

6
А-64

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аспирант А.В. ЕГОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ФРЕОНОВ
(Ф-12 - Ф-22, Ф-12 - Ф-23, Ф-22 - Ф-115, Ф-12 - Ф-143, Ф-22-Ф13В1,
Ф-12 - Ф-13В1)

Диссертация на русском языке

(Специальность 01-053 - теплофизика)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

О в е с а - 1972 г.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛДИТЕЛЬСКОЙ ПРОМЫШ-
НОСТИ

Аспирант А.В. ЕГОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ФРЕОНОВ
(Ф-12 - Ф-22, Ф-12 - Ф-23, Ф-22 - Ф-115, Ф-12 - Ф-143, Ф-22-Ф13В1,
Ф-12 - Ф-13В1)

Диссертация на русском языке

(Специальность 01-053 - теплофизика.)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

О д е с с а - 1972 г.



621.56
A 64

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности на кафедре инженерной теплофизики

Научные руководители - доктор технических наук, профессор
З.И. ГЕЛЛЕР,

доктор технических наук, профессор
В.Д. ЧАЙКОВСКИЙ

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
Л.М. РОЗЕНФЕЛД (ИТФ СОАН)

кандидат химических наук,
В.П. БЕЛОУСОВ (ЛГУ)

Ведущее предприятие - Всесоюзный научно-исследовательский институт холодильной промышленности (ВНИИХИ).

Автореферат разослан " 18 " февраля 1972 г.

Защита состоится " 20 " марта 1972 г.
на заседании Ученого Совета теплофизического факультета Одесского технологического института холодильной промышленности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОТИХИ.

Отзывы в двух экземплярах просим направлять по адресу:
270000, Одесса-ГСП, ул. Петра Великого, 1/3.

Ученый секретарь Совета факультета,
доцент

 / Н.Г. ЗУБАТОВ /

ВВЕДЕНИЕ

Применение искусственного охлаждения во многих отраслях народного хозяйства приводит к многообразию холодильных установок, предназначенных для конкретных потребителей холода. Помимо совершенствования известных и внедрения более прогрессивных методов получения искусственного холода большое значение имеет изыскание новых рабочих веществ. Не менее актуальное значение приобретает получение рабочих веществ на базе уже применяемых холодильных агентов.

Интерес к поиску новых смесей агентов объясняется их физическими и термодинамическими свойствами, в ряде случаев выгодно отличающимися от свойств чистых компонентов. Разнообразие термодинамических характеристик чистых веществ в сочетании со специфическими свойствами их различных смесей существенно расширяет номенклатуру рабочих веществ и на этой основе позволяет интенсифицировать существующие холодильные машины и создать принципиально новые схемы.

В компрессорных холодильных машинах смеси фреонов находят применение для получения холода при переменных температурах, для улучшения эксплуатационных и энергетических характеристик холодильных машин, работающих при постоянных температурах кипения.

Варьируя состав смеси из одних и тех же компонентов, можно увеличить холодопроизводительность от значения, соответствующего компоненту с более высокой температурой кипения, до значения, характерного для низкокипящего компонента.

Кроме холодильной техники смеси фреонов достаточно широко применяются и в других областях народного хозяйства: авиации, химии, парфюмерии, медицине. Имеется тенденция к применению смесей фреонов и в абсорбционных машинах.

Выбор цикла, расчет основных конструктивных и эксплуатацион-

ных показателей холодильных машин требуют знания термодинамических свойств агентов.

До сих пор выбор наиболее подходящей смеси в каждом отдельном случае производился ориентировочно из-за отсутствия данных по термодинамическим свойствам смесей фреонов, что препятствовало их широкому применению в промышленности.

Целью настоящей работы является исследование в необходимом для инженерных расчетов диапазоне температур и концентраций наиболее важных термодинамических свойств растворов фреонов (давления насыщенного пара смеси P , теплоты смешения ΔH , теплоемкости ΔC_p , энтропии ΔS) и составление диаграмм энтальпия-концентрация и энтропия-концентрация.

Диссертация состоит из четырех глав. В первой главе выполнен критический обзор зарубежной и отечественной литературы по методам исследования термодинамических свойств растворов сжиженных газов. Во второй главе описана экспериментальная установка для определения теплот смешения фреонов и приведены результаты измерений. В третьей главе содержится описание экспериментальной установки для определения давления насыщенного пара смесей фреонов при изотермических условиях, результаты измерений и расчет фазовых равновесий в интервале температур от 193 до 293°K. В четвертой главе приведены результаты проверки данных по фазовому равновесию, расчет термодинамических функций и построение диаграмм энтальпия-концентрация и энтропия-концентрация.

Диссертация содержит 157 стр., 36 табл., 35 рис., 7 диаграмм.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ОБЗОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ СМЕШЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГАЗОВ. ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате анализа работ Р. Мак-Харнесса и Д. Чипмена, А.П. Кузнецова, В.Ф. Чайковского и др., которые исследовали компрессионные холодильные машины при работе на смесях фреонов, был сделан вывод, что в первую очередь необходимо исследовать термодинамические свойства следующей группы фреонов: $\Phi-12 - \Phi-22$, $\Phi-12 - \Phi-13B1$, $\Phi-22 - \Phi-13B1$, $\Phi-22 - \Phi-115$, $\Phi-12 - \Phi-23$ и $\Phi-12 - \Phi-143$.

