

УДК 621.56/.59

**С.В. Артёменко, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный, В.А. Мазур\***

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

\*e-mail: mazur@paco.net

**Н. Кокс**

«Earthcare Products Limited», 405, Mill Studio, Crane Mead, Ware, Herts, UK, SG12 9PY

**Д. Коулборн**

Re-phridge, PO Box 4745, Stratford-upon-Avon, Warwickshire, UK, CV37 1FE

## ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ С НИЗКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПОТЕНЦИАЛА ГЛОБАЛЬНОГО ПОТЕПЛЕНИЯ

Представлены результаты исследований азеотропных смесей с температурами нормального кипения в диапазоне от  $-40$  до  $-80$  °С. Цель работы — поиск новых хладагентов IV-го поколения, обладающих теми же термодинамическими свойствами на линии насыщения и холодопроизводительностью, что и существующие хладагенты, которые подлежат выводу из обращения из-за высоких значений потенциала глобального потепления GWP. Из большого числа возможных комбинаций, были идентифицированы три азеотропные смеси, состоящие из природных и синтетических хладагентов с  $GWP < 150$ : R1270/R161 (пропилен/фторэтан), R170/R717 (этан/аммиак) и R600a/R161 (изобутан/фторэтан). Каждая из указанных смесей обладает индивидуальным набором свойств, которые обуславливают области практических приложений. Для смесей были проведены экспериментальные измерения P-T-x-свойств. С учётом результатов экспериментов была разработана термодинамическая модель, использующая уравнение состояния Пенга-Робинсона, для предсказания фазового равновесия в широком интервале составов, давлений и температур. Новые смеси обладают значительными преимуществами перед существующими хладагентами: нулевой потенциал разрушения озонового слоя и низкий потенциал глобального потепления (ниже 150); присутствие в смесях природных компонентов; улучшенные термодинамические свойства, например, более высокая критическая температура и минимальная неизотермичность; хорошая растворимость с маслами; низкая токсичность и сниженная пожароопасность; предсказуемая химическая совместимость.

**Ключевые слова:** Смеси с низким потенциалом глобального потепления. Азеотропия. Фазовые равновесия. Термодинамическая эффективность. R1270/R161. R170/R717. R600a/R161. Холодильная машина. Тепловой насос.

**S.V. Artemenko, Yu.V. Semenyuk, V.P. Zhelezny, V.A. Mazur, N. Cox, D. Colbourne**

## THERMODYNAMIC EFFICIENCY OF LOW GWP AZEOTROPIC REFRIGERANT MIXTURES

The results of azeotropic mixtures research with a normal boiling point between  $-40$  °C and  $-80$  °C are stated. The aims were to design refrigerants of the fourth generation and to match the saturated pressure-temperature characteristics and refrigerating capacity of existing refrigerants within this range. There have been selected three azeotropic mixtures R1270/161 (propene/fluoroethane), R170/717 (ethane/ammonia), and R600a/161 (isobutane/fluoroethane) of a large number of potential combinations, all formed from natural refrigerants or synthetic chemicals with a global warming potential  $GWP < 150$ . Each of these has distinct characteristics and is suited to certain types of applications. Experimental measurements of P-T-x-properties were made for mixtures. Based on the results of the measurements, a thermodynamic model was developed using the Peng-Robinson type equation of state to predict the phase behaviour of the full range of compositions, pressures and temperatures. These new blends offer notable advantages over existing refrigerants, in particular: zero ODP and low GWP, below 150, and mainly «naturally» occurring fluids; improved thermodynamic properties (such as critical temperature and minimal temperature glide) over

© С.В. Артёменко, Ю.В. Семенюк, В.П. Железный, В.А. Мазур, Н. Кокс, Д. Коулборн

*similar existing refrigerants; good solubility with oils; low toxicity, and reduced flammability; known and understood chemical and material compatibility.*

**Keywords:** *Low GWP blends. Azeotrope. Phase equilibria. Thermodynamic efficiency. R1270/161. R170/717. R600a/161. Refrigerating machine. Heat pump.*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 2011 г., директивы Европейского Союза по использованию фторсодержащих газов (F-газов), запрещают применение R134a в качестве хладагента в системах кондиционирования воздуха автомобилей. Дополнительные ограничения по использованию фторсодержащих газов, у которых потенциал глобального потепления GWP больше 150, ожидаются уже в ближайшее время. Наиболее вероятно, что не только R134a, но и другие фторсодержащие хладагенты будут запрещены в таких секторах промышленности, как кондиционирование воздуха, холодильная техника и тепловые насосы. Вывод из промышленного обращения F-газов является началом конца эры фторсодержащих хладагентов.

Дальнейшее использование таких распространённых хладагентов, как R410A, R32, R744 и R170 сдерживается высоким потенциалом глобального потепления и/или низкой критической точкой. До тех пор, пока существуют высокотемпературные альтернативы и возможности для снижения GWP, применение чистых веществ в качестве хладагентов не является приемлемым решением. С другой стороны, большинство смесей, которые отвечают требуемым критериям, оказываются неазеотропными смесями с существенной иногда неизотермичностью на изобарах конденсации и кипения. Исходя из этого, очевидно, что азеотропные или квазиазеотропные бинарные хладагенты IV-го поколения, которые обладают высокой энергетической эффективностью и низкими потенциалами глобального потепления, имеют хорошие перспективы для широкого использования в холодильной промышленности.

