

УДК 536.71

## Уравнения линии насыщения и упругости хладона R218

А. В. РЫКОВ, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА,  
канд. техн. наук С. В. РЫКОВ  
togg1@yandex.ru

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО  
Институт холода и биотехнологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**В предложенной работе решается задача описания поведения вещества на линии упругости и на кривой сосуществования системы жидкость-пар, особенно с учетом требований современной теории критических явлений, является актуальной до настоящего времени. Полученное уравнение состояния использовано для описания линии фазового равновесия хладона R218. Отклонения между значениями  $p_s$ , рассчитанными по уравнению данной работы и табличными данными, не превышают 2%, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 1%, что свидетельствует о высокой точности предложенного уравнения линии упругости. Отклонения между значениями  $\rho^+$ , рассчитанными по уравнению данной работы и табличными и экспериментальными данными, не превышают 0,6%.**

**Ключевые слова:** хладон R218, линия насыщения, линия упругости, критические индексы.

### The equation of the saturation and elasticity line of the R218 refrigerant

A. V. RYKOV, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA,  
Ph. D. S. V. RYKOV  
togg1@yandex.ru  
University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies  
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

**This work offers a solution to the problem of describing the behaviour of a substance on the elasticity line and on the curve of coexistence within the liquid – vapour system, specifically considering the requirements of the modern theory of critical phenomena – a vital issue up to nowadays. The developed equation of state is used to describe the line of phase equilibrium for the R218 refrigerant. Deviations between the values  $p_s$  calculated by means of the suggested equation and the reference tabular data do not exceed 2%, while the root mean square deviation between them is equal to 1%, which testifies to high accuracy of the suggested equation of the elasticity line. Deviations between the values  $\rho^+$  calculated by means of this equation and the reference tabular data do not exceed 0,6%.**

**Keywords:** R218 refrigerant, saturation line, elasticity line, critical indices.

Хладон 218 в последнее время привлекает к себе внимание, так как нашел применение и как индивидуальное вещество, и в составе смесей [1, 2]. Полученные в последние два десятилетия экспериментальные данные были использованы для построения как уравнения состояния R218, так и его линии фазового равновесия [1–3]. При этом, авторы [1] не провели анализа поведения линии фазового равновесия от тройной точки, а ограничились областью температур  $T_s \geq 250$  К. Если учесть, что хладон R218 на линии фазового равновесия изучен в достаточно широком интервале пара-

метров состояния, но данные в значительной мере противоречивы, то для расчета линии фазового равновесия от тройной точки до критической необходимо привлекать и данные в однофазной области. При этом следует учитывать, что для R218 имеются прецизионные экспериментальные  $p$ - $\rho$ - $T$  — данные в интервале температур  $130 \text{ K} \leq T \leq 190 \text{ K}$ , тогда как опытные данные о давлении и плотности на линии фазового равновесия для R218 в этом интервале температур отсутствуют. Поэтому, чтобы повысить точность описания термодинамических свойств на линии насыщения, необходимо проверять, как предлагаемые уравнения линии фазового равновесия обеспечивают выполнение равенства химических потенциалов, рассчитанных по уравнениям состояния данного вещества. Таким образом, уравнение линии упругости и уравнения паровой и жидкостной ветвей линии насыщения должны быть согласованы и удовлетворять системе равенств

$$\begin{cases} p_s(T_s(\rho^-)) = p_s(T_s(\rho^+)) \\ T_s(\rho^-) = T_s(\rho^+) \\ \mu(T_s, \rho^-) = \mu(T_s, \rho^+) \end{cases} \quad (1)$$

Проверка выполнения последнего равенства требует включения в расчетную схему значений химического потенциала на линии насыщения  $\mu^\pm$ , которые рассчитываются по уравнению состояния.

Предложенная процедура может быть использована и при расчете линии фазового равновесия других веществ, для которых в окрестности тройной точки отсутствуют экспериментальные данные о плотности или давлении на линии фазового равновесия.

