

Bogusław Białko

Termodynamiczne aspekty stosowalności mieszanki węglowodorów nasyconych do realizacji obiegów lewobieżnych



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

Bogusław Białko

TERMODYNAMICZNE ASPEKTY
STOSOWALNOŚCI MIESZANINY
WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH
DO REALIZACJI
OBIEGÓW LEWOBIEŻNYCH



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2019

Recenzenci

Krzysztof DUTKOWSKI
Piotr SZULC

Opracowanie redakcyjne

Hanna BASARA

Korekta

Mariola SKROBAŃSKA

Projekt okładki

Janusz M. SZAFRAN

Wszelkie prawa zastrzeżone. Niniejsza książka, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2019

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>;

e-mail: oficwyd@pwr.edu.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-076-5

Druk i oprawa: beta-druk, www.betadruk.pl

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów i oznaczeń	3
1. Wprowadzenie	5
2. Wstęp	9
3. Czynniki naturalne stosowane do realizacji obiegów lewobieżnych	9
3.1. Obiegi porównawcze sprężarkowych systemów lewobieżnych realizowanych z udziałem czynników naturalnych	16
3.2. Charakterystyka czynników naturalnych stosowanych w chłodnictwie	24
3.3. Wybór obiegów porównawczych dla węglowodorów jednorodnych. Analiza porównawcza	40
4. Mieszanki wieloskładnikowe węglowodorów	49
4.1. Modelowanie właściwości cieplnych i fizycznych	50
4.2. Konstrukcja wykresów fazowych mieszanin czynników naturalnych	52
5. Obieg porównawczy dla mieszanin zeotropowych	57
5.1. Obieg chłodniczy	58
5.2. Obieg pompy ciepła	59
5.3. Uśredniona temperatura obiegu	60
6. Analiza prawidłowości wyboru obiegów porównawczych	65
7. Wyniki modelowania obiegów teoretycznych	75
8. Mieszanki czynników chłodniczych	77
9. Eksperymentalna weryfikacja wyników modelowania mieszanin	83
10. Węglowodory nasycone w wieloskładnikowych mieszaninach czynników chłodniczych	91
10.1. Mieszanki wysokotemperaturowe	91
10.2. Mieszanki niskotemperaturowe	94
11. Wnioski	105
Załącznik	107
Bibliografia	113
Thermodynamic aspects of the applicability of saturated hydrocarbon mixtures in refrigeration cycles. Summary	119

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

B	–	egzergia, J
b	–	egzergia właściwa, J/kg
\dot{B}	–	strumień egzergii, J/s
c	–	ciepło właściwe, J/(kg·K)
COP	–	współczynnik wydajności chłodniczej
E	–	energia, J, Wh
F	–	modyfikacja Soave
H	–	entalpia, J
h	–	entalpia właściwa, J/kg
L	–	praca, J
l	–	praca właściwa, praca jednostkowa, jednostkowa praca techniczna (sprężania izentropowego), J/kg
m	–	masa, kg
m	–	wykładnik politropy
\dot{m}	–	natężenie przepływu masowe, strumień masy, kg/s
P	–	ciśnienie absolutne, Pa
p	–	ciśnienie, Pa
Q	–	ciepło, J
\dot{Q}	–	strumień ciepła, wydajność cieplna, J/s
q	–	jednostkowa (właściwa) ilość energii cieplnej, J/kg
q_k	–	jednostkowa wydajność cieplna skraplacza, J/kg
q_v	–	jednostkowa objętościowa wydajność chłodnicza, J/kg
q_0	–	jednostkowa masowa wydajność chłodnicza, J/kg
R	–	indywidualna stała gazowa, J/(mol·K)
S	–	entropia, J/K
s	–	entropia właściwa, J/(kg·K)
T	–	temperatura bezwzględna, K
t	–	temperatura, °C
t_1, t_2	–	temperatura przemiany sprężania początkowa (1) i końcowa (2), °C
U	–	energia wewnętrzna (termodynamiczna), J
u	–	energia wewnętrzna właściwa, J/kg
V	–	objętość, m ³
v	–	objętość właściwa, m ³ /kg
x	–	stopień suchości pary, –
Δ	–	przyrost wielkości fizycznej
ε	–	współczynnik efektywności chłodniczej obiegu
η	–	sprawność, stopień doskonałości
τ	–	czas, s
ξ	–	stężenie roztworu, g/g

Indeksy górne

- r* – rekuperacja
- ' – ciecz nasycona ($x = 0$)
- " – para nasycona sucha ($x = 1$)

Indeksy dolne

- b* – egzergetyczny
- bu* – butan
- C* – obieg Carnota
- c* – wielkość całkowita, ciecz
- d* – dolne źródło ciepła, dochłodzenie
- g* – górne źródło ciepła, grzanie
- k* – skraplanie, kondensacja
- kr* – krytyczny
- L* – obieg Lorenza, obieg Lindego
- m* – mieszanina
- ob* – obieg
- ot* – otoczenie
- p* – przegrzanie, obieg przegrzany, para
- pr* – propan
- r* – rozprężarka
- s* – wielkość izentropowa, sprężanie
- t* – wielkość teoretyczna, techniczna
- u* – wielkość użyteczna
- v* – objętość
- 0 – parowanie

1. WPROWADZENIE

Jedną z licznych metod obniżenia i utrzymania temperatury obiektu względem jego temperatury początkowej lub temperatury otoczenia [1, 53] jest zastosowanie termodynamicznych obiegów lewobieżnych. Powszechnie używa się w tym celu urządzeń cieplnych (sprężarkowych urządzeń chłodniczych), w których krążący czynnik roboczy o specyficznych właściwościach termofizycznych umożliwia przemiany i przebieg odpowiednich procesów [53].

Technika chłodnicza stara się sprostać obowiązującym wymaganiom wynikającym z konieczności oszczędzania energii i ochrony środowiska naturalnego, sięga po źródła energii odnawialnej, adaptuje nowe technologie, nośniki ciepła, miniaturyzację. Wszystko to ma poprawić efektywność urządzeń, zmniejszyć energochłonność, obniżyć koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, zwiększyć komfort życia. Pojawiają się zupełnie nowe rozwiązania procesowe i czynniki chłodnicze, ale również te kiedyś odrzucone zaczynają ponownie cieszyć się zainteresowaniem [2, 3, 22]. W zestawieniu z obecnymi trendami okazują się bowiem nowatorskie, ekologiczne, termodynamicznie uzasadnione i ekonomicznie opłacalne. To wszystko wymaga jednak dobrej znajomości podstaw termodynamiki. Projektanci i konstruktorzy są zmuszani już podczas obliczeń cieplnych i projektów koncepcyjnych sięgać po rozwiązania optymalne, projektować obiegi termodynamiczne, które w określonych warunkach zagwarantują maksymalizację efektów.

Od wielu lat względy ekologiczne kierują uwagę badaczy systemów cieplnych w kierunku naturalnych czynników chłodniczych, których największą zaletą jest brak negatywnego oddziaływania na otoczenie. Skłoniło to przemysł do eliminowania substancji, które ze względu na skład chemiczny powodowały degradację środowiska. W wielu ośrodkach naukowych analizuje się możliwość ponownego zastosowania czynników pochodzenia naturalnego, znanych od dawna, lecz wypartych w latach 60. ubiegłego stulecia przez czynniki syntetyczne [23].

Okazało się, że takie ograniczanie wpływu działalności człowieka na klimat oprócz zmniejszenia emisji szkodliwych substancji może być również związane z oszczędzaniem energii napędowej systemów energetycznych, optymalizowaniem konstrukcji, modyfikowaniem technologii wytwarzania i prowadzić do zwiększania efektywności regulacji i automatyzacji usprawniającej eksploatację [73]. W ostatnich latach pojawiają się rozwiązania proponujące zastosowanie dobrze znanych czynników naturalnych i ich mieszanin [38]. Największym zainteresowaniem cieszą się dwutlenek węgla,

propan, izobutan, *n*-butan, ich mieszaniny oraz pochodne. Jednak stanu wiedzy na temat pełnego wykorzystania specyficznych właściwości termofizycznych takich substancji w typowych obiegach chłodniczych nie można uznać za zadowalający [38, 98].

W monografii autor skoncentrował się na skutkach cieplnych i termodynamicznych wykorzystania węglowodorów nasyconych w technice chłodniczej. Przedstawił analizę możliwości zwiększenia zastosowania czynników naturalnych, a zwłaszcza ich mieszanin, w ziębiarkach i pompach ciepła. Zwrócił uwagę na szczególną właściwość węglowodorów nasyconych, jaką jest nieizotermiczność przemian fazowych ich mieszanin zeotropowych i wynikające stąd implikacje teoretyczne, takie jak dobór i analiza termodynamiczna porównawczego obiegu lewobieźnego do minimalizacji strat egzegetycznych w projektowaniu konstrukcyjno-eksploatacyjnym wymienników ciepła.

Na podstawie uogólnionego modelu matematycznego autor zanalizował zasady doboru parametrów termodynamicznych czynników obiegowych do realizacji założonych wymagań cieplnych oraz wpływ rodzaju czynnika na efektywność energetyczną obiegu lewobieźnego. Na tej podstawie zaproponował mieszaniny wieloskładnikowe w charakterze czynnika roboczego, których przydatność zweryfikował eksperymentalnie.

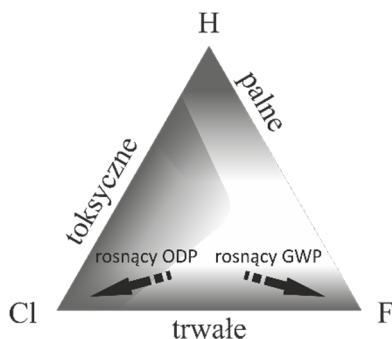
2. WSTĘP

Dotychczas doliczono się około 60 rozmaitych substancji chemicznych stosowanych z różnym powodzeniem jako czynniki chłodnicze do sztucznego obniżania temperatury [17, 57]. Niestety podczas doboru tych czynników koncentrowano się na ich zaletach termodynamicznych, zapominając niekiedy o warunkach bezpieczeństwa, aspektach ekonomicznych czy ekologicznych. Tworzono substancje o poprawionych właściwościach, jednak ciągle okazywało się, że nie można przewidzieć wszystkich problemów, jakie mogą pojawić się wskutek posługiwania się nowymi technologiami i substancjami.

Błądne okazało się przekonanie o zaletach chloro- i fluoropochodnych węglowodórów alifatycznych (freonów) ugruntowywane od czasu ich wynalezienia [17, 55, 74]. O ile przydatność freonów w urządzeniach chłodniczych była bezsporna, o tyle bezpieczeństwo ich stosowania stało się stopniowo bardzo dyskusyjne. Wiele osób zginęło na skutek uduszenia w maszynowniach chłodniczych, gdzie ulatniający się freon wyparł tlen z atmosfery. Dodatkowo wykryte w latach 80. ubiegłego stulecia działanie tych substancji niszczące warstwę ozonową spowodowało całą lawinę zdarzeń. Ich niwelowanie rozpoczęło się od przyjęcia Konwencji Wiedeńskiej o Ochronie Warstwy Ozonowej [26] oraz Protokołu Montrealskiego [27] i obejmowało na przestrzeni lat coraz większe ograniczenia w użytkowaniu tych substancji oraz wprowadzanie poprawek do protokołu z Londynu [28], Kopenhagi [29], ponownie Montrealu [30], Pekinu [31] oraz Kigali. Ta ostatnia poprawka została ratyfikowana przez Polskę 7 stycznia 2019 roku [42].

Obecność gazów zwanych cieplarnianymi w atmosferze powoduje zmniejszenie emisji promieniowania cieplnego, przez co dochodzi do wzrostu średniej temperatury na Ziemi. Wśród substancji odpowiedzialnych za ten efekt znajduje się część czynników chłodniczych, również tych, które wprowadzono jako substytuty czynników destrukcyjnych dla ozonu. Tę potencjalną zdolność wpływania na akumulację ciepła powodującą wzrost temperatury otoczenia Ziemi szacuje się za pomocą liczby GWP (ang. *Global Warming Potential*) w okresie 100 lat, a jako punkt odniesienia przyjmuje się GWP dla $\text{CO}_2 = 1$. W celu ograniczenia powstawania efektu cieplarnianego podpisano w 1997 roku Protokół z Kioto [39], którego obowiązywanie przedłużano i rozszerzano na dalsze lata przez przyjęcie porozumienia w Ad-Dausze [32, 40] oraz podpisanie porozumienia w Paryżu na konferencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu [41].

Chemiczny skład cząsteczki czynnika chłodniczego decyduje o sposobie jej oddziaływania z otoczeniem. Atomy wodoru w cząsteczce decydują o palności substancji, obecność chloru wpływa na toksyczność oraz degradację warstwy ozonowej (szacowanej za pomocą współczynnika ODP (ang. *Ozone Depletion Potential*)), natomiast atomy fluoru zwiększają trwałość cząsteczki [18, 57, 95]. Na rysunku 2.1 pokazano, jak obecność chloru, fluoru i wodoru w molekułe czynnika chłodniczego wpływa na toksyczność, palność i trwałość chemiczną związku chemicznego oraz wartości współczynników ODP i GWP [58].



Rys. 2.1. Związek między zawartością chloru, fluoru i wodoru w cząsteczce czynnika chłodniczego a jego właściwościami

Mimo że tylko pewien procent produkcji freonów jest wykorzystywany w chłodnictwie, to właśnie instalacje chłodnicze obciąża się zarówno skutkami ich bezpośredniego szkodliwego działania w wyniku ucieczki czynnika na zewnątrz, jak i skutkami emisji produktów spalania podczas produkcji energii potrzebnej do napędu sprężarek, klimatyzatorów, generatorów absorpcyjnych itp. Rodzaj i jakość stosowanych czynników wpływa pośrednio na poziom produkcji i emisji dwutlenku węgla do atmosfery pochodzącego z paliw do produkcji energii do napędu tych urządzeń. Wyemitowany dwutlenek węgla uczestniczy w blokadzie emisji promieniowania Ziemi, powodując jej dodatkowe ocieplenie, co również szacuje się za pomocą współczynnika GWP (tabela 2.1).

Obecność czynników chłodniczych w atmosferze jest monitorowana; na podstawie pomiarów można obserwować, w jakim tempie następuje zmiana ich stężenia [69]. Z monitoringu prowadzonego przez instytucje ONZ w latach od 1944–2004 wynika, że 80% wyprodukowanego czynnika R22 zostało wyemitowane do atmosfery na skutek nieszczelności, złej obsługi i złego serwisu. Między rokiem 1990 i 2005 natomiast około 50% produkcji R134a znalazło się w atmosferze.

Ważnym kierunkiem rozwoju techniki chłodniczej stało się ograniczenie emisji czynników chłodniczych. Osiąga się to przez obniżenie produkcji i konsumpcji chloro- i fluorowęglowodorów (CFC) i wodorochloro- i fluorowęglowodorów (HCFC) lub przez całkowitą ich eliminację z produkcji i użycia. Obniżenie emisji czynników chłodni-

czych jest możliwe przez projektowanie i budowę układów hermetycznych, zmniejszenie ilości czynnika w układzie przez zwartą konstrukcję czy krótsze przewody łączące. W procesie projektowania ważną rolę odgrywa staranny wybór najbardziej odpowiednich rozwiązań termodynamicznych oraz właściwy instruktaż i szkolenie personelu uczestniczącego w procesie montażu i serwisowania urządzeń.

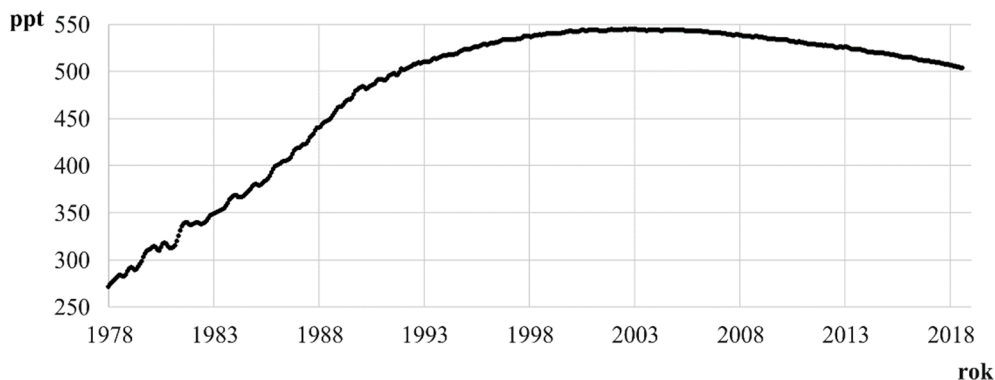
Tabela 2.1. Wskaźniki ekologiczne dla wybranych czynników chłodniczych [38, 46, 73]

Czynnik		Temperatura wrzenia [K] ($p = 1013 \text{ hPa}$)	Wskaźniki ekologiczne		Żywotność w atmosferze [lata]
Grupa	Rodzaj		ODP	GWP	
CFC	R11	296,9	1,00	4750	45
	R12	243,4	1,00	10900	100
	R113	320,7	1,00	6130	85
	R114	276,7	1,00	10000	300
	R115	233,9	0,44	7370	1700
	R502	227,6	0,25	4657	876
HCFC	R22	232,3	0,05	1810	12
	R401A	240,1	0,03	1182	8,5
	R402A	223,95	0,03	2788	22,2
HFC	R134a	247,1	0,00	1200	15,5
	R23	191,1	0,00	14800	270
	R152a	249,1	0,00	124	1,4
	R404A	226,4	0,00	3922	40,4
	R407A	227,4	0,00	2107	18,2
HC	R50	111,7	0,00	25	12
	R170	184,6	0,00	5,5	12
	RC270	241,7	0,00	1,8	
	R290	231,0	0,00	3	12
	R600	272,7	0,00	4	12
	R600a	261,4	0,00	3	12
	R601	309,2	0,00	4	0,08
	R601b	282,7	0,00	4	12
	R1150	169,4	0,00	3,7	12
	R1270	225,5	0,00	1,8	12
Naturalne	R717	239,8	0,00	0	0,02
	R718	373,1	0,00	0,2	0,03
	R744	194,8	0,00	1	29 300
	R744A	184,7	0,17	298	114

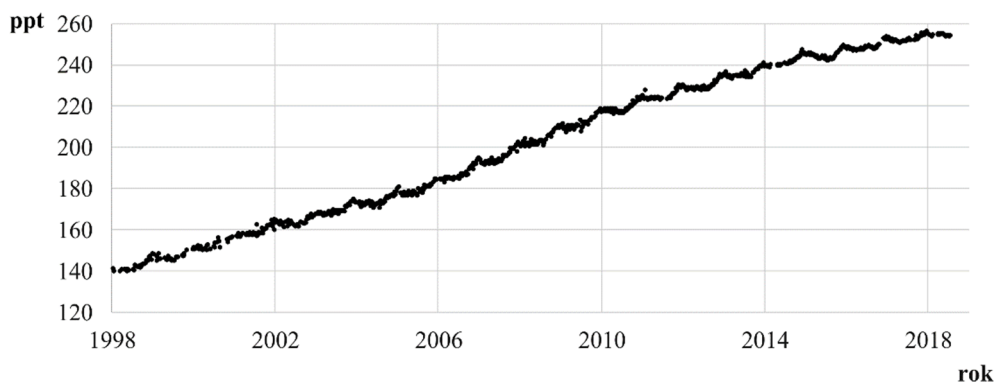
Szkody, jakie wyrządziły freony, należy również przypisać tzw. czynnikowi ludzkiemu, czyli projektantom, kadrze inżynierskiej i obsłudze serwisowej. Zaszczepione reklamą i propagandą marketingowo-rynkową zafascynowanie freonami na wiele lat uśpiło inwencję inżynierską oraz odwróciło uwagę od wielu istniejących możliwości

pełniejszego i bardziej racjonalnego wykorzystania wypróbowanych, dobrze znanych z okresu przed wprowadzeniem freonów substancji naturalnych [75, 76].

Zmniejszenie zawartości w atmosferze freonu R12, którego wycofanie od połowy lat 90. zalecił Protokół Montrealski przyjęty w 1987 roku, zaobserwowano po 19 latach od decyzji i po niespełna 10 latach od całkowitego wycofania (rys. 2.2).



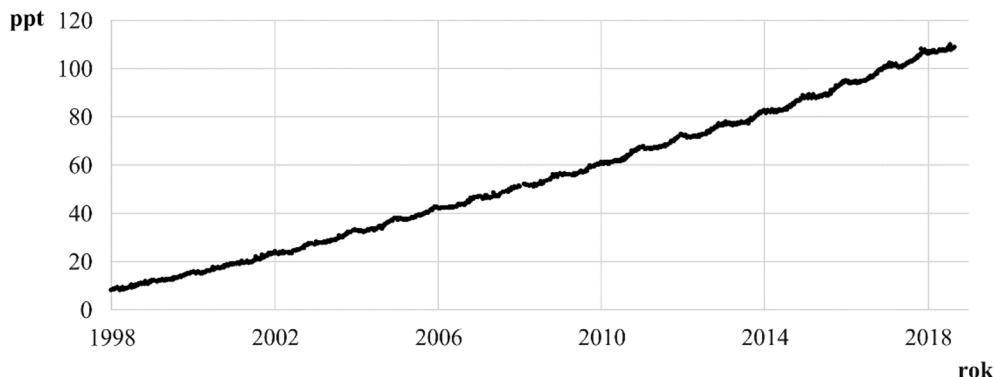
Rys. 2.2. Stężenie freonu R12 w atmosferze w latach 1978–2018 [69]



Rys. 2.3. Stężenie freonu R22 w atmosferze w latach 1998–2018 [69]

Analiza stężenia w atmosferze innych freonów stosowanych w szeroko rozumianej technice chłodniczej, klimatyzacyjnej i pomp ciepła wskazuje na równie wolne zmniejszanie ich stężenia po wycofaniu z użytkowania lub zakazie produkcji. Zawartość freonu R22, którego 100% redukcja została ustalona na rok 2020, wykazuje stałą tendencję wzrostową (rys. 2.3). Może to oznaczać jeszcze kilkunastoletnią jego obecność. Podobny wzrost zawartości w atmosferze wykazuje freon R134a, który w najbliższym czasie również zostanie wycofany z użytkowania w nowych urządzeniach (rok 2020). Na podstawie poprawki z Kigali do Protokołu Montrealskiego obowiązującej od 1 stycznia 2019 roku 65 krajów, które tę poprawkę do końca 2018 roku ratyfikowało,

obiecało ograniczyć stosowanie czynników z grupy HFC o ponad 80% w ciągu najbliższych 30 lat (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Stężenia freonu R134a w atmosferze w latach 1998–2018 [69]

W dwudziestoletnim okresie wycofywania z użytkowania i zaprzestania produkcji R12 średnioroczny przyrost zawartości tego czynnika w atmosferze wyniósł 0,190% i osiągnął maksymalną wartość 544,88 ppt w grudniu 2002 roku. Dokonując podobnej analizy dla freonu R22, otrzymuje się średnioroczny przyrost 0,071% i obecną zawartość 254,29 ppt, a dla freonu R134a przyrost 0,295% rocznie i 109,87 ppt. Oznacza to, że obecne w atmosferze czynniki odznaczające się dużymi wartościami współczynnika GWP jeszcze przez co najmniej kilkanaście lat będą w sposób bezpośredni przyczyniać się do przyrostu średniej temperatury na Ziemi, a trend ten może być odwrócony tylko przez możliwie szybkie całkowite zastąpienie ich przez czynniki naturalne.

Jedną z głównych organizacji popierających eliminację czynników HCFC i HFC był komitet organizacyjny igrzysk olimpijskich w Londynie w 2012 roku. Komitet organizacyjny opublikował w 2009 roku *Sustainable Sourcing Code*, w którym przedstawił swoją opinię co do zakupu urządzeń i ich serwisu na igrzyskach w Londynie. W załączniku przedstawiono szczegółową listę substancji i materiałów, jakie nie będą mogły być użyte w urządzeniach, serwisie i opakowaniach w czasie londyńskich igrzysk. Wymienione są tam fluorowęglowodory (HFC), które nie mogą być zastosowane w żadnych instalacjach chłodniczych, klimatyzacyjnych i grzewczych. Znalazł się tam także zapis, że urządzenia chłodnicze zawierające czynnik chłodniczy z GWP >150 nie będą akceptowane przez Komitet. Zwiększyło to zainteresowanie producentów sprzętu chłodniczego zamiennikami i czynnikami naturalnymi [56].

Obserwując kolejne nieudane próby poszukiwania efektywnych zamienników do ciągle stosowanych lub stopniowo eliminowanych substancji z rodziny freonów można stwierdzić, że całkowite zaprzestanie wykorzystywania szkodliwych środowiskowo czynników chłodniczych, wydaje się być najbardziej zasadne.

3. CZYNNIKI NATURALNE STOSOWANE DO REALIZACJI OBIEGÓW LEWOBIEŻNYCH

Każda maszyna cieplna wymaga czynnika obiegowego. Systemy lewobieżne – pompy ciepła, klimatyzatory, ziębiarki wymagają czynników o szczególnych właściwościach termodynamicznych [53]¹. Idealny obiegowy czynnik chłodniczy powinien mieć przede wszystkim takie właściwości termofizyczne, aby w ciągu maszyn i urządzeń mógł zostać zrealizowany, przynajmniej teoretycznie, wybrany obieg termodynamiczny porównawczy o jak największym współczynniku efektywności [13]. Powinien zatem charakteryzować się:

- dużym właściwym ciepłem parowania,
- małą objętością właściwą pary,
- wyższym od otoczenia, ale nie nadmiernym ciśnieniem parowania i skraplania,
- temperaturą krytyczną oraz punktem potrójnym leżącymi poza zakresem roboczym.

Właściwości te oraz przemiany z jego udziałem będą decydowały nie tylko o efektywności procesu, ale o wyborze teoretycznego obiegu porównawczego, a także o odstępstwach tego obiegu od obiegu idealnego i sprawności egzergetycznej. Już podczas projektowania systemu chłodniczego istnieje konieczność właściwego wyboru obiegu lewobieżnego i czynnika obiegowego. Jeżeli uwzględni się, że czynnik chłodniczy powinien również odznaczać się:

- dużą stabilnością chemiczną,
- nieagresywnością względem materiałów konstrukcyjnych,
- dobrą mieszalnością z olejami smarnymi,
- nietoksycznością, niepalnością,
- małą przewodnością elektryczną,

a także

- nie niszczyć warstwy ozonowej,
- nie powodować korozji elementów, z którymi się kontaktuje,
- nie przyczyniać się do efektu cieplarnianego,

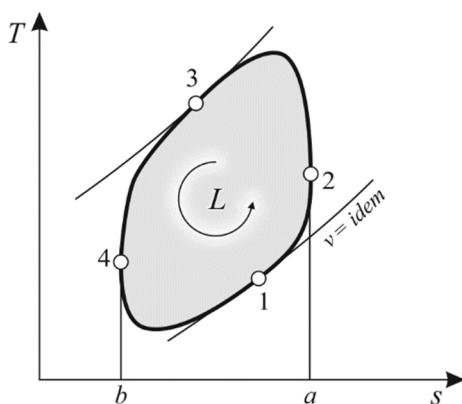
¹Na rys. 3.2–3.6 wykresy fazowe, krzywe nasycenia i linie stałej entropii odwzorowano dla pentanu (R601), izobutanu (R600a) oraz neopentanu (R601b). Charakterystyczny kształt tych krzywych ma szczególne znaczenie w analizie obiegu mokrego, a także uzasadnia potrzebę stosowania znacznego przegrzania pary czynnika przed sprężarką, aby uniknąć zakończenia procesu sprężania w obszarze pary mokrej.

- być bezpieczny dla środowiska,
- mieć niską cenę,

to staje się oczywiste, że nie istnieje substancja, która miałaby wszystkie te właściwości. Wybór czynnika chłodniczego do konkretnego rozwiązania zawsze będzie wynikiem kompromisu [43].

