements for dimethyl ether and 1,1-difluoroethane in the liquid phase at temperatures from 305 K to 365 K and pressures up to 5 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2014. 59 (9). P. 2885-2890.
12. **Eucken A.** Assoziation in Flüssigkeiten // //Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. 1948. 52. P. 255-269.
13. **Kennedy R.M., Sagenkahn M., Aston J.G.** The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization, and the vapor pressure of dimethyl ether. The density of gaseous dimethyl ether // J. Am. Chem. Soc. 1941. 63. P. 2267-2272.
14. **McLinden M. O., Klein S. A., Lemmon E. W. Peskin A. P. G.** NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1, 2003 (Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology).
15. **Coplen T. B.** Atomic weights of the elements 1999 // J Phys Chem Ref Data. 2001. № 30. P. 701-712.
16. **Fedors R.F.** A Method to Estimate Critical Volumes. // AIChE J. 1979. № 25. P. 202-202.
17. **Chen G., Zhelezny V., Shestopalov K., Motovoy I., Ivchenko D.** Experimental study of liquid phase heat capacity of dimethyl ether and triethylene glycol solution // Proc. 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants. - 23 - 26 April 2017, Seoul, Republic of Korea.
18. **Ивченко Д. А., Семенюк Ю. А., Железный В. П.** Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов демитилового эфира (DME) в триэтиленгликолем (TEG) // Холодильная техника и технология. 2011. №4 (132). С. 25-30.

Отримана в редакції 14.07.2018, прийнята до друку 04.09.2018

Experimental study of the caloric properties of solutions of dimethyl ether (DME) in triethylene glycol (TEG)

D. O. Ivchenko, I. V. Motovoy, O. Ya. Khliyeva, V. P. Zhelezny

Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatna str., Odessa, 65039, Ukraine

Solutions of refrigerants in compressor oils are the real working fluids of vapor compression refrigerating systems. However, questions about the effect of admixtures of compressor oil in the refrigerant on the performance of the refrigeration compressor system remain insufficiently studied due to the lack of available information on the caloric properties of the solutions of refrigerant/compressor oil. The results of an experimental study of the isochoric heat capacity in the two-phase region of solutions of dimethyl ether (DME) in triethylene glycol (TEG) are presented in the paper. The objects of study have been chosen as a model thermodynamic systems for the studying of the caloric properties of real working fluids of vapor compression refrigeration systems - solutions of refrigerants in compressor oils. Experimental studies of the caloric properties of solutions of DME / TEG and their components were performed by monotonic heating in an adiabatic calorimeter in the temperature range of $243.15 < T < 333.15$ K and concentrations of DME 0.241, 0.606 and 0.746 kg/kg. The expanded uncertainty of the obtained experimental data on the isochoric heat capacity in the two-phase region does not exceed 0,75%. Using the obtained experimental information on the isochoric heat capacity in the two-phase region, the values of the specific isochoric and isobaric heat capacities, specific enthalpy and specific entropy at the boiling line were calculated. An analysis of the temperature and concentration dependences of the

caloric properties of solutions of dimethyl ether in triethylene glycol was performed. It is shown that TEG admixtures significantly affect the caloric properties of DME / TEG solutions. The obtained data on the caloric properties of solutions of DME / TEG indicate the need to take into account the effect of admixtures of compressor oils on the thermodynamic properties of real working fluids of vapor compression refrigeration systems and the values of the coefficient of performance of the thermodynamic cycle when developing new and modernization of used refrigeration equipment.

Keywords: Dimethyl ether; Triethylene glycol; Adiabatic calorimeter; Model system; Heat capacity; Enthalpy; Entropy.

