
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 561.22

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ ГИДРОФТОРОЛЕФИНОВ
И ГИДРОХЛОРФТОРОЛЕФИНОВ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ**
© 2022 г. С. В. Рыков^{a,*}, И. В. Кудрявцева^a^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

Предложены новые корреляционные зависимости, $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$, для теплопроводности гидрофторолефинов (ГФО) и гидрохлорфторолефинов (ГХФО). В рамках подхода предложено использовать корреляционную единицу как функцию ацентрического фактора, а не только критических показателей и мольной массы (по Л.П. Филиппову). Проведен сравнительный анализ предложенных уравнений $\lambda_L = f(T)$ с известными корреляционными зависимостями, рассчитаны статистические характеристики и показано, что зависимости $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ с меньшей неопределенностью описывают величины λ_L для семи ГФО и ГХФО. Оценена, на примере расчета λ_L для R1234yf, возможность прогнозировать теплопроводность ГФО и ГХФО с помощью предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$. В рамках модели $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ учтена, в отличие от модели $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$, особенность поведения λ_L в окрестности критической точки в соответствии с требованиями динамической масштабной теории. Рабочий диапазон предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ составляет соответственно $T_r \leq T \leq 0.97T_c$ и $T_r \leq T \leq T_c$, где T_c – критическая температура и T_r – температура тройной точки. Обсуждена возможность на основе предложенных зависимостей $\lambda_L = \lambda_L^{(1)}(T)$ и $\lambda_L = \lambda_L^{(2)}(T)$ прогнозировать, на примере R1132E, теплопроводность λ_L . Для R1132E впервые рассчитаны таблицы $T - \lambda_L$ в диапазоне 184.90–345.15 К.

Ключевые слова: теплопроводность, скейлинг, хладагент, гидрофторолефины, гидрохлорфторолефины, R1132E, пропан, потенциал глобального потепления

DOI: 10.31857/S0044453722100272

Одна из актуальных задач, стоящих перед энергетикой, – отказ от использования в качестве рабочих веществ, разрушающих озоновый слой и способствующих глобальному потеплению Земли. Именно этим обусловлены существующие ограничения на использование в низкотемпературной технике, системах жизнеобеспечения и кондиционирования хладагентов группы хлорфторуглеродов (ХФУ), гидрофторуглеродов (ГФУ) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ). Согласно Парижскому соглашению по климату, в настоящее время происходит переход от ХФУ, ГФУ и ГХФУ к холодильным агентам из группы гало-олефинов (гидрофторхлорпроизводных олефинов) – гидрофторолефинов (ГФО) и гидрохлорфторолефины (ГХФО). Одно из условий такого перехода (от ГФУ к ГФО и ГХФО) связано с исследованием теплофизических свойств гидрофторхлорпроизводных олефинов, в частности, теплопроводности (λ_L) жидких ГФО и ГХФО на

линии насыщения. В данной работе мы рассмотрим ряд ГФО и ГХФО, для которых имеется экспериментальная информация о λ_L : R1234yf [1, 2], R1224yd(Z) [3], R1233zd(E) [4, 5], R1234ze(E) [1, 2], R1243zf [6], R1336mzz(E) [7, 8], R1336mzz(Z) [9, 10]. Кроме того, мы рассмотрим гидрофторолефин R1132(E), для которого данные о теплопроводности отсутствуют.

Цель нашего исследования – разработать корреляционные зависимости $\lambda_L = f(T)$, которые при описании теплопроводности λ_L хладагентов из группы гало-олефинов, представленных в табл. 1, превосходят по точности известные корреляционные зависимости [11–17] и могут быть использованы для прогнозирования λ_L новых веществ, для которых нет данных о теплопроводности на жидкостной ветви кривой сосуществования. В настоящей работе используются нижние индексы, которые обозначают следующие харак-

Таблица 1. Физические свойства рассматриваемых хладагентов

Вещество	T_c , К	p_c , бар	M , г/моль	T_{bn} , К	ω	T_{tr} , К	λ_{tr} , Вт/(м К)	λ_{09} , Вт/(м К)
R1234yf	367.85	33.822	114.04159	243.67	0.27745	122.6	0.05476	0.1326
R1224yd(Z)	428.69	33.37	148.487	287.15	0.32061	158.8	0.05342	0.1217
R1233zd(E)	439.52	36.237	130.4944	291.41	0.30330	195.15	0.05630	0.1171
R1234ze(E)	382.513	36.349	114.0416	254.18	0.31387	168.8	0.06021	0.1254
R1243zf	376.93	35.179	96.05113	247.76	0.26155	122.8	0.05602	0.1385
R1336mzz(E)	403.53	27.792	164.05	280.58	0.40804	200.15	0.05372	0.0996
R1336mzz(Z)	444.50	29.03	164.056	306.50	0.38664	182.65	0.05272	0.1105
R1132(E)	348.82	51.725	64.03	219.645	0.2434	184.9	0.07516	0.1438