Для смеси $\Phi-115 - \Phi-22$ Хинрихсен экспериментально определил фазовые равновесия в диапазоне температур 213 - 313°K. Смесь $\Phi-12 - \Phi-22$ была исследована многими авторами и построенные для нее тепловые диаграммы отличаются сравнительно высокой точностью. Для смесей $\Phi-12 - \Phi-143$ и $\Phi-22 - \Phi-13B1$ также были построены диаграммы. Однако, ввиду отсутствия каких-либо экспериментальных данных, для расчета термодинамических свойств двух последних смесей применялись законы идеальных растворов, что заведомо неверно. Свойства смесей $\Phi-12 - \Phi-13B1$ и $\Phi-12 - \Phi-23$ до настоящей работы не исследовались.

Из проведенного обзора литературы следует вывод, что для выбранной группы фреоновых смесей имеется очень ограниченное и явно недостаточное количество данных по термодинамическим свойствам и требуются в первую очередь сведения о фазовых равновесиях и теплотах смешения.

Проведенный нами обзор и анализ калориметрических установок для измерения теплот смешения показал, что большинство калориметров пригодно для работы при комнатной температуре и атмосферном давлении. Из нескольких сотен работ только в пяти случаях описаны экспериментальные установки для измерения теплот смешения сжиженных га-

зов типа O_2 , H_2 , CH_4 и т.д., работающие при температурах нормального кипения этих веществ, т.е. при 20 – 90°К. Ни одна из этих установок не приспособлена для работы при повышенных давлениях и, следовательно, не позволяет измерять зависимость теплоты смешения от температуры. Исходя из вышесказанного была поставлена задача разработать адиабатический калориметр для измерения теплот смешения сжиженных газов при низких температурах и давлениях до 40 бар.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТ СМЕШЕНИЯ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ТЕПЛОТ СМЕШЕНИЯ ФРЕОНОВ

Для определения ΔH смесей фреонов с погрешностью не более 2% разработана экспериментальная установка, общий вид которой представлен на рис. 1. Установка состоит из следующих основных узлов: калориметра с адиабатной оболочкой, устройства для смешения и перемешивания раствора, термостата с холодильной приставкой, систем вакуумирования и заполнения компонентов. На схеме установки не показаны устройство для поддержания адиабатических условий опыта и контрольно-измерительные приборы.

Калориметр представляет собой два тонкостенных латунных цилиндра, соединенных с помощью накидной гайки. Между фланцами цилиндров заката тонкостенная ($\delta = 0,005$ мм) мембрана из алюминиевой фольги. Общий объем калориметра составляет около 18 см³. Объем верхнего и нижнего отсеков определялся калибровкой их по воде, взвешивание производилось на весах АДВ-200. Для возможности изменения концентраций в пределах 0,2 – 0,8 мол. долей компонентов в отсеки помещались латунные диски, объем которых определялся методом гидростатического взвешивания. К верхней и нижней камерам приварены капилляры