Задачей данной работы является определение термодинамического и фазового поведения азеотропных смесей R170/R717, R600a/R161 и R1270/R161, обладающих низким потенциалом глобального потепления.

Обоснуем, пока качественно, выбор для термодинамических исследований указанных новых смесей.

Смеси R170/R717 имеют ряд преимуществ перед хладагентами, обычно используемыми в промышленных приложениях. В случае чистого аммиака, который обладает относительно высокой точкой нормального кипения  $T_b$ , низкая температура испарения обуславливает работу компрессора при давлениях, ниже атмосферного. При эксплуатации холодильной машины в таких режимах в неё может попадать воздух, что приводит к росту давления и, как следствие, ухудшению ряда показателей. Смесью R170/R717 устраняет эти недостатки за счёт существенного снижения  $T_b$ . Это упрощает конструкцию холодильной машины, так как даёт возможность вместо двухступенчатого сжатия использовать одноступенчатое. Данная смесь мо-

жет найти широкое применение в пищевой промышленности, например, холодильных машинах для быстрой заморозки продуктов. Оценка эффективности данной смеси представляет сложную задачу, так как ей свойственны две критические кривые, фазовые равновесия пар-жидкость и жидкость-жидкость-пар, а также явления гомо- и гетероазеотропии.

Определёнными преимуществами перед используемым в настоящее время в тепловых насосах хладагентом R502 обладает смесь R600a/R161. Фторсодержащие углеводороды, в частности фторэтан, не содержат хлора и характеризуются низким потенциалом глобального потепления. Фторэтан в чистом виде не применяется на практике из-за пожароопасности, но общий ожидаемый эффект от его использования делает эту смесь весьма привлекательной заменой R502 (R22/R115). R161 имеет относительно высокое значение температуры критической точки и поэтому его использование как хладагента является более предпочтительным из-за большей скрытой теплоты испарения. С термодинамической точки зрения, очевидно, удастся с помощью смеси R600a/R161 повысить эффективность циклов тепловых насосов, хотя возможности снижения пожароопасности и токсичности требуют дополнительных исследований.

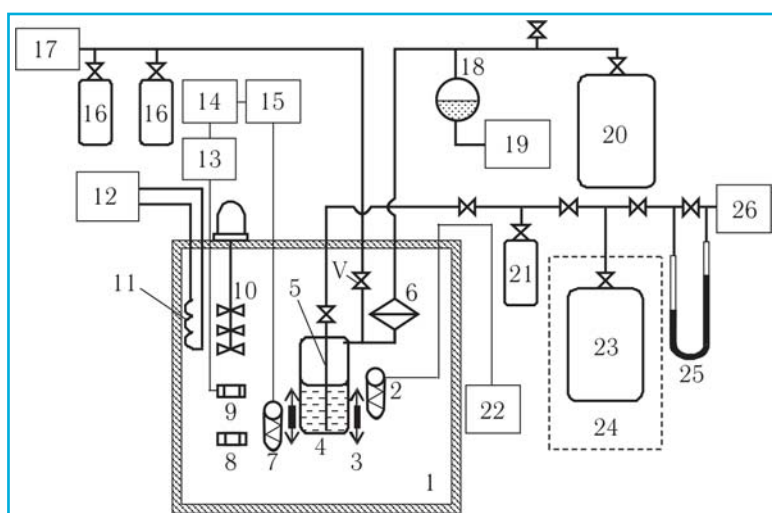
В данной работе изучается также термодинамическое и фазовое поведение азеотропной смеси R1270/R161 как альтернативы хладагенту R410A. В последнее время наблюдался рост использования R410A в малых системах кондиционирования воздуха, что вызвано предполагаемой более высокой эффективностью по сравнению с другими, широко применяемыми галогенсодержащими углеводородами. Поскольку R410A обладает высоким потенциалом глобального потепления, то исследуемая новая смесь может рассматриваться как рабочее тело домашних и промышленных систем кондиционирования воздуха, а также тепловых насосов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Экспериментальное исследование фазовых равновесий проведено с целью корректного описания термодинамических свойств смесей хладагентов и последующей оценки эффективности холодильных систем.

В опытах использовали образцы R1270 и R161, предоставленные «SynQuest Labs., Inc.» с содержанием основного продукта не менее 99 и 97 масс. %, соответственно. Чистота R170, R717 и R600a, определявшаяся на газовом хроматографе, составляла 99,7, 99,5 и 99,2 масс. %, соответственно.