3.1. Obiegi porównawcze sprężarkowych systemów lewobieżnych realizowanych z udziałem czynników naturalnych

Zjawiska i przemiany zachodzące w maszynach cieplnych opisuje się za pomocą obiegów termodynamicznych. Obieg termodynamiczny jest ciągiem przemian, w których stan końcowy czynnika jest taki sam jak początkowy. Za pomocą kierunkowej charakterystyki obiegi klasyfikuje się jako prawobieżne (silnikowe), lewobieżne (chłodnicze i pomp ciepła) oraz dwukierunkowe (skojarzone), złożone z części napędowej (prawobieżnej) i części napędzanej (lewobieżnej).



Rys. 3.1. Obieg lewobieżny zamknięty we współrzędnych T - s [53]

Jeżeli dla przykładu pewna ilość pary będzie zassana ze zbiornika i sprężona w sprężarce kosztem pracy doprowadzonej z zewnątrz, to na wypływie ze sprężarki temperatura nasycenia odpowiadająca ciśnieniu tłoczenia jest wyższa od temperatury otoczenia. Para może skroplić się, a ciepło skraplania będzie oddane do otoczenia. Ciecz po rozprężeniu można wprowadzić do zbiornika, gdzie będzie parowała, pobierając ciepło ze środowiska i oziębiając je. Powstająca para może być ponownie zassana przez sprężarkę. Proces rozprężania cieczy może być przeprowadzony z wykonaniem pracy lub bez wykonania pracy. W takim obiegu – cyklu przemian (parowanie, sprężanie, kondensacja, rozprężanie, parowanie) masa czynnika jest stała, a cykl tworzy obieg zamknięty.

W obiegach, w których do realizacji kolejnych przemian należy doprowadzić energię z zewnątrz, realizuje się tzw. obieg lewobieżny, który charakteryzuje się tym, że ciepło jest odbierane w temperaturze niższej od temperatury otoczenia, a oddawane w temperaturze wyższej od temperatury otoczenia. Taki obieg wstecz w układzie T - s przedstawiono na rys. 3.1. Podczas przemiany 4–1–2 odprowadzone jest ciepło Q_0 z otoczenia (źródła dolnego) do czynnika obiegowego. Ilość ciepła można określić, jako:

$$Q_0 = U_2 - U_4 + \int_{4,1,2} P dv \quad (3.1)$$

Odwzorowaniem graficznym wielkości Q_0 jest na rys. 3.1 pole b –4–1–2– a . Podczas przemiany 2–3–4 ciepło Q_k jest odprowadzane od czynnika do źródła górnego:

$$-Q_k = U_4 - U_2 - \int_{2,3,4} P dv \quad (3.2)$$

Odpowiada ono polu b –4–3–2– a . Dodając stronami równanie (3.1) i (3.2), otrzymamy

$$-Q_k + Q_0 = - \int_{1,2,3,4} P dv \quad (3.3)$$

lub zmieniając znaki

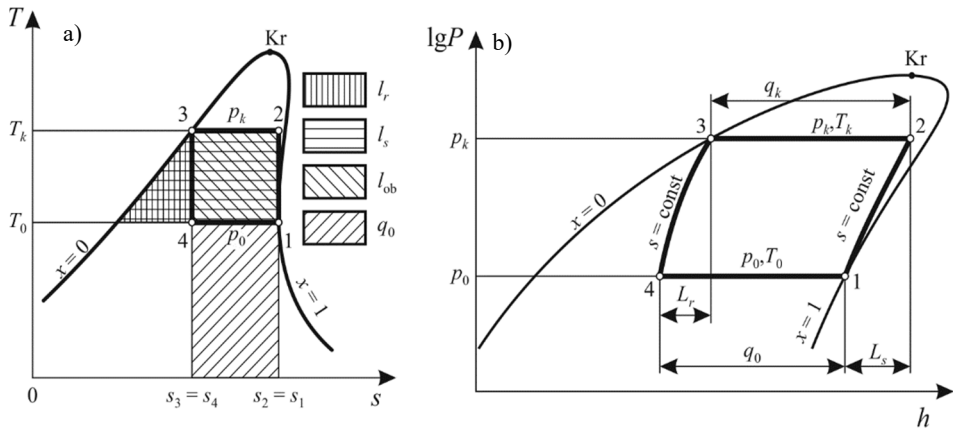
$$Q_k - Q_0 = \int_{1,2,3,4} P dv \quad (3.4)$$

Wyrażenie występujące po prawej stronie równania (3.4) przedstawia pracę, którą należy doprowadzić z zewnątrz. Praca ta, na wykresie T - s odpowiada ciepłu odwzorowanemu polem 1–2–3–4.

Jeżeli zatem między dwa źródła ciepła o różnej temperaturze wprowadzi się zespół maszyn i aparatów, w którym kosztem energii doprowadzonej z zewnątrz będzie istniała możliwość realizacji procesów składających się na obieg wstecz, to nastąpi przekazywanie ciepła ze środowiska o temperaturze niższej do środowiska o temperaturze wyższej. Zespół takich maszyn i aparatów nazywamy urządzeniem ziębiącym, ziębiarką lub pompą ciepła.

Podstawowym obiegiem do opisu termodynamicznego obiegu lewobieżnego jest cykl Carnota (rys. 3.2). Jest to tzw. obieg idealny, w którym wszystkie przemiany są odwracalne. Wszystkie obiegi w urządzeniach rzeczywistych są obiegami nieodwracalnymi. Powstaje zatem podstawowy problem opisu obiegu rzeczywistego oraz określenia stopnia jego nieodwracalności, czyli odstępstw od obiegu idealnego. Dokonuje się

tego przez porównanie przyjętego obiegu z wybranym obiegiem odwracalnym lub innym nieodwracalnym obiegiem porównawczym, równoważnym pod względem efektu chłodniczego. Sprawą otwartą pozostaje dobór obiegu porównawczego.



Rys. 3.2. Obieg Carnota wstecz przebiegający w obszarze pary wilgotnej:
a) w układzie $T-s$, b) w układzie $\lg P-h$

W technice chłodniczej w parowych obiegach sprężarkowych z zastosowaniem jednorodnych lub zeotropowych czynników obiegowych odwracalny obieg Carnota jest przyjmowany jako parowy obieg porównawczy. Substancja obiegowa w wymiennikach ciepła zmienia swój stan skupienia w stałej temperaturze parowania i skraplania. Procesy sprężania i rozprężania przebiegają izentropowo – bez wymiany ciepła z otoczeniem. Przyczyną powszechnego stosowania obiegu Carnota jako obiegu porównawczego jest to, że może on być opisany za pomocą tylko dwóch parametrów intensywnych: temperatury źródła górnego T_g i temperatury źródła dolnego T_d .

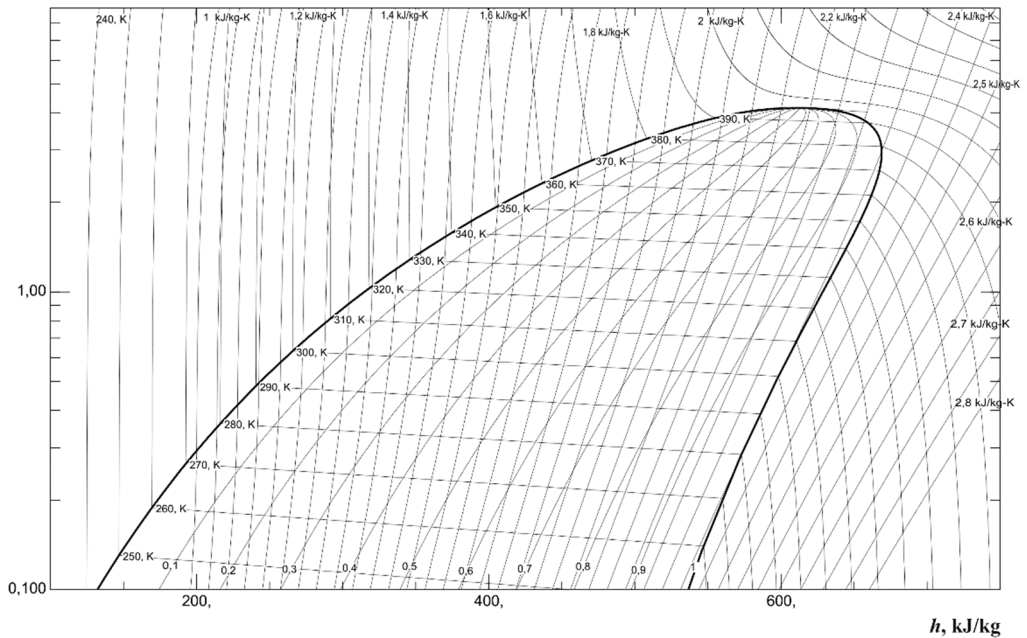
W roztworze wieloskładnikowym, a zwłaszcza roztworze zeotropowym, przemiany fazowe parowania i skraplania są izobaryczne, ale nie izotermiczne (obszar pary mokrej na rys. 3.2). W zależności od właściwości mieszaniny przemiana może przebiegać w zakresie kilkunastu stopni², nazywanym potocznie poślizgiem temperaturowym. Dla takich obiegów ziębienia podstawowym obiegiem porównawczym powinien być obieg odwracalny o zmiennej temperaturze źródeł, czyli np. obieg Lorenza.

Wielu autorów podkreśla, że przyjęcie obiegu Carnota jako podstawowego obiegu porównawczego i dokonywanie na tej podstawie oceny i analizy realizowanych obiegów chłodniczych nie jest prawidłowe [11, 19, 53, 86]. Podstawowym obiegiem odniesienia powinien być obieg z przemianami składowymi jak najbardziej zbliżonymi do

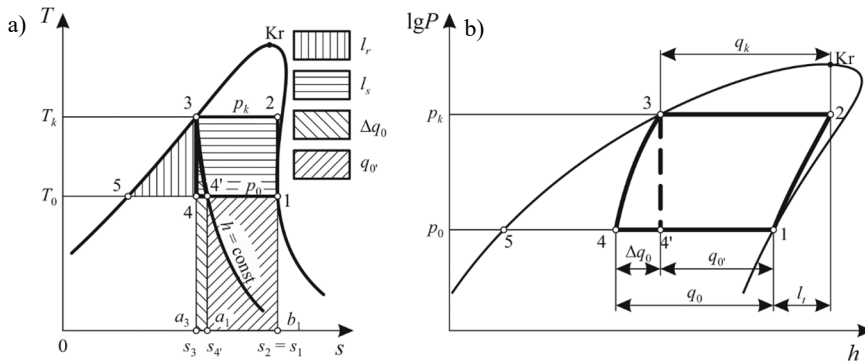
²W literaturze anglojęzycznej przyjęł się termin *temperature slide*, który, zdaniem autora, jest dogodną miarą nieizotermiczności procesu i w tym znaczeniu będzie używany w niniejszej monografii.

procesów zachodzących w rzeczywistych urządzeniach chłodniczych. Izobaryczno-izotermiczną wymianę ciepła w skraplaczu i parowaczu oraz adiabatyczne sprężanie w sprężarce można przyjąć jako przemiany wzorcowe. Jednak realizacja adiabatycznego rozprężania pary mokrej w rozprężarce nie jest możliwa. Analiza przebiegu tej przemiany na wykresie fazowym wskazuje, że rozprężarka musiałaby być zasilana cieczą, a para miałaby bardzo duże zawilgocenie.

$\lg p$, MPa



Rys. 3.3. Wykres fazowy mieszaniny R290/R600a (48/52) we współrzędnych $\lg p-h$



Rys. 3.4. Teoretyczny obieg chłodniczy z regulacyjnym zaworem dławiącym, tzw. obieg mokry Lindego: a) w układzie współrzędnych $T-s$, b) w układzie współrzędnych $\lg p-h$

Obniżenie ciśnienia czynnika chłodniczego, a tym samym jego temperatury, można uzyskać poprzez dławienie przepływu zaworem regulacyjnym. Rezygnuje się tym samym ze stosowania rozprężarki i odzyskiwania jednostkowej pracy rozprężania l_r . Taki obieg wzorcowy (rys. 3.4) nosi nazwę obiegu mokrego Lindego, gdyż podobnie jak w obiegu mokrym Carnota wszystkie przemiany składowe znajdują się między krzywymi granicznymi $x = 0$ i $x = 1$, tj. w obszarze wilgotnej pary nasyconej [59]. Obieg Lindego jest obiegiem teoretycznym. Uwzględnia on właściwości czynnika i określa, jakie urządzenia oraz elementy instalacji powinny być wykorzystane do realizacji poszczególnych przemian. Jest on niejako opracowany na potrzeby opisu obiegu w sprężarkowych urządzeniach chłodniczych.

Miarą strat dławienia, czyli strat spowodowanych zastąpieniem rozprężarki przez zawór dławiący, jest wielkość ψ nazwana względną stratą dławienia:

$$\psi = \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_t}{\varepsilon_C} = 1 - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_C} \quad (3.5)$$

Jeżeli uwzględnimy, że $\varepsilon_t/\varepsilon_C = \eta$ (stopień doskonałości obiegu), to ostatecznie otrzymuje się:

$$\psi = 1 - \eta \quad (3.6)$$

Do szczegółowej analizy strat dławienia współczynnik ψ można wyrazić jako funkcję parametrów pracy obiegu (temperatury skraplania i temperatury parowania czynnika chłodniczego). W tym celu do wzoru (3.5) można wstawić wielkości ε_C i ε_t określone wzorem

$$\varepsilon_t = \frac{q_{0r}}{l_t} < \varepsilon_C = \frac{q_{0r} + \Delta q_0}{l_t - l_r} \quad (3.7)$$

a po uwzględnieniu równości:

$$\Delta q_0 = l_r \quad (3.8)$$

otrzymuje się:

$$\psi = \frac{\frac{q_{0r} + l_r}{l_t - l_r} - \frac{q_{0r}}{l_t}}{\frac{q_{0r} + l_r}{l_t - l_r}} = \frac{l_r(q_{0r} + l_t)}{l_t(q_{0r} + l_r)} \quad (3.9)$$

Po dodaniu i odjęciu od licznika wyrażenia (3.9) wielkość l_r otrzymuje się:

$$\psi = \frac{l_r}{l_t} \left(\frac{q_0 + l_r}{q_0 + l_r} + \frac{l_t - l_r}{q_0 + l_r} \right) \quad (3.10)$$

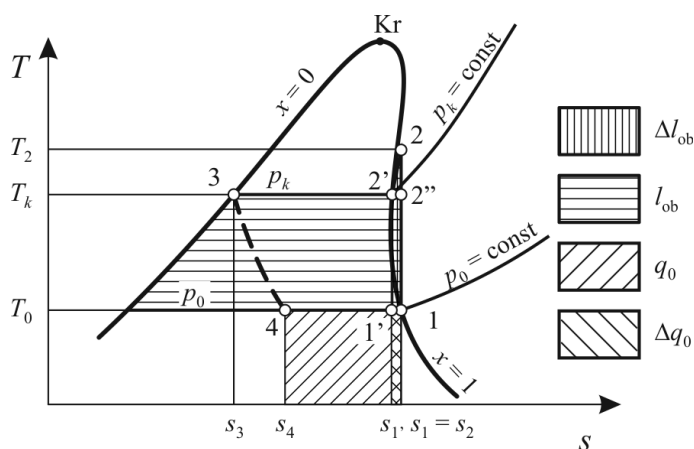
Po uwzględnieniu, że

$$\frac{1}{\varepsilon_C} = \frac{T_k - T_0}{T_0} \quad (3.11)$$

po dalszych przekształceniach wyrażenie (3.9) przybiera postać:

$$\psi = \frac{l_r}{l_t} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_C} \right) = \frac{l_r}{l_t} \frac{T_k}{T_0} \quad (3.12)$$

Analiza zależności (3.12) wskazuje, że straty dławienia zależą od stosunku temperatury skraplania T_k i parowania T_0 oraz od stosunku pracy rozprężania do pracy sprężania czynnika chłodniczego. Straty dławienia będą zatem tym większe, im wyższa będzie temperatura skraplania oraz im niższa temperatura parowania. Wartość pracy rozprężania l_r jest uwarunkowana rodzajem i właściwościami fizycznymi czynnika chłodniczego: ciepłem parowania, ciepłem właściwym cieczy nasyconej oraz parametrami punktu krytycznego.

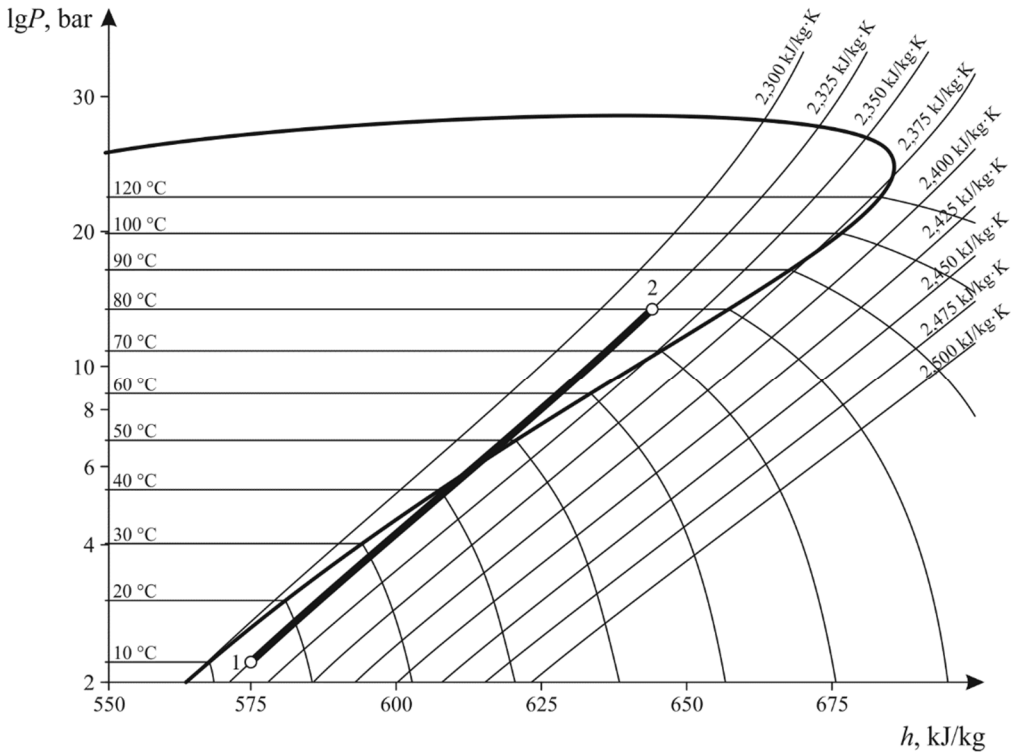


Rys. 3.5. Obieg suchy ziębiarki parowej w układzie T - s :

Δl_{ob} – przyrost właściwej pracy obiegu, p_k – ciśnienie skraplania, p_0 – ciśnienie parowania

Realizacja obiegu mokrego w praktyce napotyka ogromne trudności związane ze sprężaniem pary wilgotnej. Przede wszystkim powoduje to duże straty energetyczne związane z cieplnym oddziaływaniem ścianek cylindra. Dlatego w praktyce dąży się do realizowania tzw. obiegów suchych, w których sprężarka zasysa parę suchą nasyconą lub przegrzaną [95]. Przykład takiego obiegu przedstawiono na rys. 3.5.

Obieg suchy Lindego podobnie jak obieg mokry składa się z przemian odwracalnych z wyjątkiem przemiany nieodwracalnej dławienia izentalpowego. Jego realizację umożliwia zastosowanie jednoskładnikowego, dwufazowego czynnika chłodniczego, którego rodzaj wpływa na wartości charakterystycznych parametrów obiegu. Układ aparatów realizujących przemiany suchego obiegu Lindego nie musi różnić się od układu realizującego przemiany obiegu mokrego. Co najwyżej powierzchnia parowacza powinna być tak dobrana, aby umożliwić doprowadzenie procesu odparowania czynnika chłodniczego do linii nasycenia (przemiana 4–1 na rys. 3.5).



Rys. 3.6. Możliwy przebieg procesu izentropowego sprężania dla czynnika R600a

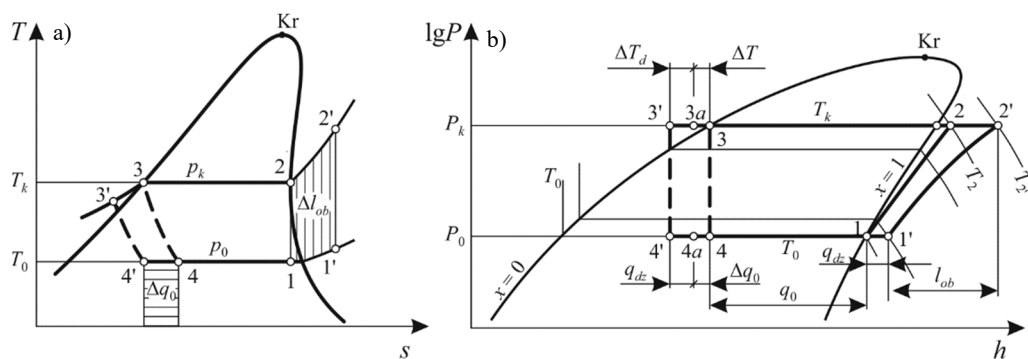
Osiągnięcie stanu całkowitego odparowania czynnika chłodniczego zależy od jego rodzaju i właściwości fizycznych oraz od konstrukcji i warunków pracy urządze-

nia chłodniczego. Dla wielu wycofywanych z obiegu czynników chlorowcopochodnych praca urządzenia chłodniczego według obiegu suchego Lindego była bardziej efektywna od pracy urządzenia według obiegu mokrego. Podobne wnioski można sformułować w odniesieniu do czynników naturalnych – węglowodorów [15, 16, 51, 55]. Właściwości niektórych z nich (np. R600a) oraz kształt krzywej nasycenia zmusza do stosowania obiegu suchego znacznie przegrzanego ($\Delta T = 14$ K) [47, 85]. Przedstawia to przebieg izentropy reprezentującej proces sprężania czynnika 1–2 na rys. 3.6.

Dla amoniaku, czynnika naturalnego powszechnie stosowanego w dużych instalacjach, praca urządzenia zgodnie z teoretycznym obiegiem mokrym jest korzystniejsza od pracy urządzenia zgodnie z obiegiem suchym. Mimo to w praktyce amoniakalne urządzenia chłodnicze pracują wyłącznie w obiegu suchym, gdyż straty energetyczne przy sprężaniu pary tego czynnika w obszarze przegrzania są mniejsze. W rezultacie większa jest wartość rzeczywistego współczynnika efektywności chłodniczej [53].

Niektóre czynniki naturalne nie dają w ogóle możliwości obiegu mokrego w urządzeniu chłodniczym. Dotyczy to na przykład dwutlenku węgla czy coraz częściej stosowanego podtlenku azotu. Temperatura krytyczna tych czynników jest niższa od temperatury źródła górnego (zazwyczaj otoczenia), a proces sprężania w całości lub w znacznym zakresie musi przebiegać w obszarze pary przegrzanej.

Dążenie do poprawy efektywności obiegu Lindego stało się przyczyną wielu modyfikacji tego obiegu, takich jak dochłodzenie lub doziębienie czynnika roboczego albo wprowadzenie dodatkowego wymiennika rekuperacyjnego. Przykład doziębienia czynnika chłodniczego oraz jego wpływ na wzrost efektu ziębienia przedstawiono na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Obiegi teoretyczne Lindego: a) mokry i przegrzany w układzie $T-s$, b) suchy i przegrzany w układzie $\lg P-h$, Δq_0-t przyrost właściwej wydajności chłodniczej

Opis i analiza obiegu teoretycznych nie jest już tak prosta jak opis obiegu Carnota. Wymaga przyjęcia dodatkowych założeń jakościowych dotyczących przemian i stanów czynnika w charakterystycznych punktach obiegu, a niekiedy do jego pełnej oceny wymagana jest znajomość parametrów intensywnych w postaci temperatury źródła górnego T_g i źródła dolnego T_d .

3.2. Charakterystyka czynników naturalnych stosowanych w chłodnictwie

Rozwój transportu żywności w początkach XX wieku wymagał coraz większych urządzeń chłodzących w celu zabezpieczenia transportowanych produktów przed zepsuciem. Metody oparte na substancjach naturalnych i materiałach akumulujących ciepło stały się niewystarczające, dalszy postęp wymagał zastosowania bardziej efektywnych systemów sprężarkowych umożliwiających budowanie zwartych i wydajnych agregatów chłodniczych [43]. Do ich prawidłowego działania niezbędne było użycie czynnika obiegowego o właściwościach dostosowanych do agregatu. Początkowo był to amoniak, dwutlenek węgla oraz w ograniczonym zakresie chlorek metylu. Jednak problemy aplikacyjne związane z toksycznością tych substancji oraz wymaganym ciśnieniem spowodowały bardzo szybkie przejście na substancje syntetyczne [20, 43].

Wydawało się, że wynaleziony w latach 30. ubiegłego stulecia przez Thomasa Midgley'a dichlorodifluorometan, bardziej znany jako freon R12, spełnia większość wymagań stawianych czynnikom chłodniczym – był nietoksyczny, niepalny, miał dobre właściwości termodynamiczne i dobrze mieszał się z olejami [63]. Dlatego czynniki naturalne zeszły na drugi plan. Dopiero wykryte po 50 latach od wynalezienia freonu R12 jego negatywne oddziaływanie na środowisko spowodowało powrót do czynników naturalnych. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono charakterystykę czynników naturalnych stosowanych w technice chłodniczej. Oprócz omawianych szerzej węglowodorów nasyconych przedstawiono też inne, podstawowe czynniki naturalne, którym jednak w tej pracy nie poświęcono więcej uwagi.

Podstawą do ustalenia kolejności omawiania poszczególnych substancji jest jednolity system nazewnictwa, oznaczeń i numeracji czynników chłodniczych (roboczych) zaproponowany przez Europejską Komisję Międzynarodowego Instytutu Chłodnictwa, który później stał się standardem ISO. System kodów czynników chłodniczych jest oparty na normie ISO 817 [72].

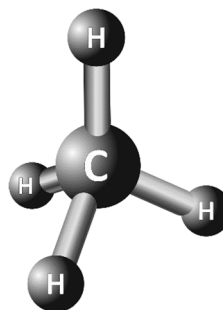
3.2.1. Metan (R50)

Metan jest najprostszym węglowodorem nasyconym. Jego cząsteczka składa się z jednego atomu węgla i czterech atomów wodoru (rys. 3.8). W przyrodzie, będąc podstawowym składnikiem gazu ziemnego, występuje jako bezwonna, lżejsza od powietrza i bezbarwna substancja. Wykorzystywany jest przede wszystkim jako paliwo silników spalinowych, turbin gazowych i kotłów oraz surowiec do niektórych procesów chemicznych [83].

Podobnie jak inne węglowodory jest bezpieczny dla warstwy ozonowej i charakteryzuje się małą wartością współczynnika GWP w porównaniu z freonami HFC (choć

wśród węglowodorów jednym z najwyższych). Dobrze miesza się z olejami syntetycznymi i nie wykazuje destrukcyjnego wpływu na materiały konstrukcyjne systemów chłodniczych i pomp ciepła. Metan jest łatwopalny. Zgodnie z [78] należy do grupy bezpieczeństwa A3.

Zakres zastosowania czystego metanu jako czynnika chłodniczego jest ograniczony. Z powodu niskiej temperatury parowania pod ciśnieniem normalnym jest on wykorzystywany w kriogenice. Nadaje się również do wykorzystania w mieszaninach z innymi węglowodorami o wyższej temperaturze odparowania [2]. Podstawowe właściwości termodynamiczne metanu przedstawiono w tabeli 3.1³.



