

Теплофізичні основи енергетичних процесів

УДК 536.24

DOI: 10.33070/etars.4.2022.03

Туз В.О., докт. техн. наук, проф., ORCID: 0000-0002-4691-4890,

Коньшин В.І., канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-2591-3589,

Лебедь Н.Л., канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-2194-4911,

Литвиненко М.П., ORCID: 0000-0002-1760-1449

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ

пр-кт Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: valerituz56@gmail.com

Теплофізичні властивості багатокомпонентних озонобезпечних холодильних агентів

Наведено результати аналізу застосування багатокомпонентних робочих тіл у дросельних системах охолодження розімкненого або замкненого циклу з використанням ефекту Джоуля-Томпсона (кріокулери). Використання багатокомпонентних холодоагентів дає можливість отримати необхідну термодинамічну ефективність циклу охолодження при невеликих значеннях тиску дроселювання 1,5–2,0 МПа. Даний ефект стає можливим завдяки введенню до складу робочого тіла компонентів, які мають вищу температуру кипіння. Для отримання більш високих експлуатаційних характеристик незворотні втрати у кріокулерах Джоуля-Томпсона мають бути проаналізовані та визначені шляхи їх зменшення. Термодинамічний аналіз циклу установки та подальше проектування теплообмінного обладнання кріокулерів формулює висновок, що для проведення оптимізації конструкції теплообмінного обладнання установки, яке полягає в рішенні гідродинамічної та теплової задач, необхідно ретельне визначення теплофізичних властивостей сумішевих робочих тіл. Слід враховувати, що принцип адитивності не завжди можливо застосовувати для різних композицій. Виконуючи вибір тих чи інших компонентів робочого тіла та змінюючи їх масовий склад, можливо отримати необхідні властивості. На підставі експериментальних досліджень, які були проведені у ТОВ «ДНІПРО МТВ», визначені основні компоненти холодоагента. При використанні сумішевих холодоагентів їх теплофізичні та калоричні властивості визначаються з урахуванням полярності молекул та масової кількості складових суміші. Проаналізовано методики визначення теплофізичних властивостей. Запропоновано узагальнюючі залежності для визначення калоричних властивостей сумішевих холодоагентів. Визначено основні компоненти холодоагента, а саме: метан, етилен, пропан та ізобутан.

Особливістю цих речовин є те, що вони належать до вуглеводнів алканового ряду та характеризуються різними значеннями теплофізичних параметрів. При виконанні розрахунків параметрів процесів дроселювання та теплообміну необхідно визначати не тільки інтегральні характеристики, а і їх значення при певних параметрах у характерних точках процесу на діаграмі циклу. Тому виникає потреба в отриманні узагальнених залежностей як для окремих компонентів, так і для суміші в цілому. При значній кількості варіантів параметрів та складових суміші при визначенні теплофізичних властивостей холодоагентів доцільно використовувати емпіричні залежності, де значення коефіцієнтів отримано шляхом обробки експериментальних даних. *Бібл. 15, рис. 1, табл. 1.*

Ключові слова: багатокомпонентний холодоагент, цикл Джоуля-Томсона, криокулер, теплофізичні властивості холодоагентів.

За останні десятиріччя в багатьох галузях промисловості зріс інтерес до використання криогенних температур у діапазоні від 120 до 73 К. Особливу значимість набуло використання в системах охолодження дросельних систем розімкненого або замкненого циклу з використанням ефекту Джоуля-Томпсона (J-T) — криокулерів. Досягнення низьких температур здійснюється в результаті застосування системи охолодження на основі парокомпресійного циклу Лінде з рекуперативним теплообмінником.

Робочим тілом є холодильний агент, який складається із сумішей вуглеводнів та інертних газів. Використання багатокомпонентних холодоагентів дає можливість одержувати необхідну термодинамічну ефективність циклу охолодження при значно нижчому тиску дроселювання 1,5–2,0 МПа. Даний ефект стає можливим завдяки введенню до складу робочого тіла компонентів, які мають вищу температуру кипіння. Фазові переходи при цьому відбуваються у широкому ін-

тервалі температур. Застосування багатокомпонентного холодоагента покращує енергетичні характеристики дросельного циклу, підвищує надійність та ресурс обладнання.

Схема холодильної установки та діаграма температурно-ентропійного процесу наведені на рис. 1. Робоче тіло високого тиску спочатку проходить по внутрішній поверхні витого рекуперативного теплообмінника та охолоджується зворотнім потоком, який рухається вздовж зовнішньої поверхні (1–2). Потім робоче тіло з низькою температурою та високим тиском потрапляє у розширювальний пристрій та в результаті ізоентальпійного процесу перетворюється на двофазну рідину зі значно нижчою температурою (2–3). Двофазне робоче тіло відбирає енергію від пристрою, який необхідно охолоджувати, та після цього випаровується (3–4). Завершується цикл процесом тепловіддачі у рекуперативному теплообміннику, де відпрацьоване робоче тіло охолоджує холодоагент високого тиску (4–5).