Измерения параметров точек кипения смесей проводили на экспериментальной установке, реализу-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — термостат; 2 — платиновый термометр сопротивления; 3 — магнитная мешалка; 4 — камера смешения; 5 — капилляр; 6 — мембранный нуль-индикатор; 7 — датчик системы регулирования температуры; 8 — основной нагреватель; 9 — регулируемый нагреватель; 10 — мешалка; 11 — теплообменник; 12 — вспомогательный термостат; 13 — тиристорный усилитель; 14 — регулятор температуры ВРТ-2; 15 — мост постоянного тока; 16 — заправочные баллончики; 17 и 26 — вакуумные системы; 18 — разделитель; 19 — грузопоршневой манометр МП-60; 20 — баллон с азотом; 21 — баллончик; 22 — потенциометр; 23 — мерный сосуд; 24 — воздушный термостат; 25 — дифференциальный ртутный манометр; V — «горячий» вентиль

ющей аналитический статический метод. Принципиальная схема установки изображена на рис. 1.

Основным рабочим узлом установки является измерительная ячейка, состоящая из камеры смешения 4 объёмом 300 см<sup>3</sup>, «горячего» вентиля и мембранного нуль-индикатора 6. В камеру смешения введён капилляр 5 с внутренним диаметром 0,5 мм, через который производились отборы проб жидкой фазы раствора. Внутри камеры смешения установлена магнитная мешалка 3. Все детали измерительной ячейки изготовлены из нержавеющей стали Х18Н10Т. Компенсирующее давление в полости над мембраной нуль-индикатора создавалось азотом из баллона 20 и передавалось через газожидкостный разделитель 18 на грузопоршневой манометр 19 марки МП-60 класса точности 0,05. С целью исключения балластных объёмов в измерительной ячейке все её элементы размещены внутри жидкостного термостата 1. В термостате также находятся основной 8 и регулируемый 9 нагреватели, установленные в потоке термостатирующей жидкости на выходе из насоса-мешалки 10. В качестве термостатирующей жидкости использовали уайт-спирит. Охлаждение термостата осуществляли прокачкой через теплообменник 11 уайт-спирита из вспомогательного термостата 12, подключённого к холодильной машине. Для поддержания постоянной температуры в термостате 1 применяли автоматическую систему на базе высокоточного регулятора температуры ВРТ-2, включавшую в себя платиновый термометр сопротивления 7 и мост постоянного тока 15. Колебания температуры в опытах не превышали

0,002 К. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления 2 модели ПТС-10 по компенсационной схеме с применением потенциометра Р-348 класса точности 0,002 и образцовой катушки Р-321 класса точности 0,01. Термометр устанавливали вблизи средней части камеры смешения.

Опыты проводили по следующей методике. В предварительно отвакуумированную и охлажденную жидким азотом камеру смешения заправляли компоненты смеси из баллончиков 16. Через 60 мин после того, как исследуемая смесь в камере смешения 4 достигала равновесного состояния (критериями установления равновесия были неизменные температура в термостате и давление в камере смешения), капилляром 5 производили отбор жидкой фазы смеси (скорость отбора обычно составляла 0,7-1 мг/с). При этом смесь поступала в отвакуумированную волюмометрическую систему, состоящую из мерного сосуда 23 и дифференциального ртутного манометра 25. Мерный сосуд находился в воздушном термостате 24, температуру в котором измеряли ртутным термометром с погрешностью 0,01 К. Давление в волюмометре  $P_v$  (обычно равное 200-250 мм рт. ст.) измеряли дифференциальным ртутным манометром (правое колено манометра постоянно вакуумировалось до давления не выше 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.). Измерение разности уровней ртути в дифференциальном манометре осуществляли катетометром КМ-8 с погрешностью не выше 0,015 мм. После стабилизации температуры и давления в волюмометре отобранный образец смеси конденсировали в баллончик 21, охлаждаемый жидким азотом. После завершения конденсации измеряли остаточное давление  $P_{res}$  в волюмометре, которое обычно не превышало 1 мм рт. ст.

По результатам взвешивания баллончика 21 находили массу сконденсировавшейся смеси  $m_{mix}$ . Взвешивание баллончика производили на лабораторных аналитических весах АДВ-200М с погрешностью, не превышавшей 5·10<sup>-7</sup> кг. Состав отобранного образца смеси определяли, исходя из предположения, что смесь газов, находящаяся в волюмометре, подчиняется уравнению состояния идеального газа. Следовательно, средняя молекулярная масса этой смеси

$$M_{mix} = \frac{m_{mix}}{P_{mix} V} RT, \quad (1)$$

где  $P_{mix} = P_v - P_{res}$ ;  $V$  — объём волюмометрической системы,  $V = (3408 \pm 0,2)$  см<sup>3</sup>.

Указанное предположение было подтверждено результатами тестовых экспериментов с исследованными в данной работе смесями.