Rys. 3.8. Cząsteczka metanu CH₄

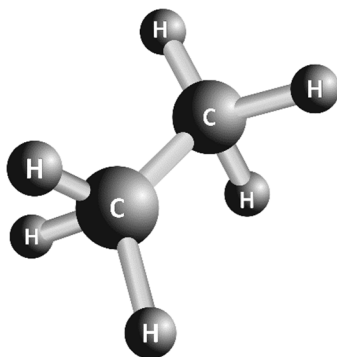
Tabela 3.1. Podstawowe właściwości termodynamiczne metanu [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	16,043
Ciśnienie krytyczne, MPa	4,60
Temperatura krytyczna, K	190,56
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	162,66
Gęstość, kg/m ³	0,71746
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,03057
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	0,1428·10 ⁻⁴
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	10,245·10 ⁻⁶
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	2181,0
Wykładnik adiabaty	1,3164
Względna przenikalność elektryczna	1,0009
Temperatura topnienia, K	90,68
Granica wybuchowości (objętościowo), %	5–15

³W tabelach 3.1–3.13 właściwości związków chemicznych zależne od temperatury i ciśnienia, takie jak gęstość, współczynnik przewodzenia ciepła, kinematyczny i dynamiczny współczynnik lepkości, ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, wykładnik adiabaty, względna przenikalność elektryczna i temperatura topnienia odnoszą się do warunków normalnych (273,15 K, 101325 Pa), jedynie granicę wybuchowości podano dla temperatury 293,15 K.

3.2.2. Etan (R170)

Etan, kolejny węglowodór alifatyczny, w warunkach normalnych jest bezbarwnym i bezwonny gazem, nadającym się do zastosowania w warunkach wymagających użytkowania bardzo niskiej temperatury. Jest nietoksyczny, charakteryzuje się zerowym wskaźnikiem ODP oraz bardzo małym współczynnikiem GWP. Etan jest gazem palnym należącym do grupy bezpieczeństwa A3 [78]. Budowę jego cząsteczki przedstawiono na rys. 3.9 a podstawowe właściwości termodynamiczne w tabeli 3.2.



Rys. 3.9. Cząsteczka etanu C_2H_6

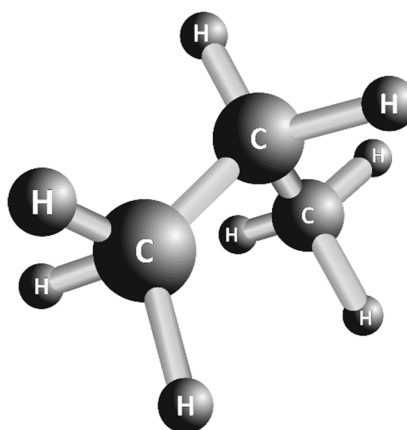
Tabela 3.2. Podstawowe właściwości termodynamiczne etanu [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	30,069
Ciśnienie krytyczne, MPa	4,8722
Temperatura krytyczna, K	305,32
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	206,18
Gęstość, kg/m ³	1,3550
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,017961
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,063563 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$8,6129 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	1663,5
Wykładnik adiabaty	1,2093
Względna przenikalność elektryczna	1,0015
Temperatura topnienia, K	89,95
Granica wybuchowości, % obj.	3,0–12,4

Etan jest używany w kaskadowych i dwustopniowych instalacjach niskotemperaturowych [97]. W porównaniu np. do dwutlenku węgla czy innych substancji stosowanych w instalacjach tego typu etan ma większy współczynnik *COP* i większą sprawność egzergetyczną, a dodatkowo wymaga znacznie niższego ciśnienia, a zatem i znacznie niższa jest temperatura końca sprężania [36, 70].

3.2.3. Propan (R290)

Propan, trzeci w grupie węglowodorów nasyconych, stanowi surowiec chemiczny i petrochemiczny, a także stosuje się go jako paliwo w mieszaninie z butanem. Jest naturalnym gazem organicznym, bezzapachowym i bezbarwnym, przyjaznym środowisku naturalnemu. Jediną jego wadą jako czynnika chłodniczego jest palność. Charakteryzuje się korzystnymi właściwościami termodynamicznymi podobnymi do właściwości amoniaku i R22 w zakresie zastosowania w chłodnictwie. Nie niszczy warstwy ozonowej (niski potencjał ODP) i ma bardzo niski potencjał globalnego ocieplenia (GWP). Budowę jego cząsteczki przedstawiono na rys. 3.10.



Rys. 3.10. Cząsteczka propanu C_3H_8

Tabela 3.3. Podstawowe właściwości termodynamiczne propanu [82]

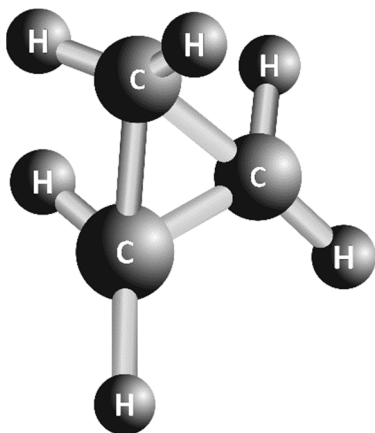
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	44,096
Ciśnienie krytyczne, MPa	4,2512
Temperatura krytyczna, K	369,89
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	220,48
Gęstość, kg/m ³	2,0105
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,015650
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,037151 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$7,4692 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	1584,1
Wykładnik adiabaty	1,1504
Względna przenikalność elektryczna	1,0022
Temperatura topnienia, K	89,05
Granica wybuchowości, % obj.	2,1–10,1

Propan w normalnych warunkach nie wykazuje oddziaływania destrukcyjnego na oleje syntetyczne stosowane do smarowania ani na materiały konstrukcyjne maszyn i instalacji. Dobrze miesza się z olejem mineralnym i umożliwia uzyskiwanie bezpiecznej dla jego właściwości temperatury tłoczenia. Jest substancją łatwo dostępną i tanią. Oddziaływanie fizjologiczne jest porównywalne z oddziaływaniem związków chlorowęglowych, ale nie jest źródłem szkodliwych substancji dekompozytowych w obecności ognia poza możliwością niepełnego spalania i tworzenia tlenku węgla. Propan jest w pełni alternatywny do amoniaku z uwzględnieniem wszystkich typowych potrzeb chłodnictwa. Wydaje się, że szczególnie korzystne jest jego stosowanie w pobliżu temperatury wrzenia, do -40°C [44, 75, 94]. Podstawowe właściwości termodynamiczne propanu przedstawiono w tabeli 3.3.

Zgodnie z przepisami bezpieczeństwa (ISO 5149:1993, IEC 60335-2-89W) w zastosowaniu komercyjnym, tzn. w sektorze chłodniczych mebli handlowych, takich jak szafy, witryny, automaty, schładzarki do napojów, R290 można używać tylko w urządzeniach autonomicznych o dopuszczalnym całkowitym napełnieniu instalacji do 150 g. Niektórzy producenci mebli chłodniczych, przede wszystkim zamrażarek, wyposażają je w urządzenia chłodnicze wypełnione propanem.

3.2.4. Cyklopropan (RC270)

Cyklopropan to organiczny związek chemiczny należący do grupy cykloalkanów. W temperaturze i pod ciśnieniem normalnym jest bezbarwny, cięższy od powietrza i ma słodkawy zapach. Jest łatwopalny, a w kontakcie z tlenem tworzy mieszaninę silnie wybuchową. Jego budowę cząsteczkową przedstawia rys. 3.11, a podstawowe właściwości termodynamiczne tabela 3.4.



Rys. 3.11. Cząsteczka cyklopropanu C_3H_6

Jako czynnik chłodniczy cyklopropan wyróżnia się parametrami transportowymi i termodynamicznymi umożliwiającymi jego stosowanie jako zamiennika powszechnie

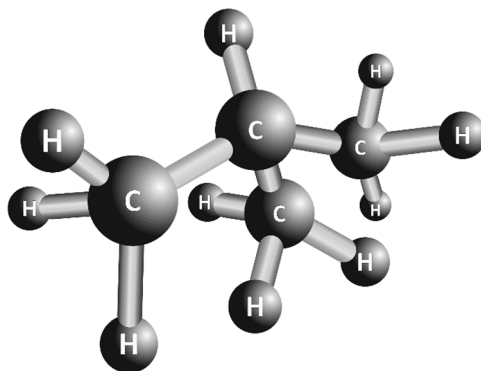
wykorzystywanych freonów. W porównaniu do obiegów z freonem R134a obieg wykorzystujący cyklopropan charakteryzuje się sprężem mniejszym o 13% oraz objętościową wydajnością chłodniczą większą o 19% [84].

Tabela 3.4. Podstawowe właściwości termodynamiczne cyklopropanu [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	42,081
Ciśnienie krytyczne, MPa	5,5797
Temperatura krytyczna, K	398,3
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	258,5
Gęstość, kg/m ³	1,9199
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,134
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	–
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	–
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	1250,1
Wykładnik adiabaty	1,2136
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	145,15
Granica wybuchowości, % obj.	2,4–10,4

3.2.5. Izobutan (R600a)

Podobnie jak metan, etan i propan izobutan jest węglowodorem nasyconym pochodzenia mineralnego – bezbarwnym i bezzapachowym związkiem organicznym. Izobutan jest izomerem butanu [22, 38]. Budowę cząsteczki przedstawiono na rys. 3.12.



Rys. 3.12. Cząsteczka izobutanu C₄H₁₀

Już wstępne badania laboratoryjne wykazały, że izobutan jest czynnikiem co najmniej równorzędnym wobec R134a [11]. Charakteryzuje się bardzo małym potencjałem efektu cieplarnianego (GWP) w porównaniu z substancjami z grupy HFC. Wskaźnik GWP dla tego węglowodoru jest bliski zera, podczas gdy dla czynnika z grupy HFC

– R134a osiąga wartość 1300. Wadą izobutanu jest palność. Daje się ona jednak skutecznie wyeliminować i nie ma istotnego znaczenia dla bezpieczeństwa użytkowania małych urządzeń chłodniczych, klimatyzacyjnych i pomp ciepła. Wymaga wysokiej jakości obsługi i serwisowania, a także takiego opracowania konstrukcji urządzenia i instalacji chłodniczej, by były zgodne z wymaganiami dla palnych czynników chłodniczych. Izobutan jest standardowym czynnikiem w sektorze europejskiego domowego wyposażenia chłodniczego i mniejszych autonomicznych handlowych mebli chłodniczych, np. zamrażarek do żywności [97].

Urządzenia wykorzystujące czynnik R600a pracują ciszej niż równorzędne z czynnikiem R134a ze względu na niższe ciśnienie robocze w tym samym zakresie temperatury. Z powodu mniejszej gęstości R600a wymagane jest stosowanie sprężarek o większej wydajności skokowej niż dla R134a. W razie potrzeby uzyskania większej wydajności w urządzeniu chłodniczym może zabraknąć miejsca na odpowiednią sprężarkę i pojawi się konieczność zastosowania innego czynnika, np. R290.

Tabela 3.5. Podstawowe właściwości termodynamiczne izobutanu [82]

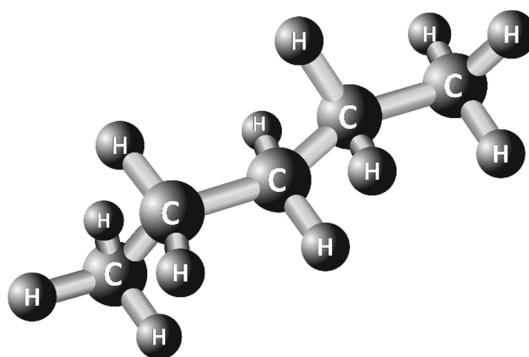
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	58,122
Ciśnienie krytyczne, MPa	3,629
Temperatura krytyczna, K	407,81
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	225,5
Gęstość, kg/m ³	2,6887
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,014343
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,025573 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$6,8759 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	1590,2
Wykładnik adiabaty	1,1185
Względna przenikalność elektryczna	1,0029
Temperatura topnienia, K	134,86
Granica wybuchowości, % obj.	1,80–8,44

Do ważnych zalet izobutanu należą mała masa molowa oraz dynamiczny współczynnik lepkości decydujące o dużych współczynnikach wymiany ciepła w parownikach i skraplaczach oraz o małych hydraulicznych oporach przepływu w wymiennikach i rurociągach. Niskie ciśnienie skraplania umożliwia stosowanie lekkich konstrukcji urządzeń (sprężarek, wymienników ciepła, rurociągów i armatury), dzięki czemu urządzenia te charakteryzują się małym zużyciem materiałów konstrukcyjnych i niższą ceną, a ponadto w razie nieszczelności wyciek czynnika z instalacji jest około dwukrotnie mniejszy niż R134a. Efektywność energetyczna obiegu ziębienia (EER) w odwracalnym obiegu Rankina realizowanym w zakresie od -15°C do 30°C nie ustępuje efektywności z udziałem czynnika R134a, a nawet jest nieco większa [76]. Zużycie energii

napędowej jest o około 20% mniejsze w razie zastosowania R600a niż dla HFC134a [13, 76]. W przeciwieństwie do R134a R600a odznacza się bardzo małym przenikaniem przez materiały konstrukcyjne i uszczelnieniowe. Jego podstawowe właściwości termodynamiczne przedstawiono w tabeli 3.5.

3.2.6. Pentan (R601)

Pentan jest łatwopalnym związkiem organicznym z grupy alkanów o działaniu toksycznym i narkotycznym, stosowanym do produkcji środków znieczulających jako rozpuszczalnik oraz do produkcji chemikaliów i pochodnych ropy naftowej. Budowę jego cząsteczki przedstawiono na rys. 3.13.



Rys. 3.13. Cząsteczka pentanu C_5H_{12}

Tabela 3.6. Podstawowe właściwości termodynamiczne pentanu [82]

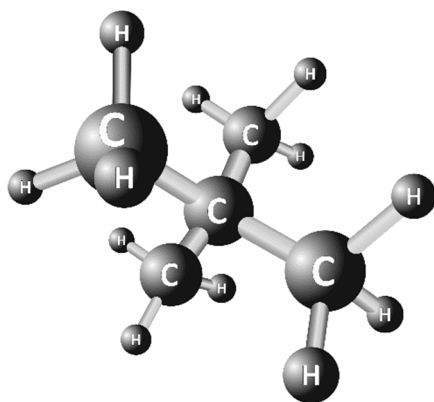
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	72,149
Ciśnienie krytyczne, MPa	3,37
Temperatura krytyczna, K	469,7
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	232,0
Gęstość, kg/m ³	644,95
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,12117
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,0042244 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$272,45 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	644,95
Wykładnik adiabaty	1,3379
Względna przenikalność elektryczna	1,8724
Temperatura topnienia, K	143,48
Granica wybuchowości, % obj.	1,4–7,8

Jako czynnik chłodniczy jest stosowany w układach wysokotemperaturowych i pomp ciepła oraz jako zamiennik freonu R11 [80]. Zakres jego wykorzystania jest ograniczony

stosunkowo małym ciepłem przemian fazowych oraz koniecznością stosowania znacznego przegrzania pary za parownikiem w przypadku suchego obiegu Lindego (podobnie jak dla czynnika R600a przedstawionego na rys. 3.6). Podstawowe właściwości termodynamiczne pentanu przedstawiono w tabeli 3.6.

3.2.7. Neopentan (R601b)

Neopentan, alkan o podwójnym łańcuchu z pięcioma atomami węgla (rys. 3.14), jest łatwopalnym i toksycznym gazem. Jako czynnik obiegowy z powodzeniem stosuje się go w nadkrytycznych systemach ORC, w których przewyższa etan i dwutlenek węgla [66]. Jego podstawowe właściwości termodynamiczne przedstawiono w tabeli 3.7.



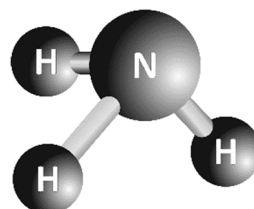
Rys. 3.14. Cząsteczka neopentanu C_5H_{12}

Tabela 3.7. Podstawowe właściwości termodynamiczne neopentanu [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	72,149
Ciśnienie krytyczne, MPa	3,196
Temperatura krytyczna, K	433,74
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	235,93
Gęstość, kg/m ³	611,13
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,10210
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,0054203 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$331,25 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	2166,0
Wykładnik adiabaty	1,3444
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	256,65
Granica wybuchowości, % obj.	1,38–7,22

3.2.8. Amoniak (R717)

Amoniak, odpowiednik freonu R22, jest wszechstronnie rozpoznany czynnikiem chłodniczym i sprawdzonym w okresie około 150 lat jego użytkowania. Znane są wyjątkowo korzystne właściwości termodynamiczne i transportowe, znacznie przewyższające właściwości czynników chlorowcopochodnych. Budowę jego cząsteczki przedstawia rys. 3.15.



Rys. 3.15. Cząsteczka amoniaku NH_3

Ze względu na duże ciepło przemian fazowych, największe wśród omawianych czynników chłodniczych, w obiegu z udziałem amoniaku uzyskuje się bardzo dobrą efektywność. Nie wykazuje żadnych właściwości destrukcyjnych względem większości materiałów poza miedzią i jej stopami. Podstawowe właściwości termodynamiczne przedstawiono w tabeli 3.8.

Tabela 3.8. Podstawowe właściwości termodynamiczne amoniaku [82]

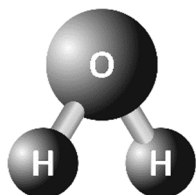
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	17,03
Ciśnienie krytyczne, MPa	11,333
Temperatura krytyczna, K	405,4
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m^3	225,0
Gęstość, kg/m^3	0,77148
Współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0,022916
Kinematyczny współczynnik lepkości, m^2/s	$0,11916\cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$9,1930\cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	2179,5
Wykładnik adiabaty	1,3272
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	195,42
Granica wybuchowości, % obj.	15–28

Istotną cechą amoniaku jest śladowa rozpuszczalność oleju, nieagresywność w interakcji z olejem mineralnym, a obecność pary wodnej lub wody nie stwarza zasadniczych problemów. Do głównych wad należy toksyczność, palność (w małym stężeniu) i wysokie ciśnienie tłoczenia. Bardzo duża jednostkowa wydajność chłodnicza amoniaku, z pozoru wielka zaleta, uniemożliwia stosowanie go w systemach chłodniczych

małej i średniej wydajności. Używa się go głównie w urządzeniach chłodniczych o mocy przekraczającej 100 kW oraz w handlowych urządzeniach chłodniczych w układach kaskadowych z węglowodorami (HC) i dwutlenkiem węgla (R744). Zakres temperatury skraplania stosowany w instalacjach z amoniakiem nie przekracza 40 °C, a temperatura parowania –60°C, natomiast w domowych chłodziarkach absorpcyjnych pozwala osiągać temperaturę parowania nieprzekraczającą –45 °C [13, 75].

3.2.9. Woda (R718)

Ze względu na jej zamarzanie woda może być stosowana jako czynnik chłodniczy wyłącznie do uzyskania temperatury powyżej 0 °C. Jest doskonałym nośnikiem ciepła dla układów w temperaturze dodatniej. Jest tania, dostępna, nietoksyczna i nieagresywna chemicznie. Znalazła powszechne zastosowanie jako czynnik pośredniczący w klimatyzacji, przemyśle spożywczym, przemyśle chemicznym itp. Budowę jej cząsteczki przedstawiono na rys. 3.16.



Rys. 3.16. Cząsteczka wody H₂O

Wodę stosuje się również w absorpcyjnych urządzeniach chłodniczych, w których odgrywa rolę nośnika (pochłaniacza) czynnika chłodniczego, jakim jest z reguły amoniak (R717), w strumieniowych oraz w sprężarkowych urządzeniach chłodniczych wykorzystując się ją jako tak zwaną wodę lodową. Zamrożona na zewnętrznych ściankach parownika w postaci lodu może magazynować ciepło przez dłuższy czas, aby następnie wykorzystać je w okresie szczytowego obciążenia cieplnego obiektu. W razie nierównomiernego zapotrzebowania na moc chłodniczą w ciągu doby umożliwia to znaczne zmniejszenie urządzenia chłodniczego, a zatem obniżenie kosztów inwestycyjnych. Wodę wykorzystuje się jako czynnik chłodniczy w systemach chłodzenia wyparkowego, dość powszechnie stosowanych w suchym i gorącym klimacie. Chłodzenie polega na odbiorze ciepła z otoczenia przez parującą wodę. Sprawność energetyczna tych układów jest dość wysoka, gdyż zużycie energii z reguły jest o połowę mniejsze niż w układach konwencjonalnych.

Woda, neutralna dla środowiska i odznaczająca się dużym ciepłem parowania, jest powszechnie stosowanym czynnikiem w systemach adsorpcyjnych, tworząc z zeolitami lub silikażelami tzw. parę roboczą. Przez odparowanie w warunkach znacznego podci-

śnienia w parowaczu można ją wykorzystywać do uzyskiwania nawet ujemnej temperatury w skali Celsjusza. Systemy takie znajdują coraz większe zastosowanie w klimatyzacji i w układach trigeneracyjnych [2].

Do zalet wody jako ziębnika należy zaliczyć duże ciepło parowania, brak szkodliwego oddziaływania na środowisko, niski koszt pozyskania. Pośród wad można wymienić bardzo dużą objętość właściwą pary (co wymaga stosowania sprężarek przepływowych lub strumienicowych), a także konieczność utrzymania niskiego ciśnienia dla uzyskania niskiej temperatury parowania [13]. Podstawowe właściwości termodynamiczne wody przedstawiono w tabeli 3.9

Tabela 3.9. Podstawowe właściwości termodynamiczne wody [82]

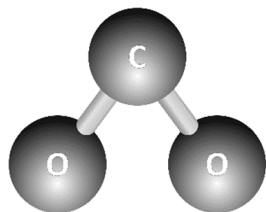
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	18,015
Ciśnienie krytyczne, MPa	22,064
Temperatura krytyczna, K	647,1
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	322,0
Gęstość, kg/m ³	999,84
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,56109
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	0,017912·10 ⁻⁴
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	1790,9·10 ⁻⁶
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	4219,4
Wykładnik adiabaty	1,0006
Względna przenikalność elektryczna	87,899
Temperatura topnienia, K	273,15
Granica wybuchowości, % obj.	–

3.2.10. Dwutlenek węgla (R744)

Dwutlenek węgla (rys. 3.17) był używany jako czynnik chłodniczy na przełomie XIX i XX wieku. Ze względu na brak szkodliwego oddziaływania na materiały konstrukcyjne był dominującym czynnikiem wykorzystywanym w transportowych instalacjach chłodniczych, głównie na statkach. Wraz z pojawieniem się freonów, głównie R12, zaniechano jego stosowania. Ze względu na specyficzne właściwości dwutlenku węgla, takie jak ODP = 0, GWP = 1, bardzo dobre właściwości termodynamiczne, nietoksyczność, niepalność, dostępność i taniść zasługuje on na opinię najbardziej zbliżonego do ideału. Przez wielu specjalistów uznawany jest za jednego z głównych kandydatów do zastąpienia czynników chłodniczych z grupy HCFC i HFC [25, 70, 90].

Główną przeszkodą we wprowadzeniu do praktyki chłodniczej CO₂ jest jego bardzo niski punkt krytyczny i związane z tym wysokie ciśnienie ssania i tłoczenia w porównaniu z obecnie stosowanymi czynnikami. Jedną z głównych zalet dwutlenku węgla

jako czynnika wysokociśnieniowego jest duża gęstość, która umożliwia miniaturyzację sprężarek i układów chłodniczych. W aplikacjach z chłodzeniem powietrzem atmosferycznym ciśnienie w skraplaczu wynosi 6–8 MPa, natomiast pod ciśnieniem 0,518 MPa i w temperaturze $-56,6^{\circ}\text{C}$ czynnik ten zamarza.



Rys. 3.17. Cząsteczka dwutlenku węgla CO_2

Gdy woda chłodząca ma temperaturę powyżej 31°C , obieg jest częściowo realizowany w obszarze nadkrytycznym, co oznacza, że sprężarka wytłacza gaz o parametrach nadkrytycznych. W skraplaczu nie zachodzi wówczas skraplanie pary czynnika, lecz ochładzanie gazu. Dwutlenek węgla ma dodatkową zaletę: jest jednym z najmniej trujących spośród czynników naturalnych. Jeśli przyjmie się bowiem, że dopuszczalna ze względów bezpieczeństwa dla ludzi zawartość pary SO_2 w powietrzu w umownych jednostkach wynosi 1, to dopuszczalna zawartość par amoniaku wynosi 6, a dwutlenku węgla – 1000. Podstawowe właściwości termodynamiczne CO_2 przedstawiono w tabeli 3.10.

Tabela 3.10. Podstawowe właściwości termodynamiczne dwutlenku węgla [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	44,01
Ciśnienie krytyczne, MPa	7,3773
Temperatura krytyczna, K	304,13
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m^3	467,6
Gęstość, kg/m^3	1,9768
Współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0,014674
Kinematyczny współczynnik lepkości, m^2/s	$0,069357 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$13,711 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	826,85
Wykładnik adiabaty	1,3083
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	216,59
Granica wybuchowości, % obj.	–

Do innych zalet R744 jako czynnika chłodniczego należy mniejszy spręż w porównaniu z typowymi czynnikami, pełna zgodność materiałów stosowanych w konstrukcjach maszyn i olejów smarnych, łatwa dostępność na rynku, prosta obsługa i konserwacja, niepotrzebne zabiegi oczyszczające przy odzysku oraz niska cena.

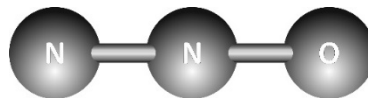
Dwutlenek węgla jako czynnik chłodniczy może być stosowany w następujących układach:

- transkrytycznych, w których parowanie odbywa się w obszarze podkrytycznym (para mokra czynnika), a oddawanie ciepła w temperaturze nadkrytycznej (powyżej punktu krytycznego) w chłodnicy gazu zamiast w skraplaczu; są to również idealne warunki dla pomp ciepła, dla których R744 znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie,
- kaskadowych jako czynnik wykorzystywany w niskociśnieniowym stopniu kaskady. W stopniu wysokociśnieniowym może być użyty czynnik z grupy HFC, HC lub amoniak.

W przechowywaniu owoców, warzyw oraz nabiału za pomocą dwutlenku węgla wytwarza się tzw. atmosferę kontrolowaną w komorach składowych [13, 45, 94].

3.2.11. Podtlenek azotu (R744A)

Podtlenek azotu N_2O w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem o słabej woni i słodkawym smaku stosowanym do znieczulania anestetycznego (gaz rozwełający). Należy do głównych gazów cieplarnianych. Budowę cząsteczki N_2O przedstawiono na rys. 3.18.



Rys. 3.18. Cząsteczka podtlenku azotu N_2O

Tabela 3.11. Podstawowe właściwości termodynamiczne podtlenku azotu [82]

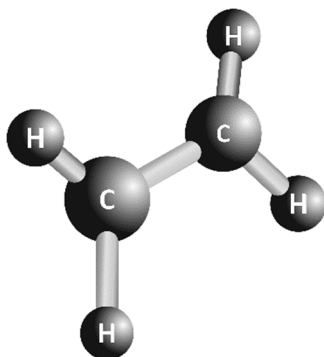
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	44,013
Ciśnienie krytyczne, MPa	7,245
Temperatura krytyczna, K	309,52
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	452,01
Gęstość, kg/m ³	1,9779
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,016464
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,068917 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$13,631 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	858,73
Wykładnik adiabaty	1,2933
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	182,35
Granica wybuchowości, % obj.	–

Właściwości termodynamiczne i transportowe umożliwiają wykorzystanie podtlenku azotu podobnie jak dwutlenku węgla w układach transkrytycznych oraz kaska-

dowych [54]. Duża wartość współczynnika GWP praktycznie uniemożliwia zastosowanie R744A w urządzeniach realizujących obiegi lewobieżne [25]. Podstawowe właściwości termodynamiczne podtlenku azotu przedstawiono w tabeli 3.11.

3.2.12. Etylen (R1150)

Etylen, łatwopalny, bezbarwny gaz o słodkawym zapachu, jest najprostszym węglowodorem nienasyconym. Występuje w gazie ziemnym w niewielkich stężeniach (do 5%). Jest jednym z podstawowych surowców przemysłu petrochemicznego, stosowanym do produkcji tworzyw sztucznych, etanolu i innych alkoholi alifatycznych. Etylen podobnie jak etan (R170) wykorzystuje się w kaskadowych i dwustopniowych instalacjach niskotemperaturowych. Jest naturalnym zamiennikiem dla freonów R23 i R14 [2, 97]. Budowę jego cząsteczki przedstawiono na rys. 3.19, podstawowe właściwości termodynamiczne etylenu natomiast w tabeli 3.12.