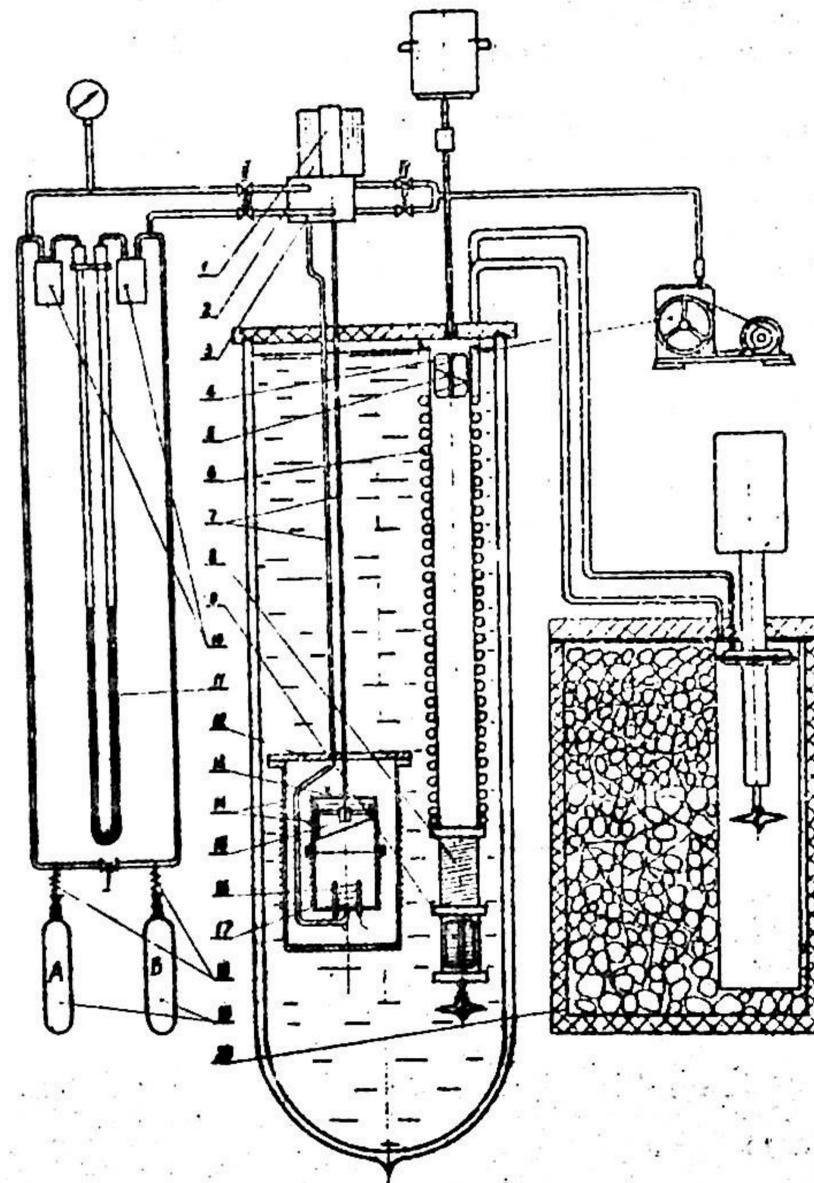


Рис. 1 Схема установки для определения теплот смешения фреонов

1 – сердечник электромагнита; 2 – электромагнит; 3 – коллектор; 4 – вакуумный насос; 5 – шнековая мешалка; 6 – змеевик для охлаждения; 7 – капилляры; 8 – основной нагреватель; 9 – регулировочный нагреватель; 10 – сборники ртути; 11 – ртутный дифманометр; 12 – адиабатная оболочка; 13 – термостат; 14 – медные термометры сопротивления; 15 – пробойник; 16 – нагреватель; 17 – ячейка; 18 – натекатели; 19 – баллоны; 20 – криостат

для вакуумирования отсеков и их заполнения.

Внутри нижней камеры калориметра расположен электрический нагреватель. Почти во всех калориметрах, рассмотренных в обзоре, нагреватель намотан на наружной поверхности ячейки, и потому необходимо вносить поправку на потерю тепла излучением в окружающую среду. В калориметре, изображенном на рис. 1, этот недостаток устранен, так как электронагреватель помещен непосредственно в исследуемую жидкость. Нами использован безинерционный нагреватель открытого типа, изготовленный из константановой проволоки с шелковой изоляцией. Сопротивление нагревателя составляет 25 ом. К нагревателю припаяны медные отводы, расположенные в капиллярах, которые приварены к дну нижней камеры.

Для пробоя мембраны в верхнем отсеке расположен круглый нож, подвешенный на стальной упругой нити. Верхний конец нити закреплен в сердечнике электромагнита, удаленного на 1 м от калориметра во избежание влияния его полей на электроизмерительные цепи. При включении электромагнита пробойник опускается, разрывает мембрану, и происходит смещение фреонов. Последующее включение электромагнита обеспечивает работу пробойника в качестве мешалки.

Калориметр окружен адиабатической оболочкой. Адиабатные условия опыта поддерживаются автоматически при помощи электронной схемы. Датчиками схемы являются два медных термометра сопротивления I4, по 500 ом каждый при 20°C, которые включены в схему моста вместе с двумя термостатированными при ~ 20°C марганцевыми сопротивлениями. Сигнал моста поступает на фотореле, смонтированное на базе гальванометра М-195/2, дифференциального фотосопротивления ДСК-7 и поляризованного реле РП-4. Фотореле управляет исполнительным реле МКУ-48, с помощью которого включается или выключается регулировочный нагреватель в термостате. Фотореле срабатывает при разбалансе моста.

соответствующем разности температур $\pm 0,0005$ град.

Калориметр с адиабатной оболочкой помещен в жидкостный термостат, представляющий собой сосуд Дьюара. Термостат снабжен шнековой мешалкой, двумя электронагревателями открытого типа и змеевиком, по которому подается охлаждающая жидкость (ацетон) из криостата. Охлаждение ацетона в криостате производилось твердой углекислотой.

Перед заполнением отсеков калориметра фреонами производится их вакуумирование с помощью форвакуумного насоса ВН-461М, при этом все вентили, кроме вентиля на баллонах А и Б, открыты. Затем калориметр охлаждается до температуры 203 - 193°K. Вентили I, IV и V закрываются и из баллонов А и Б подаются фреоны по двум отдельным линиям. В охлажденном калориметре пары фреонов конденсируются. В связи с тем, что давления конденсации фреонов различны, для исключения перепада давления в камерах калориметра по разные стороны мембраны скорость подачи фреонов регулируется так, чтобы давление в обеих линиях было одинаково; контроль перепада давлений в линиях производится визуально по стеклянному дифференциальному ртутному манометру.

Заполнение калориметра исходными компонентами прекращается тогда, когда давление в системе установится на 0,1 - 0,2 бар выше давления конденсации более низкокипящего фреона. Общее давление в системе показывает образцовый манометр, установленный на одной из заполнительных линий. Небольшое превышение давления в системе над давлениями конденсации обоих компонентов необходимо для того, чтобы в камерах не было паровых пузырей.

Изменение температуры калориметра фиксируется термисторами МТ-64, температурный ход которых равен ~ 4,2% на градус. Сопротивление термисторов R_t измеряется при помощи моста-потенци-

метра Р-304 класса 0,015 с гальванометром М 195/2. Температурная чувствительность измерительной схемы составляет $2,0 \cdot 10^{-4}$ град.

Спределение теплового значения калориметрической системы осуществляется при помощи электрического нагревателя, расположенного внутри ячейки. Время работы нагревателя измеряется электрическим секундомером с точностью 0,01 сек. В схеме предусмотрено одновременное включение нагревателя и секундомера. Ток в цепи нагревателя I и напряжение на его зажимах U измеряются при помощи того же моста-потенциометра Р-304.

