

**А.А. Вассерман, В.П. Мальчевский**

Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, Украина, 65029  
e-mail: avas@paco.net

## ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ R125/R290 И R134A/R290 КАК РАБОЧИХ ТЕЛ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

*Рассмотрено термодинамическое поведение смесей R125/R290 и R134a/R290 разного состава в состоянии насыщения и отмечено существование азеотропных смесей при концентрации 0,6 мольной доли R125 и 0,4 мольной доли R134a. Представлены зависимости разности температур насыщенных пара и жидкости смесей на изобарах от давления и температуры в интервалах давлений от 0,1 до 3,5 МПа и температур от 220 до 350 °С. Оценена энергетическая эффективность циклов холодильных машин при использовании указанных смесей в качестве рабочих тел.*

**Ключевые слова:** Хладагент. Смесей R125/R290 и R134a/R290. Термодинамическое поведение. Состояние насыщения. Азеотропный состав. Холодильная машина. Холодильный коэффициент.

**A.A. Vasserman, V.P. Malchevskiy**

## ABOUT EFFICIENCY OF MIXTURES R125/R290 AND R134A/R290 AS WORKING MEDIA OF REFRIGERATING PLANTS

*The thermodynamic behavior of mixtures R125/R290 and R134a/R290 having different composition in saturation state was considered. The existence of azeotropic mixtures containing 0,6 molar part of R125 and 0,4 molar part of R134a was mentioned. The dependences of saturated vapor and liquid temperatures' differences of mixtures on isobars from pressure and temperature are presented in pressure interval from 0,1 up to 3,5 MPa and temperature interval from 220 to 350 °C. The energetic efficiency of refrigerating plants' cycles using mentioned mixtures as working media was estimated.*

**Keywords:** Refrigerant. Mixtures R125/R290 and R134a/R290. Thermodynamic conduct. Saturation state. Azeotropic composition. Refrigerating machine. COP.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с известными положениями Монреальского [1] и Киотского [2] протоколов в последнее время ведутся интенсивные поиски новых хладагентов. Начаты исследования термодинамических свойств смесей гидрофторуглеродов и природных хладагентов, поскольку такие смеси рассматриваются как перспективные рабочие тела холодильных машин. На основании недавно опубликованных экспериментальных  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ -данных нами составлены уравнения состояния бинарных смесей хладагентов R125 и R134a с пропаном [3,4]. По уравнениям состояния с помощью автоматизированной информационной системы [5] рассчитаны термодинамические свойства этих смесей. Анализ данных о свойствах позволяет оценить эффективность указанных смесей как рабочих тел холодильных машин.

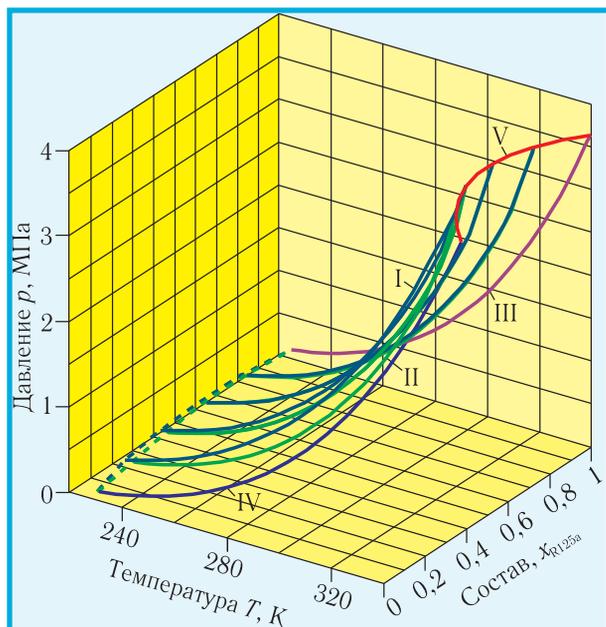
### 2. СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Желательно, чтобы смесь, предназначенная для

использования в качестве хладагента, была азеотропной. Это позволяет уменьшить разность температур между водой либо воздухом и хладагентом при его конденсации и разность температур между охлаждаемым объектом и испаряющимся хладагентом. Соответственно уменьшаются потери от внешней необратимости процессов теплообмена при конечной разности температур, которые составляют около 60 % всех потерь в цикле парокомпрессорной холодильной машины [6].