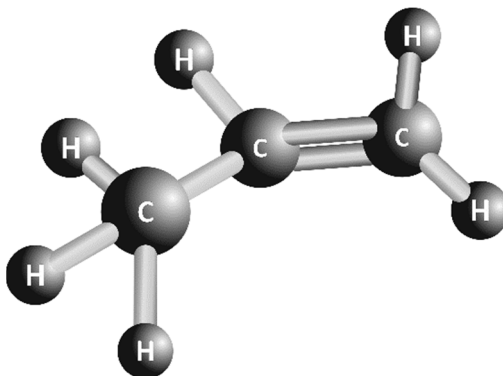
Rys. 3.19. Cząsteczka etylenu C_2H_4

Tabela 3.12 Podstawowe właściwości termodynamiczne etylenu [82]

Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	28,054
Ciśnienie krytyczne, MPa	5,0418
Temperatura krytyczna, K	282,35
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m ³	214,25
Gęstość, kg/m ³	1,2611
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,017369
Kinematyczny współczynnik lepkości, m ² /s	$0,075090 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$9,4697 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, J/(kg·K)	1458,8
Wykładnik adiabaty	1,2651
Względna przenikalność elektryczna	1,0157
Temperatura topnienia, K	103,95
Granica wybuchowości, % obj.	3,0–34,0

3.2.13. Propylen (R1270)

Propylen jest organicznym związkiem chemicznym z grupy węglowodorów nienasyconych, mniej stabilnym niż R290. Stosowany jest do produkcji wielu materiałów syntetycznych. Budowę jego cząsteczki przedstawiono na rys. 3.20.



Rys. 3.20. Cząsteczka propylenu C_3H_6

Jako czynnik chłodniczy nadaje się do zastosowania w przemysłowych instalacjach chłodniczych i klimatyzacyjnych. Był z powodzeniem stosowany w połowie lat 90. ubiegłego stulecia przez firmę LINDE w scentralizowanych instalacjach chłodniczych supermarketów działających w systemie pośredniego chłodzenia. Były to instalacje chłodnicze (NT) i mroźnie (LT) o wydajności do 190 kW (NT) i 50 kW (LT). W instalacjach chłodniczych systemu pośredniego na propylen można wykorzystywać jednostopniowe obiegi zarówno NT, jak i LT.

Tabela 3.13. Podstawowe właściwości termodynamiczne propylenu [82]

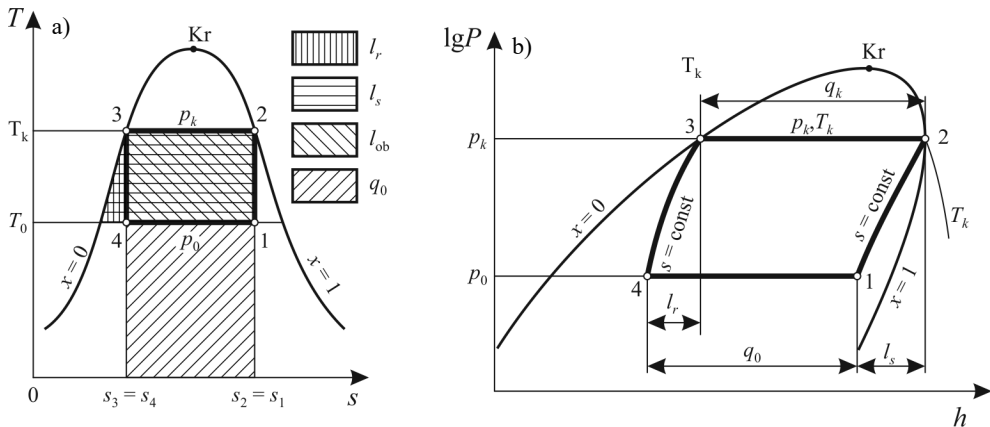
Właściwość	Wartość
Masa molowa, kg/kmol	42,08
Ciśnienie krytyczne, MPa	4,555
Temperatura krytyczna, K	364,21
Gęstość w punkcie krytycznym, kg/m^3	230,08
Gęstość, kg/m^3	1,9139
Współczynnik przewodzenia ciepła, $W/(m \cdot K)$	0,014667
Kinematyczny współczynnik lepkości, m^2/s	$0,040823 \cdot 10^{-4}$
Dynamiczny współczynnik lepkości, Pa·s	$7,8129 \cdot 10^{-6}$
Ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, $J/(kg \cdot K)$	1464,3
Wykładnik adiabaty	1,1717
Względna przenikalność elektryczna	–
Temperatura topnienia, K	87,91
Granica wybuchowości, % obj.	–

Propylen może stanowić zamiennik dla freonów R22 R404A, zapewniając dużą wydajność pod nieco wyższym ciśnieniem [3, 23]. Charakteryzuje się dobrą mieszalnością z olejami syntetycznymi oraz nie wykazuje negatywnego oddziaływania na materiały konstrukcyjne systemów chłodniczych i pomp ciepła [2]. Nie stwierdzono też problemów z jego niestabilnością. Mimo korzystniejszych właściwości niż propan propylen nie znajduje powszechniejszego zastosowania jako czynnik chłodniczy, ponieważ jest droższy od propanu. Czynnik ten jest badany pod względem zastosowania do instalacji chłodniczych transportowych i okrętowych [97]. Podstawowe właściwości termodynamiczne propylenu przedstawiono w tabeli 3.13.

3.3. Wybór obiegów porównawczych dla węglowodorów jednorodnych. Analiza porównawcza

Podstawą do oceny obiegu chłodniczego jest przyjęcie równoważnego, odwracalnego obiegu porównawczego. Umożliwi on oszacowanie stopnia nieodwracalności i tym samym zaprojektowanie obiegu optymalnego w określonych warunkach termicznych. Kryterium wyboru obiegu wzorcowego może być to, czy temperatura źródła ciepła górnego i dolnego jest stała podczas przemian fazowych, właściwości termofizyczne i parametry termodynamiczne czynnika, np. parametry punktu krytycznego, ale też względy eksploatacyjne systemu ziębienia. Możliwe są dwa warianty porównawczych obiegów odwracalnych:

- gdy temperatura źródła ciepła nie zmienia się w procesie wymiany ciepła,
- gdy temperatura źródła zmienia się w procesie wymiany ciepła.



Rys. 3.21. Obieg Carnota wstecz realizowany w obszarze pary wilgotnej:
a) we współrzędnych $T-s$, b) we współrzędnych $\lg P-h$

W parowych obiegach sprężarkowych, które mogą być realizowane za pomocą jednoskładnikowego czynnika chłodniczego lub mieszanin azeotropowych, parowanie i skraplanie mogą być traktowane jako izobaryczno-izotermiczne. Odwrotnym obiegiem porównawczym może być w takim przypadku obieg Carnota, a porównawczymi obiegami teoretycznymi różne rodzaje obiegu Lindego [53].

Z drugiej zasady termodynamiki wynika, że maszyna cieplna działająca między dwoma źródłami ciepła o stałej temperaturze ma największą sprawność, jeżeli działa według odwracalnego obiegu Carnota (rys. 3.21) [59]. W chłodnictwie reprezentuje on odwracalny obieg, tak zwany obieg parowy porównawczy dla systemu sprężarkowego z jednoskładnikową lub azeotropową substancją, która w ziębiarce zmienia swój stan skupienia w stałej temperaturze parowania i skraplania. W obiegu tym przyjmuje się, że różnica temperatury między obu źródłami a czynnikiem pośredniczącym jest bliska zeru.

Miarą efektywności obiegu jest wskaźnik efektywności chłodniczej określany dla obiegu Carnota zależnością:

$$\varepsilon_C = \frac{T_0(S_1 - S_4)}{(T_k - T_0)(S_1 - S_4)} = \frac{T_0}{T_k - T_0} \quad (3.13)$$

Miarą efektywności obiegu chłodniczego jest współczynnik wydajności chłodniczej określany zależnością:

$$\varepsilon_z = \frac{Q_0}{L} \quad (3.14)$$

natomiast dla obiegu pompy ciepła współczynnik wydajności grzewczej:

$$\varepsilon_{PC} = \frac{Q_k}{L} \quad (3.15)$$

Dla obiegu Carnota współczynnik ten jest równy:

– dla obiegu chłodniczego:

$$\varepsilon_z = \frac{T_0(S_1 - S_4)}{(T_k - T_0)(S_1 - S_4)} = \frac{T_0}{T_k - T_0} \quad (3.16)$$

– dla obiegu pompy ciepła:

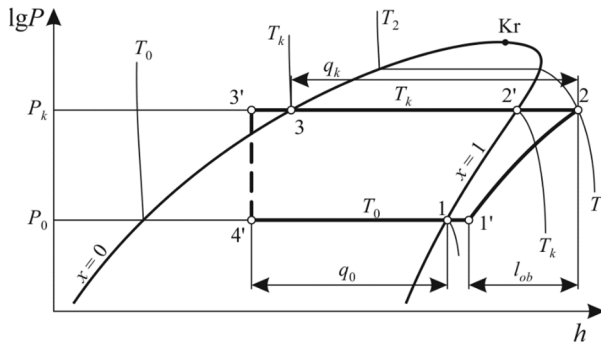
$$\varepsilon_{PC} = \frac{T_k(S_1 - S_4)}{(T_k - T_0)(S_1 - S_4)} = \frac{T_k}{T_k - T_0} \quad (3.17)$$

Do analiz termodynamicznych opartych na idealnym obiegu Carnota wykreślonym w układzie $T-s$ wystarczy znajomość tylko dwóch parametrów intensywnych: temperatury źródła górnego i dolnego. Jeżeli istnieje konieczność określenia parametrów ekstensywnych, np. strumieni ciepła, wygodniej jest posłużyć się układem zmiennych $\lg p-h$, do analizy natomiast użyć obiegu Lindego (rys. 3.22). Współczynnik wydajności chłodniczej ε_z oraz stopień doskonałości obiegu η_z przybiorą postać:

$$\varepsilon_z = \frac{q_0}{l_t}, \quad \eta_z = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_C} < 1 \quad (3.18)$$

natomiast współczynnik wydajności grzewczej ε_{PC} oraz stopień doskonałości obiegu η_{PC} :

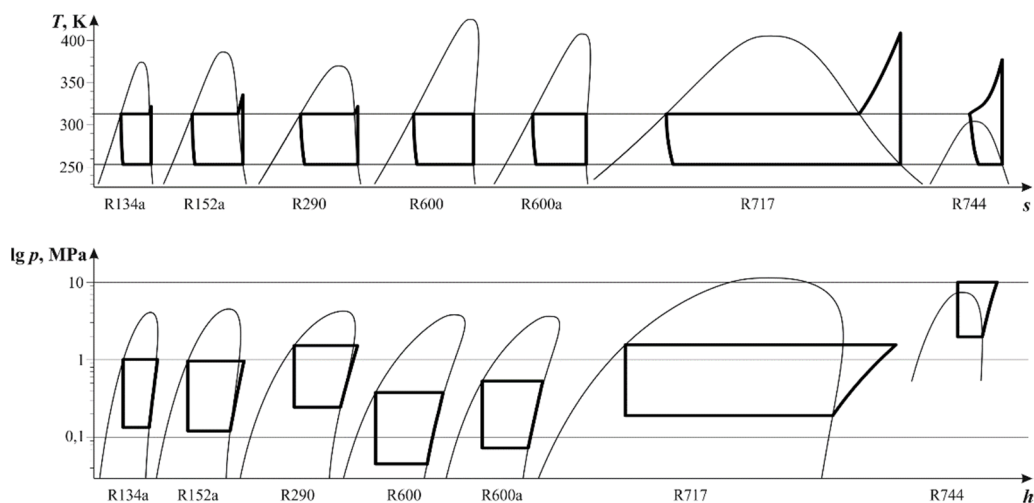
$$\varepsilon_{PC} = \frac{q_k}{l_t}, \quad \eta_{PC} = \frac{\varepsilon_{PC}}{\varepsilon_C} < 1 \quad (3.19)$$



Rys. 3.22. Obieg Lindego z doziębieniem we współrzędnych $\lg P-h$ dla czynnika azeotropowego

Obieg Lindego jest obiegiem teoretycznym, który uwzględnia właściwości czynnika obiegowego, jak również ułatwia dobór poszczególnych elementów instalacji do realizacji kolejnych przemian. Sporządza się go do opisu obiegu realizowanego np. w chłodzarce sprężarkowej lub w sprężarkowej pompie ciepła. Obieg Lindego, składający się z przemian odwracalnych z wyjątkiem nieodwracalnego dławienia, jest realizowany za pomocą jednoskładnikowego, dwufazowego czynnika roboczego. Parametry charakterystycznych punktów obiegu zależą od rodzaju użytego czynnika. Na rysunku 3.22 procesy odprowadzania ciepła skraplania (2–3) oraz doprowadzania ciepła parowania (4–1) są izotermiczne i izobaryczne. Sprężanie jest izentropowe (1'–2) a izentalpowe rozprężanie (3'–4') jest przemianą nieodwracalną. Do analizy porównawczej obiegów realizowanych z użyciem węglowodorów nasyconych przyjęto obieg Lindego z doziębieniem. Analizie poddano również proces doziębienia z uwzględnieniem stopnia przegrzania pary suchej na wlocie do sprężarki (rys. 3.22).

Na rysunku 3.23 przedstawiono obiegi Lindego realizowane od $T_0 = 253,15$ K do $T_k = 313,15$ K za pomocą różnych czynników chłodniczych, w tabeli 3.14 natomiast wartości wybranych parametrów i wskaźników obiegu umożliwiające porównanie przydatności rozważanych czynników do realizacji obiegu suchego Lindego.



Rys. 3.23. Obiegi Lindego we współrzędnych $T-s$ oraz $\lg p-h$ realizowane za pomocą różnych czynników chłodniczych w tym samym zakresie temperatury 253,15–313,15 K

Tabela 3.14 Wyniki obliczeń punktów charakterystycznych teoretycznego obiegu Lindego, dla wybranych czynników chłodniczych w zakresie temperatury 253,15–313,15 K; $COP_c = 5,06$

Czynnik	h_1 [kJ/kg]	h_2 [kJ/kg]	h_3 [kJ/kg]	q_0 [kJ/kg]	l [kJ/kg]	p_0 [MPa]	p_k [MPa]	p_k/p_0	v_1 [m ³ /kg]	η_z
R290	552,1	633,2	307,1	245,0	81,1	0,245	1,369	5,6	0,1817	0,716
R600	557,0	637,7	296,8	260,2	80,7	0,045	0,378	8,4	0,7824	0,764
R600a	527,6	601,6	296,3	231,3	74,0	0,072	0,531	7,3	0,4834	0,741
R717	1580,8	1900,1	533,8	1047,0	319,3	0,190	1,555	8,2	0,6237	0,777

Analiza porównawcza obiegu przedstawionych na rys. 3.23 we współrzędnych $T-s$ wskazuje temperaturę końca sprężania oraz obszar, w którym proces ten się kończy. Dla czynników R717 oraz R744 istnieje niebezpieczeństwo rozkładu oleju w sprężarce przez zbyt wysoką temperaturę ziębnika w fazie gazowej na wyjściu ze sprężarki, a dla czynników R600 i R600a koniec procesu sprężania leży w obszarze pary mokrej, co jest szczególnie niebezpieczne dla sprężarek tłokowych, w których ciecz czynnika w cylindrze może doprowadzić do jego uszkodzenia. Analiza realizowanych obiegu we współrzędnych $\lg p-h$ wskazuje na różne ciśnienie, pod którym przebiegają przemiany fazowe (wymagany spręż) oraz ciepło tych przemian. Największym wymaganym sprężem charakteryzują się czynniki R152 i R600, a największą wartością ciepła

skraplania i parowania czynnik R717. Dzięki temu porównaniu można uzasadnić wykorzystanie konkretnego czynnika w zależności od różnicy między ciśnieniem skraplania a ciśnieniem krytycznym, gdyż ciśnienie skraplania bliskie ciśnieniu krytycznemu zmniejsza wartość właściwego ciepła skraplania i przy braku przechłodzenia cieczy za skraplaczem wpływa na zmniejszenie współczynnika efektywności chłodniczej, tak jak dla czynnika R290.

Znajduje to również potwierdzenie w wartościach charakterystycznych obiegu przedstawionych w tabeli 3.14, takich jak np. największy spręż dla czynnika R600. Z danych tych wynika, że czynniki o największym wymaganym sprężu (R717 i R600) charakteryzują się największą wartością współczynnika η_c , co świadczy o dobrym dopasowaniu parametrów tych czynników do wybranego zakresu temperatury. Podobne analizy można przeprowadzać dla innych zakresów temperatur parowania i skraplania, określając w ten sposób zasadność wykorzystania poszczególnych czynników.

Tabela 3.15 Wyniki obliczeń punktów charakterystycznych teoretycznego obiegu Lindego dla wybranych czynników w zakresie temperatury 263,15–303,15 K; $COP_c = 6,58$

Czynnik	h_1 [kJ/kg]	h_2 [kJ/kg]	h_3 [kJ/kg]	q_0 [kJ/kg]	l [kJ/kg]	p_0 [MPa]	p_k [MPa]	p_k/p_0	v_1 [m ³ /kg]	η_c
R170	550,9	601,8	388,2	162,7	50,9	1,8588	4,6551	2,5	0,0289	0,486
R290	563,7	617,0	278,8	284,8	53,3	0,3453	1,0790	3,1	0,1310	0,812
R600a	540,9	590,1	271,2	269,7	49,1	0,1085	0,4047	3,7	0,3320	0,834
R601	287,5	340,7	-14,3	301,8	53,2	0,0152	0,0820	5,4	1,9735	0,862
R717	1593,9	1792,5	484,9	1108,9	198,6	0,2907	1,1672	4,0	0,4183	0,849
R1270	568,1	622,6	277,2	290,9	54,5	0,4281	1,3050	3,0	0,1095	0,810

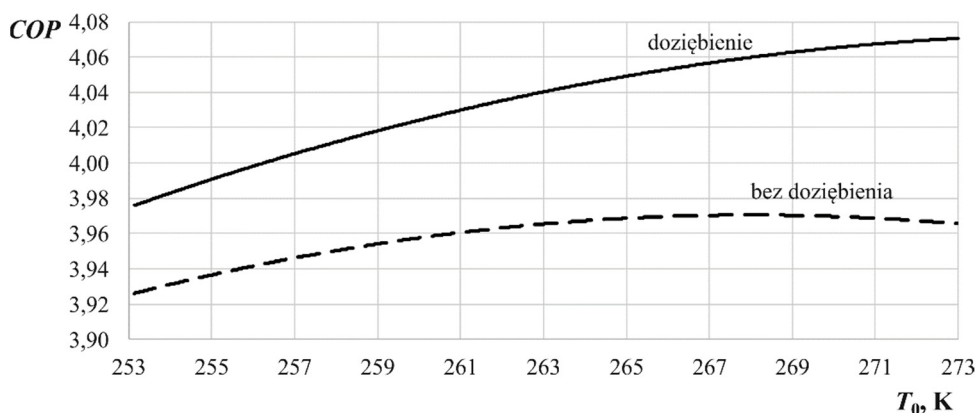
W tabeli 3.15 przedstawiono wartości punktów charakterystycznych obiegów dla mniejszego zakresu temperatury: od $T_0 = 263,15$ K do $T_k = 303,15$ K, dzięki którym poszerzono liczbę czynników chłodniczych poddanych analizie. Największą wartość współczynnika η_c otrzymano dla czynnika R601, który jednocześnie wymagał największej wartości sprężu. W niektórych przypadkach może to oznaczać konieczność stosowania obiegu wielostopniowego lub całkowitej rezygnacji z jego zastosowania. Z drugiej strony najmniejszym stosunkiem ciśnienia kondensacji do ciśnienia parowania charakteryzowały się węglowodory R170 i R290. Ich stosowanie wymaga najmniejszego przyrostu ciśnienia.

Ze względu jednak na małą wartość sprawności egzergetycznej obiegu (tabela 3.14 i 3.15) stosowanie czynników R290 oraz R170 nie jest zalecane w urządzeniach chłodniczych pracujących w analizowanym zakresie temperatury. Największe właściwe ciepło parowania q_0 ma amoniak, jednak ze względów praktycznych lepszym rozwiązaniem jest stosowanie pentanu R601.

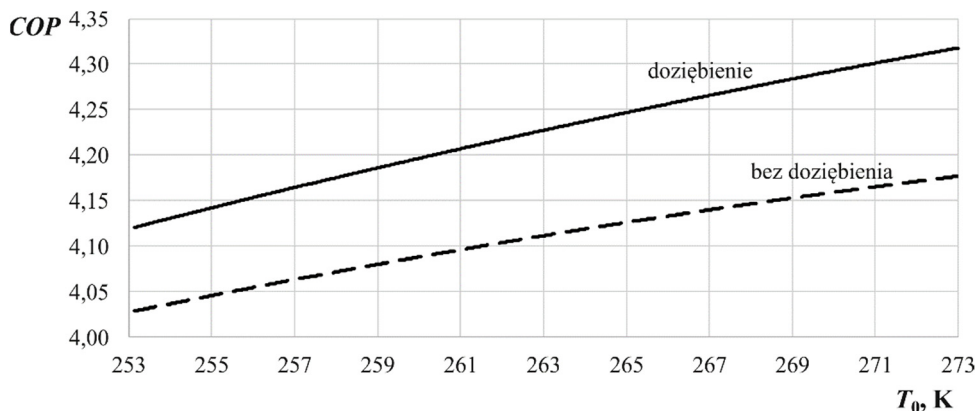
3.4. Analiza wpływu doziębienia w obiegach lewobieżnych na efektywność obiegu ziębiarki

Analizy wpływu procesu obniżania temperatury cieczy opuszczającej skraplacz na efektywność obiegu ziębiarki dokonano z uwzględnieniem następujących założeń:

- obieg wyjściowy (bez doziębienia) jest realizowany jako obieg suchy Lindego,
- sprężanie jest izentropowe,
- dławienia jest izentalpowe,
- nie występują spadki ciśnienia na zaworach sprężarki, w rurociągach i wymiennikach ciepła,
- proces doziębienia jest realizowany jako idealny (zmniejszenie entalpii cieczy jest równe przyrostowi entalpii pary przegrzanej),
- obniżenie temperatury cieczy za skraplaczem wynosi 10 K.

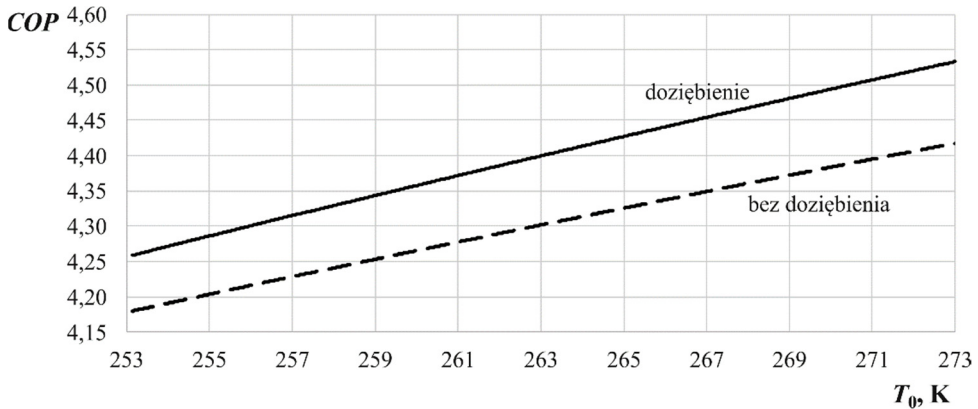


Rys. 3.24. Efektywność obiegu ziębiarki z doziębieniem i bez doziębienia z użyciem czynnika R290



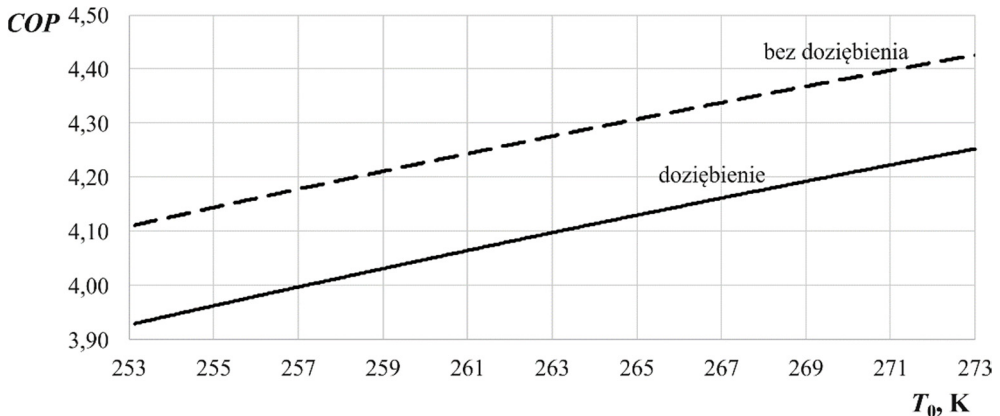
Rys. 3.25. Efektywność obiegu ziębiarki z doziębieniem i bez doziębienia z użyciem czynnika R600a

Dokonano analizy obiegów realizowanych z pomocą wybranych czynników naturalnych i dla porównania czynnika R134a. Wyniki analiz przedstawiono na rys. 3.24–3.28. Obliczenia oparto na obiegu, w którym temperatura kondensacji T_k była zawsze wyższa od temperatury odparowania T_0 o 50 K. Celem takiego zabiegu było określenie parametrów pracy w możliwie szerokim zakresie temperatury badanych czynników z uwzględnieniem kształtu krzywej nasycenia oraz kształtu linii stałej entropii. Dla węglowodorów, w których kształt krzywej znacznie zmienia się wraz ze wzrostem ciśnienia, zastosowanie doziębienia nie jest modyfikacją oczywistą.

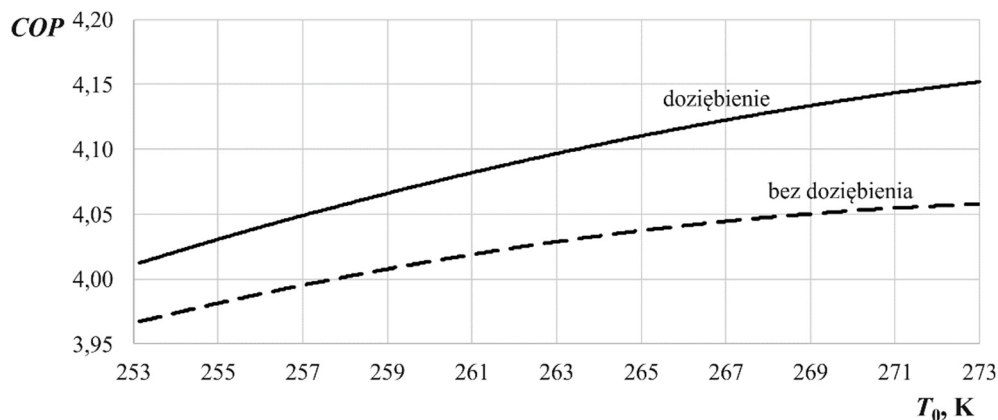


Rys. 3.26. Efektywność obiegu ziębiarki z doziębieniem i bez doziębienia z użyciem czynnika R601

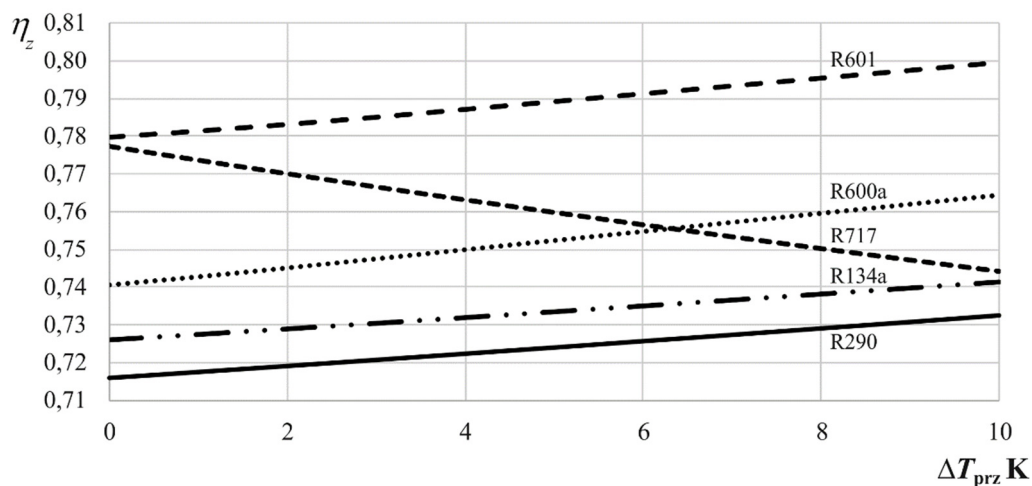
Na podstawie wykonanych symulacji można jednak wnioskować, że wzrost współczynnika COP obiegu chłodniczego jest w każdym przypadku jednoznaczny. Wielokrotnie potwierdzanym wyjątkiem [59] jest amoniak, dla którego znaczne zwiększenie pracy sprężania powoduje zmniejszenie efektywności obiegu (rys 3.27).