С другой стороны, средняя молекулярная масса

Таблица 1. Экспериментальные P-T-x-данные для смеси R170/R717

T=252,68 К		T=273,15 К		T=299,19 К		T=313,41 К		T=323,60 К	
$x_{R717}$	P, бар	$x_{R717}$	P, бар	$x_{R717}$	P, бар	$x_{R717}$	P, бар	$x_{R717}$	P, бар
0,962	15,62	0,073	25,69	0,9737	29,60	0,969	61,53	0,981	46,80
0,964	15,62	0,669	26,02	0,9584	39,33	0,910	61,21	0,959	46,52
0,083	15,60	0,515	26,85	0,9582	29,11	0,880	60,97	0,941	46,15
0,058	15,41	0,953	27,10	0,9511	28,91	0,856	60,77	0,938	45,79
0,061	15,40	0,958	27,11	0,9520	28,70	0,840	60,55	0,927	45,43
0,081	15,41	0,971	27,01	0,9607	28,50	0,795	60,27	0,942	45,08
		0,963	27,06	0,9539	28,29	0,707	59,96	0,647	69,58
		0,956	27,08	0,9517	28,08	0,304	59,45	0,363	68,51
		0,950	27,09	0,9669	27,88	0,976	35,88	0,396	66,53
		0,954	27,00	0,9569	27,68			0,4643	64,83
		0,944	27,10	0,9543	27,47			0,8721	62,98
		0,848	27,11	0,9537	27,29			0,8679	62,78
		0,252	27,10	0,9591	27,12			0,8671	62,51
		0,224	27,10					0,8706	62,23
		0,207	27,11						
		0,176	27,11						
		0,197	27,11						
		0,177	27,12						
		0,193	27,11						
		0,270	26,72						
		0,344	23,38						
		0,288	19,34						
		0,270	13,54						

Таблица 2. Экспериментальные P-T-x данные для смеси R1270/R161

T=268,11 К		T=293,11 К		T=323,13 К	
$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар
0,629	4,863	0,628	10,013	0,615	20,689
0,353	5,136	0,339	10,436	0,342	21,238

смеси

$$M_{mix} = M_1(1-x) + M_2x, \quad (2)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные массы компонентов;  $x$  — мольная концентрация второго компонента. Отсюда

$$x = \frac{M_{mix} - M_1}{M_2 - M_1}. \quad (3)$$

Как показал анализ, погрешности измерения не превышали: для температуры — 0,015 К; для давления — 0,1 %; для давления в волюмометре — 0,02 %; для концентрации — 0,0004 моль/моль.

Полученные в опытах P-T-x-данные для систем R1270/R161, R170/R717 и R600a/R161 приведены в таблицах 1-3.

Таблица 3. Экспериментальные P-T-x-данные для смеси R600a/R161

T=248,15 К		T=258,13 К		T=268,08 К		T=293,15 К		T=334,63 К		T=353,16 К	
$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар	$x_{R161}$	P, бар
0,358	1,433	0,343	2,037	0,306	2,791	0,295	5,819	0,285	15,28	0,270	21,41
0,822	1,759	0,801	2,558	0,684	3,556	0,676	7,531	0,676	20,23	0,675	29,12
				0,792	3,607			0,786	21,14		

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ

Смеси хладагентов демонстрируют все многообразие явлений фазовых равновесий, которые наблюдаются в бинарных системах. Набор параметров выбранного уравнения состояния однозначно определяет глобальную фазовую поверхность равновесия смеси и, соответственно, эволюцию фазового поведения бинарной смеси во всем диапазоне температур и давлений, который включает все возможные явления фазового поведения (неазеотропные и азеотропные состояния, равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость-пар, критические линии и др.).

В работе использовали модифицированную модель Пенга-Робинсона (PR78) [1] в виде:

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)}, \quad (4)$$

где

$$b_i = 0,07779607 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}};$$

$$a_i = 0,45723553 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} [1 + m_i (1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}})]^2;$$

$$m_i = 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2,$$

если  $\omega_i \leq 0,491$ ;

$$m_i = 0,37964 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3,$$

если  $\omega_i > 0,491$ ;  $R=8,314472$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> — универсальная газовая постоянная;  $P$  — давление;  $T$  — температура;  $v$  — мольный объём,  $T_c$ ,  $P_c$  и  $\omega_i$  — критическая температура, критическое давление и фактор ацентричности, соответственно.

Параметры уравнения состояния смеси  $a$  и  $b$  зависят от мольных долей  $x_i$  и  $x_j$  компонентов  $i$  и  $j$  и от

Таблица 4. Основные характеристики хладагентов с низкими значениями GWP

Компоненты	R717 (NH <sub>3</sub> )	R170 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	R1270 (CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	R600a (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	R161 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F)
Молекулярная масса, г/моль	17,03	30,07	42,08	58,12	48,06
Температура нормального кипения $T_B$ , К	239,82	184,5	225,46	261,42	235,45
Температура тройной точки $T_T$ , К	195,41	90,3	87,95	113,55	130,15
Критическая температура $T_C$ , К	405,65	305,39	364,21	407,85	375,30
Критическое давление $P_C$ , МПа	11,33	4,87	4,56	3,63	5,02
Критический объём $v_C$ , м <sup>3</sup> /кмоль	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-1}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$
Критическая сжимаемость $Z_C$	0,242	0,279	0,280	0,275	0,272
Фактор ацентричности $\omega$	0,256	0,099	0,146	0,183	0,216
LFL, объёмные %	15	3,1	2,0	1,7	3,8
GWP <sub>100</sub>	<1	~20	~20	~20	12

соответствующих параметров  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  для различных пар взаимодействующих молекул:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}; \quad (5)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_i + b_j}{2}. \quad (6)$$

В табл. 4, наряду с термодинамическими параметрами чистых компонентов, обладающих нулевым потенциалом разрушения озонового слоя ODP, приведены значения нижнего предела воспламеняемости в воздухе (LFL) и величины потенциала глобального потепления GWP, отнесённые к 100-летнему периоду.