теристики: “с” – критические параметры, “ tr ” – тройная точка, “ bn ” – точка кипения при давлении $p = 1$ атм, “09” – значение теплопроводности λ_L при температуре $T = 0.9T_c$, “s” – состояние насыщения. В табл. 1 также приведены значения молярной массы (M) и ацентрического фактора (ω) рассматриваемых веществ.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА λ_L ЖИДКОСТЕЙ

Авторы [11] для расчета λ_L предложили корреляционную зависимость:

$$\lambda_L = \lambda_{tr} - \sum_{i=1}^4 A_i [g(T^{**})]^{4-i} |\lambda_{tr} - \lambda_{09}|, \quad (1)$$

где $g(T^{**}) = T^* - a_1 T_{tr}^* + a_2$, $T^* = T / (T_c - T_{tr})$, $T_{tr}^* = T_{tr} / (T_c - T_{tr})$, $\lambda_{tr} = \lambda_L(T = T_{tr})$, $\lambda_{09} = \lambda_L(T = 0.9T_c)$; $a_1 = -0.9496$ и $a_2 = 0.5139$.

В основе модели (1) лежит уравнение для $\lambda_L = \lambda_L^{142b}(T)$ хладагента R142b [11]:

$$\lambda_L^{142b} = \sum_{i=1}^4 A_i g(T^{**} = T^*)^{4-i}, \quad (2)$$

где $A_1 = -0.5465$, $A_2 = 1.456$, $A_3 = -0.0035580$, $A_4 = -0.3326$. Зависимость (1) апробирована авторами [11] на примере расчета λ_L для 44 веществ, включая 23 хладагента, которые относятся к ХФУ, ГФУ и ГХФУ. Значения λ_L и λ_{09} в [11] не приводятся, но отмечено, что эти данные получены авторами [11] на основе базы данных REFPROP 9.1. Необходимость иметь в рамках модели (1) значения λ_L и λ_{09} не позволяет использовать данный метод при прогнозировании теплопроводности λ_L новых веществ, для которых информация о теплопроводности λ_L отсутствует.

Авторы [12] для расчета теплопроводности λ_L используют универсальную зависимость:

$$\lambda_L = a + bT_r^{0.0618} + cT_r + dT_r^{1.0618}, \quad (3)$$

где $T_r = T/T_c$ – приведенная температура, a , b , c , d – параметры, индивидуальные для каждого вещества. Подход (3) так же, как и (1), нельзя использовать для прогнозирования λ_L новых веществ, для которых отсутствует экспериментальная информация о теплопроводности λ_L в широком интервале температур.

В работах [13, 14] использован ряд корреляционных зависимостей, среди которых лучшие расчетные характеристики имеет уравнение:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_d} = aT_r + bp_c + c\omega + \frac{1}{M^d}, \quad (4)$$

где $\lambda_d = 0.5147$ Вт/(м К), $a = -0.2537$, $b = 0.00017$ МПа⁻¹, $c = 0.1501$, $d = 0.2999$; p_c – критическое давление. Авторы [13, 14] рассмотрели большое число веществ, включая ХФУ, ГФУ и ГХФУ. Авторы [15] использовали зависимость (4) для описания λ_L ряда хладагентов, относящихся к ГФО и ГХФО. При этом они предложили для уравнения (4) новый набор параметров: $\lambda_d = 0.43693$ Вт/(м К), $a = -0.28725$, $b = 0.000372$ МПа⁻¹, $c = 0.26967$, $d = 0.36436$.