Rys. 3.27. Efektywność obiegu ziębiarki z doziębieniem i bez doziębienia z użyciem czynnika R717



Rys. 3.28. Efektywność obiegu ziębiarki z doziębieniem i bez doziębienia z użyciem czynnika R134a



Rys. 3.29. Sprawność egzergetyczna różnych czynników z zastosowaniem doziębienia w $T_k = 313,15$ K, $T_0 = 253,15$ K oraz doziębienia cieczy czynnika chłodniczego o 0–7 K przekładających się na przegrzanie pary przed sprężarką ΔT_{prz} o 0–10 K

Dokonano również analizy wpływu procesu doziębienia na sprawność egzergetyczną obiegu, określając wartość przegrzania pary czynnika chłodniczego na ssaniu sprężarki. Wartość tę obliczono na podstawie bilansu ciepła wymienianego w doziębieniu, założywszy, że przyrost entalpii pary czynnika jest równy zmniejszeniu entalpii cieczy czynnika opuszczającej skraplacz (rys. 3.29). Wyniki analizy również potwierdziły pozytywny wpływ zastosowania doziębienia na efektywność obiegu ziębiarki w systemach, w których zastosowano węglowodory jako czynniki obiegowe, oraz wykazały, że stosowanie przegrzewu czynnika R717 powoduje zmniejszenie sprawności.

4. MIESZANINY WIELOSKŁADNIKOWE WĘGLOWODORÓW

Koncepcja napełnienia ziębiarki sprężarkowej zeotropową mieszaniną dwóch lub więcej substancji powstała w roku 1885, kiedy Pictet przedstawił ją w Paryskiej Akademii Nauk. Jako pierwsze próbowano zmieszać ze sobą CO₂ i SO₂. Próby zakończyły się niepowodzeniem, więc zaniechano dalszych prób na wiele lat [16, 71]. Idea zastosowania mieszanin powróciła na początku lat 60. XX wieku, gdy po raz pierwszy w ziębiarce sprężarkowej użyto mieszaniny freonów oraz propanu i *n*-butanu. Uzyskane 10–15% oszczędności energii w porównaniu z użyciem czystego składnika nie wydawało się jednak wystarczające [71].

Kryzys energetyczny lat 80. ubiegłego wieku ponownie kieruje zainteresowanie badaczy w stronę mieszanin, tym razem mieszanin freonów. Większość podejmowanych prób wskazuje na możliwość użycia mieszanin zeotropowych freonów w ziębiarkach sprężarkowych [16, 33, 67, 87, 99]. Trudno jednak określić spójny kierunek prowadzenia prac odnośnie wyboru składników mieszaniny oraz sposobu określania jej właściwości. Odczuwalna jest znikoma liczba prac o charakterze podstawowym [90]. Również liczba prac eksperymentalnych [85], pozwalających na zweryfikowanie modeli powstających w wyniku prac teoretycznych, nie można uznać za wystarczające. Prezentowane modele mieszanin nie są kompletne i najczęściej ukierunkowane na potrzeby danej pracy [22]. Brak jest na przykład wiarygodnych, zweryfikowanych eksperymentalnie danych, dotyczących właściwości mieszanin. Sprawa bezpośrednich korzyści energetycznych (zmniejszenie zużycia energii napędowej), jakie mogą wynikać z zastosowania mieszanin, jest nadal dyskutowana [47]. Różnorodność prezentowanych w literaturze wyników wskazuje na dużą złożoność problemu i brak jednoznaczności w stosunku do wielu przypadków praktycznych. Obok głosów typowo dyskusyjnych, pojawiały się też prace [89], w których autorzy stanowczo stwierdzają, że nie ma żadnych korzyści termodynamicznych czy energetycznych z zastosowania mieszanin w układach ziębiących. Zwraca się również uwagę na możliwości występowania nieprzewidzianych problemów ruchowych i eksploatacyjnych, np. związanych z nieizotermicznością przemian parowania i skraplania, problemów dławienia oraz mieszanina z olejem.

W niektórych pracach, m.in. w [60, 86], zwraca się uwagę na problemy termodynamiczne stosowania mieszanin, brak wiarygodnych danych dotyczących właściwości cieplnych i fizycznych, trudności z adekwatnym odwzorowaniem graficznym obiegów czy nawet wyborem obiegów porównawczych.

4.1. Modelowanie właściwości cieplnych i fizycznych

W celu obliczenia właściwości termodynamicznych roztworu konieczna jest znajomość rodzaju interakcji pomiędzy jego składnikami. Roztwór propan-butan jest substancją, która nie tworzy punktów azeotropowych [17]. Analizę danych roztworu oparto na informacjach z publikacji [7], w której właściwości odniesione do roztworu opisywanego składem molowym są określone zależnościami:

– udział molowy propanu w cieczy nasyconej $n_c(p, T)$:

$$n_c = n'_c(p_{\min}, T) + \frac{(p - p_{\min})}{(p_{\max} - p_{\min})} [n'_c(p_{\max}, T) - n'_c(p_{\min}, T)] \quad (4.1)$$

gdzie:

$$n'_c(p_{\min}, T) = 1 - f, \quad n'_c(p_{\max}, T) = 1 - 1,564f + 0,564f^2$$

a współczynnik f określający wpływ właściwości termodynamicznych składników mieszaniny na nieizotermiczność przemiany fazowej obliczany jest z zależności:

$$f = \frac{T - T_{pr}(p)}{T_{bu}(p) - T_{pr}(p)} \quad (4.2)$$

– udział molowy propanu w parze nasyconej $n_p(p, T)$:

$$n_p = n'_p(p_{\min}, T) + \frac{(p - p_{\min})}{(p_{\max} - p_{\min})} [n'_p(p_{\max}, T) - n'_p(p_{\min}, T)] \quad (4.3)$$

gdzie:

$$n'_p(p_{\min}, T) = 1 - 0,546f - 0,454f^2$$

$$n'_p(p_{\max}, T) = 1 - 0,891f - 0,109f^2$$

wyznaczone dla: $p_{\min} = 0,8 \cdot 10^5$ Pa, $p_{\max} = 2,5 \cdot 10^6$ Pa

Wartości udziałów molowych propanu w roztworze na podstawie udziałów masowych w cieczy i w parze obliczano z zależności:

$$\xi_c(p, T) = \frac{n_c(p, T)M_{pr}}{n_c(p, T) \cdot M_{pr} + [1 - n_c(p, T)]M_{bu}} \quad (4.4)$$

$$\xi_p(p, T) = \frac{n_p(p, T)M_{pr}}{n_p(p, T)M_{pr} + [1 - n_p(p, T)]M_{bu}} \quad (4.5)$$

Dzięki zastosowaniu procedur iteracyjnych możliwe jest obliczenie temperatury $T(p, n_c)$, $T(p, n_p)$, $T(p, \xi_c)$, $T(p, \xi_p)$ oraz $p(T, \xi_c)$.

Właściwości termodynamiczne roztworu można wyznaczyć z następujących zależności [9]:

– entalpia cieczy i pary nasyconej:

$$h_c(p, T) = h_{cbu}(T) + \xi_c(p, T)[h_{cpr}(T) - h_{cbu}(T)] - 2,1 \cdot 10^3 \sin[\pi \xi_c(p, T)] \quad (4.6)$$

$$h_p(p, T) = h_{pbu}(T) + \xi_p(p, T)[h_{ppr}(T) - h_{pbu}(T)] + 5,2 \cdot 10^3 \sin[\pi \xi_p(p, T)] \quad (4.7)$$

– entropia cieczy i pary nasyconej:

$$s_c(p, T) = s_{cbu}(T) + \xi_c(p, T)[s_{cpr}(T) - s_{cbu}(T)] - 0,14 \cdot 10^3 \sin[\pi \xi_c(p, T)] \quad (4.8)$$

$$s_p(p, T) = s_{pbu}(T) + \xi_p(p, T)[s_{ppr}(T) - s_{pbu}(T)] + 5,2 \cdot 10^3 \sin[\pi \xi_p(p, T)] \quad (4.9)$$

– objętość właściwa cieczy i pary nasyconej:

$$v_c(p, T) = v_{cbu}(T) + \xi_c(p, T)[v_{cpr}(T) - v_{cbu}(T)] \quad (4.10)$$

$$v_p(p, T) = v_{pbu}(T) + \xi_p(p, T)[v_{ppr}(T) - v_{pbu}(T)] \quad (4.11)$$

– kinematyczny współczynnik lepkości cieczy i pary nasyconej:

$$v_c(p, T) = v_{cbu}(T) + \xi_c(p, T) [v_{cpr}(T) - v_{cbu}(T)] \quad (4.12)$$

$$v_p(p, T) = v_{pbu}(T) + \xi_c(p, T) [v_{ppr}(T) - v_{pbu}(T)] \quad (4.13)$$

4.2. Konstrukcja wykresów fazowych mieszanin czynników naturalnych

W celu skonstruowania wykresów fazowych mieszanin czynników obliczono następujące wielkości [103]:

– temperaturę krytyczną mieszaniny T_{krm} :

$$T_{krm} = \sqrt[3]{\frac{\left(\sum_j y_j \sqrt{\frac{T_{krj}^5}{P_{krj}}} \right)^2}{\sum_j y_j \left(\frac{T_{krj}}{P_{krj}} \right)}} \quad (4.14)$$

– ciśnienie krytyczne mieszaniny:

$$P_{krm} = \frac{T_{krm}}{\sum_j y_j \left(\frac{T_{krj}}{P_{krj}} \right)} \quad (4.15)$$

– modyfikację współczynnika b :

$$b_m = \sum_j y_j b_j \quad (4.16)$$

– modyfikację współczynnika acentryczności:

$$\omega_m = \sum_j \omega_j y_j \quad (4.17)$$

– modyfikację wielkości F (nazywaną modyfikacją Soave):

$$F_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \sqrt{\left(\frac{T_{kri} T_{krj}}{P_{kri} P_{krj}} \right) F_i F_j}}{\sum_j y_j \frac{T_{krj}}{P_{krj}}} \quad (4.18)$$

Potencjał chemiczny lub fugatywność składnika można powiązać z energią Gibbsa lub energią Helmholtza. Związek potencjału chemicznego z energią Helmholtza można zapisać:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j, [i]} \quad (4.19)$$

gdzie: N – liczba moli, A – energia swobodna.

Ponieważ czynnikiem jest gaz rzeczywisty należy wyznaczyć odchylenie potencjału chemicznego od stanu gazu idealnego. Można to zapisać w następujący sposób:

$$\mu_i - \mu^\circ = \frac{\partial}{\partial N_i} (A - A^\circ)_{T, V, N_j, [i]} \quad (4.20)$$

Potencjał chemiczny związany jest z fugatywnością w następujący sposób:

$$\mu_i - \mu^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (4.21)$$

Fugatywność f_i odnosi się do i -tego składnika mieszaniny a f_i° do stanu gazu idealnego tego składnika w warunkach T, P, V^0, N . Można zapisać, że

$$f_i^\circ = P^\circ y_i \quad (4.22)$$

czyli:

$$RT \ln \frac{f_i}{P^\circ y_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} (A - A^\circ)_{T, V, N_j, [i]} \quad (4.23)$$

Otrzymujemy zatem:

$$A - A^\circ = -\int_{\infty}^V \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV - NRT \ln \frac{V}{V^\circ} \quad (4.24)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{p^\circ y_i} = -\int_{\infty}^V \left(P - \frac{NRT}{V} \right) dV - NRT \ln \frac{V}{V^\circ} \quad (4.25)$$

Uwzględniając, że:

$$V = \frac{ZNRT}{p} \quad (4.26)$$

oraz:

$$V^\circ = \frac{NRT}{p^\circ} \quad (4.27)$$

otrzymujemy:

$$RT \ln \frac{f_i}{p^\circ y_i} = -\int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z = RT \ln \Phi_i \quad (4.28)$$

gdzie Φ_i jest współczynnikiem fugatywności i -tego składnika w mieszaninie.

Po scałkowaniu równania (4.28) z uwzględnieniem równania Riedlicha–Kwonga z modyfikacją Soave można otrzymać równanie określające współczynnik fugatywności:

$$RT \ln \Phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z_m - 1) - \ln Z_m + \ln \frac{V_m}{V_m - b_m} + \\ + \frac{a'(T)}{b_m RT} \left\{ \frac{b_i}{b_m} - 2 \sum_i \frac{(1 - k_{ij}) [a'_i(T) a'_j(T)]^{0,5}}{a(T)} y_j \right\} \ln \frac{V_m + b_m}{V_m} \quad (4.29)$$

w którym

$$a'(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) RTbF \quad (4.30)$$

$$a'_i(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) RTb_iF_i \quad (4.31)$$

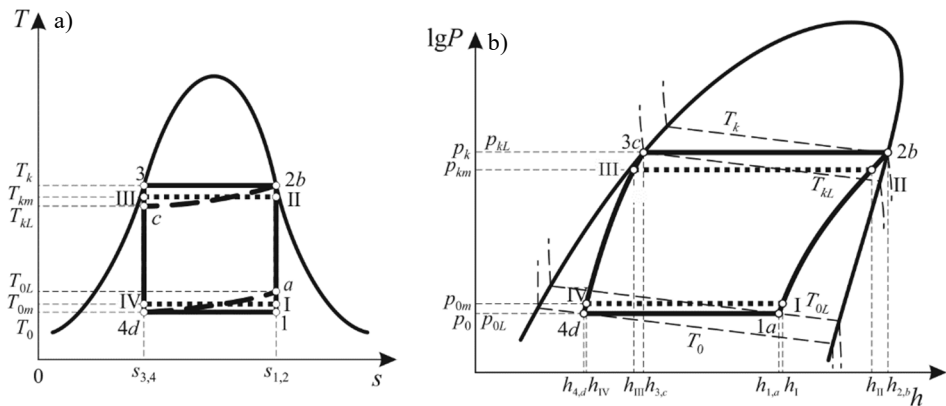
Ω_a , Ω_b są stałymi zależnymi od rodzaju czynnika.

Na podstawie równania (4.29) określającego współczynnik fugatywności można przystąpić do konstrukcji programu liczącego poślizg temperaturowy. W obliczeniach metodą proponowaną m.in. przez autora niniejszej monografii [103] zakłada się temperaturę i skład mieszaniny czynnika chłodniczego w fazie gazowej. Na podstawie równań stanu możliwe jest obliczenie objętości fazy gazowej i ciekłej, a następnie porównanie fugatywności. W ten sposób można uniknąć sytuacji, gdy rozwiązanie jest liczbą zespoloną lub wypada poza zakresem możliwych rozwiązań.

Wynikiem obliczeń są zależności składu mieszaniny od temperatury i składu mieszaniny od ciśnienia. Na ich podstawie możliwe jest określenie zależności P - V - T oraz sporządzenie wykresu $\lg p$ - h dla konkretnego składu mieszaniny.

5. OBIEG PORÓWNAWCZY DLA MIESZANIN ZEOTROPOWYCH

Konstruktorzy i użytkownicy pomp ciepła, klimatyzatorów oraz ziębiarek, w których jako czynnik roboczy zastosowano czynnik naturalny, zwracają uwagę na konieczność opracowania metody opisu procesów zachodzących w urządzeniu. Na przykład jak najbardziej celowe wydaje się zrezygnowanie z obiegu porównawczego Carnota i przyjęcie do analiz teoretycznych obiegu Lorenza [5].



Rys. 5.1. Zestawienie obiegów Carnota (1–2–3–4), Lorenza (a–b–c–d) oraz zastępczego obiegu Carnota (I–II–III–IV) we współrzędnych: a) $T-s$, b) $\lg P-h$

Obieg Lorenza opiera się na założeniu, że procesy wymiany ciepła w wymienniku dolnym i górnym są nieizotermiczne [4, 53]. Taki przypadek zachodzi bardzo często, gdy temperatura źródeł zmienia się w trakcie realizacji procesów w parowaczu i skraplaczu, np. gdy mają one małą pojemność cieplną. Analiza teoretyczna obiegu Lorenza [4] wykazała, że w takim obiegu należy dążyć nie tylko do jak największej nieizotermiczności procesów, ale również, aby linie równowagi ciecz–para odpowiadające przemianom w obu wymiennikach były równoległe (rys. 5.1) [50, 86]. Skład mieszaniny zeotropowej, jaką najczęściej tworzą czynniki naturalne, wpływa na nieizotermiczność przemian fazowych, a tym samym na zmianę wskaźnika efektywności całego układu. Powoduje to zmiany w zużyciu energii napędowej przez system lewobieżny i może to stanowić kryterium doboru składu mieszaniny pod względem minimalnego zużycia energii napędowej przez system ziębienia.

5.1. Obieg chłodniczy

W obiegu Lorenza przedstawionym na rys 5.1 temperatura podczas parowania ($d-a$) i skraplania ($b-c$) zmienia się, a procesy wymiany ciepła odbywają się podczas przemian politropowych ($p = \text{const}$ i $t \neq \text{const}$). Procesy sprężania ($a-b$) i rozprężania ($c-d$) czynnika zachodzą izentropowo.

Zgodnie z oznaczeniami wprowadzonymi na rys. 5.1 wydajność chłodniczą Q_0 w temperaturze T_0 zmieniającej się od T_{0d} do T_{0a} określa zależność:

$$Q_0 = \int_d^a T_{0i} dS \quad (5.1)$$

Podobnie określa się ciepło kondensacji Q_k podczas przemiany $b-c$ w temperaturze T_k zmieniającej się od T_{kb} do T_{kc} :

$$Q_k = \int_b^c T_{ki} dS \quad (5.2)$$

Współczynnik wydajności chłodniczej na podstawie (3.14) przybiera postać:

$$\varepsilon_z = \frac{Q_0}{Q_k - Q_0} = \frac{\int_d^a T_{0i} dS}{\int_b^c T_{ki} dS - \int_d^a T_{0i} dS} \quad (5.3)$$

Wyrażenia występujące w liczniku i mianowniku można wyznaczyć, rozpatrując ilość ciepła pobranego przez źródła. Jeśli założy się, że źródło górne jest chłodzone przez medium nie zmieniające fazy (np. wodę), a ciepło do źródła dolnego jest również dostarczane przez medium nie zmieniające fazy (np. solankę), to, uwzględniając zasady bilansowania ciepła oraz dokonując odpowiednich podstawień, można otrzymać zależność określającą współczynnik wydajności chłodniczej:

$$\varepsilon_z = \frac{T_a - T_d}{\ln \frac{T_a}{T_d}} \cdot \frac{(T_b - T_c) \frac{T_d}{T_b} - (T_a - T_d)}{\ln \frac{T_b}{T_c}} \quad (5.4)$$

Jeżeli różnice temperatury $T_b - T_c$ i $T_a - T_d$ są małe, to:

$$\ln \frac{T_b}{T_c} = 2 \frac{T_b - T_c}{T_b + T_c} \quad (5.5)$$

$$\ln \frac{T_a}{T_d} = 2 \frac{T_a - T_d}{T_a + T_d} \quad (5.6)$$

Ostatecznie otrzymuje się więc:

$$\varepsilon_z = \frac{T_a + T_d}{(T_b + T_c) - (T_a + T_d)} \quad (5.7)$$

5.2. Obieg pompy ciepła

W obiegu pompy ciepła w tym samym przedziale temperatury źródeł T_k i T_0 , jaki uwzględniono w rozdziale 5.1, miarą efektywności obiegu grzewczego jest współczynnik wydajności grzewczej określany jako:

$$\varepsilon_{PC} = \frac{Q_k}{Q_k - Q_0} = \frac{\int_b^c T_{ki} dS}{\int_b^c T_{ki} dS - \int_d^a T_{0i} dS} \quad (5.8)$$

Granice całkowania określa położenie punktów a , b , c i d na rys. 5.1 oraz

$$\varepsilon_{PC} = \frac{T_b - T_c}{(T_b - T_c) - (T_a + T_d) \frac{\ln \frac{T_b}{T_c}}{\ln \frac{T_a}{T_d}}} \quad (5.9)$$

Uwzględniając równania (5.5) i (5.6)

$$\varepsilon_{PC} = \frac{(T_b + T_c)}{(T_b + T_c) - (T_a + T_d)} \quad (5.10)$$

5.3. Uśredniona temperatura obiegu

Współczynniki wydajności chłodniczej ε_z i grzewczej ε_{PC} można obliczyć na podstawie temperatury uśrednionych obu źródeł

– dolnego:

$$T_{0m} = \frac{\int_a^d T_{0i} dS}{S_a - S_d} = \frac{T_a - T_d}{\ln \frac{T_a}{T_d}} \approx \frac{T_a + T_d}{2} \quad (5.11)$$

– oraz górnego:

$$T_{km} = \frac{\int_b^c T_{ki} dS}{S_b - S_c} = \frac{T_b - T_c}{\ln \frac{T_b}{T_c}} \approx \frac{T_b + T_c}{2} \quad (5.12)$$

W funkcji temperatury średniej współczynnik wydajności chłodniczej i grzewczej obiegu Lorenza przybiera postać:

$$\varepsilon_z = \frac{T_{0m}}{T_{km} - T_{0m}}, \quad \varepsilon_{PC} = \frac{T_{km}}{T_{km} - T_{0m}} \quad (5.13)$$

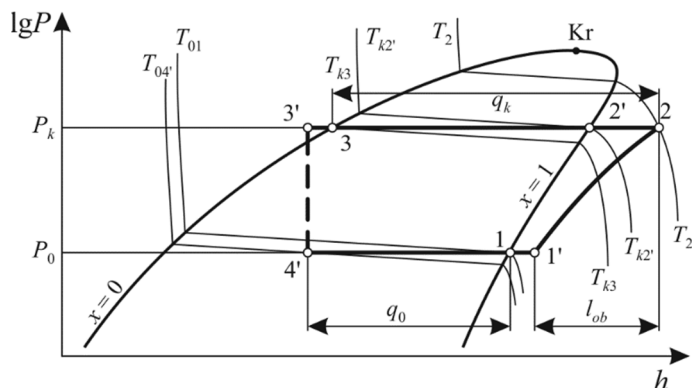
Są to sprawności obiegu Carnota, chłodniczego i grzewczego opartego na uśrednionej temperaturze obiegu Lorenza (I–II–III–IV), $T_0 = T_{0m}$ i $T_k = T_{km}$ (rys. 5.1).

Porównując zależności (5.7) i (5.10) z zależnością (5.13), łatwo zauważyć, że:

$$\eta_z = \frac{\varepsilon_z^L}{\varepsilon_z^C} > 1, \quad \eta_{PC} = \frac{\varepsilon_{PC}^L}{\varepsilon_{PC}^C} > 1 \quad (5.14)$$

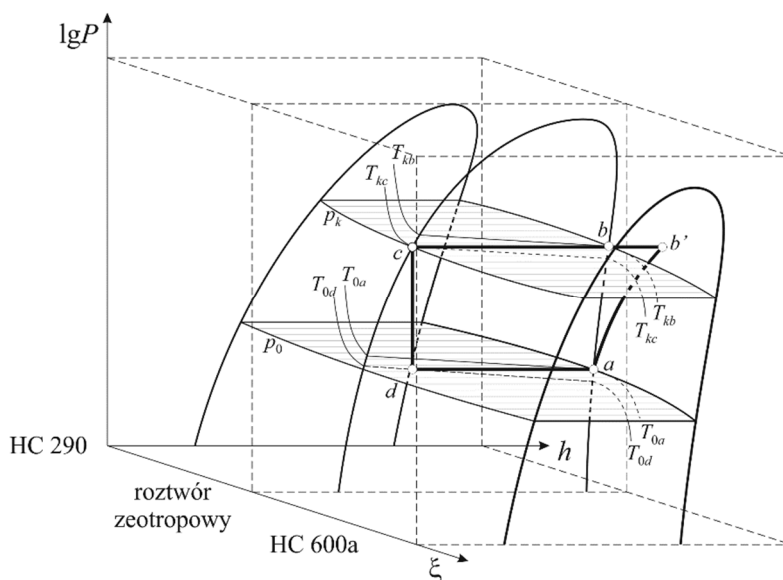
Z porównania wzorów (3.15) i (5.9) wynika, że im mniejszy jest średni przyrost temperatury $T_{km} - T_{0m}$ w obiegu, tym większy współczynnik wydajności chłodniczej. Małe przyrosty temperatury występują wszędzie tam, gdzie istnieją poślizgi temperaturowe charakterystyczne dla czynników zeotropowych.

Posługując się uśrednionymi wartościami temperatury, wyniki modelowania można przenieść na obieg Lindego. W ten sposób powstanie wersja obiegu Lindego z nieizotermicznymi przemianami w parowaczu i skraplaczu (rys. 5.2) [19, 88].



Rys. 5.2. Obieg Lindego z doziębieniem we współrzędnych $\lg P-h$ dla mieszaniny zeotropowej

Odwzorowania graficzne i analiza procesowa dla mieszanin staje się bardziej złożona. Skraplanie i parowanie przebiegają izobarycznie (rys. 5.2), ale nie izotermicznie. Do pełnej analizy konieczne jest wprowadzenie dodatkowego parametru ξ . Taki obieg przedstawiono na wykresie $\lg P-h-\xi$ (rys. 5.3).

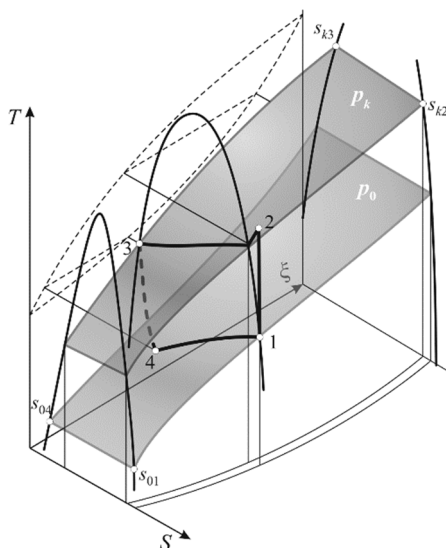


Rys. 5.3. Obieg Lindego we współrzędnych $\lg P-h-\xi$

Analiza cech jakościowych tego obiegu jest dokładniejsza na wykresie $T-S-\xi$, co jest widoczne na rys. 5.4.

Aspekty termodynamiczne, a zwłaszcza właściwe ciepło parowania q_0 oraz wartość współczynnika COP wskazują, że korzystne jest stosowanie mieszanin czynników,

w których podczas przemiany fazowej zmienia się temperatura i tylko względy ekonomiczne, takie jak koszt czynnika chłodniczego lub rodzaj materiałów konstrukcyjnych mogą być powodem odrzucenia koncepcji użycia mieszanin zeotropowych.



Rys. 5.4. Obieg Lindego we współrzędnych T - s - ξ

W tabeli 5.1 zestawiono wyniki obliczeń punktów charakterystycznych obiegu Lindego w zakresie temperatury 253,15–313,15 K dla pojedynczych węglowodorów oraz ich mieszanin.

