

УДК 536.423:534.2

## **РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР И СКОРОСТЬ ЗВУКА В HFC-236 (CF<sub>3</sub>—CHF—CHF<sub>2</sub>)**

**С.Г. КОМАРОВ, В.А. ГРУЗДЕВ**

*Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск*

На ультразвуковом интерферометре в диапазоне частот 0,164 – 8,16 МГц измерена скорость звука в газообразном и жидком HFC-236 (CF<sub>3</sub>—CHF—CHF<sub>2</sub>) при температурах 0 – 140 °С. В исследованном диапазоне параметров дисперсия скорости звука не наблюдалась. На основе полученных экспериментальных данных определены давление пара и скорость звука на кривой насыщения. Температура кипения HFC-236 при нормальных условиях равна  $4,35 \pm 0,3$  °С.

Фторированные углеводороды (HFC), не содержащие атомов хлора, в последнее время привлекают внимание исследователей как экологически безопасные химические соединения, перспективные для применения в качестве рабочих веществ в ряде технологий. В частности, для холодильной техники и производства аэрозолей представляют интерес фторпроизводные соединения пропана, имеющие при нормальном давлении сравнительно низкие температуры кипения. К сожалению, физико-химические свойства этих веществ практически не исследованы и прежде всего из-за отсутствия их широкого производства.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и следования скорости звука и давления насыщенного пара HFC-236.

### **МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ**

Измерение скорости звука проводилось на ультразвуковом интерферометре с переменной базой — расстоянием между излучателем и приемником звука. Принципиальная измерительная схема интерферометра показана на рис. 1. Плавное поступательное перемещение приемника со скоростью около 1 мм/мин осуществлялось с помощью электродвигателя через сильфонное уплотнение и измерялось оптическим длиномером ИЗВ-2 с ценой деления 1 мкм. Для компенсации изменения объема интерферометра в его конструкции предусмотрен второй идентичный сильфон, который жестко связан с первым, но деформируется при перемещении приемника в противофазе. Устройство интерферометра, система термостатирования и методика подготовки исследуемого вещества подробно описаны в [1]. В данной работе в качестве излучателя и приемника акустических сигналов применялись преобразователи из ниобата лития (диаметром 24 и толщиной 3,14 мм). Их рабочие поверхности покрывались алюминием путем напыления. Температуру измеряли образцовыми термометрами сопротивления 1-го разряда ПТС-10 с погрешностью 0,02 °С, давление — образцовыми манометрами типа МО и ВО класса точности 0,15 и 0,25, атмосферное давление — контрольным барометром-анероидом М67 с погрешностью 0,8 мм рт. ст. Скорость звука  $c$  (м/с) рассчитывали по числу

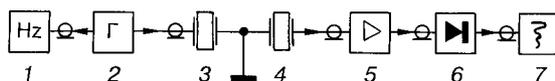


Рис. 1. Принципиальная схема интерферометра.

1 — частотомер ЧЗ-63, 2 — генератор Г4-1А, 3 — излучатель, 4 — приемник, 5 — селективный вольтметр В6-1, 6 — детектор, 7 — самописец Н3021-1.

резонансных пиков  $N$  на интерферограмме, полученных при перемещении приемника на расстояние  $L$ , и результатам измерения частоты  $f$  по формуле

$$c = 2Lf / N. \quad (1)$$

Поправки на дифракцию не превышали 0,01 % на минимальной частоте 164 кГц и не учитывались, поскольку основная часть измерений проводилась на частотах 1,13 – 8 МГц.

Для оценки инструментальной погрешности измерения скорости звука были проведены контрольные опыты на аргоне. Отличие полученных данных от наиболее достоверных экспериментальных [2] составило не более 0,05 %, а от расчетных [3] при давлении  $p < 0,1$  МПа — не более 0,07 – 0,13 %. Стандартное отклонение результатов измерений на аргоне не превышало 0,03 %.

В опытах на НФС-236 при  $p \geq 0,05$  МПа инструментальная погрешность была такой же, как в опытах на аргоне, т. е. не превышала 0,1 %, а при  $p < 0,02$  МПа увеличивалась до 0,25 % из-за ухудшения качества интерферограммы и уменьшения числа  $N$  в формуле (1). Погрешности отнесения, обусловленные погрешностями измерения температуры и давления, для газовой фазы НФС-236 составляли 0,02 и 0,01 %, для жидкой — 0,05 и 0,1 % соответственно. Влияние чистоты исследуемого продукта на достоверность полученных в работе данных о скорости звука и давлении насыщенного пара рассмотрено ниже.