В работах [16, 17] для расчета λ_L ряда хладагентов ГФО и ГХФО (R1233zd(E), R1234yf, R1234ze(E) и R1224yd(Z)) использованы линейная функция приведенной температуры T_{rb} и критерияльная единица λ_0 [18]:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_0} = a + bT_{rb}, \quad (5)$$

где $T_{rb} = T/T_{nb}$; $a = 2.3307$ и $b = -1.1279$; в уравнении (5) λ_0 задается выражением [17]:

$$\lambda_0 = \xi^{-1} \text{Gu}^{-4}, \quad (6)$$

где $\xi = M^{1/2} T_c^{1/6} p_c^{-2/3}$; $\text{Gu} = T_c/T_b$ – число Гульберга. В [16] для определения неизвестных коэффициентов корреляционной зависимости (5) предложено использовать уравнения: $a = 2.947 - 0.003M$ и $b = -2.43375 + 0.00375M$.

Таблица 2. Статистические характеристики модели (7)

Вещество	Ссылка	N	$ \delta\lambda _{\max}, \%$	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	СКО, %
R1234yf	[1, 2]	30	2.969	0.704	-0.019	0.991	0.181
R1224yd(Z)	[3]	6	6.82	3.31	-3.11	2.889	1.824
R1233zd(E)	[4, 5]	19	2.37	0.730	0.116	0.976	0.225
R1234ze(E)	[1, 2]	32	2.684	0.786	-0.339	1.052	0.195
R1243zf	[6]	4	7.139	2.538	-1.031	4.108	2.138
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	7.827	4.094	1.125	4.671	1.134
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	9.909	3.804	1.554	4.656	1.073
все вещества	[1–10]	130	9.909	1.875	0.160	2.938	0.258

Заметим, что теплопроводность λ_L на жидкостной ветви линии насыщения – функция одной переменной. В принципе, в качестве этой переменной можно использовать плотность жидкости в состоянии насыщения (ρ^+), давление насыщенного пара (p_s) или температуру. Как показали работы многих исследователей, например [11–17], в качестве такой переменной оптимален выбор температуры (см. (1), (3)–(5)). Мы привели здесь только корреляционные зависимости, которые в настоящее время используются для расчета λ_L хладагентов ХФУ, ГФУ, ГХФУ, ГФО и ГХФО.

Корреляционная зависимость λ_L без учета особенности в критической точке

Так как поведение λ_L в широком интервале температур носит или линейный характер, или слабовыраженный нелинейный характер, в качестве корреляционной зависимости мы выбрали следующую функцию:

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_0} = C_1 + C_2 T_{rb} + C_3 T_{rb}^2. \quad (7)$$

Коэффициенты (7) мы нашли путем нахождения минимума функционала F :

$$F = \sum_{i=1}^N Q_{\lambda_i} (\lambda_{L,i}^{\text{exp}} - \lambda_{L,i}^{\text{ras}})^2. \quad (8)$$

Здесь Q_{λ_i} – “весовая” функция; $\lambda_{L,i}^{\text{exp}}$ – значение λ_L из опорного массива данных [3–10]; $\lambda_{L,i}^{\text{ras}}$ – значение λ_L , рассчитанное по формуле (7); N – количество опытных точек. В качестве критерия при нахождении оптимальной структуры $\lambda_0 = \lambda_0(T_c, p_c, M, T_{nb}, \omega)$ мы выбрали ряд статистических оценок [19]:

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\delta\lambda_i|, \quad \text{BIAS} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta\lambda_i, \quad (9)$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\delta\lambda_i - \text{BIAS})^2}{N-1}}, \quad (10)$$

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\delta\lambda_i)^2},$$

где $\delta\lambda = [(\lambda_L^{\text{exp}} - \lambda_L^{\text{ras}})/\lambda_L^{\text{exp}}] \times 100\%$; λ_L^{exp} – экспериментальное значение λ_L ; λ_L^{ras} – значение λ_L , рассчитанное по соответствующей корреляционной зависимости.

Мы рассматриваем критериальную единицу в (8), в отличие от [16–18], как функцию ацентрического фактора: $\lambda_0 = \lambda_0(T_c, p_c, M, T_{nb}, \omega)$. В результате проведенного анализа получили, во-первых, что критериальная единица в случае (7) имеет следующую структуру:

$$\lambda_0 = \frac{p_c^{7/6}}{M^{0.17} T_c^{1/5} \text{Gu}^4} + 0.45\omega^{2.4}. \quad (11)$$

Во-вторых, коэффициенты (7), соответствующие условию минимума функционала F (8), равны: $C_1 = 0.122729167643$, $C_2 = -0.0915689427095$, $C_3 = 0.0191092777756$. Результаты расчетов статистических характеристик (7) представлены в табл. 2.