Точность описания термодинамических свойств и фазового поведения смеси во многом зависит от методики определения параметров моделей уравнений состояния. Традиционный подход к нахождению параметров кубических моделей уравнений состояния — получение их из критических условий или различных корреляций. Для предсказания фазовых равновесий стандартный набор параметров недостаточен для следования предельным условиям при  $x \rightarrow 1$  и  $x \rightarrow 0$ . Недостатком кубических моделей уравнений состояния является плохое описание термодинамической поверхности по сравнению с фундаментальными многоконстантными уравнениями состояния. Для того, чтобы достичь описания малопараметрическими моделями, адекватного точной термодинамической поверхности, генерируемой многопараметрическими фундаментальными уравнениями состояния, применяли метод локального отображения [2]. Цель данного метода заключается в том, чтобы в локальной точке  $p$ - $v$ - $T$ -поверхности добиться совпадения как значений функции (например, давления), так и её производных. С физической точки зрения такое термодинамически согласованное описание свойств системы, т.е. одновременное описание изотермической сжимаемости, энергии и давления, предполагает использование трёхпараметрических уравнений состояния. Для того, чтобы добиться равенства давлений, изотермических сжимаемостей и внутренних энергий точного и модельного уравнений состояния в локальной точке с за-

данными координатами  $v$ - $T$  необходимо решить систему уравнений:

$$\begin{aligned} P_{\text{exact}}(T, v) - P_{\text{mod}}(\bar{X}, T, v) &= 0; \\ \frac{\partial P_{\text{exact}}(T, v)}{\partial T} - \frac{\partial P_{\text{mod}}(\bar{X}, T, v)}{\partial T} &= 0; \\ \frac{\partial P_{\text{exact}}(T, v)}{\partial v} - \frac{\partial P_{\text{mod}}(\bar{X}, T, v)}{\partial v} &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где давление  $P_{\text{exact}}$  вычисляется из фундаментального уравнения состояния; давление  $P_{\text{mod}}$  рассчитывается из заданной трёхпараметрической модели уравнения состояния. В дальнейшем для определённости будет использоваться уравнение Пенга-Робинсона с вектором параметров  $\bar{X}$  ( $X_1 = a$ ,  $X_2 = b$ ,  $X_3 = \omega$ ). Метод локального отображения иллюстрируется рис. 2.

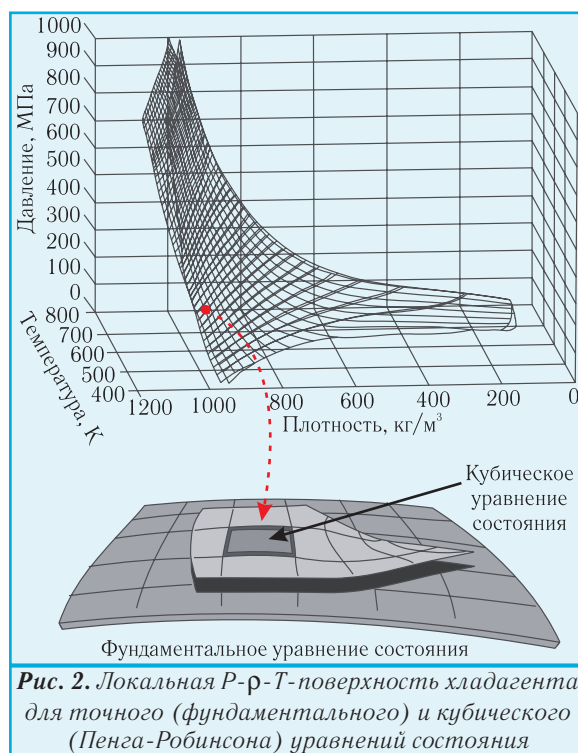
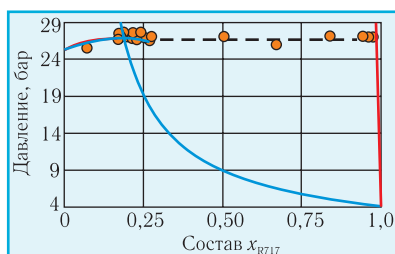


Рис. 2. Локальная  $P$ - $\rho$ - $T$ -поверхность хладагента для точного (фундаментального) и кубического (Пенга-Робинсона) уравнений состояния

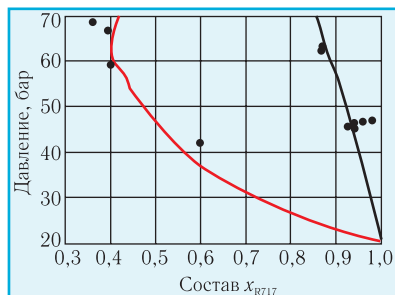
При расчётах фазовых равновесий основная

проблема заключается в описании кривых равновесия чистых компонентов кубическими уравнениями состояния. Если параметры кубических моделей определяются из критических условий, то описание кривой упругости по мере удаления от критической точки становится ненадёжным, что ведёт к ошибкам в предсказании фазовых равновесий. Поэтому все модификации кубических уравнений состояния направлены на улучшение описания кривой упругости вдали от критической точки. При использовании метода локального отображения в каждой точке на линии равновесия удаётся добиться точного совпадения давления насыщения и его производной по температуре за счёт соответствующего выбора фактора ацентричности  $\omega$ . В этом случае фактор ацентричности становится функцией температуры.