Для анализа термодинамического поведения смесей R125/R290 и R134a/R290 в состоянии фазового равновесия были построены графики зависимости давления этих смесей от температуры и состава для четырёх значений состава (0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мольные доли первого компонента) и для чистых компонентов. Такая трёхмерная диаграмма для смеси R125/R290 представлена на рис. 1. Значения давлений на диаграмме лежат в интервале от 0,1 МПа до критического давления (на рис. 1 изобара 0,1 МПа изображена штриховой линией). Критические точки чистых компонентов и первые критические точки смесей разного

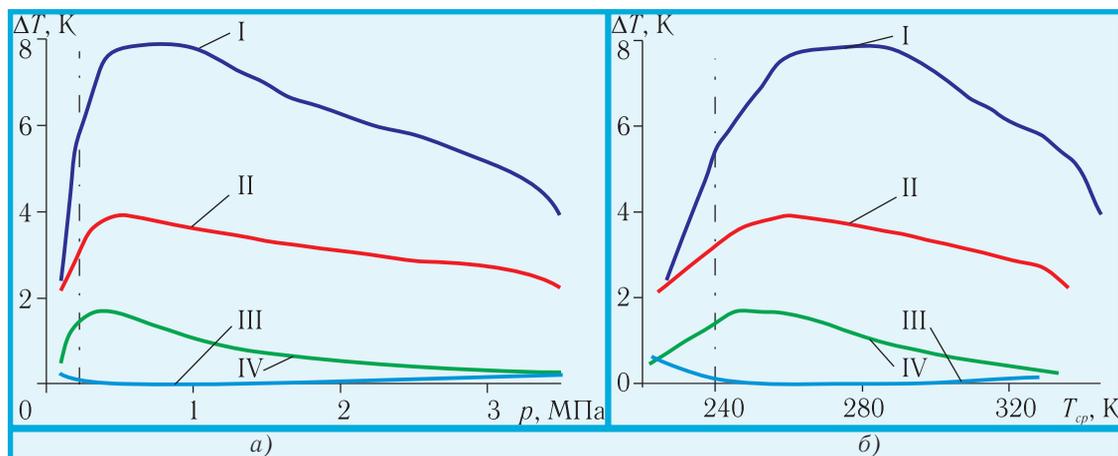
состава, в которых состав и значения плотности обеих фаз совпадают, связаны критической кривой [7].



**Рис. 1.** Зависимость давления насыщенного пара и жидкости от температуры и состава для смесей R125/R290: I и II — кривые кипения и конденсации смесей; III и IV — кривые парообразования компонентов R125 и R290; V — критическая кривая

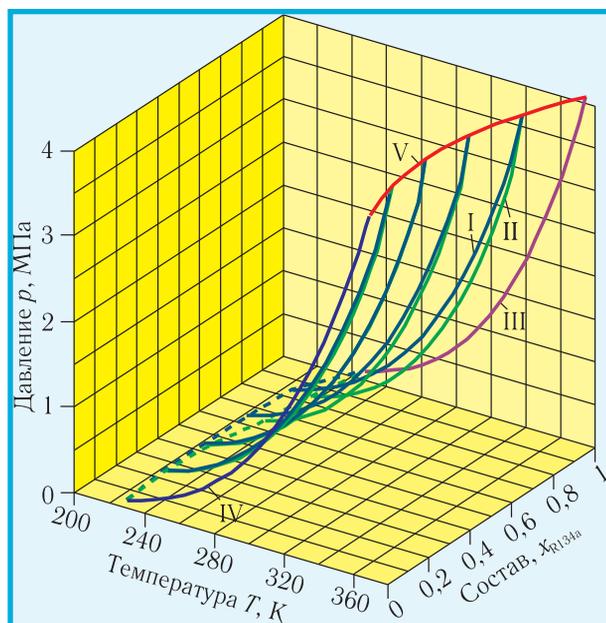
Как видно из  $p, T, x$ -диаграммы, смесь R125/R290 является азеотропной при концентрации R125 около 0,6 мольной доли. Зависимость температуры от состава на изобарах имеет экстремум в азеотропной точке, в которой значения температуры минимальны. Максимальные различия между температурами пара и жидкости в состоянии насыщения при постоянных давлениях наблюдаются для смеси, содержащей 0,2 доли R125.