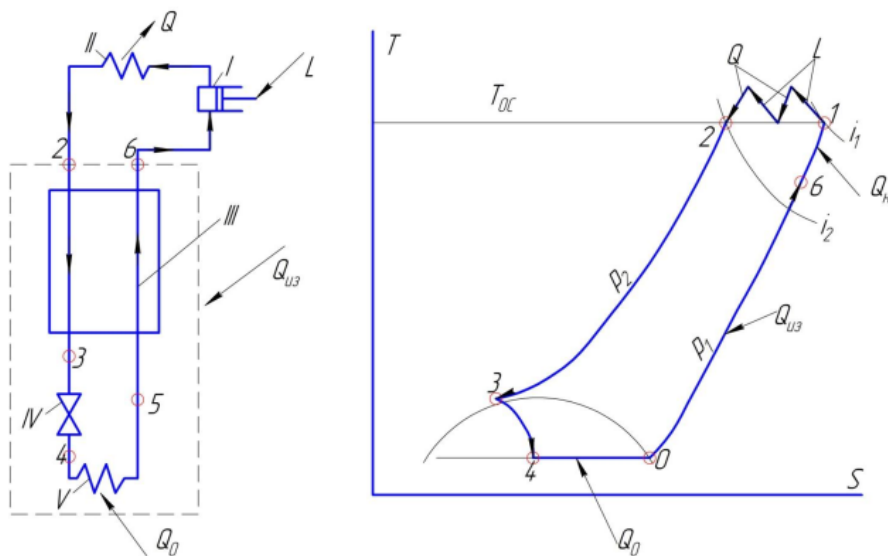


Рис. 1. Діаграма температурно-ентропійного процесу криокулера, який працює за циклом J-T: I — компресор; II — теплообмінник; III — рекуперативний теплообмінник; IV — дросель; V — охолоджувальний пристрій.

Figure 1. Diagram of the temperature-entropy process of a cryocooler that operates according to the J-T cycle: I — compressor; II — heat exchanger; III — recuperative heat exchanger; IV — throttle; V — cooling device.

Значна кількість досліджень [1–6] присвячена оптимізації характеристик установок, які працюють на сумішевих холодоагентах, та визначенню параметрів робочого тіла в характерних точках циклу. Для отримання більш високих експлуатаційних характеристик незворотні втрати у кріокулерах J-T мають бути проаналізовані та визначені шляхи їх зменшення. У [7] визначили необхідну кількість стадій для найбільшої ефективності установки. У [8] застосовувався метод аналізу ексергії у кріокулерах J-T для визначення теплових характеристик при використанні суміші холодоагентів. Більш детально досліджено термодинамічні характеристики одноступеневого циклу охолодження J-T із сумішею холодоагентів та зворотнім циклом Брайтона при фіксованій температурі 80–180 К [9]. Результати досліджень показали, що втрати ексергії в рекуперативному теплообміннику значно впливають на характеристики циклу охолодження.

Можливі інші варіанти холодильних установок. У роботі [10] розглядається можливість використання комбінації компресорно-насосних та холодильних агрегатів. Термодинамічний аналіз циклу показав, що подальше вдосконалення технологічної схеми дасть можливість відмовитися від використання компресорного способу стискування.

Наведений аналіз свідчить про перспективність використання у кріокулерах, що працюють за циклом J-T, сумішевих холодоагентів, але їх склад та співвідношення окремих компонентів можуть бути досить різноманітними. Тим не менш, термодинамічний аналіз та подальше проектування теплообмінного обладнання кріокулерів засвідчує, що для оптимізації конструкції необхідно чітко визначення теплофізичних властивостей сумішевих робочих тіл, враховуючи, що принцип адитивності не завжди можливо застосовувати.

Визначення основних теплофізичних властивостей сумішевих холодоагентів

На підставі експериментальних досліджень, які були проведені у ТОВ «ДНІПРО МТВ», визначені основні компоненти холодоагента, а саме: метан (CH_4), етилен (C_2H_4), пропан (C_3H_8), ізобутан (C_4H_{10}). Теплофізичні характеристики цих речовин досліджені в широкому діапазоні зміни параметрів та наведені у спеціальній довідковій літературі. Особливістю цих ре-

човин є те, що вони належать до вуглеводнів алканового ряду та характеризуються різними значеннями теплофізичних параметрів. При визначенні густини ρ , коефіцієнта теплопровідності λ , теплоємності c_p , коефіцієнтів в'язкості μ , ν сумішей речовин не завжди можливо застосовувати правило адитивності (визначати значення параметра суміші пропорційно масовим долям компонентів). Крім того, при виконанні розрахунків параметрів процесів дроселювання та теплообміну необхідно визначати не тільки інтегральні характеристики, а і їх значення при певних параметрах у характерних точках процесу на діаграмі циклу. Тому виникає потреба в одержанні узагальнених залежностей як для окремих компонентів, так і для суміші у цілому.