Параметры  $k_{ij}$  и  $l_{ij}$  термодинамических моделей для интересующих нас смесей были получены из экспериментальных данных по фазовым равновесиям. Некоторые примеры фазового поведения для рассматриваемых смесей приведены на рисунках 3-6.



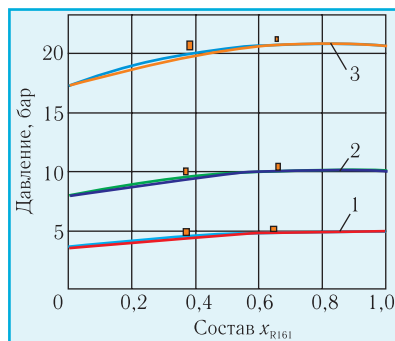
**Рис. 3.** Гетероазеотропия в смеси R170/R717 при  $T=218,15$  K;  $k_{ij}=0,223742$ ;  $l_{ij}=-0,01021$ ;  $\omega(R717)=0,2526$ ;  $\omega(R170)=0,0995$ ; сплошные линии — расчётные давления из уравнения состояния Пенга-Робинсона; пунктиром обозначена трёхфазная линия; кружками — экспериментальные данные



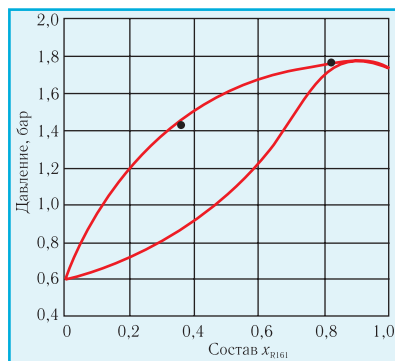
**Рис. 4.** P-x-диаграмма смеси R170/R717 при  $T=323,6$  K;  $k_{ij}=0,29624$ ;  $l_{ij}=0,154095$ ; сплошные линии — расчётные давления по уравнению состояния Пенга-Робинсона; точки — экспериментальные данные

Разработанная теоретическая модель описывает фазовое поведение смесей, содержащих аммиак во всей области давлений и температур. Расчёты фазовых

равновесий основываются на существующей информации об экспериментальных измерениях давления-температуры-состава и данных на критической линии для систем  $\text{NH}_3\text{-C}_2\text{H}_6$  [3,4]. Всё это позволяет получить фазовые диаграммы, представленные на рисунках 3,4.



**Рис. 5.** Изотермы смеси R1270/R161: 1 — 268,15; 2 — 293,15; 3 — 323,15 K; сплошные линии — давления, рассчитанные по уравнению состояния Пенга-Робинсона; квадратами обозначены экспериментальные данные



**Рис. 6.** P-x-диаграмма смеси R600a/R161 при  $T=248,15$  K;  $k_{ij}=0,89$ ; сплошные линии — давления смеси, рассчитанные по уравнению состояния Пенга-Робинсона; точки — экспериментальные данные

Рис. 3 демонстрирует типичную изотерму, включая азеотропное состояние с максимумом давления в низкотемпературной области для смеси R170/R717. На рис. 4 — фазовое поведение той же смеси при высоких температурах, когда азеотропия в ней исчезает. Рисунки 5, 6 отображают азеотропное поведение в смесях R161 с природными хладагентами. На рис. 5 приведены три изотермы смеси R1270/R161. На них показаны экспериментальные данные. В ходе расчётов изотерм использовались следующие значения  $\omega$  и  $k_{12}$ :  $\omega(R1270)=0,144$ ;  $\omega(R161)=0,221$ ;  $k_{12}=0,0445$  при  $T=268,15$  K;  $\omega(R1270)=0,144$ ;  $\omega(R161)=0,224$ ;  $k_{12}=0,0347$  при  $T=293,15$  K;  $\omega(R1270)=0,144$ ;  $\omega(R161)=0,241$ ;  $k_{12}=0,0347$  при  $T=323,15$  K.

В табл. 5 представлены основные термодинамические и экологические параметры исследованных азеотропных смесей.

Таблица 5. Основные характеристики азеотропных смесей с низкими значениями GWP

Смесь	Аналог R410A	Аналог R717	Аналог R502
Состав (мольный)	75 % R1270, 25 % R161	45 % R170, 55 % R717	80 % R600a, 20 % R161
Молекулярная масса	43,6	22,9	56,0
Температура норм. кипения, °C	-49,2	-89,0	-35,1
Критическая температура, °C	94,9	41,9	101,3
Класс безопасности	A3	A2	A3
ODP	0	0	0
GWP <sub>100</sub>	7	2	2

#### 4. ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕЙ

Анализ термодинамической эффективности циклов, основанный на информации о свойствах рабочих тел, проводили на основе одножидкостной модели Пенга-Робинсона. Перспективы использования исследованных смесей в холодильной технике обсуждались ранее в работах [5,6]. Здесь мы рассмотрим термодинамическую эффективность обратных циклов, реализуемых на азеотропных смесях с низкими значениями GWP.