Более точно определить разность температур насыщенного пара и жидкости на изобарах для четырёх составов смеси R125/R290 в интервалах давлений от 0,1 до 3,5 МПа и средних значений температуры на-



**Рис. 2.** Зависимость разности температур насыщенного пара и жидкости  $\Delta T$  на изобарах от давлений (а) и средних значений температур (б) для смесей R125/R290: I, II, III, IV — для составов 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мольной доли R125

сыщенных пара и жидкости на изобарах от 220 до 346 °С можно с помощью графиков, представленных на рис. 2. На графиках вертикальная штрих-пунктирная линия отделяет область низких температур и давлений, где расчётные данные получены экстраполяцией за пределы действия уравнения состояния. Как видно из рисунка, смесь с концентрацией 0,6 мольной доли R125 очень близка к азеотропной. Для неё значение  $\Delta T$  лежит в пределах 0...0,2 К. Приемлемые значения  $\Delta T$  наблюдаются при  $x_{R125}=0,8$  (от 0,3 до 1,7 К); при давлении 0,1 МПа для этой смеси  $\Delta T=0,5$  К. Наибольшая разность температур насыщенного пара и жидкости ( $\Delta T=8$  К) имеет место на изобаре 0,8 МПа при  $x_{R125}=0,2$ .

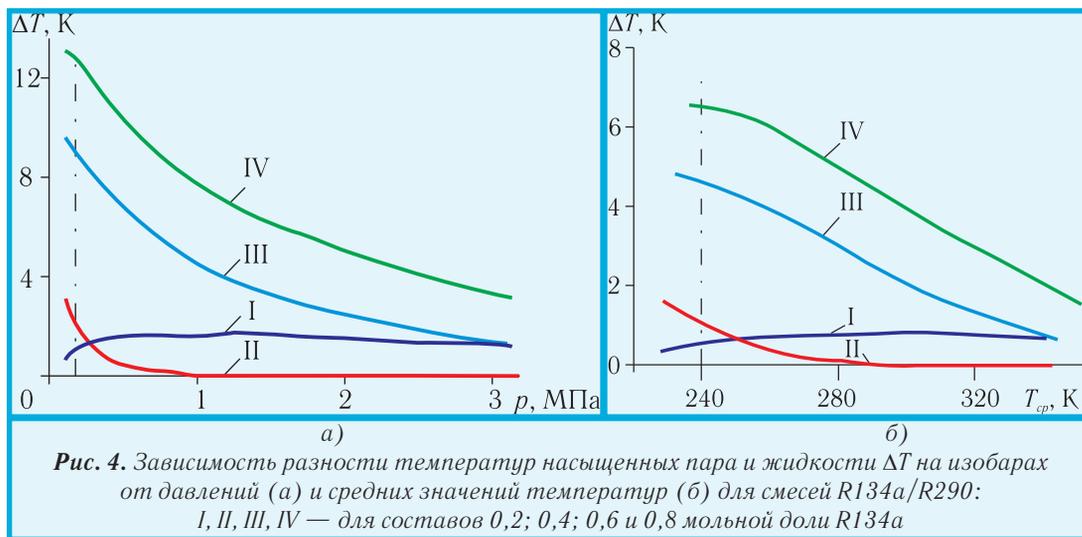


**Рис. 3.** Зависимость давления насыщенного пара и жидкости от температуры и состава для смесей R134a/R290: I и II — кривые кипения и конденсации смесей; III и IV — кривые парообразования компонентов R134a и R290; V — критическая кривая

На рис. 3 представлена  $p, T, x$ -диаграмма смеси

R134a/R290

в состоянии равновесия фаз. Диаграмма показывает, что эта смесь аналогично предыдущей является азеотропной при концентрации R134a примерно 0,4 мольных доли. Наибольшее



различие между температурами насыщенных пара и жидкости наблюдается при  $x_{R134a}=0,8$ .