В околкритической области теплопроводность λ_L , рассчитанная по (7), убывает, что противоречит теории скейлинга [20]. Вместе с тем, зависимость (7) количественно верно передает данные [1–10] λ_L для всех семи рассмотренных хладагентов, включая и экспериментальные данные [1, 2] для хладагента R1234yf, которые не использовались при поиске коэффициентов (7). Этот факт подтверждается и информацией, представленной на рис. 1.

Корреляционная зависимость с учетом особенности λ_L в критической точке

Корреляционные зависимости (1)–(5) и (7) не удовлетворяют требованию динамической мас-

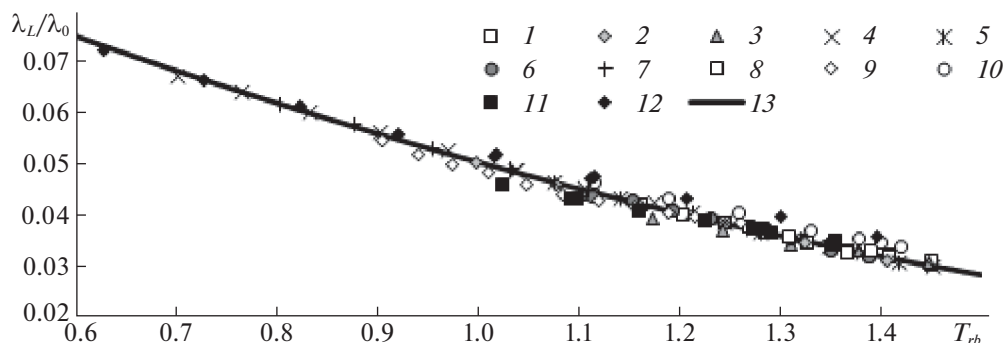


Рис. 1. Зависимость приведенной теплопроводности λ_L/λ_0 от приведенной температуры $T_{rb} = T/T_{nb}$; 1 – [1] (R1234yf), 2 – [2], 3 – [3] (R1234yf), 4 – [4], 5 – [5], 6 – [1] (R1234ze(E)), 7 – [2] (R1234ze(E)), 8 – [6], 9 – [7], 10 – [8], 11 – [9], 12 – [10], 13 – расчет по уравнению (7).

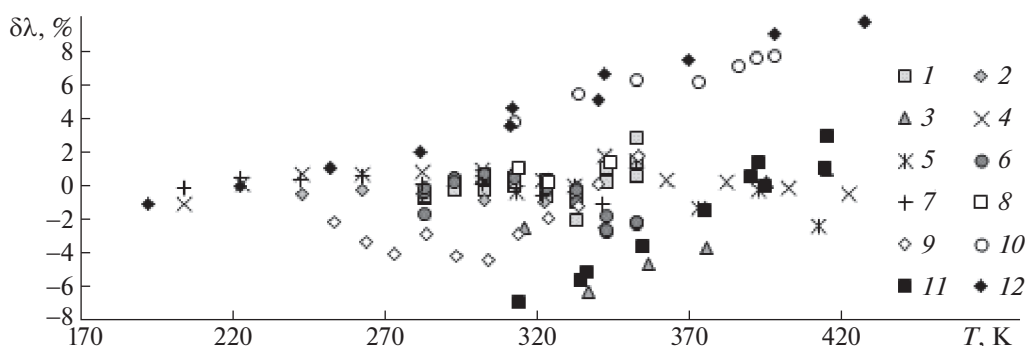


Рис. 2. Относительные отклонения $\delta\lambda = [(\lambda_L^{\text{exp}} - \lambda_L^{\text{ras}})/\lambda_L^{\text{exp}}] \times 100\%$ теплопроводности на жидкостной ветви линии насыщения, λ_L^{ras} – расчет по уравнению (7), λ_L^{exp} – опытные данные [1–10]: 1 – [1] (R1234yf), 2 – [2], 3 – [3] (R1234yf), 4 – [4], 5 – [5], 6 – [1] (R1234ze(E)), 7 – [2] (R1234ze(E)), 8 – [6], 9 – [7], 10 – [8], 11 – [9], 12 – [10].

штабной теории (ДМТ) критической точки, в рамках которой выполняется условие [20]:

$$\lambda_L(T \rightarrow T_c) \sim \tau^{-\chi}, \quad (12)$$

где $\chi > 0$ – критический индекс теплопроводности; $\tau = 1 - T_r$.