References

1. Zhelezny, V.P., Nichenko, S.V., Semenyuk, Yu.V., Kosoy, B.V., Ravi, Kumar. (2009) Influence of Compressor Oil Admixtures on Efficiency of a Compressor system. *Int. J. Refrig.* 32, 7, 1526-1535. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.03.001>
2. Corr, S., Morrison, J.D., Murphy, F.T. (1996) An Evaluation of the Effects of Lubricants on the Thermodynamic Properties and Performance of Refrigerant Mixtures in Refrigeration and Air Conditioning Cycles. *In Proceedings of the International Refrigeration Conference*, Purdue University; Purdue, USA, 119-124.
3. Nichenko, S. V. (2008) The influence of compressor oils on thermodynamic properties of working fluids for refrigeration systems: PhD thesis. Odessa, 236. (in Russian)
4. Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Marvillet, C., Meunier, F. (2003) Impact of Refrigerant-Oil Solubility on an Evaporator performances working with R-407C. *Int. J. Refrig.* 26, 284-292. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(02\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00129-9)
5. Youbi-Idrissi, M., Bonjour, J., Terrier, M.F., Marvillet, C., Meunier, F. (2004) Oil presence in an evaporator: experimental validation of a refrigerant/oil mixture enthalpy calculation model. *Int. J. Refrig.* 27, 215-224. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2003.11.001>
6. Sechenikh, V.V., Semenyuk, Yu.V., Zhelezny, V.P. (2008) Experimental investigation of average molar mass and saturated vapor pressure along the boiling line for compressor oil. *Vestnik MAKh.* 3, 22-27. (in Russian)
7. Zhelezny, P.V., Zhelezny, V.P., Skripov, P.V. (2003) Determination of the pseudocritical parameters for refrigerant/oil solutions. *Fluid Phase Equilibria.* 212, 285-302. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00271-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00271-1)
8. Curme, G.O.J. (1952) Glycols. Reinhold Publishing Corporation, New York
9. Stephens, M.A., Tamplin, W.S. (1979). Saturated liquid specific heats of ethylene glycol homologues. *J. Chem. Eng. Data.* 24, 81. DOI: 10.1021/je60081a027
10. Steele, W.V., Chirico, R.D., Knipmeyer, S.E., Nguyen, A. (2002) Measurements of vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line for epsilon-caprolactam, pyrazine, 1,2-propanediol, triethylene glycol, phenyl acetylene, and diphenyl acetylene. *J Chem Eng Data* 47, 689-699. DOI: 10.1021/je010085z
11. Yijian, H., Neng, G., Yunyun, J., Bin, R., Guangming, C. (2014) Isobaric heat capacity measurements for dimethyl ether and 1,1-difluoroethane in the liquid phase at temperatures from 305 K to 365 K and pressures up to 5 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 59 (9), 2885-2890. DOI: 10.1021/je500512f
12. Eucken, A. (1948) Assoziation in Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.* 52, 255-269. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19480520604>
13. Kennedy, R.M., Sagenkahn, M., Aston, J.G. (1941) The heat capacity and entropy, heats of fusion and vaporization, and the vapor pressure of dimethyl ether. The density of gaseous dimethyl ether. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2267-2272. DOI: 10.1021/ja01853a068
14. McLinden, M. O., Klein, S. A., Lemmon, E. W. and Peskin, A. P. G. (2003) NIST Standard Reference Database 23, NIST Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerants Mixtures Database (REFPROP), Version 7.1 (Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology).
15. Coplen, T. B. (2001) Atomic weights of the elements 1999. *J Phys Chem Ref Data.* 30. 701-712. <https://doi.org/10.1063/1.1395055>
16. Fedors R.F. (1979) A Method to Estimate Critical Volumes. *AIChE J.* 25. 202-202. <https://doi.org/10.1002/aic.690250129>
17. Chen, G., Zhelezny, V., Shestopalov, K., Motovoy, I., Ivchenko, D. Experimental study of liquid phase heat capacity of dimethyl ether and triethylene glycol solution. *Proc. 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants.* - 23 - 26 April 2017, Seoul, Republic of Korea. DOI: 10.18462/iir.tptpr.2017.0126
18. Ivchenko, D. A. Semenyuk, Yu.V., Zhelezny, V.P. (2001) Experimental investigation the thermodynamic properties of the solution of dimethyl ether (DME) in triethylene glycol (TEG) *Refrigeration engineering and technology.* №4 (132). 25-30. (in Russian).

Received 14 July 2018

Approved 04 September 2018

Available in Internet 30 October 2018