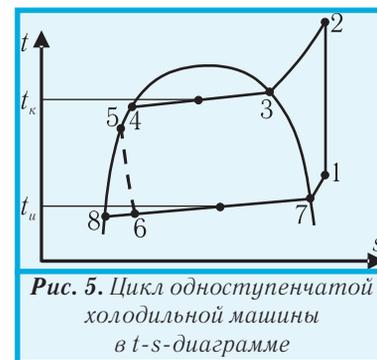
Для количественной оценки отклонений поведения смеси R134a/R290 различных составов от поведения азеотропной смеси построены графики зависимости разности температур насыщенных пара и жидкости на изобарах от давления и средних значений температуры насыщения на изобарах (рис. 4). Из рисунка чётко видно, что при концентрации R134a 0,4 мольной доли и в интервале от 0,5 до 3,5 МПа смесь ведёт себя как чистое вещество. При меньших значениях давления концентрация R134a для азеотропного состава уменьшается и приближается к 0,1 мольной доли. Таким образом, при значениях давления испарения выше 0,3 МПа смесь с концентрацией 0,4 мольной доли R134a вполне пригодна в качестве хладагента. Можно также использовать для этой цели смесь, содержащую 0,2 мольной доли R134a, для которой значения  $\Delta T$  не превышают 2 К во всём интервале давлений.

### 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СМЕСЕЙ

Холодильные машины, использующие альтернативные хладагенты, по своей энергетической эффективности должны по меньшей мере не уступать прежним, а желательно превосходить их. Как известно, энергетическая эффективность термодинамических циклов холодильных машин оценивается их холодильным коэффициентом, для вычисления которого необходимо располагать значениями энтальпий хладагента в характерных точках цикла. С этой целью нами разработана программа для расчёта циклов одноступенчатых парокompрессорных холодильных машин.

Рассматриваемый термодинамический цикл одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом между жидкостью и паром представлен на рис. 5. Расчёт цикла включает определение термодинамических свойств хладагента в характерных точках, удельной массовой и объёмной холодопроизводительности  $q_0$  и  $q_{0v}$ , удельной работы  $l_q$  и холодильного коэффициента  $\epsilon$ .

Свойства хладагентов рассчитываются по уравнениям состояния с помощью автоматизированной информационной системы, разработанной нами ранее [5]. Система позволяет определять свойства ряда чистых веществ, в том числе хладагентов R22, R32, R125, R134a, R143a, R290, R717, R729, R744, а также смесей хладагентов R32/R125, R125/R290, R134a/R290, R23/R744 и R41/R744 при 12 комбинациях независимых переменных.



Программа расчёта циклов, дополняющая эту систему, предусматривает на первом этапе ввод наименования хладагента (либо смеси) и значений температур испарения и конденсации. Далее рассчитываются свойства в характерных точках цикла по уравнениям состояния. Свойства в однофазной области определяются при независимых переменных  $p, t, p, h$  либо  $p, s$ , а свойства насыщенных пара и жидкости и влажного пара — при переменных  $p, x$ , причём на кривой насыщения  $x=1$  либо 0. На заключительном этапе рассчитываются характеристики цикла:  $q_0, q_{0v}, l_q$  и  $\epsilon$ .

Хладагентом может оказаться неазеотропная смесь. Для смесей в качестве температур испарения и конденсации принимаются температуры в конце указанных процессов, и по ним определяются соответствующие значения давлений. При втором варианте расчёта находятся температуры начала этих изобарных процессов и средние температуры на соответствующих изобарах. Тогда с помощью итерационного процесса первоначальные значения давления уточняются, пока средние температуры на изобарах не будут отличаться от заданных значений температур испарения и конденсации менее чем на 0,01 °С. В том случае, когда разность значений температуры в конце и начале

этих процессов превышает несколько градусов, смесь нежелательно использовать в качестве хладагента.

На основании заданного значения температуры конца конденсации рассчитывается температура жидкого хладагента после переохлаждения в регенеративном теплообменнике  $t_5 = t_4 - \Delta t$ , причём значение  $\Delta t$  также задаётся в числе исходных данных. По значениям давления конденсации и испарения и параметров точки 5 ( $t_5$  и  $p_5 = p_4$ ) определяются термодинамические свойства хладагента ( $t$ ,  $v$ ,  $h$ ,  $s$ ) в соответствующих точках цикла: 3, 4, 5, 7 и 8 (см. рис. 5).