В результате поглощения тепла в процессе смешения сопротивление термисторов изменяется на величину ΔR_1 . При включении нагревателя на время τ выделяется количество тепла, равное $UI\tau$, вызывающее изменение сопротивления термисторов на величину ΔR_2 . Расчет теплового эффекта смешения производится по формуле

$$\Delta H = \frac{\Delta R_1}{\Delta R_2} UI\tau \frac{1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (1)$$

где m_1 , m_2 — навески компонентов, определяемые как произведение объема отсека на плотность вещества.

В качестве температуры отнесения принята начальная температура опыта, которая определялась с точностью 0,1 град медным термометром сопротивления ($R = 500$ ом при 20°C), намотанным на наружной поверхности адиабатной оболочки.

Тарировка установки проведена при определении теплот смешения системы гексан-циклогексан при температуре 298°K . Полученные результаты отличаются от весьма надежных данных Уотса не более, чем на 0,3 — 0,9%. Анализ погрешностей показал, что описанная установка позволяет получить значения теплот смешения с погрешностью не более $\pm 2\%$.

Фреоны подвергались очистке путем многократного замораживания в жидком азоте и вакуумирования, а также пропускались через цеолитовые фильтры. Хроматографический анализ показал, что наличие примесей не превышает 0,1%.

Теплоты смешения систем Ф-12 — Ф-22, Ф-12 — Ф-143, Ф-22 — Ф-138I, Ф-12 — Ф-138I, Ф-12 — Ф-23, Ф-22 — Ф-115 измерены в диапазоне концентраций 0,2 — 0,8 мол. долей при температурах от 213° до 283°K .

Отмечено, что в пределах погрешности эксперимента величина ΔH меняется линейно в зависимости от температуры

$$\Delta H = \Delta H_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (2)$$

Температурный коэффициент α равен $-0,0022$ для системы Ф-22 — Ф-138I и $0,0018$ для Ф-22 — Ф-115, а для остальных смесей температурная зависимость не обнаружена.

Следует отметить, что это — первые данные по температурной зависимости теплот смешения растворов, оба компонента которых полярны.

Для всех исследованных нами систем зависимость теплоты смешения от концентрации имеет вид параболы, симметричной относительно эквимолярного состава. Кривые зависимости $\Delta H = f(x)$ описаны уравнениями вида:

$$\Delta H = x(1-x)(A_0 + A_1x + A_2x^2), \quad (3)$$

где x — мольная доля второго компонента. Коэффициенты A найдены по методу наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине "Проминь-2М". Величины их приведены в табл. I.

Таблица I

С и с т е м а	Коэффициенты, дж/моль			Максимальная погрешность, %
	A ₀	A _I	A ₂	
Ф-12 - Ф-22	2010	0	0	1,0
Ф-12 - Ф-143	2786,5	-2409,7	2407,6	0,5
Ф-12 - Ф-23	2660	0	0	0,8
Ф-22 - Ф-13VI	3454	-6156,0	6498	1,1
Ф-22 - Ф-115	3480	0	0	1,0
Ф-12 - Ф-13VI	0	0	0	-

Во всех случаях величина ΔH положительна, т.е. при смешении происходит понижение температуры, кроме системы Ф-12-Ф-13VI, где отмечено отсутствие теплового эффекта ($\Delta H = 0 + 4$ дж/моль).

Сглаженные значения теплот смешения в зависимости от состава смеси с шагом 0,1 мол.доли второго компонента приведены в табл. 2.

Таблица 2

x, Система: моль/моль	Теплота смешения ΔH , дж/моль				
	Ф-12-Ф-22: T ₀ = 222°K	Ф-12-Ф-143: T ₀ = 243°K	Ф-12-Ф-23: T ₀ = 213°K	Ф-22-Ф-13VI: T ₀ = 261°K	Ф-22-Ф-115: T ₀ = 223°K
0,1	191	231	239	262	313
0,2	343	384	425	398	557
0,3	451	478	558	460	731
0,4	516	529	638	487	835
0,5	537	545	665	500	870
0,6	516	529	638	487	835
0,7	451	478	558	460	731
0,8	343	384	425	398	557
0,9	191	231	239	262	312

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СМЕСЕЙ ФРЕОНОВ

Для изучения равновесия между жидкостью и паром был выбран широко применяемый метод измерения давления пара над раствором заданной концентрации при постоянной температуре. Используя этот метод, нет необходимости делать анализ паровой и жидкой фаз.

Экспериментальная установка изображена на рис. 2. Измерительная ячейка представляет собой баллон, выполненный из нержавеющей стали. В верхнее доньшко баллона вварен микровентиль. Баллон сделан тонкостенным, а вентиль - как можно меньших размеров, с таким расчетом, чтобы вес ячейки вместе с накопленным в ней веществом не превышал 200 г. Это позволяет определять количество компонентов исследуемой смеси на весах МЛВ-200 с погрешностью, не превышающей $\pm 0,0005$ г. Внутри баллона находится перфорированная мешалка, которая приводится в движение постоянным магнитом кольцеобразной формы, расположенным снаружи. На микровентиле имеется штуцер, при помощи которого ячейка присоединяется к манометру и вакуумному насосу.

Ртутный дифференциальный манометр длиной 2000 мм позволяет измерять давление до 3,5 бар. Давление может измеряться относительно атмосферного давления или вакуума в правом колене манометра. Атмосферное давление измеряли по ртутному барометру ИР с погрешностью, не превышающей $\pm 0,3$ мбар. При давлении меньше 1,5 бара отсчет можно делать при помощи катетометра КМ-8, предел измерения которого составляет 500 мм, а погрешность не превышает $\pm 0,01$ мм. При давлении больше 1,5 бар отсчет производился при помощи металлической линейки с погрешностью не хуже ± 1 мм.