Перейдем в (7) от переменной T_b к переменной τ и введем в (7) дополнительную компоненту (учтем предельный переход в (15), $\lambda_L(T \rightarrow T_c) \rightarrow +\infty$):

$$\lambda_L(T) = \lambda_0(C_1 + C_2\tau + C_3\tau^2 + C_4\tau^{-\chi}). \quad (13)$$

При определении оптимальной структуры λ_0 в (13) мы воспользовались такой же процедурой, что и в случае (7). В результате получили следующее выражение для критериальной единицы λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{P_c}{M^{1/5}T_c^{1/5}Gu^3} + 1.75\omega^{2.4}, \quad (14)$$

где $C_1 = 0.0339445321319$, $C_2 = 0.077290622111$, $C_3 = 0.042059890178$, $\chi = 0.62$ [20].

Зависимость (13) качественно верно передает поведение λ_L в окрестности критической точки (рис. 2), а результаты расчетов статистических характеристик (13) представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ моделей (1), (4), (5), (7) и (13) представлен в табл. 4.

Статистические оценки, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что наиболее точно λ_L воспроизводят корреляционные зависимости (7) и (13), которые с меньшей неопределенностью передают теплопроводность λ_L ГФО и ГХФО, чем корреляционные зависимости (4) и (5). Зависимость (1) с близкой к (7) и (13) точностью передает λ_L гидрофторхлорпроизводных олефинов в интервале температур (T_r ; $0.96T_c$) (табл. 4). Поскольку вещества, исследуемые в данной работе, в [11] не рассмотрены, мы рассчитали статистические характеристики для модели (1) (табл. 4). Значения λ_{rr} и λ_{09} мы рассчитали на основе зависи-

Таблица 3. Статистические характеристики (13)

Вещество	Ссылка	N	$ \delta\lambda _{\max}, \%$	AAD, %	BIAS, %	SDV, %	СКО, %
R1234yf	[1, 2]	30	3.218	0.764	-0.635	0.810	0.189
R1224yd(Z)	[3]	6	6.618	3.364	-3.331	2.286	1.758
R1233zd(E)	[4, 5]	19	2.939	0.960	0.240	1.256	0.293
R1234ze(E)	[1, 2]	32	2.289	0.852	-0.037	1.073	0.189
R1243zf	[6]	4	11.97	3.249	-3.181	5.876	3.465
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	6.738	4.042	-0.253	4.689	1.077
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	9.862	4.021	1.089	4.909	1.098
все вещества	[1–10]	130	11.97	2.007	-0.231	3.076	0.269

Таблица 4. Значения AAD (%) для моделей (1), (4), (5), (7) и (13)

Вещество	Ссылка	N	(1)	(4) [14]	(4) [15]	(5) [16]	(5) [17]	(7)	(13)
R1234yf	[1, 2]	30	1.389	6.946	2.977	5.938	3.769	0.704	0.764
R1224yd(Z)	[3]	6	3.928	6.458	5.586	4.440	3.242	3.31	3.364
R1233zd(E)	[4, 5]	19	1.421	2.986	1.377	1.887	4.734	0.730	0.960
R1234ze(E)	[1, 2]	32	1.618	5.400	2.220	2.924	0.832	0.786	0.852
R1243zf	[6]	4	2.565	15.71	3.965	8.397	7.533	2.538	3.249
R1336mzz(E)	[7, 8]	18	3.940	8.597	8.732	6.507	4.249	4.094	4.042
R1336mzz(Z)	[9, 10]	21	3.694	6.699	7.200	6.937	5.497	3.804	4.021
все вещества	[1–10]	130	2.329	6.423	4.187	4.851	3.624	1.875	2.007

мости (7) (табл. 1). Данные о температуре T_{lr} холодильных агентов R1224yd(Z), R1336mzz(E) и R1234ze(Z) опубликованы недавно [24] (табл. 1). Еще раз подчеркнем, что (1) можно использовать только для веществ, для которых имеется надежный массив данных о теплопроводности λ_L в широкой области температур, позволяющий рассчитать λ_{lr} и λ_{09} . Другой путь использования (1) намечен в данной работе и связан с прогнозированием значений λ_{lr} и λ_{09} на основе корреляционных зависимостей (7) или (13).