На завершающем этапе расчёта определяются свойства влажного пара хладагента после дросселирования по известным аддитивным формулам, для чего предварительно вычисляется степень сухости  $x_6 = (h_6 - h_8) / (h_7 - h_8)$  с учётом равенства  $h_6 = h_5$ . Затем определяются свойства хладагента перед компрессором при независимых переменных  $p$  и  $h$ , где  $p_1 = p_7$ , а  $h_1$  рассчитывается на основании уравнения теплового баланса регенеративного теплообменника  $h_1 = h_7 + (h_4 - h_5)$ . Далее находят свойства хладагента после сжатия в компрессоре при независимых переменных  $p$  и  $s$  с использованием условий  $p_2 = p_3$ ,  $s_2 = s_1$ . На основании найденных значений энтальпии рассчитываются характеристики цикла  $q_0$ ,  $q_{ov}$ ,  $l_u$  и  $\epsilon$  по формулам:

$$q_0 = h_7 - h_6; q_{ov} = q_0 / v_1; l_u = h_2 - h_1; \epsilon = q_0 / l_u. \quad (1)$$

Программа позволяет также рассчитывать цикл одноступенчатой холодильной машины без регенеративного теплообмена, но с переохлаждением жидкости перед дроссельным вентилем и перегревом пара перед компрессором на заданные значения разностей

температур  $\Delta t_{ж}$  и  $\Delta t_n$ . Это даёт возможность, в частности, рассчитать характеристики цикла для стандартных условий работы машины: температура испарения  $t_u = -15$  °С, температура конденсации  $t_k = +30$  °С и переохлаждение жидкости  $\Delta t_{ж} = 5$  °С.

В табл. 1 приведены значения холодильного коэффициента  $\epsilon$  цикла одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом при  $t_u = -25 \dots -10$  °С,  $t_k = 25 \dots 40$  °С и  $\Delta t_{ж} = 5$  °С при работе на смесях R125/R290 и R134a/R290 азеотропного состава и близкого к азеотропному, а также на компонентах этих смесей и на R22. Из таблицы видно, что значения  $\epsilon$  для первой смеси на 9...27 %, а для второй — на 2...13 % меньше, чем при работе на R22. Вторая смесь на 5...18 % превосходит первую по энергетической эффективности (при сравнении смесей  $x_{R125} = 0,6$  с  $x_{R134a} = 0,2$  и  $x_{R125} = 0,8$  с  $x_{R134a} = 0,4$  соответственно). Значения коэффициента  $\epsilon$  смеси R125/R290 мало отличаются от соответствующих значений для R125 (в пределах  $\pm 1$  %) и на 9...23 % меньше величин  $\epsilon$  пропана. Компоненты смеси R134a/R290 имеют практически одинаковые значения холодильного коэффициента, которые на 4...19 % больше величин  $\epsilon$  смеси.

В табл. 2 представлены значения удельной объёмной холодопроизводительности  $q_{ov}$  смесей R125/R290 и R134a/R290, их компонентов и R22 в цикле одноступенчатой холодильной машины с регенеративным теплообменом при условиях, указанных выше. Из таблицы видно, что значения  $q_{ov}$  смеси R125/R290 на 12...31 % (при  $x_{R125} = 0,6$ ) и на 8...28 % (при  $x_{R125} = 0,8$ ) выше, чем при работе на R22 (несмотря на несколько меньшие по сравнению с R22 значения  $\epsilon$ ). Значения  $q_{ov}$  смеси R134a/R290 и R22

отличаются в пределах  $\pm 3,5$  %. В отличие от холодильного коэффициента, объёмная холодопроизводительность первой смеси на 11...21 % больше, чем второй (если сравнивать смеси  $x_{R125} = 0,6$  с  $x_{R134a} = 0,4$  и  $x_{R125} = 0,8$  с  $x_{R134a} = 0,2$  соответственно). Следовательно, при работе машины на смеси R125/R290 рабочий объём компрессора будет меньше, чем при использовании смеси R134a/R290. Как видно из табл. 2, значения  $q_{ov}$  смеси R125/R290 на 12...16 % больше соответствующих значений для R125 и на 26...29 % больше величин  $q_{ov}$  для пропана. Объёмная холодопроизводительность