Образцы НФС-236 были синтезированы в РИЦ «Прикладная химия» (Санкт-Петербург). По данным изготовителя, исходный продукт содержал (по массе) около 2,5 % НФС-245 и не менее 97 % НФС-236. Перед заполнением интерферометра продукт подвергался дополнительной очистке от летучих примесей. Для этого порция жидкой фазы исходного продукта помещалась в предварительно откачанный промежуточный сосуд (термокомпрессор), охлаждалась жидким азотом и очищалась от низкомолекулярных примесей специальной откачкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Измерения скорости звука проводились по изотермам от 0 до 140 °С с интервалом 20 °С при  $p = 0,004 - 3$  МПа на частотах  $f = 0,164 - 8,16$  МГц. Основная часть данных получена при 1,13 МГц. На частоте 8,16 МГц измерения проводились только при  $p > 0,08$  МПа. Получено 156 экспериментальных значений скорости звука. Дисперсия скорости звука в области исследованных параметров не наблюдалась.

Результаты измерений показаны в табл. 1 и на рис. 2. Как видно, в жидкой фазе скорость звука практически линейно возрастает с увеличением давления. В газовой фазе уже при невысоких давлениях ( $p > 0,2$  МПа) изотермы имеют заметную кривизну, что указывает на существенную неидеальность пара.

Изотермы скорости звука в газовой фазе были аппроксимированы полиномами 1-й – 3-й степени относительно давления, и экстраполяцией получены значения идеально-газовой скорости звука  $c_0$  при  $p = 0$ . Погрешность определения  $c_0$  составляет 0,2 – 0,3 %. Оценку систематической погрешности данных о скорости звука, обусловленной, в частности, наличием примесей в исследуе-

Таблица 1

## Скорость звука в жидком и газообразном HFC-236

$p$ , МПа	$c$ , м/с	$p$ , МПа	$c$ , м/с	$p$ , МПа	$c$ , м/с	$p$ , МПа	$c$ , м/с
Температура 0 °С							
0,0193	126,16	0,0305	125,48	0,0516	124,49	0,0748	123,24
0,0823	123,00	0,0847	123,46	0,0862	123,77		
Температура 20 °С							
0,0042	131,28	0,0104	131,29	0,0252	130,66	0,0503	129,57
0,0808	128,21	0,0808	128,40	0,0808	128,34	0,1663	124,79
0,1663	124,82	0,1663	125,08	0,1665	124,67	0,1832	124,11
0,1832	124,24	0,1832	124,21	0,1904	124,24	0,1904	124,43
0,1846	599,29	0,1954	597,69	0,1989	597,09	0,1989	596,92
0,1998	597,70	0,2219	596,97	0,2416	596,82	0,2488	597,00
0,4051	598,62	0,6145	600,54	2,1804	603,77	2,9885	608,51
Температура 40 °С							
0,0047	135,40	0,0098	135,02	0,0299	134,50	0,0399	134,38
0,0466	134,40	0,0720	133,46	0,1254	131,54	0,1522	130,74
0,1590	130,34	0,1604	130,50	0,1816	129,38	0,1834	129,67
0,2560	127,05	0,3156	123,62	0,3156	124,05	0,3240	123,78
0,3240	123,84	0,3293	123,81	0,3300	123,70	0,3416	123,64
0,3482	123,60	0,3512	123,56	0,3623	123,57	0,3736	123,50
0,3732	516,76	0,3738	516,67	0,3738	516,56	0,3739	516,80
0,6115	518,79	0,6185	519,80	1,1167	523,49	1,5909	527,57
2,0727	532,54	2,3699	535,45				
Температура 60 °С							
0,0041	140,07	0,0095	139,02	0,0226	139,12	0,0520	138,25
0,0785	136,68	0,1014	137,05	0,2167	133,65	0,2585	132,32
0,3584	129,50	0,3589	129,31	0,5133	124,29	0,6072	120,92
0,6427	120,42	0,6642	434,92	1,0881	440,31	1,5892	446,36
2,0508	451,87	2,5043	457,22				
Температура 80 °С							
0,0099	143,70	0,0481	142,53	0,0851	141,92	0,1006	141,63
0,1692	139,91	0,2968	136,97	0,5036	131,52	0,6579	127,05
1,0028	115,55	1,0311	115,00	1,0584	355,14	1,0630	114,66
1,0812	354,48	1,0817	353,71	1,1159	354,46	1,8668	366,97
Температура 100 °С							
0,0135	146,93	0,0534	146,37	0,0922	145,64	0,1989	143,58
0,2627	142,37	0,4784	137,99	0,6960	133,16	0,9771	126,43
1,2617	118,32	1,4997	110,03	1,6032	106,20	1,6395	105,29
1,6554	105,82	1,6579	266,81	1,6704	265,44	1,6766	267,58
1,6837	266,50	1,6957	268,66	1,7270	268,06	1,8900	267,22
1,9613	266,14	2,1008	272,92	2,2206	272,04	2,4798	278,54
2,5601	283,57						
Температура 120 °С							
0,0331	150,90	0,0935	149,83	0,1928	148,24	0,3024	146,44
0,6510	140,64	1,1484	130,86	1,1814	130,56	1,6780	118,60
1,7424	115,88	2,1081	104,60	2,4589	91,14	2,4710	92,76
2,4730	92,76	2,4780	92,23	2,4786	91,76	2,4870	173,27
2,5503	173,17	2,6866	179,06	2,6891	178,31	2,9519	192,13
Температура 140 °С							
0,0195	155,28	0,0927	154,45	0,2396	153,43	0,6940	145,54
1,2334	137,14	1,7565	127,58	2,2491	117,24	2,4570	111,33