Tabela 5.1. Wyniki obliczeń obiegu teoretycznych Lindego (253,15–313,15 K)

Czynnik	h_1	h_2	h_3	q_0	l	p_k/p_0	COP
	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg	–	–
R290	552,1	633,3	307,1	245,0	81,1	5,6	3,02
R600a	527,6	601,6	296,3	231,3	74,0	7,3	3,13
R601	272,9	353,0	9,4	263,5	80,1	12,8	3,29
R290/R600a 45/55	545,4	624,1	291,2	254,2	78,7	5,4	3,23
R600a/R601 47/53	407,8	486,3	106,5	301,3	78,5	5,2	3,84
R290/R601 46/54	438,8	524,70	91,9	346,9	85,9	1,8	4,04

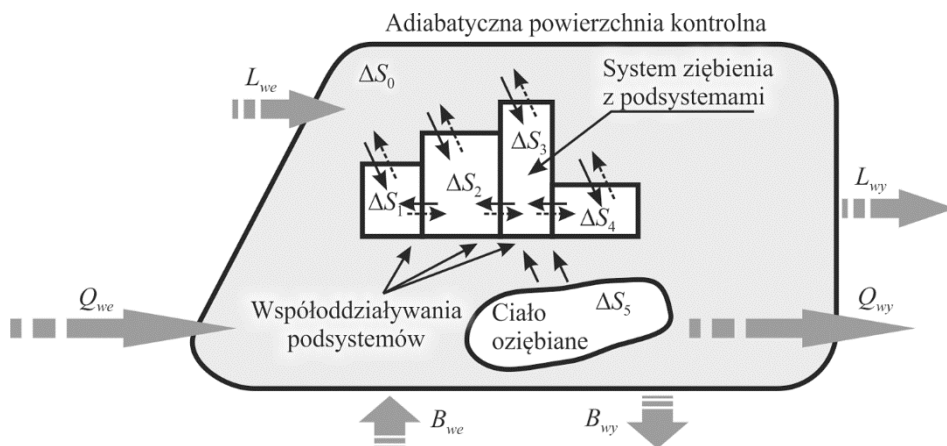
Szare powierzchnie na rys. 5.4 odpowiadające ciśnieniu kondensacji p_k oraz odparowania p_0 zmieniają kształt i położenie w zależności od składu mieszaniny. Odzworowuje to poziom nieizotermiczności przemian fazowych oraz pokazuje różnicę wartości w punkcie nasyceń pod stałym ciśnieniem (np. różnica entropii między punktami

s_{k2} a s_{k3} lub s_{01} a s_{02} na rys. 5.4), reprezentująca maksymalne wartości ciepła dostarczanego do parowacza oraz odbieranego ze skraplacza. Dobór rodzaju i stężeń składników mieszaniny pozwala dopasować się do warunków wymiany ciepła w wymiennikach i uzyskać różnicę temperatury zapewniającą możliwie małe straty egzergetyczne systemu. Można przeanalizować wpływ strat dławienia izentalpowego na efektywność oraz wymagane przegrzanie pary czynnika w celu uniknięcia procesu sprężania pary mokrej.

6. ANALIZA PRAWIDŁOWOŚCI WYBORU OBIEGÓW PORÓWNAWCZYCH

W technice chłodniczej, gdzie temperatura czynników ziębiących lub źródeł ciepła jest niższa od temperatury otoczenia, oceny prawidłowości doboru obiegu lewobieżnego można dokonać na podstawie analizy egzegetycznej. Jak wykazuje wielu autorów [47, 59, 91], pojęcie egzergii jest szczególnie przydatne do racjonalnej oceny przydatności energetycznej źródła ciepła, ale także czynnika chłodniczego. Sprawność egzegetyczna η_b jest to stosunek strumienia egzergii napędowej B_{BNs} odwracalnego procesu porównawczego do strumienia egzergii napędowej B_{BN} badanego procesu rzeczywistego, jeżeli w procesie porównawczym efekty użyteczne są takie same jak w procesie rzeczywistym. W przypadku ziębiarek otrzymuje się:

$$\eta_b = \frac{B_{BNs}}{B_{BN}} = \frac{L_c}{L} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_c} = \frac{Q_0}{L} \left(\frac{T_{ot}}{T_0 - 1} \right) = \eta_c \quad (6.1)$$

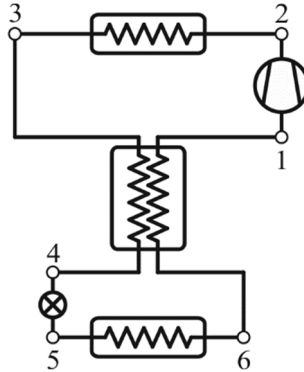


Rys. 6.1. Podstawowy schemat objętości kontrolnej

Bilans egzergii dla objętości kontrolnej przedstawionej na rys. 6.1 w stanie ustalonym wyraża równanie:

$$\begin{aligned}
 Bx_{\text{str}} = & \sum Bx_{\text{we}} - \sum Bx_{\text{wy}} + \sum \left[Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right]_{\text{we}} \\
 & - \sum \left[Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right]_{\text{wy}} + \sum L_{\text{we}} - \sum L_{\text{wy}}
 \end{aligned} \quad (6.2)$$

Typowy system chłodniczy małej lub średniej wydajności składa się ze sprężarki (1–2), skraplacza (2–3), elementu dławiącego (rurki kapilarnej lub zaworu dławiącego (4–5), parowacza (5–6) i doziębniacza (3–4) (rys. 6.2).



Rys. 6.2. Schemat typowego systemu chłodniczego

Straty egzergetyczne dla każdego elementu są następujące [47]:

– sprężarka:

$$B_{\text{strSPR}} = L_{\text{SPR}} + B_1 - B_2 \quad (6.3)$$

– skraplacz:

$$B_{\text{strSKR}} = B_2 - B_3 \quad (6.4)$$

– element dławiący:

$$B_{\text{strRK}} = B_4 - B_5 \quad (6.5)$$

– parowacz:

$$Q_{\text{PAR}} = \dot{m}(h_6 - h_5) \quad (6.6)$$

$$B_{\text{strPAR}} = (B_5 - B_6) - B_{Q_{\text{PAR}}} = (B_5 - B_6) + \left[Q_{\text{PAR}} \left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) \right] \quad (6.7)$$

– doziębacz:

$$B_{\text{strDZ}} = (B_3 - B_4) + (B_6 - B_1) \quad (6.8)$$

Przyjmuje się, że przepływ ciepła dostarczonego do układu jest dodatni, a przepływ ciepła odprowadzanego z układu – ujemny. Całkowita strata egzergii równa jest sumie poszczególnych strat:

$$B_{\text{str}} = B_{\text{strSPR}} + B_{\text{strSKR}} + B_{\text{strRK}} + B_{\text{strPAR}} + B_{\text{strDZ}} \quad (6.9)$$

Względna nieodwracalność poszczególnych elementów układu równa jest stosunkowi strat egzergii elementu do całkowitej straty egzergii:

$$WN = \frac{B_{\text{str},I}}{B_{\text{str}}} \quad (6.10)$$

Współczynnik wydajności chłodniczej obiegu sprężarkowego obliczany przez podzielenie ciepła odebranego w parowaczu przez pracę wykonaną przez sprężarkę:

$$COP = \frac{Q_{\text{PAR}}}{L_{\text{SPR}}} \quad (6.11)$$

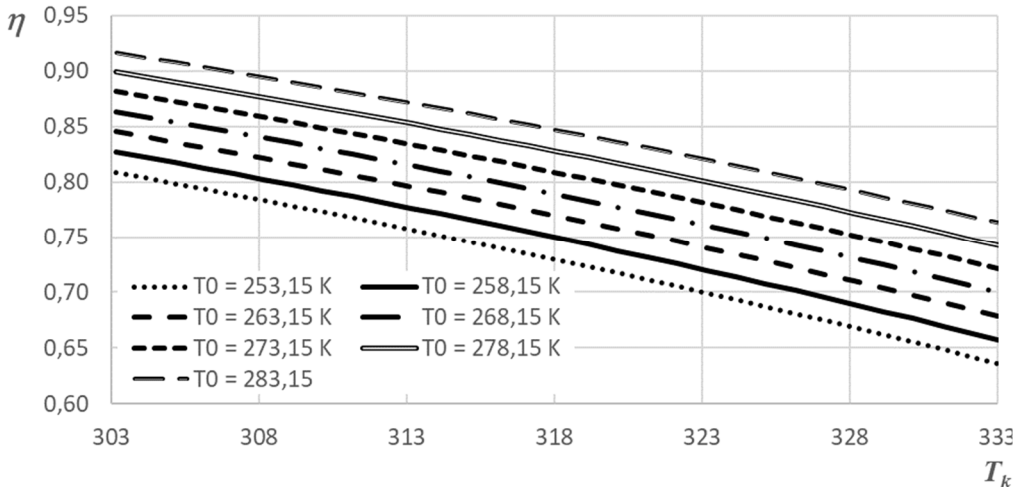
a sprawność egzergetyczna urządzenia jest definiowana jako stosunek współczynnika wydajności chłodniczej do sprawności obiegu Carnota w tej samej temperaturze:

$$\eta = \frac{COP}{COP_C} \quad (6.12)$$

Analiza pracy ziębiarek rzeczywistych, w których ma być realizowany obieg porównawczy, wymaga uwzględnienia dodatkowych urządzeń, które wpływają na zużycie energii napędowej. W najprostszych systemach małej i średniej wydajności zużycie energii zależy od mocy wentylatora parowacza N_{we} oraz pompy wodnej lub wentylatora skraplacza N_{skr} . Otrzymuje się:

$$COP_{rz} = \frac{Q_0}{L + L_{we} + L_{skr}} = \frac{Q_0}{\tau N_s + \tau N_{we} + \tau N_{skr}} \quad (6.13)$$

Można zauważyć, że sprawność egzergetyczna jest równa stopniowi doskonałości obiegu odniesionego do efektywności odwracalnego obiegu Carnota.

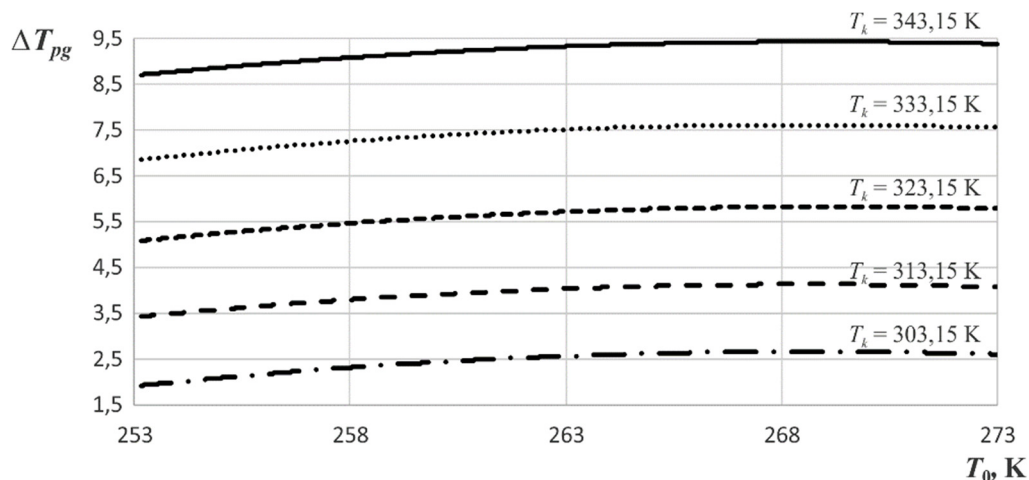


Rys. 6.3. Sprawność egzergetyczna obiegu przegrzanego z dochłodzeniem w zależności od temperatury skraplania T_k dla różnych wartości temperatury parowania T_0

Na rysunku 6.3 przedstawiono wartość sprawności egzergetycznej obiegu przegrzanego z dochłodzeniem w zależności od temperatury skraplania T_k dla różnych wartości temperatury parowania T_0 . Największą wrażliwość na różnicę temperatury T_k i T_0 wykazuje obieg realizowany w najniższej temperaturze $T_0 = 253,15$ K, gdzie wartość sprawności egzergetycznej zmniejsza się o 21,5% od $\eta = 0,81$ do $\eta = 0,63$, podczas gdy dla $T_0 = 283,15$ K sprawność egzergetyczna zmniejsza się o 16,9%. Jest to związane z rosnącą różnicą temperatury pracy obiegu. Wszystkie analizowane przypadki wykazują szybkie zmniejszenie sprawności egzergetycznej ze wzrostem różnicy temperatury obiegu.

Dla przykładu wyznaczono przegrzanie pary wymagane do utrzymania sprężania w obszarze pary przegrzanej w obiegu teoretycznym czynnika R600a w zakresie temperatury skraplania T_k od 303 K do 333 K dla różnych wartości temperatury odparowania, co pokazano na rys. 6.4.

Korzystne zatem byłoby dobieranie różnicy temperatury wymienników ciepła zależnie od wielkości przedziału temperatury pracy urządzenia chłodniczego. Im mniejszy jest przedział temperatury pracy obiegu, tym mniejsze powinny być różnice temperatury w wymiennikach.



Rys. 6.4. Wartości minimalnego przegrzania pary czynnika R600a niezbędnego do osiągnięcia obiegu suchego w zależności od temperatury odparowania T_0 i skraplania T_k

Zakłada się, że procesy wymiany ciepła w wymiennikach odbywają się podczas przemian politropowych ($p = \text{const}$ i $T = \text{const}$). Zachowanie równowagi termodynamicznej podczas całego procesu wymaga jednak uwzględnienia zmiany temperatury czynnika roboczego. Nie do pominięcia są też spadki temperatury czynników pośredniczących podczas przemian w wymiennikach spowodowane spadkami ciśnienia [62].

Wpływ zmian wartości temperatury parowania i skraplania na współczynnik COP i wartości egzergii obiegu porównawczego jest znany [12]. Wpływ poślizgu temperatury w wymiennikach ciepła na ich efektywność nie jest już tak oczywisty [8, 13, 61].

Do analizy termodynamicznej wymagana jest informacja o minimalnej wartości pracy, która umożliwi uzyskanie zakładanego efektu chłodniczego i tym samym realizację obiegu optymalnego. Pracę obiegu w odniesieniu do całkowitej ilości krążącego w nim czynnika roboczego, można wyrazić równaniem:

$$L_m = Q_0 \left(\frac{T_g}{T_0} - 1 \right) \quad (6.14)$$

W podobny sposób można wyprowadzić zależność określającą pracę minimalną dla obiegu ze zmienną temperaturą źródła górnego.

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że:

$$Q = Q_0 + L_{\min} \quad (6.15)$$

oraz że:

$$Q_0 = \dot{m}_g (h_{d2} - h_{d1}) = T_0 \Delta S \quad (6.16)$$

gdzie: \dot{m}_g – strumień nośnika ciepła źródła dolnego, h_{d2} – entalpia nośnika ciepła źródła dolnego na wylocie, h_{d1} – entalpia nośnika ciepła źródła dolnego na wlocie.

Biorąc pod uwagę, że

$$\frac{Q}{T_g} - \frac{Q_0}{T_0} = 0 \quad (6.17)$$

można zapisać:

$$L_{\min} = \dot{m}_g (h_{g2} - h_{g1}) - T_0 \dot{m}_g (s_{d2} - s_{d1}) \quad (6.18)$$

i dalej

$$L_{\min} = \dot{m}_g (b_{d2} - b_{d1}) \quad (6.19)$$

gdzie b_d określa egzergię właściwą nośnika ciepła na wylocie i wlocie do wymiennika

$$b = (h - T_d s) - (h_0 - T_0 s_0) \quad (6.20)$$

h, s – entalpia i entropia pod dowolnym ciśnieniem i w dowolnej temperaturze, h_0, s_0 – entalpia i entropia właściwa w temperaturze odniesienia.

W ziębiarkach współczynnik efektywności chłodniczej COP jest zdefiniowany jako ilość odebranego ciepła q_0 do pracy obiegu chłodniczego l_{obz} [53]:

$$COP = \frac{q_0}{l_{\text{obz}}} \quad (6.21)$$

Dla ziębiarki optymalnej, która wymaga minimalnej pracy obiegu:

$$COP = \frac{Q_0}{L_{\min}} = \frac{\dot{m}_g (h_{d2} - h_{d1})}{\dot{m}_g (b_{d2} - b_{d1})} \quad (6.22)$$

co można uprościć do postaci:

$$COP = \frac{T_0}{T_g - T_0} \quad (6.23)$$

gdzie:

$$T_0 = \frac{h_{d2} - h_{d1}}{s_{d2} - s_{d1}} \quad (6.24)$$

Jeżeli założyć, że nośnik ciepła źródła dolnego zmienia swoje parametry w ograniczonym przedziale lub można go rozpatrywać jako nośnik idealny i założyć niezależność jego ciepła właściwego c_p od ciśnienia i temperatury, to równanie (6.24) można przekształcić do postaci:

$$T_0 = \frac{T_{d2} - T_{d1}}{\ln\left(\frac{T_{d2}}{T_{d1}}\right)} \quad (6.25)$$

uzyskując średnią logarymiczną temperaturę medium wlotowego i wylotowego.

Jeżeli temperatura nośnika źródła górnego również zmienia się na wlocie i wylocie z wymiennika górnego, to dokonując podobnych przekształceń można otrzymać wartość temperatury źródła górnego T_g :

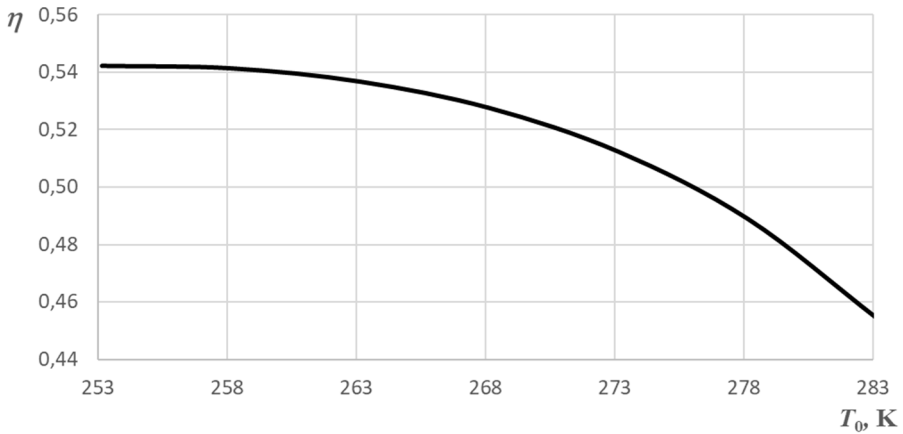
$$T_g = \frac{h_{g2} - h_{g1}}{s_{g2} - s_{g1}} \quad (6.26)$$

i odpowiednio:

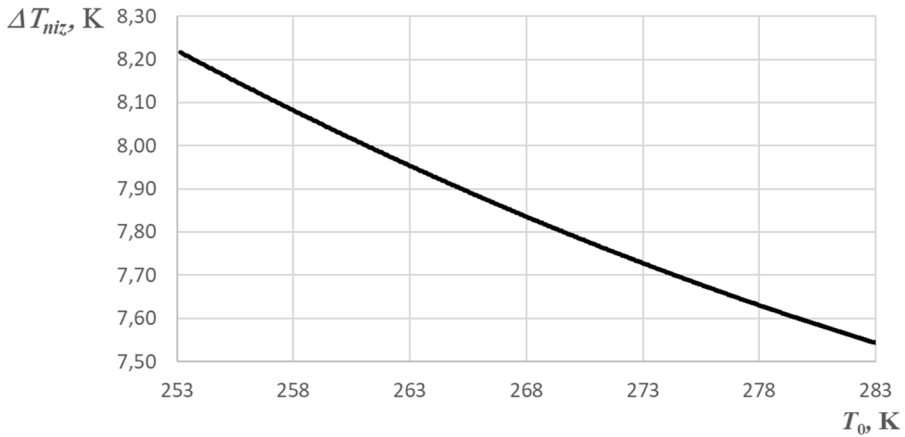
$$T_g = \frac{T_{g2} - T_{g1}}{\ln\left(\frac{T_{g2}}{T_{g1}}\right)} \quad (6.27)$$

Wstawiając wartości zgodnie z (6.26) i (6.27) do równania (6.23) można otrzymać wartość efektywności egzergetycznej η_z optymalnej ziębiarki.

Wyniki obliczeń dla mieszaniny R290/R600a w stosunku wagowym 45/55 dla temperatury skraplania $T_k = 313,15\text{K}$, dochłodzenia $\Delta T_{\text{doch}} = 5\text{ K}$, przegrzania pary przed sprężarką $\Delta T_{pg} = 7\text{ K}$ oraz różnych wartości temperatury odparowania przedstawiono na rys. 6.5.

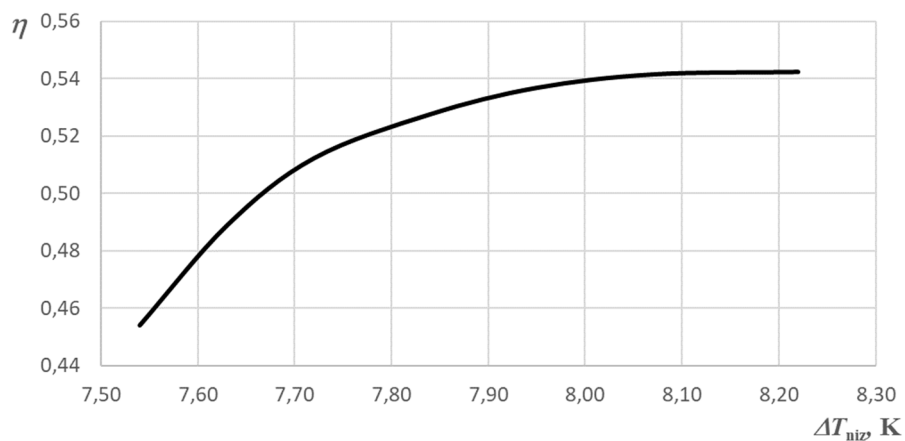


Rys. 6.5. Zależność sprawności egzergetycznej obiegu R290/R600a o stosunku wagowym 45/55 od temperatury odparowania; $T_k = 313,15\text{K}$, dochłodzenie $\Delta T_{\text{doch}} = 5\text{ K}$ przegrzania pary przed sprężarką $\Delta T_{\text{pg}} = 7\text{ K}$



Rys. 6.6. Poślizg temperaturowy mieszaniny R290/R600a w stosunku wagowym 45/55 odpowiadający różnym temperaturom odparowania T_0

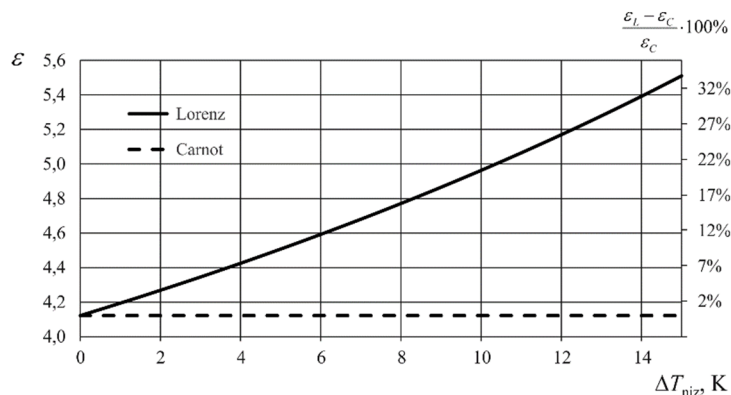
Analiza przebiegu krzywej zmian sprawności egzergetycznej obiegu z użyciem mieszaniny R290/R600a dla różnych wartości temperatury odparowania (rys. 6.3) wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury odparowania maleje sprawność egzergetyczna. Ten zaskakujący kierunek zmian sprawności znajduje wytłumaczenie na rys. 6.6 i 6.7. Jak wynika z rys. 6.6, wraz ze wzrostem temperatury odparowania zmniejsza się poślizg temperaturowy przemian fazowych i równocześnie zmniejsza się sprawność egzergetyczna obiegu (rys. 6.7). Wzrost temperatury odparowania czynnika chłodniczego powoduje zatem zmniejszenie sprawności egzergetycznej obiegu (rys. 6.5).



Rys. 6.7. Sprawność egzergetyczna obiegu R290/R600a w stosunku wagowym 45/55 sw temperaturze skraplania $T_k = 313,15$ K, dochłodzenie $\Delta T_{doch} = 5$ K, przegrzania pary przed sprężarką $\Delta T_{pg} = 7$ K

7. Wyniki modelowania obiegów teoretycznych

W wyniku modelowania obiegów teoretycznych oraz opracowania modelu matematycznego właściwości fizycznych i termodynamicznych mieszaniny propan–izobutan [9] stało się możliwe porównanie współczynników wydajności chłodniczej urządzeń z użyciem czynników azeo- i zeotropowych (obiegi porównawcze Carnota i Lorenza).

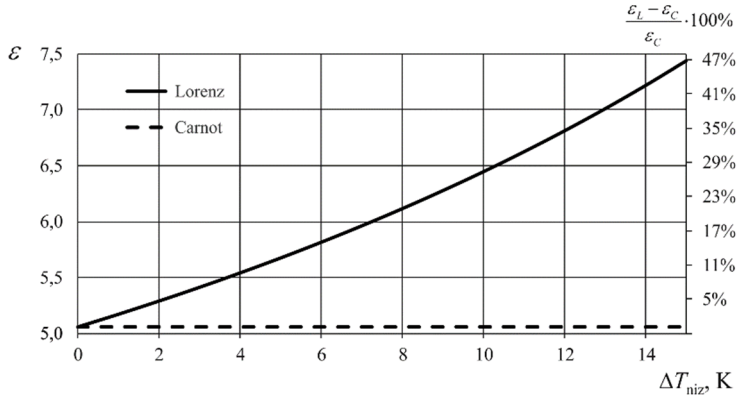


Rys. 7.1. Zestawienie wyników modelowania obiegu dla $T_0 = 268,15 K$ i $T_k = 333,15 K$

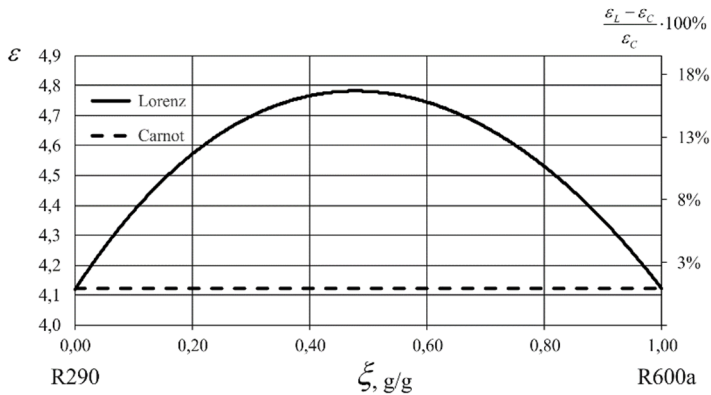
Na rysunku 7.1 przedstawiono wartości ε obliczone z równań (3.16), (3.17), (5.7), (5.10) w zależności od założonego poślizgu temperaturowego (1–15 K podczas parowania i skraplania) w temperaturze odparowania $T_0 = 268,15 K$ i kondensacji $T_k = 333,15 K$. Na prawej osi odciętych przedstawiono procentowy przyrost efektywności obliczanej dla obiegu Lorenza w stosunku do efektywności obiegu Carnota. Jak widać, zastosowanie mieszanin ziębników jest korzystne nawet w razie niewielkich odchyleń od izotermiczności przemiany fazowej. Poślizg temperaturowy wynoszący zaledwie 4 K umożliwia wzrost efektywności o 7%.

Na rysunku 7.2 przedstawiono wartości ε obliczone dla układu propan–izobutan dla $T_0 = 253,15 K$ i $T_k = 303,15 K$. W tym zakresie temperatury parowania i skraplania wpływ poślizgu temperaturowego na przyrost wartości ε jest jeszcze większy. Poślizg temperaturowy 4 K daje niemal 11% wzrost efektywności. Można zatem stwierdzić, że

dobór odpowiedniego składu mieszaniny ziębników, czyli osiągnięcie odpowiedniego poślizgu temperaturowego związanego ze wzrostem efektywności ε jest ściśle związane z zakresem temperatury, w jakiej pracuje urządzenie chłodnicze.