Для расчета коэффициентов уравнения мы использовали только данные о λ_L [3–10]. Поскольку данные [1] и [2] при этом не использовались, то R1234yf становится объектом для проверки уравнения (7) с точки зрения прогнозирования λ_L для ГФО и ГХФО. Как это показано на рис. 2, неопределенность расчета λ_L R1234yf в диапазоне температур от 242.968 до 353.15 К лежит в пределах экспериментальной неопределенности данных [1] и [2] (AAD = 0.704%). Таким образом, у нас появилась возможность рассчитать λ_L хладагента R1234yf в диапазоне температур от T_{lr} до $0.95T_c$ с неопределенностью, соответствующей точности экспериментальных данных [1] и [2] (рис. 2). Статистические характеристики, СКО и AAD, для

R1234yf приведены в табл. 3. Эти характеристики свидетельствуют о том, что корреляционные зависимости (7) и (13) существенно лучше воспроизводят данные о λ_L (R1234yf), чем зависимости (4) и (6). Исключение составляет уравнение (1). Как отмечено выше, чтобы рассчитать λ_L хладагента R1234yf по зависимости (1), необходимо иметь для этого хладагента значения λ_{lr} и λ_{09} . Эти значения мы рассчитали на основе зависимости (7) (табл. 1). Обратим внимание на то, что при расчете теплопроводности по зависимости (13) вблизи критической точки наблюдается существенный рост λ_L (рис. 3) по отношению к значениям λ_L , рассчитанным по (1), (4), (5) и (7). Обусловлено это тем, что в формуле (13) учтен степенной закон МТ (12). При этом для R1243zf в случае (13) AAD = 3.249%, т. е. существенно выше, чем для (1) и (7) (табл. 3), а максимальная неопределенность, $|\delta\lambda|_{\max}$, для точки A (364.45 К, 0.0463 Вт/(м К)) [6], достигает ~12% (табл. 3). Мы описали данные [6] на основе зависимости (13), поскольку они относятся к довольно узкому температурному диапазону, $0.8335 \leq T_r \leq 0.9675$, мы включили в исходную базу, наряду с данными [6], значение λ_L при температуре тройной точки R1243zf, т.е. точку B (122.8 К, 0.13856 Вт/(м К)). В результате получили следующий набор парамет-

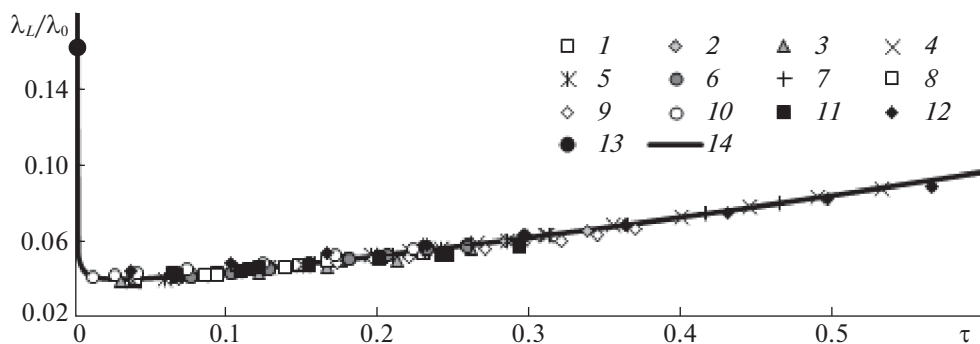


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной теплопроводности λ_L/λ_0 на жидкостной ветви линии насыщения; 1 – [1] (R1234yf), 2 – [3], 3 – [4] (R1234yf), 4 – [5], 5 – [6], 6 – [2] (R1234ze(E)), 7 – [3] (R1234ze(E)), 8 – [7], 9 – [8], 10 – [9], 11 – [10], 12 – [11], 13 – значение λ_L/λ_0 жидкого пропана на линии насыщения при температуре $T = 369.12$ К. Значение теплопроводности $\lambda_L = 0.243$ Вт/(м К) пропана при $T = 369.12$ К получено нами на основе обработки данных [21, 22] на изотерме $T = 369.12$ К; 14 – расчет по уравнению (13).