В работах [4, 5] показано, что линия фазового равновесия от тройной точки до критической точки может быть качественно верно описана следующими уравнениями

$$p_s = p_c \exp\left(-a_0/t\tau^2\right) \left( \begin{array}{l} 1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + \\ + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i\tau^{s(i)} \end{array} \right); \quad (2)$$

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T(dp_h(t)/dt)}; \quad (3)$$

$$T_s(\rho) = T_c \left( 1 - x_0 |\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1 |\Delta\rho|^\delta + c_2 |\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3 |\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta} + c_4 (\Delta\rho)^5 \right); \quad (4)$$

где  $a_i, c_i$  — постоянные коэффициенты;  $p_c$  — критическое давление;  $T_c$  — критическая температура;  $\tau = t - 1$ ;  $t = T/T_c$  — относительная температура;  $\alpha, \beta, \delta$  — критические индексы изохорной теплоемкости, кривой сосуществования и критической изотермы, соответственно;  $\Delta$  — неасимптотический критический индекс;  $s(i)$  — массив из натуральных чисел;  $x_0$  — значение масштабной переменной  $x$  на линии фазового равновесия в асимптотической окрестности критической точки;  $\Delta\rho = \rho/\rho_c$ ;  $\rho_c$  — критическая плотность.

В формуле (3) зависимость  $r^*$  от температуры имеет вид

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^9 d_i \tau^{m(i)} \right); \quad (5)$$

где  $d_i$  — постоянные коэффициенты.

В асимптотической окрестности критической точки линия насыщения имеет вид

$$T_s = T_c \left( 1 - x_0 |\Delta\rho^\pm|^{1/\beta} \right); \quad (6)$$

где  $\Delta\rho^\pm = \rho^\pm/\rho_c - 1$ .

Следовательно, уравнения (3) и (4) имеют один общий параметр  $x_0$ , а уравнения (2) и (3) имеют общими параметрами коэффициенты линии упругости  $d_i$ . Причем коэффициенты  $a_1, d_0, d_1$  и  $x_0$  связаны зависимостями  $x_0 = (a_1/d_1)^{1/\beta}$  и  $d_0 = a_1$ .

Критическим индексам присвоены следующие значения:

$$\beta = 0,325; \quad \gamma = 1,21; \quad \Delta = 0,5.$$

Остальные критические индексы определялись из равенств Гриффитса:

$$2 - \alpha = \beta\delta + \beta \quad \text{и} \quad \gamma = \beta\delta - \beta.$$

Как отмечалось выше, для хладона R218 имеются прецизионные данные в области жидкости при 130 К, т. е. в окрестности тройной точки ( $T_{тр.т} = 125,45$  К). Поэтому процедура поиска решений системы включает совместную обработку значений  $p_s, \rho^\pm, T_s$  из уравнений (2)–(4) с данными плотной жидкости [6] на основе уравнения состояния [7]. На первом этапе определялись значения  $p_s - \rho^+ - T_s$ , а затем корректировались значения  $\rho^-$  таким образом, чтобы выполнялись условия (1).

Коэффициенты уравнений (2)–(4) находились путем минимизации следующих функционалов на массиве экспериментальных данных [6–13].

$$\Phi_{\rho_h} = \sum_{j=1}^{N_1} \left[ Q_{\rho_{h,j}} \left( p_{h,j}^{\text{расч}} - p_{s,j}^{\text{экс}} \right) \right]^2 + \sum_{j=1}^{N_2} \left[ Q_{\rho_{h,j}} \left( (d^2 p/dT^2)_{h,j}^{\text{расч}} - (d^2 p/dT^2)_{h,j}^{\text{экс}} \right) \right]^2; \quad (7)$$

$$\Phi_{\rho^-} = \sum_{j=1}^{N_3} \left[ Q_{\rho^-,j} \left( 1/\rho_{j,\text{расч}}^- - 1/\rho_{j,\text{экс}}^- \right) \right]^2 + \sum_{j=1}^{N_3} \left[ Q_{r^-,j} \left( r_{j,\text{расч}}^* - r_{j,\text{экс}}^* \right) \right]^2; \quad (8)$$

$$\Phi_{\rho^+} = \sum_{j=1}^{N_2} \left[ Q_{\rho^+,j} \left( \rho_{j,\text{расч}}^+ - \rho_{j,\text{экс}}^+ \right) \right]^2 \quad (9)$$