**Таблица 1.** Значения холодильного коэффициента циклов одноступенчатой холодильной машины при работе на различных хладагентах

$t_k, ^\circ\text{C}$	$t_u, ^\circ\text{C}$					$t_u, ^\circ\text{C}$				
	-30	-25	-20	-15	-10	-30	-25	-20	-15	-10
для смеси R125/R290 при $x_{R125} = 0,6$						для смеси R125/R290 при $x_{R125} = 0,8$				
25	2,94	3,44	4,05	4,82	5,80	2,99	3,49	4,09	4,85	5,82
30	2,56	2,98	3,48	4,09	4,85	2,59	3,01	3,50	4,11	4,86
35	2,23	2,59	3,00	3,50	4,10	2,25	2,59	3,00	3,49	4,09
40	1,95	2,24	2,59	3,00	3,49	1,94	2,23	2,58	2,98	3,46
для смеси R134a/R290 при $x_{R134a} = 0,2$						для смеси R134a/R290 при $x_{R134a} = 0,4$				
25	3,30	3,81	4,43	5,21	6,21	3,16	3,67	4,29	5,07	6,08
30	2,92	3,34	3,85	4,48	5,27	2,79	3,21	3,72	4,35	5,14
35	2,58	2,94	3,37	3,88	4,51	2,47	2,83	3,25	3,77	4,40
40	2,29	2,60	2,96	3,39	3,90	2,18	2,49	2,85	3,28	3,80
для R22						для R125				
25	3,45	3,95	4,56	5,34	6,35	3,02	3,51	4,11	4,85	5,82
30	3,07	3,49	4,00	4,63	5,41	2,61	3,01	3,49	4,09	4,84
35	2,75	3,11	3,54	4,05	4,68	2,25	2,58	2,98	3,46	4,06
40	2,47	2,78	3,14	3,57	4,08	1,92	2,2	2,54	2,93	3,41
для R134a						для R290				
25	3,43	3,94	4,57	5,36	6,38	3,41	3,91	4,53	5,31	6,32
30	3,04	3,49	3,99	4,62	5,42	3,02	3,44	3,95	4,58	5,36
35	2,70	3,07	3,50	4,03	4,67	2,68	3,04	3,46	3,98	4,61
40	2,41	2,72	3,09	3,53	4,06	2,38	2,69	3,05	3,48	4,00

**Таблица 2.** Значения удельной объёмной холодопроизводительности (кДж/м<sup>3</sup>) циклов одноступенчатой холодильной машины при работе на различных хладагентах

$t_{кв}, °C$	$t_{ис}, °C$					$t_{ис}, °C$				
	-30	-25	-20	-15	-10	-30	-25	-20	-15	-10
для смеси R125/R290 при $x_{R125}=0,6$						для смеси R125/R290 при $x_{R125}=0,8$				
25	1505	1879	2314	2819	3400	1456	1816	2239	2733	3305
30	1404	1756	2167	2644	3194	1353	1691	2089	2555	3095
35	1303	1634	2020	2469	2988	1248	1564	1937	2373	2880
40	1201	1510	1871	2292	2779	1142	1435	1782	2188	2662
для смеси R134a/R290 при $x_{R134a}=0,2$						для смеси R134a/R290 при $x_{R134a}=0,4$				
25	1209	1485	1808	2183	2617	1185	1477	1820	2220	2683
30	1147	1411	1719	2077	2492	1120	1398	1725	2106	2547
35	1084	1335	1629	1970	2366	1056	1319	1629	1991	2411
40	1020	1258	1537	1862	2238	990,0	1239	1533	1876	2274
для R22						для R125				
25	1187	1461	1783	2159	2596	1278	1595	1973	2422	2950
30	1143	1407	1717	2082	2503	1181	1477	1832	2252	2749
35	1098	1352	1651	2002	2408	1082	1357	1687	2079	2543
40	1051	1296	1583	1920	2311	979,4	1233	1537	1901	2330
для R134a						для R290				
25	648,5	823,9	1036	1290	1593	1069	1307	1586	1910	2284
30	618,0	785,9	989,2	1233	1524	1019	1246	1513	1824	2184
35	587,2	747,5	941,8	1175	1454	966,8	1184	1439	1737	2081
40	555,8	708,5	893,7	1116	1382	913,9	1121	1364	1648	1976

смеси R134a/R290 больше, чем у R134a и пропана соответственно на 38...45 % и 10...13 %.