мом продукте, можно найти, используя соотношение между  $c_0$  и молярной идеально-газовой теплоемкостью  $C_{p0}$

$$c_0^2 = RT/M/(1 - R/C_{p0}), \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $M$  — молекулярная масса газа. Для многоатомных газов отношение  $R/C_{p0} = 0,05 - 0,1$ , поэтому относительная погрешность определения скорости звука по формуле (2) в 20 – 40 раз меньше, чем относительная погрешность в используемом значении  $C_{p0}$ . Поскольку экспериментальные данные о теплоемкости HFC-236 отсутствуют, они были приближенно (с погрешностью 5 – 8 %) рассчитаны по данным о теплоемкости пропана  $C_1(T)$  и октафторпропана  $C_2(T)$  по формуле

$$C_{p0}(T) = C_1(T) - (C_2(T) - C_1(T)) n/8, \quad (3)$$

где  $n$  — число атомов водорода в молекуле исследуемого газа. Рассчитанные по (2) и (3) значения идеально-газовой скорости звука совпали с величинами, полученными по экспериментальным данным в пределах погрешности определения последних. Это позволяет сделать вывод о том, что газовая фаза и исследуемого вещества не содержит значительного количества примесей других газов. В пользу такого вывода указывает также хорошая воспроизводимость результатов измерений вблизи кривой насыщения.

Давление насыщения на каждой изотерме фиксировалось по резкому и значению (скачку) скорости звука в момент пересечения кривой насыщения (появления другой фазы). Полученные таким методом данные (табл. 2) были аппроксимированы обобщенными уравнениями, рекомендуемыми в [4] для кривой насыщения органических веществ. Наилучшее описание экспериментальных данных получено при критической температуре  $T_{кр} = 407 \pm 5$  К