Кроме того, в опорный массив данных для определения параметров уравнений линии упругости (2) и паровой ветви линии насыщения (3), наряду с опытными данными [8, 9, 11, 12], включены скорректированные по уравнению состояния R218 значения  $p_s$  и  $\rho^-$ .

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения линии упругости (2) присвоены следующие значения:

$$a_0 = 11,7; \quad a_1 = 7,560322; \quad a_2 = -36,2924; \quad a_3 = -136,1391; \\ a_4 = 130,7525; \quad a_5 = -57,88054; \quad a_6 = 17,66644; \\ a_7 = -15,16402; \quad s(4) = 2; \quad s(5) = 3; \quad s(6) = 5; \\ s(7) = 7; \quad p_c = 2,67466 \text{ МПа}; \quad T_c = 344,99 \text{ К}.$$

Отклонение значений давления на линии упругости, вычисленных по уравнению (2), от опорного массива  $p_s$  показано на рис. 1.

Среднеквадратическое отклонение между значениями  $p_s$ , рассчитанными по уравнению (2) данной работы и данными [8, 11, 12] равно 0,5%, 0,4% и 1,0%, соответственно. Отклонения между значениями давления на линии упругости, рассчитанными по уравнению (2), и табличными данными RefProp 7 в диапазоне температур от тройной точки до 252 К не превышают 0,1%, а при приближении к критической точке они возрастают до 1,4%. Сравнение с табличными данными [7] показало обратную картину: от 240 К и до 340 К отклонения между значениями  $p_s$ , рассчитанными по уравнению (2) данной работы и табличными данными [7] не превосходят 0,1%, но в окрестности тройной точки возрастают до 10%. Среднее отклонение значений второй производной  $p_s''(T)$ , рассчитанной на основе функции (2), от экспериментальных данных [13], равно 8%.

Положение паровой ветви линии насыщения R218 на термодинамической поверхности определяется следующим набором параметров:

$$d_1 = 12,8719216123; \quad d_2 = -1562,88277062; \\ d_3 = 2418,03768044; \quad d_4 = 1008,14938796; \\ d_5 = 603,59116325; \quad d_6 = 1028,45462417; \\ d_7 = -2206,37914114; \quad d_8 = 4043,63000522; \\ d_9 = -3203,00997393; \\ m(4) = 1; \quad m(5) = 2; \quad m(6) = 3; \quad m(7) = 5; \\ m(8) = 7; \quad m(9) = 9; \quad \rho_c = 631 \text{ кг/м}^3.$$

Значения остальных параметров такие же, как и в уравнении линии упругости (2).

Среднеквадратическое отклонение между значениями  $\rho^-$ , рассчитанными по уравнению (3) данной рабо-

ты и экспериментальными данными [8] равно 0,5%. Отклонения от данных [13] равны: при 325,65 К — 0,6%, при 341,96 К — 4,2%. Следует отметить, что имеет место значительное расхождение между значениями плотности на паровой ветви линии насыщения, рассчитанными по уравнению (3), и табличными данными [13], а также рассчитанными по уравнению [3], в интервале температур от 130 до 200 К.

С целью компенсации отсутствия подробной экспериментальной информации о параметре  $\rho^-$ , при нахождении коэффициентов уравнения (3), в функционале (7) были использованы опытные данные о «кажущейся теплоте парообразования» [4]. Среднеквадратическое отклонение расчетных значений  $r_{\text{расч}}^*$  от  $r_{\text{эксп}}^*$  составило 0,5%.