Крім класичного підходу, існують інші підходи до визначення теплофізичних властивостей сумішей. Наприклад, у статті [11] пропонується парціальну функцію Гіббса суміші розглядати у контексті хімічної термодинаміки як передаточну характеристику хімічного елемента суміші. Стверджується, що потенціали хімічних елементів можливо використовувати у системі рівнянь для розрахунку рівноважних властивостей стану газової суміші при певних значеннях температури, тиску та складу хімічних елементів. Такий підхід значно спрощує задачу визначення теплофізичних властивостей, але відсутня інформація щодо достовірності такої методики стосовно сумішевих холодоагентів.

Густина чистих речовин та їх сумішей

Густина чистих речовин та їх сумішей використовується для визначення інших теплофізичних властивостей.

Для розрахунку густини на лінії насичення та в однофазній області газоподібних та рідких речовин використовується метод Пітцера [12]. Методика призначена для визначення густини газоподібних та рідких сумішей. При її використанні для сумішей, які уміщують полярні компоненти, точність розрахунку значно знижується.

Для визначення густини газоподібних або рідких сумішей як параметри приведення використовують псевдокритичну температуру T_{nkr} та псевдокритичний тиск P_{nkr} замість дійсних значень $T_{кр}$ та $P_{кр}$. Якщо у суміші присутній водень, то замість дійсних критичних параметрів слід використовувати значення $T_{кр} = 41,7$ К, $P_{кр} = 28,123$ МПа, $\rho_{кр} = 40,32$ кг/м³, $\omega = 0$.

Значення $T_{нкр}$, $P_{нкр}$ та $\omega_{сум}$ визначають з рівнянь [13, 14]:

$$T_{нкр сум} = \sum_{i=1}^N x_i T_{кр,i},$$

$$P_{нкр сум} = \sum_{i=1}^N x_i P_{кр,i},$$

$$\omega_{сум} = \sum_{i=1}^N x_i \omega_i,$$

де $T_{нкр сум}$ — псевдокритична температура суміші, К; $T_{кр,i}$ — критична температура i -го компонента суміші, К; $P_{нкр сум}$ — псевдокритичний тиск суміші, Па; $P_{кр,i}$ — критичний тиск i -го компонента суміші, Па; $\omega_{сум}$ — фактор ацентричності суміші, безрозмірний; ω_i — фактор ацентричності i -го компонента суміші, безрозмірний; x_i — мольна доля i -го компонента суміші, безрозмірна; N — кількість компонентів суміші.

Визначити густину чистих рідин та їх сумішей можливо, якщо відомо хоча б одне значення (експериментальне або розрахункове) густини даної чистої рідини або суміші за будь-якої температури:

$$C_2/\rho_2 = C_1/\rho_1$$

або

$$\rho_1 = (C_1/C_2) \rho_2,$$

де ρ_1 , ρ_2 — густина чистої рідини або суміші, кг/м³; C_1 , C_2 — кореляційні фактори для чистої рідини або суміші, безрозмірні, визначаються як функції $T_{нр}$ та $P_{нр}$ ($T_{нр} = T/T_{кр}$ — приведена температура, безрозмірна; T — температура, К; $T_{кр}$ — критична температура, К; $P_{нр} = P/P_{кр}$ — приведений тиск, безрозмірний; P — тиск, Па; $P_{кр}$ — критичний тиск, Па).

При використанні наведеної методики для визначення $T_{нкр}$ та $P_{нкр}$ необхідно використовувати основні термодинамічні характеристики індивідуальних речовин [14].

Калоричні властивості холодоагентів та їх суміші

Калоричні властивості речовин використовуються у методиках для визначення інших теплофізичних характеристик газів та рідин.

Ентальпія (тепловміст) — термодинамічна функція стану, зміна якої дорівнює теплоті ізо-

барного процесу. Ентальпія реальних речовин залежить від температури та тиску. Зазвичай у методиках розрахунку спочатку визначають ентальпію речовин в ідеальному стані, потім вводять поправку, яка враховує зміну ентальпії при зміні тиску від 0 до заданого значення. Визначення ентальпії чистих речовин в ідеальному стані засновано на використанні кореляцій Пітцера. Її можливо використовувати також для визначення ентальпії реальних газів та рідин.

По визначенню, питома теплоємність — це відношення теплоти, яка підведена до одиниці кількості речовини у будь-якому процесі, до відповідної зміни температури речовини. На практиці визначають ізобарну та ізохорну теплоємності. Ізобарна та ізохорна теплоємності ідеального газу залежать тільки від температури. При розрахунку теплоємності реальних газів та рідин вводяться поправки на неідеальність.