Поддержание заданной температуры в термостате осуществляется

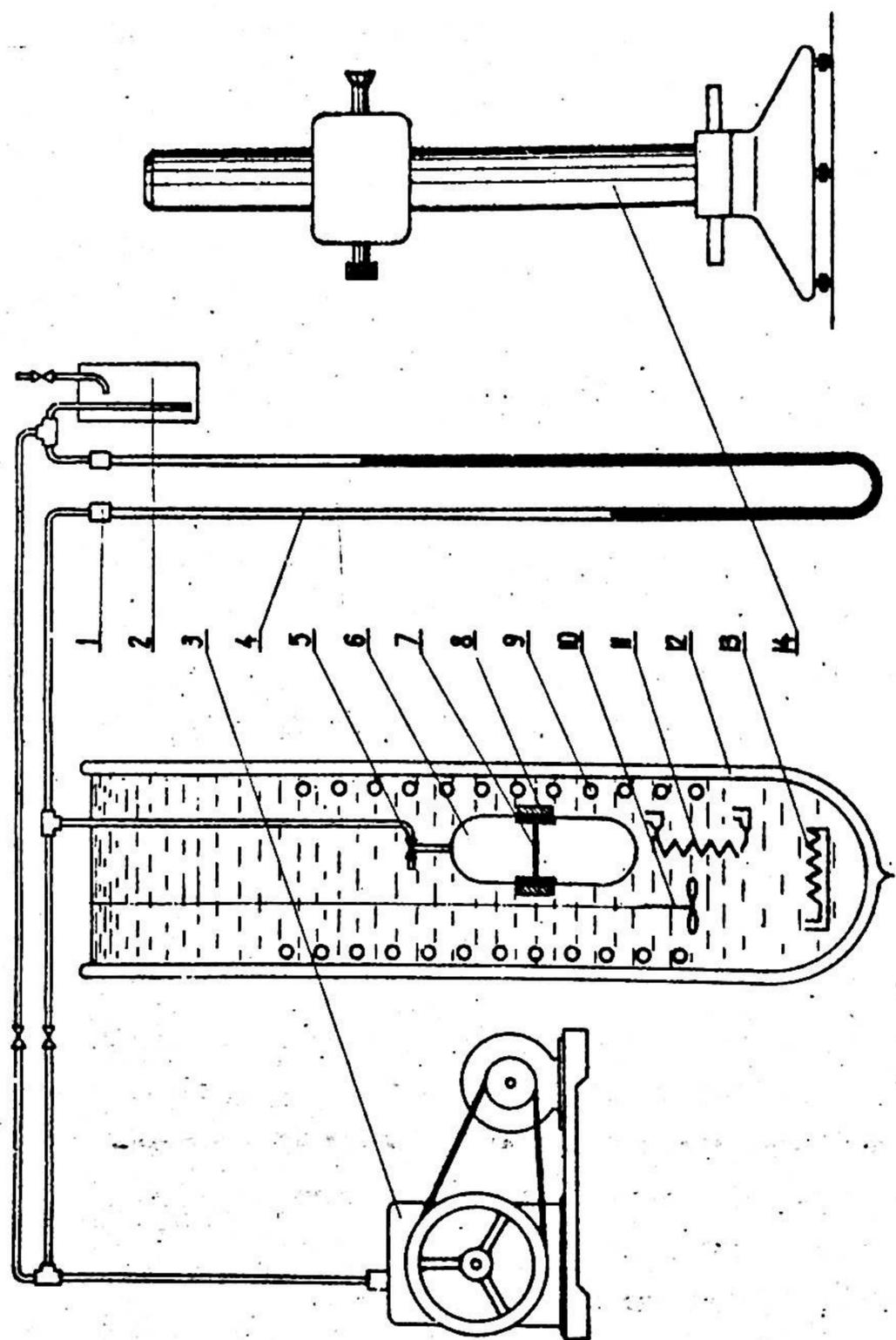


Рис. 2. Схема установки для определения P-T-X зависимости растворов
 1 - соединенные металла со стеклом; 2 - ртутосборник; 3 - вакуумный насос РВН-20; 4 - дифманометр; 5 - микрокран; 6 - баллон; 7 - мешалка; 8 - постоянный магнит; 9 - холодильный змеевик; 10 - металлка термостата; 11 - платиновый термометр сопротивления; 12 - сосуд Дьюара; 13 - нагреватель; 14 - катетометр КМ-8

при помощи низкотемпературного ртутно-галлиевого контактного термометра, блока управления от термостата ТС-16 и безинерционного нагревателя с регулируемой мощностью. Измерение температуры производилось 10-омным платиновым термометром сопротивления, показания которого измерялись по стандартной схеме на потенциометре Р-306. Точность измерения температуры оценивается в $0,03^{\circ}$. Сосуд Дьюара установлен на подъемной раме, а все оборудование термостата и измерительная ячейка укреплены на неподвижной текстолитовой плите.

При заполнении предварительно отвакуумированную ячейку охлаждали в жидком азоте, а затем конденсировали фреоны. Состав конденсированной смеси определяли из трех последовательных взвешиваний: пустой ячейки, с одним фреоном, а затем - с двумя.