Большее значение  $q_0$  у смесей по сравнению с компонентами объясняется тем, что данные азеотропные смеси имеют при той же температуре более высокое давление насыщения, чем их компоненты. По указанной причине у смеси уменьшается удельный объём  $v_1$  пара, поступающего в компрессор. У пропана удельный объём  $v_1$  и массовая холодопроизводительность  $q_0$  значительно больше, чем у R125 и R134a. Благодаря более высоким значениям давления удельный объём смеси примерно такой же, как и у альтернативных хладагентов (либо даже меньше). В то же время значение  $q_0$  смеси больше, чем у R125 и R134a. Например, при температурах конденсации и испарения +30 и -15 °C значения  $q_0$ ,  $p_n$  и  $v_1$  соответственно равны: для R125 — 92,91 кДж/кг, 0,4048 МПа и 0,04125 м<sup>3</sup>/кг; для R290 — 292,48 кДж/кг, 0,2913 МПа и 0,1604 м<sup>3</sup>/кг, а для смеси R125/R290 азеотропного состава — 112,12 кДж/кг, 0,5124 МПа и 0,04239 м<sup>3</sup>/кг. По сравнению с R125 значение  $q_0$  увеличилось на 20,7 %, а  $v_1$  всего лишь на 2,8 %, что и приводит к существенному росту объёмной холодопроизводительности (на 17,4 %).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ данных о свойствах смесей R125/R290 и R134a/R290 в состоянии насыщения показал существование составов, для которых значения температуры жидкой и паровой фаз на изобарах

равны либо отличаются не более чем на 2 °C, что свидетельствует о возможности использования этих смесей в качестве хладагентов.

Для смеси R134a/R290 при концентрации R134a 0,2 и 0,4 мольной доли холодильный коэффициент при температурах испарения от -30 до -10 °C и конденсации 25...40 °C на 5...18 % выше, чем для смеси R125/R290 при  $x_{R125}=0,6$  и 0,8. Следовательно, с энергетической точки зрения смесь R134a/R290 имеет преимущество перед смесью R125/R290. В то же время необходимый рабочий объём компрессора при работе на смеси R125/R290 будет меньше в среднем на 16 %.

Значения холодильного коэффициента смесей в среднем на 2...27 % ниже, чем у R22 и на 1...23 % ниже, чем у компонентов. Несмотря на более низкие значения  $\epsilon$ , объёмная холодопроизводительность смесей на 12...45 % выше, чем у чистых веществ. Последнее объясняется тем, что у рассматриваемых азеотропных смесей в состоянии насыщения по сравнению с компонентами при одинаковых температурах значения давления оказываются больше.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. UNEP. Montreal Protocol on Substances That Deplete The Ozone Layer, Final Act: Date — 11 September 1987. — 6 p.
2. United Nations on Climate Change. Global Warming General Convention Kyoto, 1997. — 8 p.
3. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Уравнение состояния смеси хладагентов R125/R290// Холодильная техника і технологія. — 2006. — №1. — С. 25-28.
4. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Уравнение состояния смеси хладагентов R134a/R290// Проблеми техніки. — 2006. — № 1. — С. 66-73.
5. **Вассерман А.А., Мальчевский В.П.** Система для расчёта теплофизических свойств криогенных веществ и альтернативных хладагентов// Технические газы. — 2007. — № 5. — С. 57-63.
6. **Загоруйко В.А., Голиков А.А.** Судовая холодильная техника. — Киев: Наукова думка, 2000. — 607 с.
7. **Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.** Термодинамика растворов. — М.: Энергия, 1980. — 287 с.