Ентальпія чистих вуглеводнів у стані рідини та газу високої щільності

Запропонована методика застосовується тільки для неполярних газів. Ентальпія визначається за залежністю [2]:

$$I = I^0 - \Delta I,$$

де I — ентальпія рідини або газу, кДж/кг; I^0 — ентальпія речовин в ідеальногазовому стані, кДж/кг; ΔI — поправка на тиск, кДж/кг.

Поправка на тиск визначається за залежністю:

$$\Delta I = \frac{RT_{кр}}{M} \left(\Delta I^{(0)} + \omega \Delta I^{(1)} \right),$$

де R — універсальна газова стала, $R = 8314,46$ Дж/(кмоль·К); $T_{кр}$ — критична температура, К; M — мольна маса, кг/кмоль; $\Delta I^{(0)}$, $\Delta I^{(1)}$ — функції, які враховують вплив тиску на ентальпію.

При значній кількості варіантів параметрів та складових суміші доцільно використовувати емпіричні залежності:

$$\Delta I^{(0)}_{P_{кр} = const} (T_{нр}) = A^{(0)} T_{нр}^{c(0)};$$

$$\Delta I^{(0)}_{T_{кр} = const} (P_{нр}) = A^{(0)} P_{нр}^{c(0)};$$

$$\Delta I^{(1)}_{P_{кр} = const} (T_{нр}) = A^{(1)} T_{нр}^{c(1)};$$

$$\Delta I^{(1)}_{T_{кр} = const} (P_{нр}) = A^{(1)} P_{нр}^{c(1)};$$

де значення коефіцієнтів отримані шляхом обробки експериментальних даних [14] та наведені у табл. 1.

Фактор ацентричності є критерієм подібності групи термодинамічно подібних речовин, у яких форма молекул дещо відрізняється від сферичної. У роботі [12] запропоновано вплив ацентричності визначати через міру відхилення приведених тисків насичення при приведеній температурі неферичних речовин $T_{npz} = 0,7$ від значень приведенного тиску насичення для сферичних речовин при тому самому значенні T_{npz} . На практиці використовується методика визначення фактору ацентричності ω , яка запропонована Edmister W.C. для неполярних речовин [15]. Значення фактору ацентричності, які розраховані за зазначеними методиками, відрізняються один від одного на 1,5–4,0 %.

Фактор ацентричності суміші визначається через фактори ацентричності компонентів суміші:

$$\omega_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^N x_i \omega_i,$$

де $\omega_{\text{сум}}$ – фактор ацентричності суміші; ω_i – фактор ацентричності i -го компонента суміші; x_i – мольна доля i -го компонента суміші; N – кількість компонентів суміші.

Відхилення визначення відносно експериментальних даних:

– в області, яка далека від критичної ($0,75 T_{кр}$), складає 4,187 кДж/кг;

– в області, яка близька до критичної, складає 23–65 кДж/кг.

Ентальпія суміші вуглеводнів у рідкому та газоподібному стані

Визначення ентальпії суміші вуглеводнів відомого складу у рідкому та газоподібному стані

переважно використовується тільки для неполярних речовин.

Для визначення ентальпії суміші вуглеводнів замість критичних параметрів (тиск $P_{кр}$ та температура $T_{кр}$) чистих речовин використовують псевдокритичні параметри суміші, які розраховуються за формулами:

$$T_{нкр} = \sum_{i=1}^N x_i T_{кр,i},$$

$$P_{нкр} = \sum_{i=1}^N x_i P_{кр,i},$$

де $T_{нкр}$ – псевдокритична температура суміші, К; $T_{кр,i}$ – критична температура i -го компонента суміші, К; $P_{нкр}$ – псевдокритичний тиск суміші, Па; $P_{кр,i}$ – критичний тиск i -го компонента суміші, Па; x_i – мольна доля i -го компонента суміші, безрозмірна; N – кількість компонентів суміші.

Фактор ацентричності суміші визначається через фактори ацентричності компонентів суміші:

$$\omega_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^N x_i \omega_i,$$

де $\omega_{\text{сум}}$ – фактор ацентричності суміші, безрозмірний; ω_i – фактор ацентричності i -го компонента суміші, безрозмірний; x_i – мольна доля i -го компонента суміші, безрозмірна; N – кількість компонентів суміші.