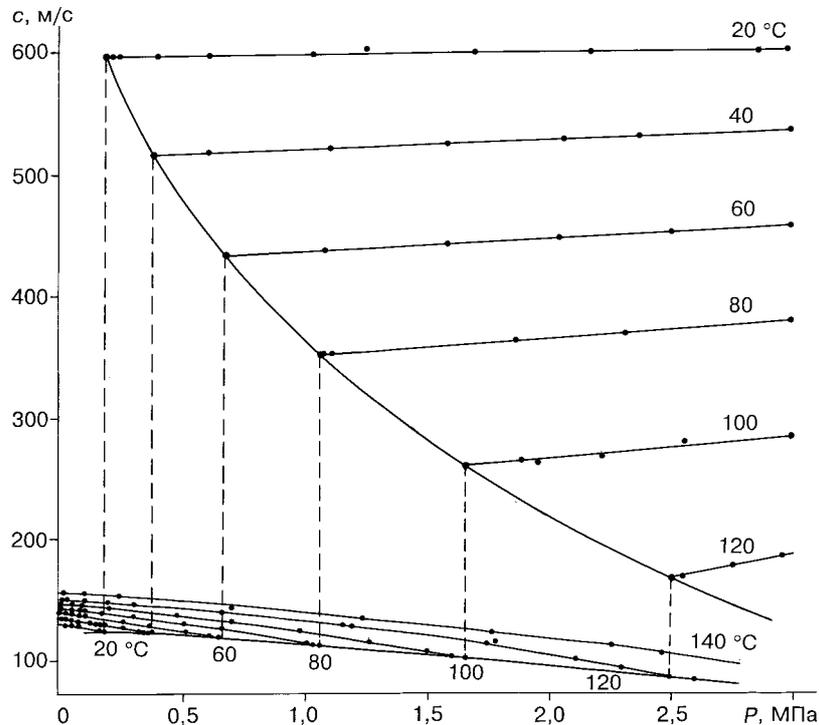


Рис. 2. Скорость звука в жидком и газообразном HFC-236.

Таблица 2

Давление пара ( $p$ ) и скорость звука в жидкости ( $c'$ ) и в паре ( $c''$ ) на кривой насыщения

Параметр	Температура, °С						
	0	20	40	60	80	100	120
$p$ , МПа	0,0845	1,1898	0,3715	0,6560	1,071	1,657	2,480
$c'$ , м/с		597,0	516,6	434,9	353,7	264,0	173,2
$c''$ , м/с	123,0	124,2	123,5	120,4	115,0	105,3	91,80

( $134 \pm 5$  °С) и нормальной температуре кипения  $T_{\text{кип}} = 277,5 \pm 0,3$  К (4,35 °С). Стандартное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости, равное 0,002 МПа, не превышает погрешности их определения описанным выше методом. Оценки погрешностей вычислений  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кип}}$  были найдены в результате вариантных расчетов с использованием разных статистических весов и уравнений для давления пара на кривой насыщения. Полученное значение  $T_{\text{кр}}$  в пределах погрешности согласуется с данными [5], а значение  $T_{\text{кип}}$  на 5 град превышало соответствующую величину, рекомендуемую в указанном справочнике. К сожалению, в [5] не приведены ни метод, ни погрешности определения  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кип}}$ . Хроматографический анализ пробы жидкой фазы исходного продукта и пробы, взятой из термокомпрессора после окончания измерений, показал, что массовое содержание примесей в обоих случаях составляет около 7 %. Поскольку исходный продукт в процессе измерений подвергался многократной очистке от летучих примесей, можно предположить, что оставшиеся примеси имеют более высокие температуры кипения и молекулярные массы по сравнению с HFC-236. Расчет показал, что повышение  $T_{\text{кип}}$  такими примесями при указанной выше концентрации не может превышать 1,78 °С. К аналогичному выводу приводит анализ экспериментальных данных о давлении насыщения растворов фреонов, близких по свойствам к HFC-236. Так, добавление к HFC-125 около 20 % HFC-143a повышает температуру кипения не более чем на 0,1 °С [6]. В связи с этим рекомендуемое в [5] значение  $T_{\text{кип}}$  для HFC-236 представляется заниженным и требует уточнения.

Из полученных результатов следует, что обнаруженные хроматографическим анализом примеси не являются продуктами термического разложения и, вероятнее всего, представляют собой технологические высокомолекулярные примеси, растворенные в жидкой фазе.

Авторы признательны Д.Д. Молдавскому (РНЦ “Прикладная химия”), предоставившему для исследования образцы HFC-236, Г.Г. Фурину (ИОХ СО РАН), выполнившему анализы этих образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 96-02-19072a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров С.Г. Экспериментальное исследование скорости и дисперсии ультразвука в азотном тетроксиде // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. — 1976. — Вып. 1, № 3. — С.57 – 61.
2. Goring G.E. Velocity of sound in argon at atmospheric pressure in the temperature range 300-540 K // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 54, No. 10. — P. 4514.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — 2-е изд. — М.: Наука, 1972. — 720 с.
4. Филиппов Л.П. Подobie свойств веществ. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. — 256 с.
5. Промышленные фторорганические продукты: Справочник / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. — 2-е изд. — СПб: Химия, 1996. — 554 с.
6. Widiatmo I.V., Sato H., Watanabe K. Bubble-point pressures and densities of binary R-125 and R-143a system // Int. J. Thermophys. — 1995. — Vol. 16, No. 3. — P. 801 – 810.

*Статья поступила в редакцию 14 ноября 1997 г.*