Rys. 7.2. Zestawienie wyników modelowania obiegu dla $T_0 = 253,15 K$ i $T_k = 303,15K$



Rys. 7.3. Zestawienie wyników modelowania dla pełnego zakresu składu mieszaniny HC600a/HC290 pod ciśnieniem $p = 0,5 MPa$, $T_0 = 268 K$ i $T_k = 333 K$

Na rysunku 7.3 wykreślono wartości współczynnika wydajności chłodniczej w obrębie pary nasyconej obliczane z równań (3.16), (3.17), (5.7), (5.10) oraz procentowy przyrost ε w obiegu Lorenza względem obiegu Carnota w zależności od składu mieszaniny R290/R600a. Wartości poślizgu temperaturowego mieszaniny wyznaczono dla ciśnienia $p = 0,5 MPa$, $T_0 = 268 K$ i $T_k = 333 K$, osiągając wartość maksymalną $\Delta T_{niz} = 7,46 K$. Największą teoretyczną wartość współczynnika wydajności chłodniczej otrzymuje się dla mieszaniny izobutan–propan w przedziale stosunków wagowych 40/60– 50/50. W przedziale tym następuje wzrost ε_L o ok. 15% w stosunku do ε_C .

8. MIESZANINY CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH

Zmianom stanu skupienia mieszanin rzeczywistych nie towarzyszą zmiany temperatury charakterystyczne dla mieszanin idealnych, co zakłada się w rozważaniach teoretycznych (por. np. [24]). Schnotale i Maczek [86] wykazali, że odchylenia rzeczywistych przebiegów temperatury od zakładanych liniowych w parowaczu i skraplaczu są przyczyną uzyskiwania mniejszych wskaźników efektywności energetycznej w obiegach rzeczywistych. W obiegu Lorenza z użyciem pojedynczych składników sterowanie zmianami temperatury jest praktyczne niemożliwe. Odnośnie do mieszanin zeotropowych, jak np. propan–izobutan, istnieje możliwość takiego doboru składu mieszaniny, aby odchylenie rzeczywistych zmian temperatury od zakładanych przebiegów liniowych było minimalne.

Do określania właściwości termodynamicznych mieszanin zastosowano metodę wyznaczania rzeczywistych charakterystyk mieszanin wieloskładnikowych w procesach przebiegających ze zmianą ich stanu skupienia [86]. Opracowano też program obliczeniowy oparty na następującym algorytmie obliczeń:

Równanie stanu według Carnahana–Starlinga–De Santisa:

$$\frac{pv}{RT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{1 - y^3} - \frac{a}{RT(v + b)} \quad (8.1)$$

gdzie: $y = b/(4v)$, natomiast współczynniki równania stanu a , b zależą od temperatury:

– dla czystego składnika:

$$a(T) = a_0 e^{(a_1 T + a_2 T^2)} \quad (8.2)$$

$$b(T) = b_0 e^{(b_1 T + b_2 T^2)} \quad (8.3)$$

– dla mieszaniny:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (8.4)$$

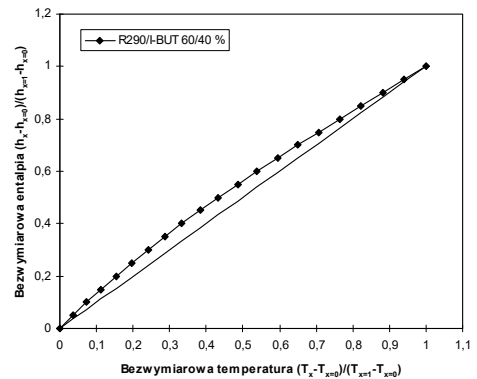
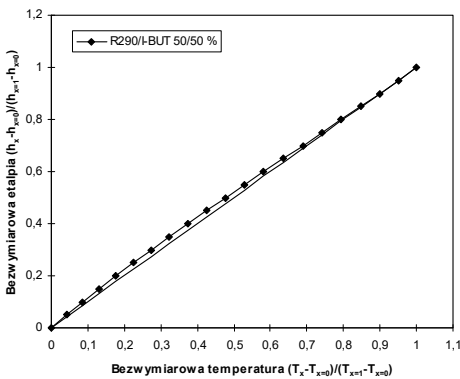
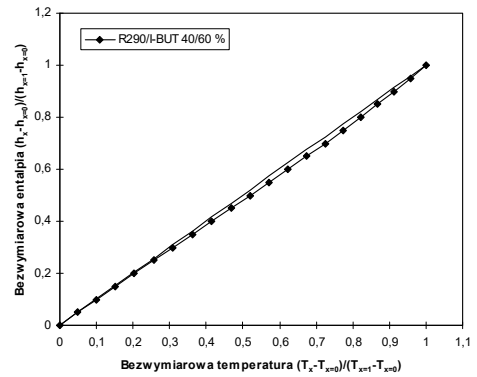
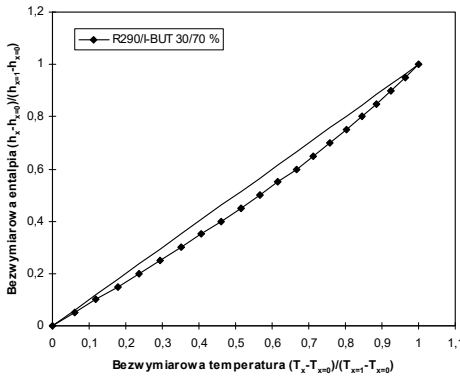
$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (8.5)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (8.6)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (8.7)$$

Jako kryterium równowagi fazowej dla mieszanin przyjmuje się równość potencjałów chemicznych dla obu faz:

$$\mu_{a1}(T, x_1, v_1) = \mu_{a2}(T, x_2, v_2), \quad \mu_{b1}(T, x_1, v_1) = \mu_{b2}(T, x_2, v_2) \quad (8.8)$$

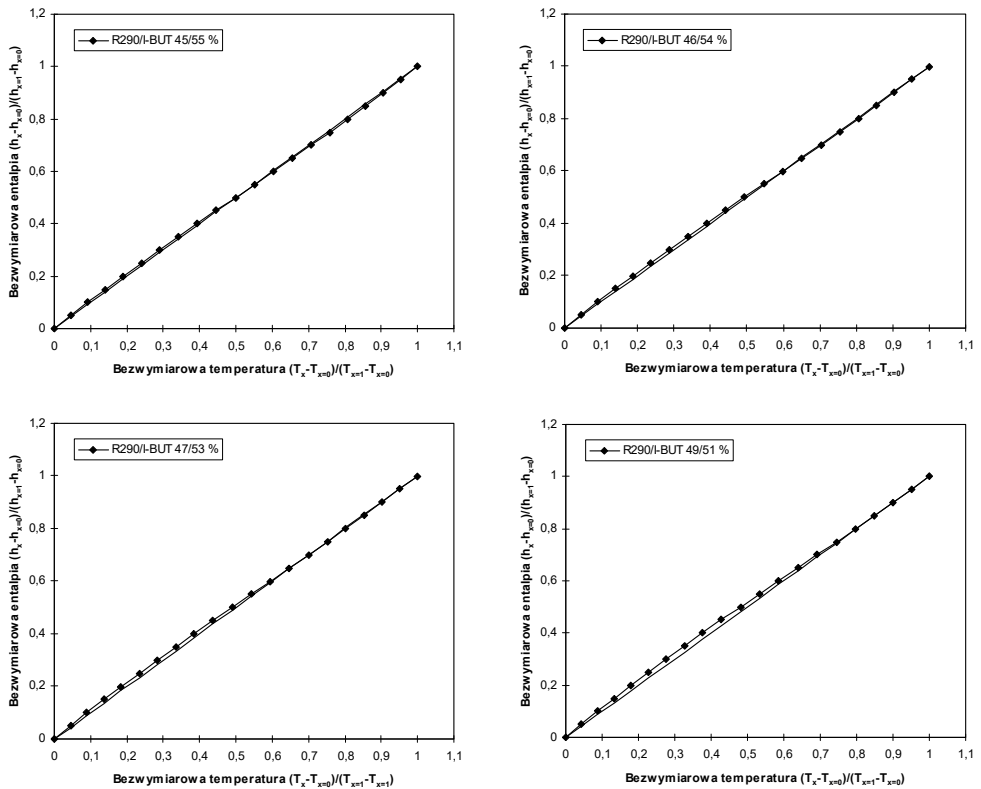


Rys. 8.1. Bezwymiarowa entalpia w zależności od bezwymiarowej temperatury podczas przemiany fazowej ciecz–para mieszanin R290/R600a różniących się składem

Potencjały chemiczne oblicza się na podstawie równania stanu:

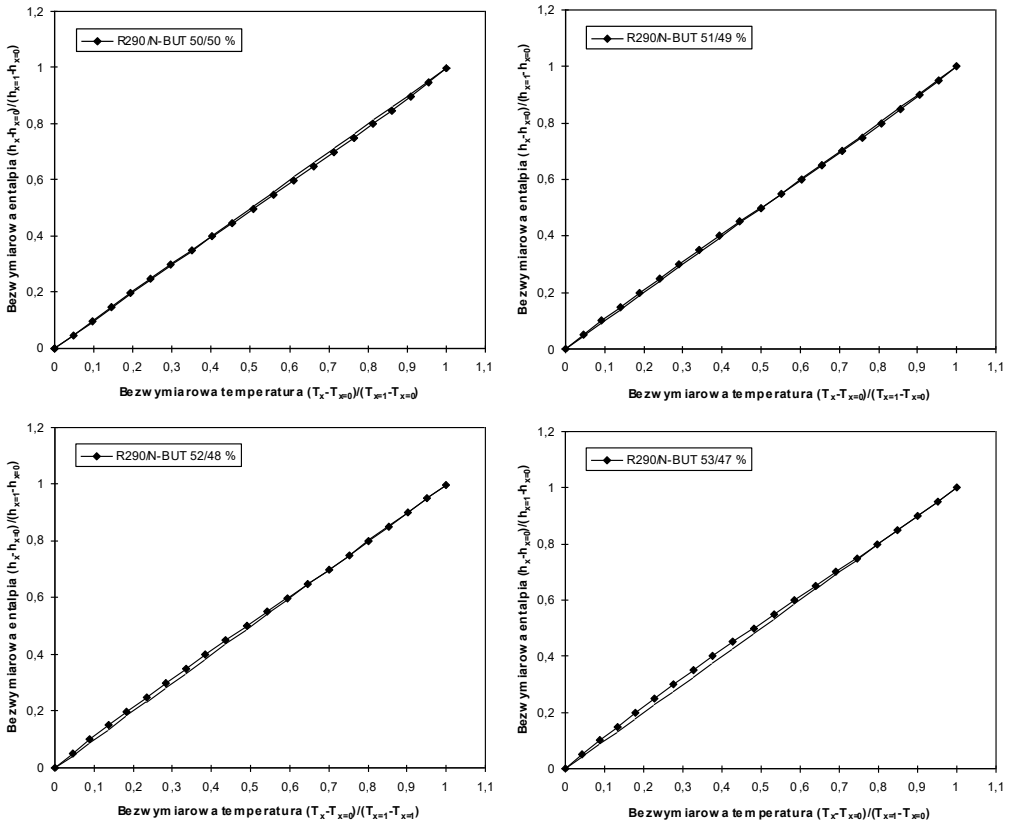
$$\begin{aligned} \mu(T, p(v), x_i) &= G(T, p(v), x_i) + (1 - x_i) \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{T, p} \\ &= \mu^\circ(p^*, T, x_i) + RT \ln \left(\frac{RT}{p^* v} \right) + \frac{RT \beta (4v - 3\beta)}{(v - \beta)^2} \\ &\quad + \frac{RT \beta (4v^2 - 2v\beta)}{(v - \beta)^3} + \frac{ab_i}{b^2} \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) - \frac{ab_i}{b(v + b)} + \frac{2x_i a_i + 2x_j a_{ij}}{b} \ln \left(\frac{v + b}{v} \right) \end{aligned} \quad (8.9)$$

gdzie $\beta = b/4$.



Rys. 8.2. Bezwymiarowa entalpia w zależności od bezwymiarowej temperatury podczas przemiany fazowej ciecz–para mieszanki R290/R600a w wąskim zakresie składu

Korzystając z zaleceń zawartych w pracy [86], dokonano przykładowych obliczeń dla mieszanin propan–izobutan różniących się składem. Umożliwiło to wykreślenie przykładowych charakterystyk rozkładu temperatury wzdłuż parowacza w trakcie izobarycznego wrzenia mieszaniny. Mieszaniny porównywano zgodnie z teorią stanów odpowiadających sobie dla ciśnienia zredukowanego czynnika w parowaczu $p_0 = 0,1$ MPa. Bezwymiarową temperaturę i entalpię właściwą zdefiniowano jako stosunek różnicy ich wartości dla stopnia suchości x pary oraz wartości na linii pęcherzyków do ich różnicy na liniach nasycenia. Na rysunku 8.1 przedstawiono obliczone zależności dla mieszanin HC290/HC600a różniących się składem wyrażonym w % molowych. Widoczne są znaczne odstępstwa zależności bezwymiarowej entalpii od bezwymiarowej temperatury od linii prostej charakteryzującej mieszaninę idealną. W zależności od składu mieszaniny wykreślana krzywa zmienia swój charakter z wypukłej (dla składu R290/R600a 10/90) na wklęsłą (dla składu R290/R600a 90/10). Wskazuje to na istnienie pewnego optymalnego składu (w obiegu Lorenza) w zakresie R290/R600a od 40/60 do 60/40.



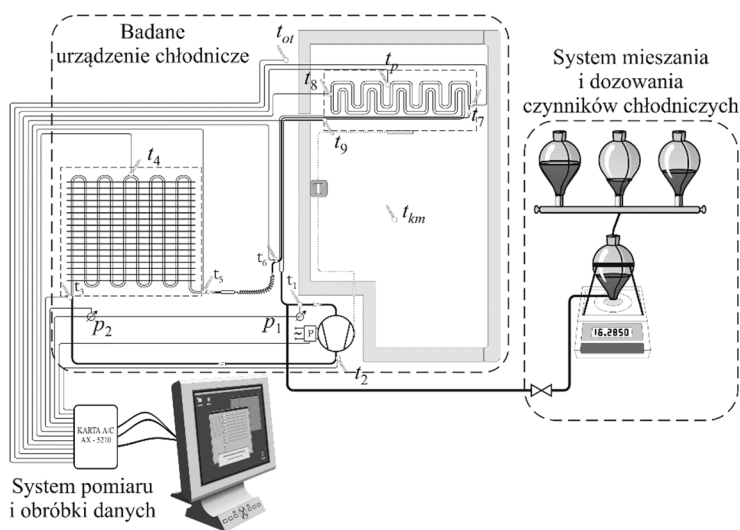
Rys. 8.3. Bezwymiarowa entalpia w zależności od bezwymiarowej temperatury podczas przemiany fazowej ciec–para mieszaniny R290/R600 w wąskim zakresie składu

Kolejne modelowanie mieszaniny wykonano zatem w zakresie od 45/55 do 49/51 stosunku udziału składników. Wyniki modelowania przedstawiono na rys. 8.2. Okazało się, że najbardziej zbliżona do mieszaniny idealnej (linia prosta na wykresie) jest mieszanina o stosunku molowym R290/R600a 46/54 46/54. Zapewnia to uzyskiwanie w obiegach rzeczywistych efektywności energetycznej bliskiej założonej, a zmiany temperatury towarzyszące zmianom stanu skupienia są zbliżone do zmian charakterystycznych dla mieszanin idealnych.

Podobna analiza została przeprowadzona dla mieszaniny R290/R600, w której izobutan został zastąpiony *n*-butanem, węglowodorem o tym samym składzie chemicznym, lecz innej budowie cząsteczki, normalnej temperaturze wrzenia wyższej o 11,26 K, temperaturze krytycznej wyższej o 17,3 K oraz ciśnieniu krytycznym wyższym o 0,167 MPa. Wyniki modelowania przedstawiono na rys. 8.3. Najbardziej zbliżoną do mieszaniny idealnej jest mieszanina R290/R600 o stosunku molowym 51/49.

9. EKSPERYMENTALNA WERYFIKACJA WYNIKÓW MODELOWANIA MIESZANIN

Głównym celem badań eksperymentalnych była doświadczalna weryfikacja sprawności egzergetycznej urządzenia chłodniczego wypełnionego czynnikiem roboczym – mieszaniną propan–izobutan bądź propan–*n*-butan [47]. Jako kryterium optymalizacyjne przyjęto minimalną wartość poboru energii napędowej dla ustalonej wydajności ziębnienia Q_0 . Szczegółowy schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 9.1.



Rys. 9.1. Stanowisko badawcze wraz z systemem pomiarowym

System pomiarowy umożliwiał wykonanie następujących pomiarów i opracowanie ich wyników:

- pomiar temperatury (czujnik PT 100) od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ z dokładnością $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- pomiar ciśnienia (przetwornik PMC131) od 0 do 1,6 MPa z błędem $\leq 0,5\%$ wartości mierzonej,

- pomiar mocy czynnej P prądu elektrycznego od 0 do 1000 W z dokładnością 1%.

Charakterystyka systemu przetwarzania danych:

- liczba wejść 16 pojedynczych,
- rozdzielczość 12 bitów,

- maksymalna częstotliwość pracy 30 kHz,
- maksymalny czas przetwarzania 25μs,
- maksymalny czas próbkowania sygnału 5μs,
- dokładność: ±0,03% zakresu,
- zakresy wejściowe (V) ±5,0, ±2,5, ±1,25, ±0,625, ±0,3125 wybierane programowo,
- impedancja wejściowa 100 MΩ/10 Ω,
- nieliniowość ±1 LSB,
- błąd kwantyzacji ±1 LSB,
- dryft zera: 17 ppm zakres/K,
- dryft wzmacnienia: 30 ppm zakres/K.

Badania prowadzono zgodnie z teorią planowania doświadczeń, w której wybierane są zmienne od siebie niezależne, wpływające na wynik pomiaru. Po ustaleniu zakresu zmian ich wartości rozpoczyna się eksperyment. Eksperyment czynny polega na prowadzeniu badań w zakresie założonych zmian czynników wejściowych według przyjętego programu badań [77]. Eksperyment taki można wykonać, gdy jest dostępny jakościowy model obiektu badań. Służy on do takiego zaplanowania eksperymentu, aby w sposób możliwie dokładny, a jednocześnie racjonalny (pod względem liczby wykonanych doświadczeń) zweryfikować optymalny skład mieszaniny, a tym samym poprawność opracowanego modelu obliczeniowego.

Równanie regresji w przyjętym planie przyjmuje ogólną postać:

$$z = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_ix_i + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{ii}x_i^2 + (b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{i-1,i}x_{i-1}x_i) \quad (9.1)$$

Na podstawie analizy teoretycznej pracy sprężarkowej chłodziarki domowej, wyników badań wstępnych, wyników modelowania mieszanin czynników rzeczywistych i obiegu ziębienia [9] jako zmienne wejściowe zostały wybrane:

- masa czynnika chłodniczego, $x_1 \equiv G$, g,
- skład mieszaniny węglowodorów, $x_2 \equiv \zeta$, kg/kg,
- temperatura otoczenia chłodziarki, $x_3 \equiv T$, K.

Jako zmienną wyjściową przyjęto zużycie energii w ciągu doby, $z \equiv E$, kWh/dobę, które spełnia podstawowy warunek, że jest parametrem bezpośrednio mierzalnym. Warunku tego nie spełnia *COP* [77].

Aby uzyskać informacje o charakterze przemian zachodzących w badanym urządzeniu, wykonano doświadczenia w różnych warunkach jego pracy. Określono wartości zmiennych wejściowych niezbędnych do prawidłowej realizacji ustalonego planu eksperymentu. Zmienne wejściowe powinny być mierzalne, sterowalne i niezależne [77]. Wartości zmiennych wejściowych powinny odzwierciedlać w odpowiednio szerokim zakresie wartości występujące w obiektach rzeczywistych. Zakres wartości przyjętych parametrów wejściowych podano w tabeli 9.1. Opis wartości zmiennych wejściowych znajduje się w Załączniku.

Tabela 9.1. Wartości zmiennych wejściowych

Zmienna	Zakres zmian	$-\alpha$	-1	0	1	α
x_1	64–72	64	66	68	70	72
x_2	0,30–0,60	0,30	0,36	0,45	0,54	0,60
x_3	289–305	289	292	297	302	305

Tabela 9.2. Matryca badań i wyniki pomiarów

Lp.	Masa czynnika chłodniczego [g]		Skład mieszaniny węglowodorów R290/R600a [kg/kg]		Temperatura otoczenia [K]		Zużycie energii [kWh/doba]
	x_1	Wartość	x_2	Wartość	x_3	Wartość	\bar{E}
1	-1	66	-1	0,36	-1	292	1,113
2	1	70	-1	0,36	-1	292	1,229
3	-1	66	1	0,54	-1	292	1,072
4	1	70	1	0,54	-1	292	1,186
5	-1	66	-1	0,36	1	302	1,760
6	1	70	-1	0,36	1	302	1,831
7	-1	66	1	0,54	1	302	1,539
8	1	70	1	0,54	1	302	1,621
9	$-\alpha$	64	0	0,45	0	297	0,985
10	α	72	0	0,45	0	297	1,052
11	0	68	$-\alpha$	0,30	0	297	2,011
12	0	68	α	0,60	0	297	1,955
13	0	68	0	0,45	$-\alpha$	289	0,957
14	0	68	0	0,45	α	305	2,120
15	0	68	0	0,45	0	297	0,981
16	0	68	0	0,45	0	297	0,988
17	0	68	0	0,45	0	297	0,949
18	0	68	0	0,45	0	297	0,945
19	0	68	0	0,45	0	297	0,992
20	0	68	0	0,45	0	297	1,056
21	0	68	0	0,45	0	297	0,952
22	0	68	0	0,45	0	297	0,941
23	0	68	0	0,45	0	297	0,921

Po każdym napełnieniu chłodziarki zadaną ilością czynnika o odpowiednim składzie i po osiągnięciu stanu ustalonego układ badano przez 24 godziny. Rejestrowano temperaturę w charakterystycznych punktach obiegu, ciśnienie, pobór mocy przez silnik sprężarki oraz określano zużycie energii w ciągu doby. Badania powtarzano dla wszystkich zestawów zmiennych wejściowych. Jako parametr dodatkowy mierzono każdorazowo temperaturę w komorze NT i LT, aby wyznaczyć różnicę temperatury komory i otoczenia $\Delta T = T_{ot} - T_{kom}$ i rzeczywistą wydajność ziębienia $Q = kA\Delta T$, która dla każdego punktu pomiarowego według planu eksperymentu musi być stała.

Wyznaczano też efektywność COP w ciągu doby. Aby wyeliminować błędy przypadkowe i uniknąć sytuacji, w których układ nawet w stanie ustalonym zachowuje się niestabilnie, każdy pomiar powtarzano trzykrotnie i dopiero uśrednioną wartość wielkości wyjściowej używano do obliczeń. Matrycę badań oraz wyniki pomiarów średniego zużycia energii \bar{E} w ciągu doby przedstawiono w tabeli 9.2.

Na podstawie wyników badań, dokonano obliczeń współczynników równania regresji [9]. Przeprowadzono statystyczną ocenę istotności współczynników i adekwatności równania. Ostateczna postać równania regresji opisująca zachowanie się badanego obiektu przyjmuje postać:

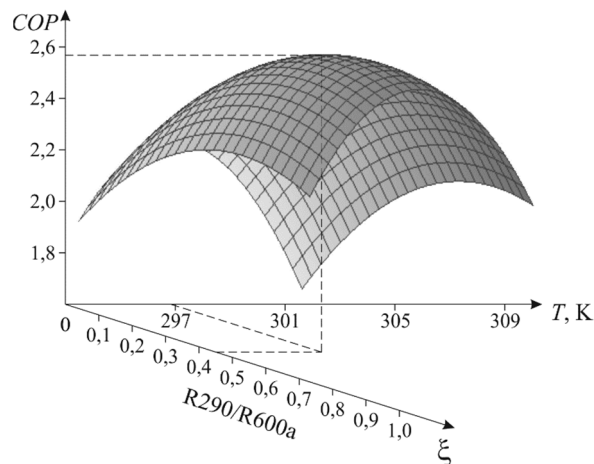
$$E = 0,972 + 0,036\hat{x}_1 - 0,045\hat{x}_2 + 0,301\hat{x}_3 + 0,332\hat{x}_2^2 + 0,174\hat{x}_3^2 - 0,043\hat{x}_2\hat{x}_3 \quad (9.2)$$

Aby przejść do ostatecznej postaci równania regresji z czynnikami o wartościach rzeczywistych, dokonano relacji normowania i otrzymano:

$$E = 10,865 + 0,0153G - 35,436\xi - 0,285T + 41,726\xi^2 + 0,008T^2 + 0,102\xi T \quad (9.3)$$

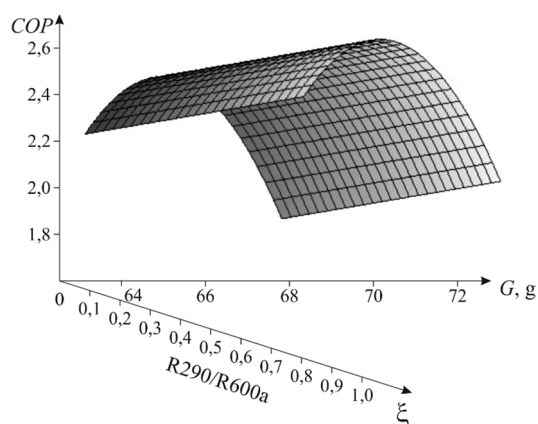
Jest to równanie opisujące w sposób analityczny zużycie energii w ciągu doby przez badany system sprężarkowy.

Aby wyznaczyć optymalny skład mieszaniny, równanie (9.3) zbadano pod względem występowania ekstremum, a następnie wykazano, że jest ono wartością minimalną funkcji, dającą największą wartość dobowego współczynnika COP [35]. Biorąc pod uwagę przyjęte założenia, obliczono poszukiwaną wartość $\xi_{opt} = 0,451$.

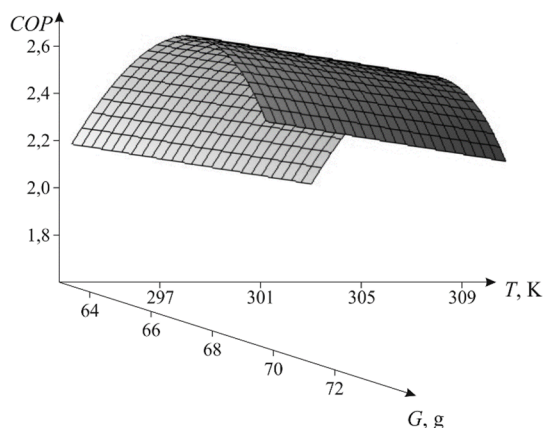


Rys. 9.2. Współczynnik COP w funkcji stężenia roztworu ξ i temperatury otoczenia T w układzie propan–izobutan

Po przekształceniach i uwzględnieniu sposobu określania wartości COP równania regresji można przedstawić graficznie w postaci wykresu zależności COP od dwu zmiennych i trzeciej ustalonej na poziomie wartości w ekstremum. Na rysunku 9.2 przedstawiono dla układu propan–izobutan zależność COP od stężenia roztworu i temperatury otoczenia dla ustalonej wartości napełnienia odpowiadającej ekstremum w równaniu regresji względem wartości napełnienia.



Rys. 9.3. Współczynnik COP w funkcji stężenia roztworu ξ i napełnienia G w układzie propan–izobutan



Rys. 9.4. Współczynnik COP w funkcji napełnienia G i temperatury otoczenia T w układzie propan–izobutan

Podobnie można przedstawić wykres równania regresji dla zmiennej wielkości napełnienia układu G i składu roztworu ξ (rys. 9.3) oraz wielkości napełnienia G i temperatury otoczenia T (rys. 9.4).

Eksperymentalna weryfikacja składu mieszaniny propan–*n*-butan przebiegała według takiego samego schematu jak mieszaniny propan–izobutan, jednak na podstawie badań wstępnych zostały zmodyfikowane zmienne wejściowe (tabela 9.3).