Теплота пароутворення вуглеводневих сумішей

Теплота пароутворення чистої речовини дорівнює теплоті, яка необхідна для випаровування одиниці кількості речовини, що знаходиться у рідкій фазі, при температурі насичення. Розрахунок теплоти пароутворення неполярних речовин вико-

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів у залежностях для визначення поправок $\Delta I^{(0)}$, $\Delta I^{(1)}$
Table 1. Value of coefficients in dependences for determining corrections $\Delta I^{(0)}$, $\Delta I^{(1)}$

ΔI	Коефіцієнт	$P_{np} = 0,2$	$P_{np} = 0,4$	$P_{np} = 0,6$	$T_{np} = 0,8$	$T_{np} = 0,85$	$T_{np} = 0,9$
$\Delta I^{(0)}$	A ⁽⁰⁾	0,20	0,21	0,89	22,77	23,48	9,15
$\Delta I^{(0)}$	c ⁽⁰⁾	-2,78	-7,76	-8,66	2,42	2,53	2,33
$\Delta I^{(1)}$	A ⁽¹⁾	1,02	0,94	0,89	24,38	24,44	9,8
$\Delta I^{(1)}$	c ⁽¹⁾	-8,42	-8,5	-8,66	2,36	2,46	2,27

нується за допомогою залежності Пітцера.

Для сумішей розрізняють ізобарну інтегральну теплоту пароутворення, ізотермічну інтегральну теплоту пароутворення та теплоту часткового пароутворення.

Ізобарна та ізотермічна інтегральні значення теплоти пароутворення дорівнюють значенням теплоти повного випаровування рідини з перетворенням її на пару при постійному тиску та постійній температурі відповідно.

Теплота часткового пароутворення дорівнює зміні ентальпії в процесі часткового випаровування деякої початкової кількості рідини при постійному тиску та постійній температурі з отриманням газоподібної та рідкої фаз певного складу при умові збереження загальної кількості речовини.

Для визначення ізобарної інтегральної теплоти пароутворення у роботі [14] рекомендовано використовувати таку залежність:

$$r_{iint} = I_c - I_p,$$

а для визначення теплоти часткового пароутворення використовують рівняння:

$$r_{част} = \frac{M_{жив}}{M_c \cdot v} \cdot \left(\frac{M_{жив} \cdot I_p \cdot \ell + M_c \cdot I_c \cdot V}{M_{жив}} - I_{жив} \right),$$

де r_{iint} , $r_{част}$ — ізобарна інтегральна теплота пароутворення та теплота часткового пароутворення, кДж/кг; I_c , I_p , $I_{жив}$ — ентальпії речовини у паровому стані при температурі завершення кипіння суміші, рідкої суміші при температурі початку її кипіння, живлення, кДж/кг; M_c , M_p , $M_{жив}$ — середні мольні маси, кг/кмоль:

$$M_c = \sum_{i=1}^N y_i M_i,$$

$$M_p = \sum_{i=1}^N x_i M_i,$$

$$M_{жив} = \sum_{i=1}^N x_{жив,i} M_i;$$

де M_i — мольна маса i -го компонента суміші, кг/кмоль; y_i — мольна доля i -го компонента у газоподібній фазі, безрозмірний; x_i — мольна доля i -го компонента у рідкій фазі, безрозмірний; $x_{жив,i}$ — мольна доля i -го компонента живлення, безрозмірний; N — кількість компонентів

суміші; V — відношення числа молей парової фази до числа молей живлення, безрозмірний.

Для визначення інтегральної ізобарної теплоти пароутворення необхідно знати тиск P , відповідні температури кипіння $T_{кип}$ та конденсації $T_{конд}$, а при розрахунку теплоти часткового пароутворення — початковий склад живлення $x_{жив,1}$, $x_{жив,2}$, $x_{жив,3}$, ..., $x_{жив,N}$.

Точність визначення ізобарної інтегральної теплоти пароутворення та теплоти часткового пароутворення сумішей залежить від точності визначення параметрів фазової рівноваги.

Ізохорна теплоємність та відношення C_p/C_v для суміші вуглеводнів у газоподібному стані

Визначити ізохорну теплоємність та відношення C_p/C_v для суміші вуглеводнів у газоподібному стані [14] можливо за певними умовами.

Методика не використовується для сумішей, які містять полярні речовини.

Ізохорна теплоємність суміші визначається за формулою:

$$C_{V,сум} = C_{p,сум}^0 - R(1 + \Delta C_V)/M_{сум},$$

де $C_{V,сум}$ — ізохорна теплоємність вуглеводнів у газоподібному стані, кДж/(кг·К); $C_{p,сум}^0$ — ізобарна теплоємність газової суміші в ідеально газовому стані, кДж/(кг·К); $M_{сум}$ — маса кіломоля суміші, кг/кмоль; ΔC_V — поправка на тиск, безрозмірна:

$$\Delta C_V = \Delta C_V^{(0)} + \omega \Delta C_V^{(1)},$$

де $\Delta C_V^{(0)}$, $\Delta C_V^{(1)}$ — функції, які враховують вплив тиску, безрозмірні, визначаються за значеннями приведенного тиску $P_{пр}$ ($P_{пр} = P/P_{кр}$ — приведений тиск, P — тиск, Па; $P_{кр}$ — критичний тиск, Па); ω — фактор ацентричності.