Для уменьшения погрешности опыта вследствие разделения смеси на жидкую и паровую фазы очень важно свести к минимуму объем, занимаемый паром. Ячейка заполнялась так, чтобы жидкость занимала почти весь ее объем. Измерительная линия и часть манометра до уровня ртути в худшем случае имели объем не более 10 см^3 . В результате проведенных нами расчетов соотношений количеств паровой и жидкой фаз для всех исследованных нами веществ было найдено, что вес пара по отношению к весу жидкости не превышает $0,3\%$. При этом можно считать с соответствующей ошибкой, что состав жидкой фазы равен составу скопденсированной газовой смеси.

По описанной методике были измерены P-T-X зависимости для трех систем Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1, Ф-12 - Ф-23. Для каждой смеси проводилось 5-6 измерений давления при разных составах и постоянной температуре.

Состав пара рассчитывали при помощи коэффициентов активности по уравнению:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{p_i}{p_i^0} + \frac{(B_i - v_i^0)(p - p_i^0)}{RT} \quad (4)$$

где γ_i - коэффициент активности компонента i ; p - общее давление смеси; x_i - концентрация компонента i в жидкости; y_i - концентрация компонента i в паре; B_i - второй вириальный коэффициент компонента i ; p_i^0 - давление насыщенного пара чистого компонента i при температуре T ; v_i^0 - молярный объем жидкого компонента i .

Коэффициенты активности γ определяли по зависимости давления паров от состава смеси при постоянной температуре по методу Баркера. Связь между обьми и парциальными давлениями в бинарном растворе описывается уравнением

$$p = p_1^0(1-x)\gamma_1 + p_2^0 x \gamma_2 \quad (5)$$

По Баркеру коэффициенты активности γ подбираются методом последовательных приближений таким образом, чтобы давления, рассчитанные по уравнению (5), совпадали с экспериментальными данными. В результате было найдено, что зависимость коэффициентов активности от состава описывается уравнением с одной константой:

$$\ln \gamma_1 = \frac{a}{RT} x^2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{a}{RT} (1-x)^2 \quad (6)$$

После подстановки рассчитанных по уравнениям (6) значений $\ln \gamma$ в уравнение (4) была получена зависимость состава пара от состава жидкости.

Для полной характеристики растворов необходимо знать зависи-

мость коэффициентов активности от давления и температуры. Согласно рекомендациям В.Ф. Когана при давлениях, достаточно удаленных от критического, изменением коэффициентов активности компонентов с давлением с достаточной для практики точностью можно пренебречь. Зависимость коэффициентов активности от температуры имеет вид:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{p,x} = - \frac{L_i}{RT^2} \quad (7)$$

Величина L_i - парциальная теплота смешения компонента i при заданной концентрации жидкости x , равная

$$L_i = \Delta H - \frac{\partial \Delta H}{\partial x} x \quad (8)$$

Интегрируя выражение (7) в пределах от T_0 до T при фиксированном составе раствора x , получим:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \frac{B_1(1-x)^2 + B_2(1-x)^3 + B_3(1-x)^4}{R} \left[(1+\alpha T_0) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \alpha \ln \frac{T}{T_0} \right] \quad (9)$$

Аналогичное выражение получено для коэффициента активности второго компонента. Величина $\ln \gamma^0$ есть коэффициент активности компонентов при температуре $T = 223^\circ\text{K}$. Коэффициенты B приведены в табл. 3.

Таблица 3

Система	Коэффициенты, дж/моль		
	B_1	B_2	B_3
Ф-22 - Ф-13В1	9610	-25310	19500
Ф-12 - Ф-23	2660	0	0
Ф-12 - Ф-143	5196	-9634	7223

С помощью уравнения (9) рассчитаны P-T-x-y зависимости для смесей Ф-12 - Ф-143, Ф-12 - Ф-23 и Ф-22 - Ф-13В1, которые даны в табл. 4, 5 и 6.

По данным табл. 4 - 6 построены P, x - диаграммы.

Результаты расчета фазовых равновесий сопоставлены с экспериментальными данными, которые имеются в литературе для отдельных точек смеси Ф-22 - Ф-13В1. Для системы Ф-22 - Ф-115 фазовые равновесия, рассчитанные по нашей методике, сравнивались с экспериментальными данными Хинрихсона. Во всех случаях отмечено хорошее согласование расчетных данных с экспериментальными.

Ввиду того, что приведенная в работе методика экстраполяции данных по фазовому равновесию справедлива в том случае, когда не будет наблюдаться расслаивания во всей зоне экстраполяции, была проведена проверка на отсутствие расслаивания по методике Пригожина.

На основании полученных данных по теплотам смешения и равновесию между жидкостью и паром были рассчитаны избыточные функции ΔG , ΔS и ΔC_p по формулам:

$$\Delta G = RT[x \ln y_2 + (1-x) \ln y_1], \quad (10)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \quad (11)$$

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T}. \quad (12)$$

В диссертации приведены таблицы $\ln \gamma$, γ , ΔG и $T \Delta S$ для систем Ф-12 - Ф-143, Ф-12 - Ф-23 и Ф-22 - Ф-13В1 в интервале температур 183 - 293°K и таблицы ΔC_p для систем Ф-22 - Ф-13В1 и Ф-115 - Ф-22.

ДИАГРАММЫ ЭНТАЛЬПИЯ-КОНЦЕНТРАЦИЯ И ЭНТРОПИЯ-КОНЦЕНТРАЦИЯ

Нами построены диаграммы энтальпия-концентрация для смесей Ф-22 - Ф-115, Ф-12 - Ф-23 и Ф-12 - Ф-13В1 и диаграмма энтропия-концентрация для Ф-12 - Ф-23.