ров (13): $C_1 = 0.0441183554$, $C_2 = 0.0362984013$, $C_3 = 0.08788343$, $C_4 = -0.00115567$, $\chi = 0.62$. При этом имеем $AAD = 0.431\%$, и $|\delta\lambda|_{\max} = -0.86\%$, а в точке A (364.45 К, 0.0463 Вт/(м К)) имеем $\delta\lambda = -0.23\%$. Обратим внимание на то, что амплитуда сингулярной компоненты (13) отрицательна, $C_4 < 0$, т.е. имеет место предельный переход $\lambda_L(T \rightarrow T_c) \rightarrow -\infty$, что противоречит современной экспериментальной и теоретической физике критических явлений [20]. Поэтому при поиске коэффициентов (7) и (13) в функционале (8) вес точки A , $Q_{i,A}$ мы приравняли нулю. Если исключить точку A из расчетной схемы при определении для R1243zf значений AAD по (7) и (13), то вместо значений AAD, приведенных в табл. 2 и 3 для этого хладагента, получим соответственно $AAD=1.01\%$ и $AAD = 0.34\%$.

Максимальная абсолютная относительная неопределенность для (7) (рис. 2), $\max|\delta\lambda|$, не превосходит 10% для всех экспериментальных данных [1–10]. При этом наибольшие отклонения наблюдаются для R1336mzz(E) и R1336mzz(Z). Это обусловлено, в первую очередь, тем, что расхождение между данными [7] и [8] для R1336mzz(E), [9] и [10] для R1336mzz(Z) достигают 8 и 9% соответственно.

Для прогнозирования теплопроводности λ_L гидрофторолефина R1132(E) мы использовали зависимость (7), которая с наименьшей неопределенность передает λ_L хладагентов из группы ГФО и ГХФО (табл. 3) в диапазоне $T_r \leq T \leq 0.97 \cdot T_c$. Критические параметры R1132(E), представленные в табл. 1, получены авторами [23] на основе прямых измерений $T_s - p_s$ хладагента R1132(E) в диапазоне температур от 239.87 до 348.82 К, включая окрестность критической точки. В [23]

не приводится значение T_{nb} и ацентрического фактора ω , который рассчитывается на основе зависимости [18]:

$$\omega = -\lg\left(\frac{p_s(T = 0.7T_c)}{p_c}\right) - 1. \quad (15)$$

Вместе с тем, значения T_{nb} и ω необходимы для расчета λ_L по корреляционным моделям (4), (7), и (13). Поэтому мы построили уравнение линии упругости $p_s = p_s(T)$ в рамках МТ, которое апробировано в [25] при моделировании линии фазового равновесия R1233zd(E):

$$p_s = p_c \exp\left(-a_0 \frac{\tau^2}{T_r}\right) \times (1 + a_1\tau + a_2\tau^{2-\alpha} + a_3\tau^{2-\alpha+\Delta} + a_4\tau^4), \quad (16)$$

где $\tau = 1 - T/T_c$; α и Δ – критические индексы; a_i – постоянные параметры. Параметры a_i уравнения (16) мы нашли на основе 23 экспериментальных точек $T_{si}^{\text{exp}} - p_{si}^{\text{exp}}$ [23] путем поиска минимума функционала:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{23} \left(p_{si}^{\text{exp}} - p_{si}^{(*)}\right)^2, \quad (17)$$

где $p_{si}^{(*)} = p_s(T_{si}^{\text{exp}})$ – значение давления, рассчитанное по уравнению (16).

Критические индексы выбраны в соответствии с рекомендациями МТ [20]: $\alpha = 0.11$ и $\Delta = 0.5$, а критические показатели R1132(E) приведены в табл. 1. В результате получили следующие значения параметров уравнения (16), которые соответствуют минимуму функционала (17): $a_0 = 1.9$, $a_1 = -7.156437295$, $a_2 = 20.15553689$, $a_3 = -15.48259297$, $a_4 = 1.212299057$. Затем, ис-

Таблица 5. Теплопроводность (λ_L , Вт/(м К) R1132(E)

T, К	λ_L	T, К	λ_L	T, К	λ_L
184.90	0.1438	243.15	0.1088	303.15	0.0797
193.15	0.1385	253.15	0.1034	313.15	0.0755
203.15	0.1321	263.15	0.0983	323.15	0.0715
213.15	0.1260	273.15	0.0934	333.15	0.0676
223.15	0.1201	283.15	0.0886	343.15	0.0640
233.15	0.1143	293.15	0.0840	345.15	0.0634