В'язкість холодоагентів та їх сумішей

В'язкість — одна з основних фізичних властивостей речовин. Значення коефіцієнтів в'язкості необхідні для рішення практичних задач, які пов'язані з розрахунком гідравлічного опору та теплообміну, а також наукових проблем, які присвячено з'ясуванню картини міжмолекулярної взаємодії в речовині.

Вперше закон в'язкості, або внутрішнього тертя, був сформульований Ньютоном: під дією сили зсуву в об'ємі рідини у напрямленні, перпендикулярному до напрямку дії сили, виникає градієнт швидкості, який пропорційний силі зсуву. Коефіцієнт пропорційності називається динамічним коефіцієнтом в'язкості μ (Па·с). Значення коефіцієнтів в'язкості залежать від температури та тиску.

В'язкість газових сумішей при низьких тисках

Визначення динамічного коефіцієнта в'язкості суміші газів відомого складу допускається при приведених тисках $P_{np} = P/P_{кр}$ не більш 0,6 у широкому діапазоні температур та відомих значеннях динамічних коефіцієнтів в'язкості компонентів суміші.

Для визначення динамічного коефіцієнта в'язкості суміші використовується залежність [15]:

$$\mu_{сум} = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \Phi_{ij} \cdot y_j / y_i},$$

де $\mu_{сум}$ — динамічний коефіцієнт в'язкості суміші, Па·с; μ_i — динамічний коефіцієнт в'язкості i -го компонента суміші при даній температурі T , Па·с; T — температура, К; y_i, y_j — мольні доли i -го та j -го компонентів суміші, безрозмірні; N — кількість компонентів суміші; Φ_{ij} — параметр, який характеризує взаємодію між компонентами суміші, безрозмірний, визначається так [15]:

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0,5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0,25} \right]^2}{2\sqrt{2} \cdot \left[1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0,5}},$$

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \cdot \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \cdot \Phi_{ji},$$

де M_i — мольна маса i -го та j -го компонентів суміші, кг/кмоль.

При використанні параметри Ω_{it} , ε/k , M визначають за видом речовини [14].

Коефіцієнт теплопровідності холодоагентів та їх суміші

При розрахунках процесів теплообміну використовують коефіцієнт теплопровідності газів, рідин та їх сумішей. Коефіцієнт теплопровідності λ (Вт/(м·К)) — фізичний параметр речовини, який дорівнює кількості тепла, що проходить через одиницю ізотермічної поверхні, яка розташована перпендикулярно напрямленню розповсюдження теплового потоку, при зниженні температури в один градус на одиницю товщини шару речовини.

Коефіцієнт теплопровідності залежить від фізичної природи речовини, її агрегатного стану, температури та тиску. Теплопровідність суміші залежить також від її складу.

Теплопровідність неполярних газових сумішей

Визначення коефіцієнта теплопровідності можливо виконувати для суміші неполярних газів заданого складу та відомих значеннях коефіцієнтів теплопровідності компонентів суміші. Крім того, можливо визначати коефіцієнт теплопровідності для сумішей вуглеводнів з воднем, а також для сумішей неуглеводнів.

Коефіцієнт теплопровідності суміші неполярних газів визначають за залежністю [15]:

$$\lambda_{сум} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i \cdot \lambda_i \cdot M_i^{1/3}}{\sum_{i=1}^N y_i \cdot M_i^{1/3}},$$

де $\lambda_{сум}$ — коефіцієнт теплопровідності суміші газів, Вт/(м·К); λ_i — коефіцієнт теплопровідності i -го компонента суміші при даній температурі T , Вт/(м·К); T — температура, К; y_i — мольна доля i -го компонента суміші, безрозмірна; M_i — мольна маса i -го компонента суміші, кг/моль; N — кількість компонентів суміші.

Висновки

Використання багатокомпонентних холодоагентів дає можливість отримати необхідну термодинамічну ефективність циклу охолодження при значно нижчому тиску дроселювання 1,5–2,0 МПа. Даний ефект стає можливим завдяки

введенню до складу робочого тіла компонентів, які мають вищу температуру кипіння. Фазові переходи при цьому відбуваються в широкому інтервалі температур.

При визначенні густини ρ , коефіцієнта теплопровідності λ , теплоємності c_p , коефіцієнтів в'язкості μ , ν сумішей речовин не завжди можливо застосовувати правило адитивності (визначати значення параметра суміші пропорційно масовим долям компонентів).

При використанні сумішевих холодоагентів їх теплофізичні та калоричні властивості визначаються з урахуванням полярності молекул та масової кількості складових суміші.

При значній кількості варіантів параметрів та складових суміші доцільно використовувати емпіричні залежності, де значення коефіцієнтів отримано шляхом обробки експериментальних даних.