При построении диаграмм энтальпия-концентрация проводились изотермы в паровой и жидкой фазах. Поскольку при невысоких давлениях паровая фаза может рассматриваться как идеальный раствор и теплотой смешения можно пренебречь, изотермы в паровой фазе представляют собой прямые линии.

$$H'' = (1-x)H_1^{o''} + xH_2^{o''}, \quad (13)$$

где $H_1^{o''}$ и $H_2^{o''}$ - энтальпии чистых первого и второго компонентов в паровой фазе при данной температуре T.

В жидкой фазе серия изотерм проведена согласно данным по теплотам смешения ΔH в соответствии с уравнением для энтальпии реального раствора

$$H' = (1-x)H_1^{o'} + xH_2^{o'} + \Delta H, \quad (14)$$

где $H_1^{o'}$ и $H_2^{o'}$ - энтальпии чистых первого и второго компонентов в жидкой фазе при температуре T.

Изотермы проведены с шагом 10° в диапазоне температур 193 - 293°K.

Кривые сухого пара и кипящей жидкости строились по точкам пересечения изотерм и линий постоянной концентрации согласно имеющимся диаграммам давление-концентрация. Максимальное давление, для

которого построены диаграммы, равно 16 бар.

Построение диаграммы энтропия-концентрация начинали из жидкой области. Энтропия моля жидкого реального бинарного раствора определяется из выражения:

$$S' = (1-x)S_1^{o'} + xS_2^{o'} - R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] + \Delta S', \quad (15)$$

где $S_1^{o'}$ и $S_2^{o'}$ - энтропии чистых первого и второго компонентов в жидкой фазе при температуре T .

По уравнению (15) рассчитывали значения энтропии для ряда изотерм, которые нанесены на графике в координатах $S-x$. Затем при помощи P, x - диаграммы построены линии кипящей жидкости.

Для построения изобар в паровой области использовали уравнение фазового обмена

$$\frac{q^{''-1}}{T} = S' - S'' - (x' - x'') \frac{\partial S''}{\partial x''}, \quad (16)$$

где $q^{''-1}$ - дифференциальная теплота конденсации при $P = const$ и $T = const$, определяемая по уравнению

$$q^{''-1} = H' - H'' - (x' - x'') \frac{\partial H''}{\partial x''}. \quad (17)$$

Величину $q^{''-1}$ находили графически при помощи диаграммы энтальпия-концентрация.

Так как в холодильной технике принято выражать концентрацию в массовых долях (ξ , кг/кг), все расчеты и построения проведены применительно к диаграммам массовая энтальпия и массовая энтропия - массовая концентрация.

ВЫВОДЫ

1. Приведен краткий анализ и обзор методов определения теплот смешения сжатых газов.
2. Разработан адиабатический калориметр для определения теплот смешения сжатых газов при низких температурах и давлениях до 40 бар с погрешностью не более $\pm 2\%$.
3. Определены теплоты смешения бинарных систем Ф-12 - Ф-22, Ф-22 - Ф-115, Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1, Ф-12 - Ф-13В1, Ф-12 - Ф-23 в диапазоне температур 213 - 283°К. Результаты измерения теплот смешения сопоставлены с литературными данными для систем гексан-циклогексан, Ф-12 - Ф-22 и Ф-22 - Ф-115. Отмечено хорошее совпадение.
4. Создана установка для измерения давления пара над раствором заданной концентрации при постоянной температуре.
5. Экспериментально изучена зависимость давления насыщенного пара раствора от концентрации жидкости при температуре 223°К для систем Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1 и Ф-12 - Ф-23.
6. Рассчитана зависимость коэффициентов активности и концентрации паровой фазы раствора от состава жидкой фазы при температуре 223°К для систем Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1 и Ф-12 - Ф-23.
7. Рассчитаны зависимости давления насыщенного пара и концентрации паровой фазы от состава жидкой фазы для Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1 и Ф-12 - Ф-23 в диапазоне температур 193-293°К. Методика расчетов была проверена на системах Ф-22 - Ф-115, Ф-22 - Ф-13В1 и Ф-12 - Ф-23, для которых имелись данные по фазовому равновесию. Отмечено удовлетворительное согласова-

ние расчетных данных с экспериментальными.

8. По данным о равновесии между жидкостью и паром и теплотам смешения рассчитаны: избыточный потенциал Гиббса ΔG , избыточная энтропия ΔS и избыточная теплоемкость ΔC_p для систем Ф-12 - Ф-143, Ф-22 - Ф-13В1, Ф-12 - Ф-23 и Ф-22 - Ф-115.
9. Построены диаграммы P-T-x-y для систем Ф-12 - Ф-23, Ф-12 - Ф-143 и Ф-22 - Ф-13В1.
10. Построены η, ξ -диаграммы для систем Ф-12-Ф-13В1, Ф-22-Ф-115 и Ф-12 - Ф-23 и S, ξ -диаграмма для Ф-12 - Ф-23.
11. Впервые исследована зависимость теплот смешения от температуры для растворов, оба компонента которых полярны. Накопление таких данных необходимо для создания более строгой теории строения жидкости.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Геллер З.И., Чайковский В.Ф., Егоров А.В. Исследование теплот смешения фреонов. Тезисы докладов Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах, Одесса, 1970 г.
2. Геллер З.И., Чайковский В.Ф., Егоров А.В. Теплоты смешения фреонов 12 и 115 с фреоном 22. Холодильная техника, 1971 г., № 8.
3. Геллер З.И., Егоров А.В. η, ξ -диаграммы для растворов фреон 115 - фреон-22 и фреон-12 - фреон-13В1. Холодильная техника, 1971 г., № 11.
4. Егоров А.В. Теплота смешения фреона-12 и фреона-143. Материалы конференции молодых специалистов и аспирантов, Москва, 1971 г.