Отклонения экспериментальных и табличных данных от значений  $\rho^-$  и  $r_{\text{расч}}^*$ , рассчитанных по уравнениям (3) и (5), показаны на рис. 2, 3.

В результате проведенных расчетов, коэффициентам уравнения жидкостной ветви линии насыщения (4) присвоены следующие значения:

$$c_1 = -0,7706805; c_2 = 0,4124377; c_3 = 0,2364685; \\ c_4 = 0,2091642; x_0 = 0,194497.$$

Остальные параметры имеют такие же значения, как и в уравнениях (2), (5).

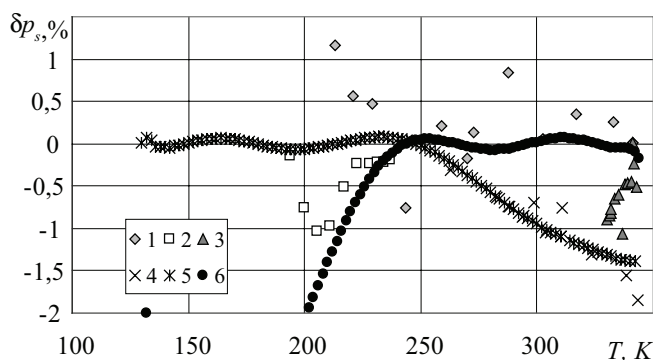


Рис. 1. Отклонения значений давления насыщения на линии упругости, рассчитанных по уравнению (2) данной работы, от данных: 1 — Brown I. A. [2]; 2 — Plaush A. C. [11]; 3 — Mousa A. N. [10]; 4 — Владимирив Б. П. [12]; 5 — RefProp 7; 6 — Рыков В. А. [7]

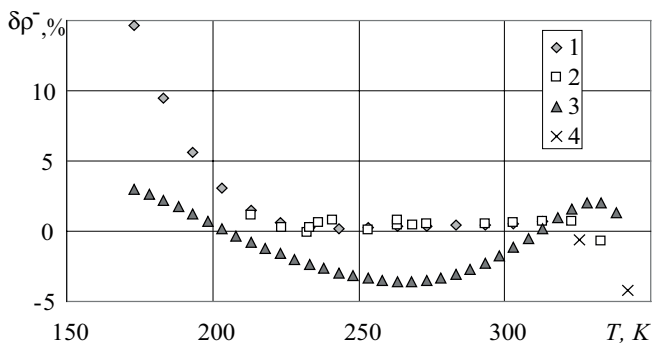


Рис. 2. Отклонения значений плотности на паровой линии фазового равновесия, рассчитанных по уравнению (3), от данных: 1 — Fang F. [9]; 2 — Brown I. A. [8]; 3, 4 — Рябушева Т. И. [13]

Среднеквадратическое отклонение между значениями  $\rho^+$ , рассчитанными по уравнению (4) данной работы, и экспериментальными данными [5], составило 0,4%. Отклонение от опытного значения  $\rho^+$  [13], полученного при 325,65 К, составило 0,06%. В диапазоне температур от 183,15 до 313,15 К автором [13], по термическим данным ОТИПП, путем экстраполяции изохор сжатой жидкости до пересечения с кривой упругости получено десять значений  $\rho^+$ . Среднеквадратическое отклонение от них равно 0,12%.

Отклонения значений  $\rho^+$ , рассчитанных по уравнению (6), от экспериментальных и табличных данных показаны на рис. 4.

Таким образом, предложенный метод построения уравнений линии фазового равновесия (2)–(4) позволяет использовать как экспериментальную информацию, относящуюся к линии насыщения и линии упругости, так и полученную в окрестности линии фазового равновесия. Тем самым повышается точность описания равновесных свойств на линии фазового равновесия и появляется возможность эффективно использовать полученную информацию о  $T_s(\rho^\pm)$  и  $p_s(T_s)$  при построении уравнений состояния различного вида, гарантируя высокую точность выполнения требования равенства химических потенциалов на паровой и жидкостной ветви линии насыщения.