Список літератури

1. Xue H., Ng K.C., Wang J.B. Performance evaluation of the recuperative heat exchanger in a miniature Joule-Thomson cooler. *Appl. Therm. Eng.* 2001. Vol. 21, № 18. P. 1829–1844. — [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00050-3)
2. Ng K.C., Xue H., Wang J.B. Experimental and numerical study on a miniature Joule-Thomson cooler for steady-state characteristics. *Int. J. Heat Mass Tran.* 2002. Vol. 45, № 3. P. 609–618. — [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00165-X)
3. Chua H.T., Wang J.B., Teo H.Y. A numerical study of the Hampson-type miniature Joule-Thomson cryocooler. *Int. J. Heat Mass Tran.* 2006. Vol. 49, № 3. P. 582–593. — <https://koreascience.kr/article/JAKO201022241309847.pdf>
4. Reddy K.R., Murthy S.S., Venkatarathnam G. Relationship between the cooldown characteristics of J-T refrigerators and mixture composition. *Cryogenics.* 2010. Vol. 50, № 6. P. 421–425. — <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2010.03.005>
5. Tzabar N., Kaplansky A. A numerical cool-down analysis for Dewar-detector assemblies cooled with Joule-Thomson cryocoolers. *Int. J. Refrig.* 2014. Vol. 44, № 7. P. 56–65. — <https://www.cryocooler.org/resources/Documents/C17/053.pdf>
6. Maytal B.Z. Argon-oxygen mixtures for Joule-Thomson cryocooling at elevated altitude. *Int. J. Refrig.* 2015. Vol. 60. P. 54–61. — <https://cryocooler.org/resources/Documents/C17/051.pdf>
7. Thomas R.J., Ghosh P., Chowdhury K. Optimum number of stages and intermediate pressure level for highest exergy efficiency in large helium liquefiers. *Int. J. Refrig.* 2013. Vol. 36, № 8. P. 2438–2457. — <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.06.008>
8. Pang, W., Liu J., He J. Thermal performance of brazed plate heat exchangers for a mixed-refrigerant Joule-Thomson cooler. *Int. J. Refrig.* 2016. Vol. 61. P. 37–54. — <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.09.007>
9. Wang H.C., Chen G.F., Dong X.Q. Performance comparison of single-stage mixed-refrigerant Joule-Thomson cycle and pure-gas reverse Brayton cycle at fixed-temperatures from 80 to 180 K. *Int. J. Refrig.* 2017. Vol. 80. P. 77–91. — <https://doi.org/10.1088/1757-899X/278/1/012051>
10. Лавренченко Г., Хрудка Б. Підвищення ефективності систем компресорно-насосних і холодильних установок подачі рідкого CO₂ та NH₃ на установку синтезу карбамідів. *Енерготехнології та ресурсозбереження.* 2021. № 3. С. 23–32. — <https://doi.org/10.33070/etars.3.2021.02>
11. Безуглий В. Потенціали хімічних елементів газової суміші у термодинамічному контексті. *Енерготехнології та ресурсозбереження.* 2019. № 3. С. 40–46. — <https://doi.org/10.33070/etars.3.2019.0410>
12. Pitzer K.S., Lippmann D.Z. et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, Vol. 77. P. 3433–3439.
13. Technical Data Book — Petroleum Refining. 2nd ed. Washington : API, 1970.
14. Методы расчёта теплофизических свойств газов и жидкостей : Справочник. М. : Химия, 1974. 248 с.
15. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. New York : McGraw-Hill, Inc., 1977.

Надійшла до редакції 06.10.2022

Tuz V.O., Doctor of Technical Sciences, Professor, ORCID: 0000-0002-4691-4890,
Konshin V.I., Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-2591-3589,
Lebed N.L., Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-2194-4911,
Lytvynenko M.P., ORCID: 0000-0002-1760-1449

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv
37, Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: valeriituz56@gmail.com

Thermophysical Properties of Multicomponent Ozone-Safe Refrigerants

The paper presents the results of the analysis of the use of multi-component working bodies in throttle cooling systems of an open or closed cycle using the Joule-Thompson effect (cryocoolers). The use of multicomponent refrigerants makes it possible to obtain the required thermodynamic efficiency of the cooling cycle at low throttling pressure values of 1.5...2.0 MPa. This effect becomes possible due to the introduction of components with a higher boiling point into the composition of the working fluid. In order to obtain higher operational characteristics, irreversible losses in J-T cryocoolers must be analyzed and ways of their reduction determined.

The thermodynamic analysis of the installation cycle and subsequent design of the heat exchange equipment of cryocoolers formulates the conclusion that in order to optimize the design of the heat exchange equipment of the installation, which consists in solving hydrodynamic and thermal problems, a careful determination of the thermophysical properties of mixed working bodies is necessary. It should be taken into account that the principle of additivity is not always possible to apply for different compositions. By choosing certain components of the working body and changing their mass composition, it is possible to obtain the necessary properties. On the basis of experimental studies conducted at Ltd «DNIPRO MTV», the main components of the refrigerant were determined. When using mixed refrigerants, their thermophysical and calorific properties are determined taking into account the polarity of the molecules and the mass amount of the components of the mixture.