Результаты работы доложены:

1. На Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах, Одесса, 1970 г.
2. На Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу жидких систем, Ворошиловград, 1971 г.
3. На Конференции молодых специалистов и аспирантов ЗИИНа, Москва, 1971 г.
4. На XXXIX отчетно-научной конференции ОТИП, Одесса, 1970 г.

Отп. в ОТИП, 1,5 п.л., зак. № 13 - 200 экз.
БР 04102 от 4.П.1972 г.

		Температура, °К			
x ₁₂	y	273		263	
		h	p	h	p
0,0	0,0000	3,089	0,0000	2,193	0,0000
0,2	0,4194	11,435	0,725	8,715	0,7494
0,4	0,6039	15,960	0,8157	12,132	0,8338
0,6	0,7334	19,045	0,8672	14,471	0,8800
0,8	0,8552	21,864	0,9206	16,506	0,9279
1,0	1,0000	25,053	1,0000	18,911	1,0000

		Температура, °К			
x ₁₂	y	222		212	
		h	p	h	p
0,0	0,0000	0,9971	0,0000	0,9996	0,0000
0,2	0,4194	4,952	0,3688	2,325	0,6078
0,4	0,6039	9,999	0,5196	2,0129	0,6915
0,6	0,7334	14,999	0,6488	1,6195	0,7268
0,8	0,8552	19,999	0,7481	1,2222	0,7552
1,0	1,0000	25,000	0,8000	0,8000	0,8000

Таблица 5

Р-Т-Ф - 21-Ф вращаемо для янниг Н - х - Т-Р

Р-Т-Х - У данные для системы Ф-12 - Ф-143

Таблица 4

		Температура, °К			
x ₁₂	y	203		213	
		h	p	h	p
0,0	0,0000	0,1227	0,0000	0,2263	0,0000
0,2	0,5264	0,2154	0,5067	0,3809	0,4836
0,4	0,6795	0,2645	0,5380	0,4670	0,6481
0,6	0,7738	0,2953	0,7687	0,5226	0,7583
0,8	0,8676	0,3182	0,8668	0,5445	0,8633
1,0	1,0000	0,3343	1,0000	0,5945	1,0000

		Температура, °К			
x ₁₂	y	263		273	
		h	p	h	p
0,0	0,0000	2,1927	0,0000	3,089	0,0000
0,2	0,4194	3,1727	0,4052	4,3752	0,3919
0,4	0,6039	3,7833	0,5950	5,2882	0,5842
0,6	0,7334	4,2280	0,7288	5,8471	0,7232
0,8	0,8552	4,5718	0,8539	6,3329	0,8520
1,0	1,0000	4,8350	1,0000	6,713	1,0000

P-T - x - y ДАННЫЕ ДЛЯ СМЕСИ Ф-22 - Ф-13Б1

Таблица 6

		Температура, °K											
x _{13Б1}		183		193		203		213		223		233	
	y	P	y	P	y	P	y	P	y	P	y	P	
0,0	0,0000	0,0478	0,0000	0,1034	0,0000	0,2045	0,0000	0,3750	0,0000	0,6460	0,0000	1,054	
0,2	0,3821	0,0947	0,5368	0,1849	0,4980	0,3371	0,4588	0,5792	0,4315	0,9455	0,4083	1,476	
0,4	0,7245	0,1198	0,6943	0,2307	0,6674	0,4152	0,6423	0,7042	0,6151	0,1353	0,5971	1,750	
0,6	0,7928	0,1260	0,7900	0,2613	0,7738	0,4383	0,7584	0,7905	0,7404	1,2668	0,7306	1,944	
0,8	0,8922	0,1547	0,8806	0,2854	0,8735	0,5096	0,8669	0,8570	0,8577	1,3684	0,8544	2,091	
1,0	1,0000	0,1599	1,0000	0,3050	1,0000	0,5423	1,0000	0,9081	1,0000	1,4447	1,0000	2,199	

		Температура, °K											
x _{13Б1}		243		253		263		273		283		293	
	y	P	y	P	y	P	y	P	y	P	y	P	
0,0	0,0000	1,641	0,0000	2,456	0,0000	3,551	0,0000	4,982	0,0000	6,809	0,0000	9,095	
0,2	0,3864	2,214	0,3661	3,212	0,3478	4,522	0,3307	6,201	0,3161	8,311	0,3023	10,917	
0,4	0,5794	2,595	0,5617	3,924	0,5449	5,189	0,5289	7,052	0,5155	9,371	0,5022	12,216	
0,6	0,7187	2,868	0,7069	4,093	0,6958	5,675	0,6840	7,673	0,6759	10,149	0,6656	13,172	
0,8	0,8491	3,074	0,8437	4,371	0,8386	6,039	0,8320	8,137	0,8286	10,726	0,8257	13,878	
1,0	1,0000	3,222	1,0000	4,568	1,0000	6,2922	1,0000	8,454	1,0000	11,170	1,0000	14,346	