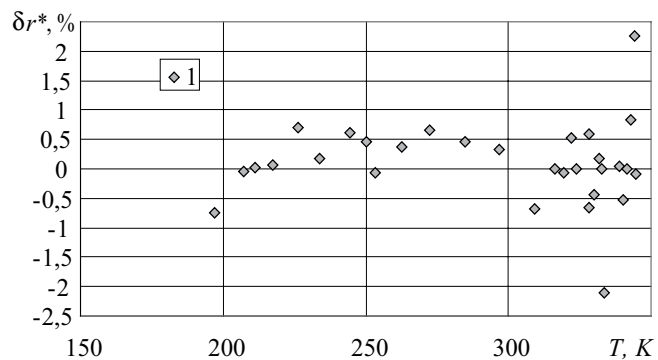


Рис. 3. Отклонения значений кажущейся теплоты парообразования, рассчитанных по уравнению (5), от данных: 1 — Рыков В. А. [4]

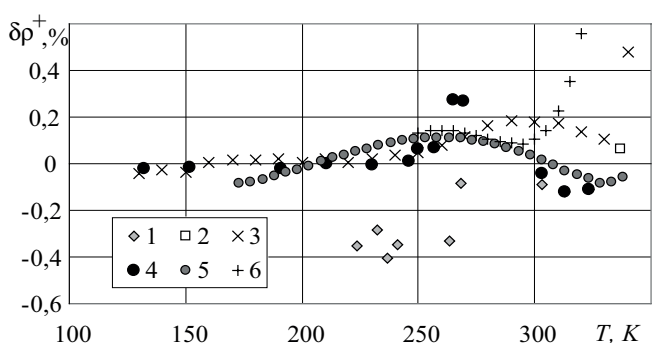


Рис. 4. Отклонения значений плотности на жидкостной линии фазового равновесия, рассчитанных по уравнению (4), от данных: 1 — Brown I. A. [8]; 2 — Рябушева Т. И. [13]; 3 — Барышев В. П. [6]; 4 — ОТИПП (Рябушева Т. И.) [13]; 5 — Рябушева Т. И. [13]; 6 — Defibaugh D. R. [1]

## Список литературы

1. Defibaugh D. R., Moldover M. R. Compressed and Saturated Liquid Densities for 18 Halogenated Organic Compounds // *J. Chem. Eng. Data* 1997, 42, 160–168.
2. Klomfar J., Součková M., Pátek J. Experimental study of  $p$ - $\rho$ - $T$  relationship of compressed liquid phase for octafluoropropane and two near azeotropic ternary HFC/HC mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. Vol. 57. P. 1627–1634.
3. Lemmon E. W., Span R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids // *J. Chem. Eng. Data*, 2006. 51, 785–850.
4. Рыков В. А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Автореф. дис.... канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1988. — 18 с.
5. Рыков С. В., Самолетов В. А., Рыков В. А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. №4. С. 34–37.
6. Барышев В. П. Комплексное исследование теплотехнических свойств фреона-218 // Дис.... канд. техн. наук. Л., 1981. С. 204.
7. Рыков В. А., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Кудрявцева И. В., Рыков С. В. Хладон R-218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160...470 К и давлений 0,001...70 МПа. ГСССД 211–05. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.12.2005 г., №813–05 кк.
8. Brown I. A. Physical properties of perfluoropropane // *J. Chem. Eng. Data*. 1963. Vol. 8, №11. P. 106–108.
9. Fang F., Ioffe J. Thermodynamic properties of perfluoropropane // *J. Chem. Eng. Data*. 1966. Vol. 11, №3. P. 376–379.
10. Mousa A. N., Kay W. B., Kreglewski A. The critical constant of binary mixtures of certain perfluoro-compounds with alkanes // *J. Chem. Thermodynamics*. — 1972. №4. — P. 301–311.
11. Pace E. L., Plaush A. C. Thermodynamic properties of octafluoropropane from 14 K to its normal boiling point. An estimates of the barrier to internal rotation from the entropy and heat capacity of the gas // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. №1. P. 38–43.
12. Владимиров Б. П., Швец Ю. Ф. Давление насыщенных паров фреонов 218, 329 и азеотропной смеси R116 и R23 // Теплофиз. св-ва веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов, 1989. Вып. 28. С. 24–25.
13. Рябушева Т. И. Исследование изохорной теплоемкости холодильных агентов: Дис.... канд. техн. наук. Л., 1979. С. 189.
14. Рыков С. В., Багаутдинова А. Ш., Кудрявцева И. В., Рыков В. А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. №3. С. 30–32.
15. Кудрявцева И. В., Рыков А. В., Рыков В. А., Рыков С. В. Единое неаналитическое уравнение состояния

перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. №3. С. 22–26.

## References

1. Defibaugh D. R., Moldover M. R. Compressed and Saturated Liquid Densities for 18 Halogenated Organic Compounds. *J. Chem. Eng. Data*. 1997, 42, 160–168.
2. Klomfar J., Součková M., Pátek J. Experimental study of  $p$ - $\rho$ - $T$  relationship of compressed liquid phase for octafluoropropane and two near azeotropic ternary HFC/HC mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. Vol. 57. P. 1627–1634.
3. Lemmon E. W., Span R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids. *J. Chem. Eng. Data*, 2006. 51, 785–850.
4. Rykov V. A. Analiz zakonornostej izmenenija termodinamicheskikh svojstv veshhestv v shirokom diapazone parametrov sostojanija, vključaja okrestnost' kriticheskoj točki i metastabil'nuju oblast' // Avtoref. dis.... kand. tehn. nauk. L.: LTIHP, 1988. — 18 s.
5. Rykov S. V., Samoletov V. A., Rykov V. A. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2008. No 4. pp. 34–37.
6. Baryshev V. P. Kompleksnoe issledovanie teplofizicheskikh svojstv freona-218 // Dis.... kand. tehn. nauk. L., 1981. S. 204.
7. Rykov V. A., Ustjuzhanin E. E., Popov P. V., Kudrjavceva I. V., Rykov S. V. Hladon R-218. Plotnost', jental'pija, jentropija, izobarnaja i izohornaja teploemkosti, skorost' zvuka v diapazone temperatur 160...470 K i davljenij 0,001...70 MPa. GSSSD 211–05. Dep. v FGUP «Standartinform» 08.12.2005 g., №813–05 kк.
8. Brown I. A. Physical properties of perfluoropropane. *J. Chem. Eng. Data*. 1963. Vol. 8, №11. P. 106–108.
9. Fang F., Ioffe J. Thermodynamic properties of perfluoropropane. *J. Chem. Eng. Data*. 1966. Vol. 11, №3 P. 376–379.
10. Mousa A. N., Kay W. B., Kreglewski A. The critical constant of binary mixtures of certain perfluoro-compounds with alkanes // *J. Chem. Thermodynamics*. — 1972. №4. — P. 301–311.
11. Pace E. L., Plaush A. C. Thermodynamic properties of octafluoropropane from 14 K to its normal boiling point. An estimates of the barrier to internal rotation from the entropy and heat capacity of the gas // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. №1. P. 38–43.
12. Vladimirov B. P., Shvec Ju. F. *Teplofiz. sv-va veshhestv i materialov*. 1989. Vol. 28. pp. 24–25.
13. Rjabusheva T. I. Issledovanie izohornoj teploemkosti holodil'nyh agentov: Dis.... kand. tehn. nauk. L., 1979. S. 189.
14. Rykov S. V., Bagautdinova A. Sh., Kudrjavceva I. V., Rykov V. A. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2008. No 3. pp. 30–32.
15. Kudrjavceva I. V., Rykov A. V., Rykov V. A., Rykov S. V. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2013. No 3. pp. 22–26.