Methods for determining thermophysical properties were analyzed, proposed by generalizing dependencies for determining the caloric properties of mixed refrigerants. The main components of the refrigerant are determined, namely: methane CH_4 , ethylene C_2H_4 , propane C_3H_8 and isobutane C_4H_{10} . The peculiarity of these substances is that they belong to hydrocarbons of the alkane series and are characterized by different values of thermophysical parameters.

When calculating the parameters of the throttling and heat exchange processes, it is necessary to determine not only the integral characteristics, but also their values at certain parameters at the characteristic points of the process on the cycle diagram. Therefore, there is a need for obtained generalized dependencies both for individual components and for the mixture as a whole.

With a significant number of options for parameters and components of the mixture, when determining the thermophysical properties of refrigerants, it is advisable to use empirical dependencies, where the values of the coefficients are obtained by processing experimental data. *Bibl. 15, Fig. 1, Tab. 1.*

Keywords: multicomponent refrigerant, Joule-Thomson cycle, cryocooler, thermophysical properties of refrigerants.

References

1. Xue H., Ng K.C., Wang J.B. (2001). Performance evaluation of the recuperative heat exchanger in a miniature Joule-Thomson cooler. *Appl. Therm. Eng.* 21 (18), pp. 1829–1844. — [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00050-3)
2. Ng K.C., Xue H., Wang J.B. (2002). Experimental and numerical study on a miniature Joule-Thomson cooler for steady-state characteristics. *Int. J. Heat Mass Tran.* 45 (3), pp. 609–618. — [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(01\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00165-X)
3. Chua H.T., Wang J.B., Teo H.Y. (2006). A numerical study of the Hampson-type miniature Joule-Thomson cryocooler. *Int. J. Heat Mass Tran.* 49 (3), pp. 582–593. — <https://koreascience.kr/article/JAKO201022241309847.pdf>
4. Reddy K.R., Murthy S.S., Venkatarathnam G. (2010). Relationship between the cooldown characteristics of J-T refrigerators and mixture composition. *Cryogenics.* 50 (6), pp. 421–425. — <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2010.03.005>
5. Tzabar N., Kaplansky A. (2014). A numerical cool-down analysis for Dewar-detector assemblies cooled with Joule-Thomson cryocoolers. *Int. J. Refrig.* 44 (7), pp. 56–65. — <https://www.cryocooler.org/resources/Documents/C17/053.pdf>
6. Maytal B.Z. (2015). Argon-oxygen mixtures for Joule-Thomson cryocooling at elevated altitude. *Int. J. Refrig.* 60, pp. 54–61. — <https://cryocooler.org/resources/Documents/C17/051.pdf>
7. Thomas R.J., Ghosh P., Chowdhury K. (2013). Optimum number of stages and intermediate pressure level for highest exergy efficiency in large helium liquefiers. *Int. J. Refrig.* 36 (8), pp. 2438–2457. — <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.06.008>
8. Pang, W., Liu J., He J. (2016). Thermal performance of brazed plate heat exchangers for a mixed-refrigerant Joule-Thomson cooler. *Int. J. Refrig.* 61, pp. 37–54. — <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.09.007>
9. Wang H.C., Chen G.F., Dong X.Q. (2017). Performance comparison of single-stage mixed-refrigerant Joule-Thomson cycle and pure-gas reverse Brayton cycle at fixed-temperatures from 80 to 180 K. *Int. J. Refrig.* 80, pp. 77–91. — <https://doi.org/10.1088/1757-899X/278/1/012051>
10. Lavrenchenko G., Khrudka B. (2021). [Increasing the efficiency of systems of compressor-pumping and refrigerating plants for supplying liquid CO₂ and NH₃ to the plant for the synthesis of carboamides]. *Energotekhnologii ta resursoberegennya. [Energy Technology and Resource Saving]*. No. 3, pp. 23–32. — <https://doi.org/10.33070/etars.3.2021.02> (Ukr.)
11. Bezugliy V. (2019). [Potentials of chemical elements of a gas mixture in a thermodynamic context]. *Energotekhnologii i resursoberegennye. [Energy Technology and Resource Saving]*. No. 3, pp. 40–46. — <https://doi.org/10.33070/etars.3.2019.0410> (Ukr.)
12. Pitzer K.S., Lippmann D.Z. et. al. (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77, pp. 3433–3439.
13. Technical Data Book — Petroleum Refining. 2nd ed. Washington : API, 1970.
14. [Methods of calculation of thermophysical properties of gases and liquids, Handbook]. Moscow : [Himija], 1974. 248 p. (Rus.)
15. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. New York : McGraw-Hill, Inc., 1977.

Received October 6, 2022