пользуя (15) и (16), мы нашли ацентрический фактор R1132(E): $\omega = 0.24345$. О точности расчета $p_s^{(*)}$ на основе (16) можно судить по следующим статистическим характеристикам: AAD = 0.0196%; BIAS = 0.000079%. Уравнение (16) по расчетным характеристикам превосходит уравнение линии упругости [23], для которого имеем: AAD = 0.02034% и BIAS = -0.0031%. Результаты расчета λ_L хладагента R1132(E) по уравнению (8) приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Корреляционные зависимости (7) и (13) с высокой точностью передают λ_L ГФО и ГХФО. Сравнительный анализ предложенных уравнений (7) и (13) с известными корреляционными зависимостями [15–17] показал, что статистические характеристики последних существенно уступают зависимостям (7) и (13). Показано, что предложенные корреляционные зависимости (7) и (13) можно использовать для расчета значения λ_{tr} и λ_{09} — параметров уравнения в [11], а также для прогнозирования λ_L жидких ГФО, для которых данные о теплопроводности на линии насыщения отсутствуют. Точность описания λ_L на основе корреляционной зависимости (13) в целом не уступает зависимости (7) (табл. 3). При этом корреляция (7) не удовлетворяет требованиям МТ, и поэтому ее нельзя рекомендовать для расчетов λ_L в окрестности критической точки. В то же время корреляция (13) удовлетворяет степенным законам динамической масштабной теории критической точки. Поэтому корреляцию (13), в отличие от (7), можно рекомендовать для расчетов и прогнозирования теплопроводности λ_L хладагентов ГФО и ГХФО как вблизи тройной точки, так и в широкой окрестности критической точки, то есть в диапазоне температур от T_{tr} до T_c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miyara A., Fukuda R., Tsubaki K. // Trans. of the JSRAE. 2011. V. 28. P. 435.
- Perkins R.A., Huber M.L. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 4868.
- Alam Md.J., Yamaguchi K., Hori Y. et al. // Int. J. Refrig. 2019. V. 104. P. 221.
- Alam Md.J., Islam M.A., Kariya K., Miyara A. // Ibid. 2018. V. 90. P. 174.
- Perkins R.A., Huber M.L. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 2659.
- Kim D., Liu H., Yang X. et al. // Int. J. Refrig. 2021. V. 131. P. 990.
- Haowen G., Xilei W., Yuan Zh. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 9592.
- Mondal D., Kariya K., Tuhin A.R. et al. // Int. J. Refrig. 2021. V. 129. P. 109.
- Alam Md.J., Islam M.A., Kariya K., Miyara A. // Ibid. 2017. V. 84. P. 220.
- Perkins R.A., Huber M.L. // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 103.
- Yang S., Tian J., Jiang H. // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 509. P. 112459.
- Mehmadi-Kartalaie A., Mohammadi Nafchi A., Hashemi-Moghaddam H., Vakili M.H. // Phys. Chem. Res. 2019. V. 7. P. 167.
- Di Nicola G., Ciarrocchi E., Coccia G., Pierantozzi M. // Int. J. Refrig. 2014. V. 45. P. 168.
- Di Nicola G., Pierantozzi M., Petrucci G., Stryjek R. // J. Thermophys. Heat Transfer. 2016. V. 30. P. 1.
- Tomassetti S., Coccia G., Pierantozzi M., Di Nicola G. // Int. J. Refrig. 2020. V. 117. P. 358.
- Tsvetkov O.B., Mitropov V.V., Prostorova A.O., Laptev Yu.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032021.
- Цветков О.Б., Мумронов В.В., Лантев Ю.А. // Вестник Международной академии холода. 2021. № 3. С. 75.
- Филиппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
- Колобаев В.А., Рыков С.В., Кудрявцева И.В. и др. // Измерительная техника. 2021. № 2. С. 9.
- Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
- Le Neindre B. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 450. P. 1–12.
- Minea A.A. Advances in New Heat Transfer Fluids: From Numerical to Experimental Techniques. 2017. — CRC Press (Taylor&Fracis). — 546 p. Section 14. Thermodynamic Properties of Refrigerants with Low GWP. Bobbo S., Fedele L., Brown J.S. P. 427.
- A Perera U., Sakoda N., Miyazaki T. et al. // Int. J. Refrig. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.12.014>
- Tomassetti S., Di Nicola G., Kondou Ch. // Ibid. 2022. V. 133. P. 172–180.
- Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2057. P. 012113.