##### 4.1. Система R170/R717

Наличие трёхфазного равновесия в данной системе усложняет процедуру расчёта энтальпии и энтропии, поскольку необходимы дополнительные расчёты равновесия жидкость-жидкость-пар. Термодинамические соотношения для расчета энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  системы записывали в следующей форме:

$$H(p, T, x) = \beta H_v + [\alpha H_l + (1 - \alpha) H_{lc}] (1 - \beta); \quad (8)$$

$$S(p, T, x) = \beta S_v + [\alpha S_l + (1 - \alpha) S_{lc}] (1 - \beta), \quad (9)$$

где содержания пара  $\alpha$  и жидкости  $\beta$  взаимосвязаны уравнением баланса массы для бинарной смеси:

$$z_i = \beta y_i + [\alpha x_{li} + (1 - \alpha) x_{lc,i}] (1 - \beta), \quad i = 1, 2. \quad (10)$$

Расчётные значения термодинамических свойств использовали для оценки энергетической эффективности циклов компрессорных холодильных машин. При температуре в конденсаторе 27 °C смесь, богатая R170, имеет тенденцию к понижению эффективности по мере приближения к верхней конечной критической точке. С другой стороны, увеличение доли аммиака повышает холодильный коэффициент  $\epsilon$ . Указанные тенденции ограничивают область составов величинами от 40 % R170/ 60 % R717 до 70 % R170/ 30 % R717. Для использования данной смеси в области температур ниже -33 °C с учётом класса безо-

пасности A2 рекомендуемая композиция была выбрана равной 45 % R170/55 % R717 как компромисс между достаточно высокой критической температурой и классом безопасности.

В качестве иллюстрации эффективности выбранного состава были вычислены основные характеристики холодильного цикла с температурами в испарителе и конденсаторе, соответственно, -55 °C и +27 °C (табл. 6). Холодопроизводительность цикла с одноступенчатым сжатием принимали равной  $Q_0 = 10$  кВт. Из табл. 6 видно, что для данной смеси резко снижаются отношение давлений в конденсаторе  $P_k$  и испарителе  $P_0$  и температура хладагента  $T_{out}$  на выходе из компрессора по сравнению с чистым аммиаком. Расчётные значения  $\epsilon$  получаются несколько худшими, хотя следует ожидать более высоких реальных значений  $\epsilon$  за счёт улучшения теплообмена и увеличения растворимости масел. Важным является также почти двукратное уменьшение реальной объёмной производительности  $V_s$  по сравнению с чистым аммиаком. Это обусловлено тем, что смесь азеотропного состава имеет более высокое значение удельной объёмной холодопроизводительности  $q_v$  в сравнении с аммиаком.

##### 4.2. Система R1270/R161

В качестве объекта для сравнений был выбран воздушный кондиционер с номинальной холодопроизводительностью 5 кВт, работающий на смеси R1270 и R161. Температуры окружающей среды и помещения равны +35 °C и +19 °C, соответственно. Принято, что компрессор имел теоретическую объёмную производительность 6 м<sup>3</sup>/ч и адиабатическую эффективность компримирования 100 %. Перегрев в испарителе принимали равным 6 К, переохлаждение в конденсаторе задавали равным 3 К. Результаты моделирования для различных составов смеси R1270/R161 сравниваются в табл. 7 с аналогичными расчётами для R410A.

##### 4.3. Система R600a/R161

Для оценки эффективности данной системы анализировали характеристики цикла теплового насоса.

Таблица 6. Сопоставление характеристик холодильного цикла для аммиака и азеотропной смеси R170/R717 (45 %/ 55 %)

Хладагенты	Значения показателей						
	$T_{out}$ , °C	$P_0$ , кПа	$P_k$ , кПа	$P_k/P_0$	$\epsilon$	$V_s$ , м <sup>3</sup> /ч	$V_D$ , м <sup>3</sup> /ч
R170/R717 (45 %/ 55 %)	146	580	5403	9,3	0,988	77	96
R717	230	29,2	1086	37,2	1,235	124	155

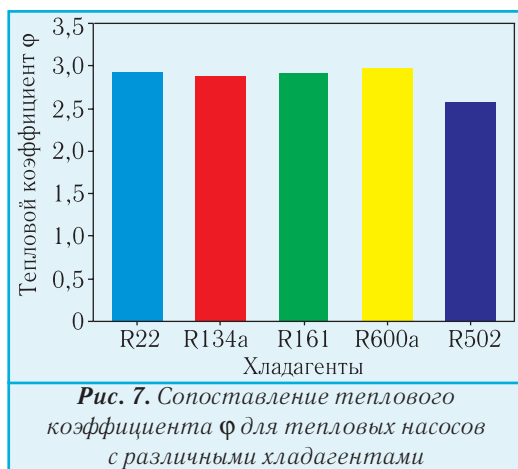
Примечание:  $V_D$  — теоретическая объёмная холодопроизводительность компрессора.

**Таблица 7.** Сопоставление характеристик холодильного цикла для R410A и азеотропной смеси R1270/R161

Показатели	Мольный состав смеси R1270/R161				R410A
	0,8	0,7	0,6	0,5	
R1270	0,8	0,7	0,6	0,5	—
R161	0,2	0,3	0,4	0,5	—
Холодопроизводительность, кВт	4,26	4,31	4,34	4,34	5,13
Мощность компрессора, кВт	0,81	0,83	0,83	0,82	1,08
Холодильный коэффициент $\epsilon$	5,24	5,22	5,24	5,28	4,75
Температура в испарителе (точка росы), °C	10,1	10,0	10,1	10,6	10,2
Конечная температура в конденсаторе, °C	38,7	38,6	38,6	38,7	39,4
Температура нагнетания, °C	67,7	68,2	68,6	68,9	71,4

Расчёты цикла проводили с учётом следующих показателей: теплота, передаваемая в помещение — 10 кВт; температура в испарителе — 5 °C; температура в конденсаторе — 70 °C; переохлаждение перед дросселированием — 2 °C; перегрев на всасывании — 5 °C; адиабатическая эффективность компрессора — 70 %.

При использовании смеси азеотропного состава R600a/R161 (0,2/0,8) характеристики теплового насоса практически оказались одинаковыми для указанной смеси и чистого R161. Два эти хладагента обладали определёнными преимуществами по сравнению с R502, как следует из рис. 7. Сравнение энергетической эффективности смесей R161 с хладагентами R134a, R152a, R281ea, RE170 показало, что наилучшими характеристиками как с энергетической, так и экологической точек зрения, обладает исследованная смесь с изобутаном.



**Рис. 7.** Сопоставление теплового коэффициента  $\phi$  для тепловых насосов с различными хладагентами

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для смеси R170/R717 было установлено, что  $\epsilon$  цикла является приблизительно одинаковым во всём промежутке азеотропных составов, хотя и немного ниже по сравнению с чистым аммиаком; объёмная удельная холодопроизводительность  $q_v$  обладает синергетическим поведением и характеризуется значительно большим значением по сравнению с чистыми компонентами. Температура хладагента на выходе из компрессора оказывается существенно ниже, чем у чистого R717, который является предпочтительным с точки зрения надёжности системы. Должна наблю-

даться интенсификация теплообмена, особенно в испарителе, что способствует дополнительному повышению эффективности цикла.

Смесь R1270/R161 в обычных условиях функционирования оборудования проявляет азеотропные свойства при содержании R161 от 20 % до 50 %. В этом промежутке составов характеристики цикла по давлениям и температурам, а также объёмной

холодопроизводительности близки к R410A. Кроме того, смесь обладает более высокой критической температурой, что приводит к увеличению энергетической эффективности при высоких температурах окружающей среды. Принимая во внимание эти аспекты, можно предположить, что смесь может найти применение в домашнем и коммерческом секторах кондиционирования воздуха, а также в качестве рабочего тела тепловых насосов.

Смесь R600a/R161 обладает некоторыми преимуществами перед хладагентами, используемыми в качестве рабочих тел тепловых насосов как альтернатива R502. Диапазон составов, где неизотермичность менее 1 К, находится на отрезке 0,8-1,0 мольных долей R161 при давлениях до 3 МПа. С термодинамической точки зрения, возможность увеличения эффективности цикла является привлекательной при использовании смеси в тепловых насосах, хотя проблемы пожароопасности и токсичности остаются нерешёнными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Peng D.-Y., Robinson D.B. A New Two-Constant Equation of State// Ind. Eng. Chem. Fund. — 1976. — V. 15. — P. 59-64.
2. Artemenko S., Mazur V. Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures// Int. J. Refrigeration. — 2007. — V. 30. — No 5. — P. 831-839.
3. Brunner E. Fluid mixtures at high pressures. V. I. Phase separation and critical phenomena in 18 (n-alkane+ ammonia) and 4 (n-alkane+methanol) mixtures// The Journal of Chemical Thermodynamics. — 1988. — V. 20. — No 3. — P. 273-297.
4. Brunner E. Fluid mixtures at high pressures. V. II. Phase separations and critical phenomena in 12 binary mixtures containing ammonia// The Journal of Chemical Thermodynamics. — 1988. — V. 20. — No 12. — P. 1397-1412.
5. Cox N., Mazur V., Colbourne D. The development of an ammonia-ethane azeotropic refrigerant for the blast freezing of food// Proc. of 8<sup>th</sup> IIR Gustav Lorentzen Conferences on Natural Working Fluids, Copenhagen, Denmark. — 2008. — P. 1542-1549.
6. Performance of a low-GWP near-azeotropic alternative to R-410A/ D. Colbourne, N. Cox, K.O. Suen, V. Mazur// Proc. of 8<sup>th</sup> IIR Gustav Lorentzen Conferences on Natural Working Fluids, Copenhagen, Denmark. — 2008. — P. 1049-1056.