Tabela 9.3. Wartości zmiennych wejściowych dla mieszaniny R290/R600

Zmienna	Zakres zmian	$-\alpha$	-1	0	1	α
x_1	60–74	60	64	67	70	74
x_2	0,30–0,60	0,30	0,36	0,45	0,54	0,60
x_3	289–305	289	292	297	302	305

Na tej podstawie powstała maczyca, na której oparto badania eksperymentalne (tabela 9.4).

Tabela 9.4. Maczyca badań i wyniki pomiarów

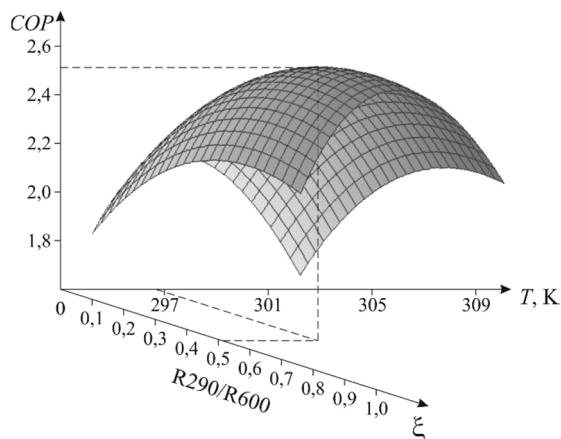
Lp.	Masa czynnika chłodniczego [g]		Skład mieszaniny węglowodorów [kg/kg]		Temperatura otoczenia [K]		\bar{E} [kWh/doba]
	x_1	Wartość	x_2	Wartość	x_3	Wartość	
1	-1	64	-1	0,36	-1	292	1,234
2	1	70	-1	0,36	-1	292	1,272
3	-1	64	1	0,54	-1	292	1,167
4	1	70	1	0,54	-1	292	1,573
5	-1	64	-1	0,36	1	302	2,382
6	1	70	-1	0,36	1	302	2,271
7	-1	64	1	0,54	1	302	1,959
8	1	70	1	0,54	1	302	1,609
9	$-\alpha$	60	0	0,45	0	297	1,010
10	$+\alpha$	74	0	0,45	0	297	1,492
11	0	67	$-\alpha$	0,30	0	297	2,812
12	0	67	α	0,60	0	297	1,913
13	0	67	0	0,45	$-\alpha$	289	1,393
14	0	67	0	0,45	α	305	2,100
15	0	67	0	0,45	0	297	0,975
16	0	67	0	0,45	0	297	0,962
17	0	67	0	0,45	0	297	0,923
18	0	67	0	0,45	0	297	0,941
19	0	67	0	0,45	0	297	1,019
20	0	67	0	0,45	0	297	1,030
21	0	67	0	0,45	0	297	0,923
22	0	67	0	0,45	0	297	0,903
23	0	67	0	0,45	0	297	0,911

Po obliczeniu współczynników równania regresji, ocenie statystycznej istotności współczynników i poprawności równania dokonano normowania, otrzymując równanie:

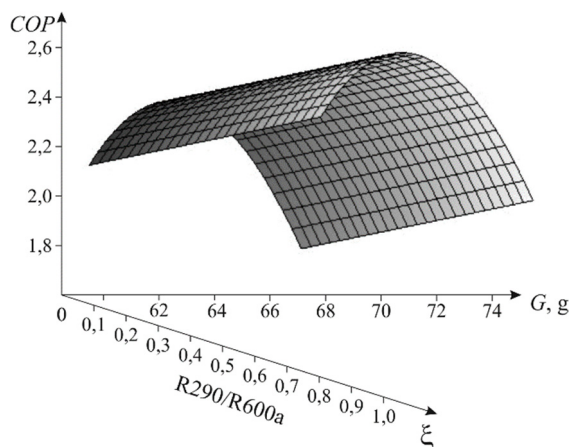
$$E = 10,701 + 0,024G - 37,446\xi - 0,289T + 58,578\xi^2 + 0,011T^2 + 0,389\xi T \quad (9.4)$$

Na tej podstawie określono optymalny skład mieszaniny R290/R600 odpowiadający stosunkowi składników 51,4/48,6.

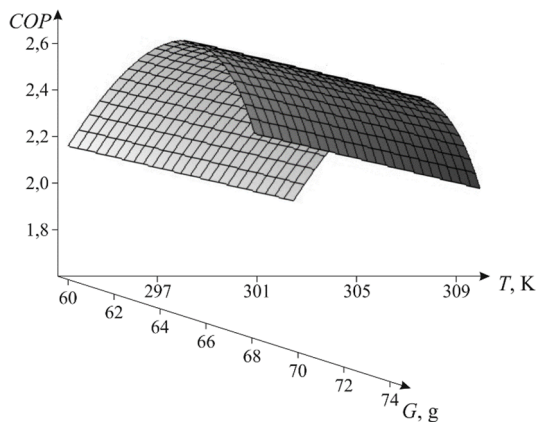
Wykresy równania regresji w funkcji dwóch zmiennych przedstawiono na rys. 9.5–9.7. Rysunek 9.5 przedstawia zależność COP od stężenia roztworu i temperatury otoczenia, rys. 9.6 zależność COP od napełnienia G i składu roztworu ξ , rys. 9.7 natomiast od napełnienia G i temperatury otoczenia T . W obliczeniach przyjmowano, że trzecia zmienna ma wartość ustaloną, odpowiadającą wartości w ekstremum równania.



Rys. 9.5. Współczynniki COP w funkcji stężenia roztworu ξ i temperatury otoczenia T w układzie propan– n -butan



Rys. 9.6. Współczynnik COP w funkcji stężenia roztworu ξ i napełnienia G w układzie propan– n -butan



Rys. 9.7. Współczynnik COP w funkcji napełnienia G i temperatury otoczenia T w układzie propan- n -butan

Należy zwrócić uwagę, że mimo zbliżonego chemicznego składu obu badanych mieszanin stosunki molowe składników odpowiadające maksymalnej wartości COP są różne. W układzie propan-izobutan wynosi on 45/55, w układzie propan- n -butan 51/49. Wartości obliczone w wyniku modelowania współczynnika COP znajdują potwierdzenie w badaniach eksperymentalnych. Uzasadnia to w pełni potrzebę optymalizacji składu mieszanin węglowodorów, gdyż zastosowanie optymalnego składu przynosi wymierne korzyści ekonomiczne. Zaproponowana metoda badań analitycznych pozwala określić optymalny skład pod względem minimalnego zużycia energii napędowej i osiągnięcia największej wartości współczynnika COP .

10. WĘGLOWODORY NASYCONIE W WIELOSKŁADNIKOWYCH MIESZANINACH CZYNNIKÓW CHŁODNICZYCH

Zwolennicy stosowania mieszanin freonów [101] lub mieszanin czynników naturalnych w charakterze czynników chłodniczych [38] zwracają uwagę na możliwość tworzenia mieszanin dwu- lub wieloskładnikowych o tak dobranym składzie, aby otrzymana mieszanina, spełniając wymagania ekologiczne, miała właściwości odpowiednie do projektowanego zakresu parametrów pracy [101]. Niekiedy niewielki dodatek innego czynnika może diametralnie zmienić właściwości czynnika podstawowego, a tym samym zwiększyć jego atrakcyjność rynkową i termodynamiczną. Mieszaniny tego typu mogą być szczególnie przydatne w nietypowym zakresie parametrów pracy czynników, np. gdy temperatura parowania jest bardzo niska lub temperatura kondensacji wysoka. Przykładem może być freon R401A, R402A czy R404A.

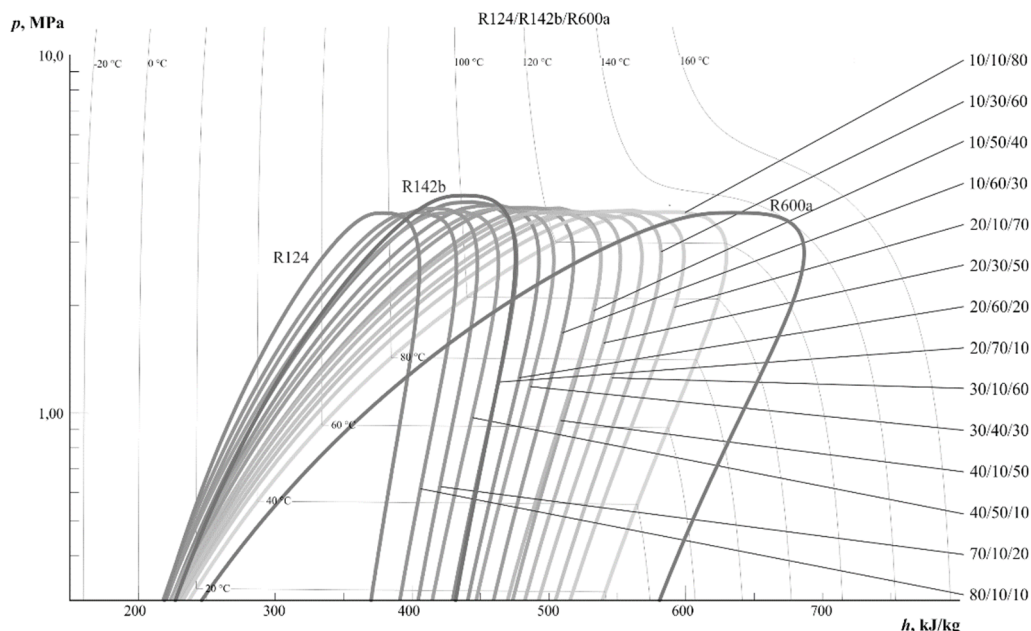
W nielicznych pracach omawiających aspekty termodynamiczne stosowania mieszanin zwraca się uwagę na zagadnienia ciepłno-przepływowe i możliwość maksymalizacji wartości współczynnika *COP* obiegu rzeczywistego [11, 48]. Potencjalne możliwości poprawy efektywności energetycznej obiegu ziębienia można osiągnąć dzięki zmniejszeniu nieodwracalności procesów wymiany ciepła w wymiennikach. Istnieją możliwości dopasowania profilu zmian temperatury czynnika zmieniającego stan skupienia w procesach nieizotermicznych do zmian zachodzących w wymiennikach.

Wskazuje się również na fakt, że nie tylko lewobieżny obieg Lorenza będzie najbardziej odpowiedni jako obieg porównawczy dla urządzeń pracujących na wieloskładnikowych mieszaninach zeotropowych. Dla wielu mieszanin trójskładnikowych, szczególnie tych przeznaczonych do pracy w obszarze wysokiej temperatury odparowania, możliwe jest zastosowanie jako obiegu porównawczego klasycznego obiegu Lindego suchego lub z doziębieniem. Poślizg temperaturowy jest niewielki lub – jak w mieszaninach azeotropowych – nie występuje.

10.1. Mieszaniny wysokotemperaturowe

Korzystając z modeli właściwości [101], można zatem opracować np. mieszaninę wysokotemperaturową (ang. *High Temperature Refrigerant* – HTR), która będzie szczególnie przydatna w wysokotemperaturowych pompach ciepła o stosunkowo wysokiej temperaturze kondensacji $T_k > 80$ °C, pracujących w systemach odzysku ciepła

odpadowego, w których rola pompy ciepła polega na zwiększeniu wartości egzergetycznej nośnika ciepła [4].



Rys. 10.1. Krzywe nasycenia mieszaniny R124/R142b/R600a na wykresie $\lg p-h$

Na rys. 10.1 we współrzędnych $\lg p-h$ przedstawiono poglądowe zestawienie krzywych nasycenia mieszanin czynników chłodniczych R124, R142b i R600a o różnym składzie wagowym wraz z krzywymi nasycenia dla czystych składników. Przedstawione krzywe są wynikiem symulacji właściwości mieszanin na podstawie [82]. Przedstawiono wpływ udziału izobutanu na przebieg krzywych nasycenia oraz szerokość obszaru pary mokrej (różnicy entalpii między punktami nasycenia cieczy i pary pod stałym ciśnieniem), decydującej o wartości właściwego ciepła przemiany fazowej. Jak wynika z rys. 10.1, dobierając odpowiedni skład mieszaniny, a zwłaszcza zawartość izobutanu, można w szerokim zakresie zmieniać temperaturę kondensacji oraz różnicę entalpii skraplania między stanami nasycenia pod danym ciśnieniem. Na tej podstawie zaproponowano [68] mieszaninę czynników R124, R142b i R600a, która wykazuje właściwości mieszaniny azeotropowej. Oceniono przydatność tej mieszaniny na przykładzie procesu podgrzewania wody od 30 °C do 90 °C. Jako obieg porównawczy przyjęto lewobieżny, suchy obieg Lindego.

Analizowano mieszaninę R124/R142b/R600a o trzech składach: HTR1 (90/8/2) zaproponowany w literaturze [68], HTR2 (10/70/20), dla którego ciśnienie krytyczne

osiąga wartość maksymalną oraz HTR3 (10/80/10) gwarantujący uzyskanie maksymalnej temperatury krytycznej.

Przyjęto następujące założenia:

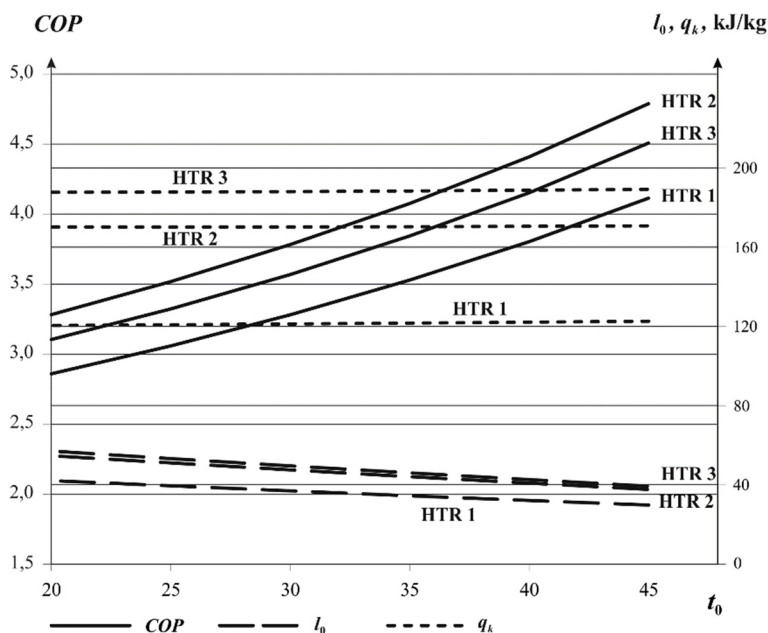
- temperatura odparowania czynnika t_0 od 20 °C do 45 °C,
- temperatura kondensacji $t_k = 95$ °C,
- przegrzanie czynnika w parowaczu 5 K,
- izentropowa sprawność procesu sprężania według zależności:

$$\eta_{is} = C_1 - C_2 \left(\frac{p_k}{p_0} \right) \quad (10.1)$$

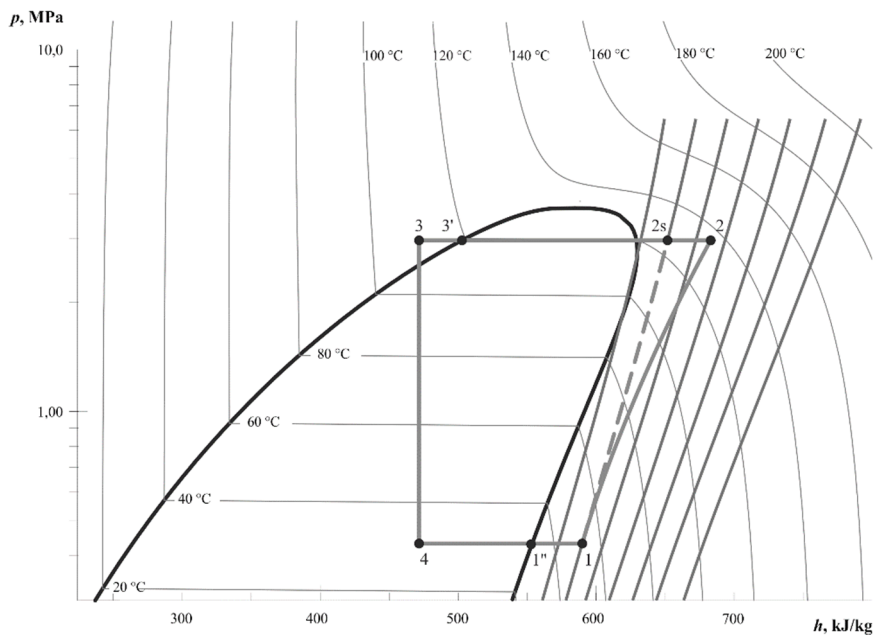
gdzie: C_1 i C_2 – stałe empiryczne; dla sprężarek tłokowych, gdy spręż $p_k/p_0 > 2$, $C_1 = 93,43$, $C_2 = 0,04478$ [95],

- przegrzanie czynnika w rurociągu ssawnym 5 K,
- przechłodzenie czynnika w skraplaczu 10 K.

Rezultaty modelowania obiegów termodynamicznych na podstawie procedury opisanej w [4] przedstawiono na rys. 10.2. Założono, że w modelowanym systemie pompy ciepła jest to obieg 1–2–3–4 na rys. 10.3, a odstępstwa od obiegu teoretycznego wynikają z przegrzania czynnika w parowaczu i rurociągu ssawnym 1''–1, przechłodzenia czynnika w skraplaczu 3'–3 oraz z uwzględnienia nieizentropowego procesu sprężania 1–2.



Rys. 10.2. Wartości parametrów obiegów dla mieszanin HTR1, HTR2 i HTR3



Rys. 10.3. Obieg pompy ciepła realizowany na mieszaninie R124/R142b/R600a (HTR3)

Wyniki modelowania przedstawione na rys. 10.2 wskazują, że mieszanina czynników HTR2 wykazuje największy współczynnik efektywności pompy ciepła. Obieg suchy Lindego naniesiony na wykres fazowy mieszaniny HTR2 przedstawiono na rys. 10.3.

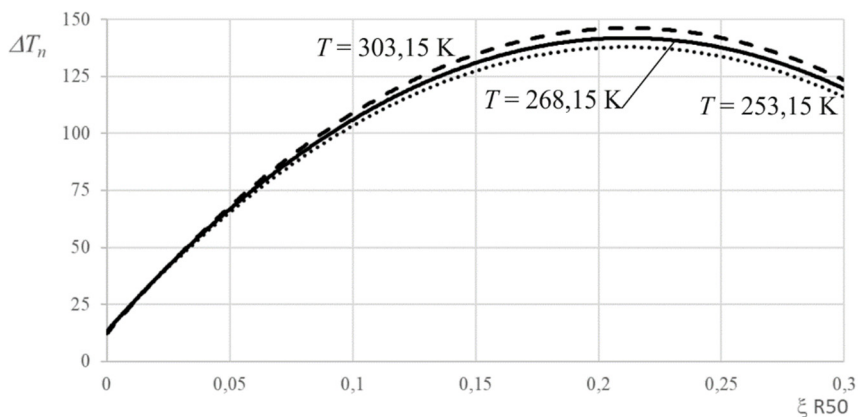
10.2. Mieszanki niskotemperaturowe

Zastosowanie mieszaniny węglowodorów w obiegach chłodniczych pozwala osiągnąć lepsze parametry termodynamiczne w porównaniu z pojedynczymi składnikami. Nieizotermiczność przemiany fazowej umożliwia zwiększenie wartości współczynnika *COP* (por. rys. 6.7) [9]. Jest to możliwe również dzięki zastosowaniu więcej niż dwóch składników mieszaniny.

Wybrano optymalny skład mieszaniny R290/R600a [9]. Następnie wybrano trzeci składnik tej mieszaniny tak, aby uzyskać wyższą niż w dwuskładnikowej mieszaninie różnicę temperatury zmiany fazy. Obszar badań został ograniczony do węglowodorów, których bezpośrednie zastosowanie w chłodziarkach domowych jest niemożliwe z powodu zbyt niskiej normalnej temperatury wrzenia i parametrów punktu krytycznego.

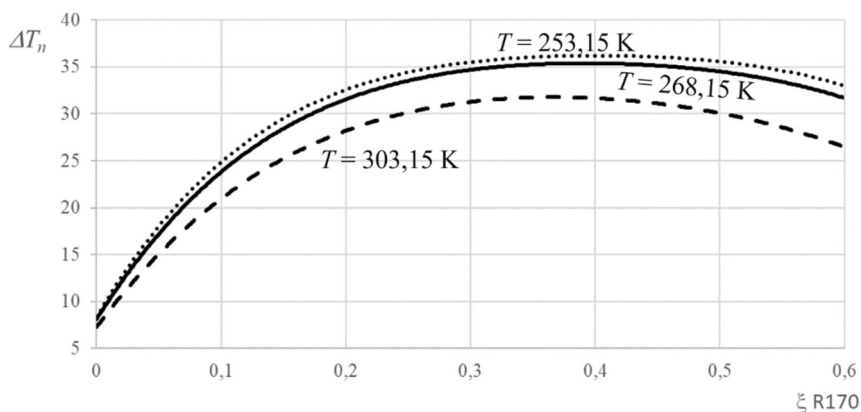
Sprawdzenia wielkości poślizgu temperaturowego podczas przemiany fazowej dokonano w temperaturze $T_0 = 268,15$ K. Zmieniało ciśnienie nasycenia pary w tej tem-

peraturze po dodawaniu do mieszanki metanu i etanu. Wyniki modelowania niezotermicznosci przemiany fazowej mieszanki R290/R600a/R50 dla stalego stosunku skladnikow R290/R600a i zmiennej ilosci R50 w mieszaninie w temperaturze 253,15 K, 268,15 K i 303,15 K przedstawiono na rys. 10.4.



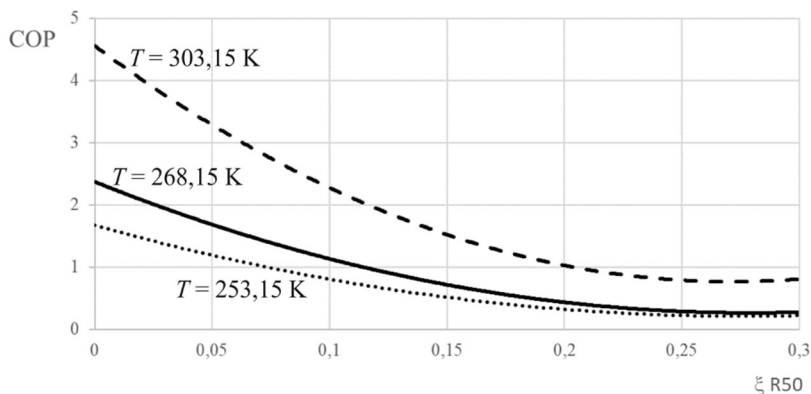
Rys. 10.4. Zależność poślizgu temperaturowego przemian fazowych od udziału czynnika R50 mieszanki R290/R600a/R50

Na rysunku 10.5 przedstawiono wyniki modelowania niezotermicznosci przemiany fazowej mieszanki R290/R600a/R170 dla stalego stosunku skladnikow R290/R600a i zmiennej ilosci R170 w mieszaninie w temperaturze 253,15 K, 268,15 K i 303,15 K. W wyniku modelowania stwierdzono, że optymalna mieszanina propan/izobutan powinna zawierac 21% metanu lub 40% etanu.



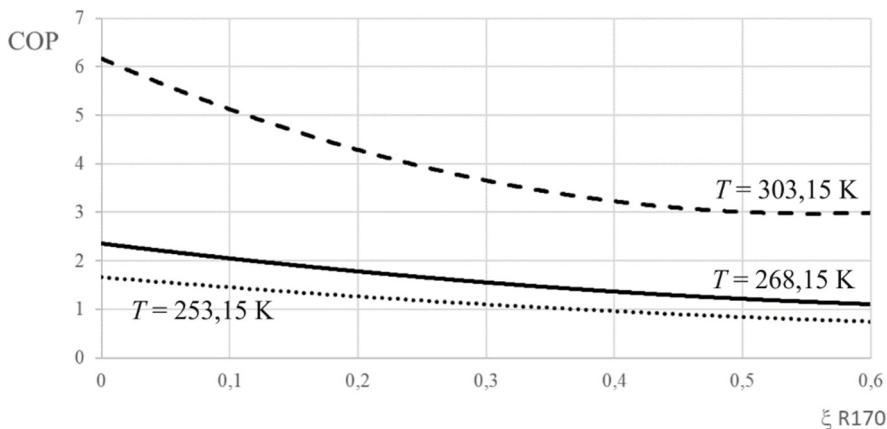
Rys. 10.5. Zależność poślizgu temperaturowego przemian fazowych od udziału czynnika R170 mieszanki R290/R600a/R170

Obliczono współczynnik COP suchego obiegu Lindego bez przegrzania pary czynnika przed sprężarką oraz bez przechłodzenia cieczy za skraplaczem, w tej samej temperaturze parowania i temperaturze kondensacji $T_k = 333,15$ K. Wyniki obliczeń dla mieszaniny R290/R600a/R50, w której zmieniano zawartość R50, w temperaturze $T = 253,15$ K, $T = 268,15$ K i $T = 303,15$ K pokazano na rys. 10.6.



Rys. 10.6. Zależność współczynnika COP mieszaniny R290/R600a/R50 od udziału czynnika R50

Na rysunku 10.7 przedstawiono wyniki obliczeń współczynnika COP dla suchego obiegu Lindego realizowanego z użyciem mieszaniny R290/R600a/R170 w zależności od udziału R170 w mieszaninie w temperaturze $T = 253,15$ K, $T = 268,15$ K i $T = 303,15$ K.

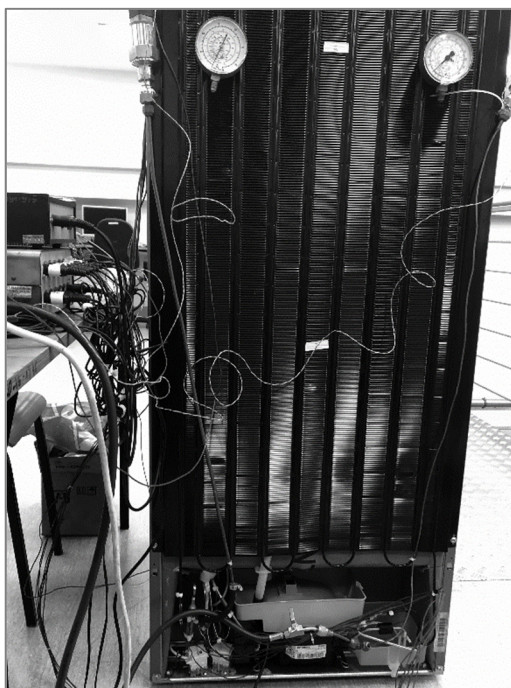


Rys. 10.7. Zależność współczynnika COP mieszaniny R290/R600a/R170 od udziału czynnika R170

Jak wynika z obliczeń, dodanie metanu lub etanu do mieszaniny R290/R600a nie jest w zasadzie pożądane, ponieważ powoduje zmniejszenie COP (por. rys. 10.5, 10.6).

Jednak dodanie niewielkiej ilości tych węglowodorów (mniej niż 5%) nie powinno zauważalnie zmniejszyć *COP*, ale znacznie zwiększyć poślizg temperaturowy podczas przemiany.

Wyniki obliczeń sprawdzono eksperymentalnie. Jako czynniki chłodnicze zastosowano: R600a (napęnienie 43,3 g), R290/R600a/R50 w stosunku masowym 47/51/2 (napęnienie 43,1 g) oraz R290/R600a/R170 w stosunku masowym 47/51/2 (napęnienie 43,0 g). Do badań użyto seryjnie produkowanej jednosprężarkowej chłodziarko-zamrażarki BSNF 8773 OX (rys. 10.8) o pojemności komory niskotemperaturowej 94 dm³, komory wysokotemperaturowej 222 dm³, mocy znamionowej urządzenia 150 W i napęczeniu nominalnym czynnikiem wynoszącym 43 g. Aparaturę kontrolno-pomiarową opisano w rozdziale 9.

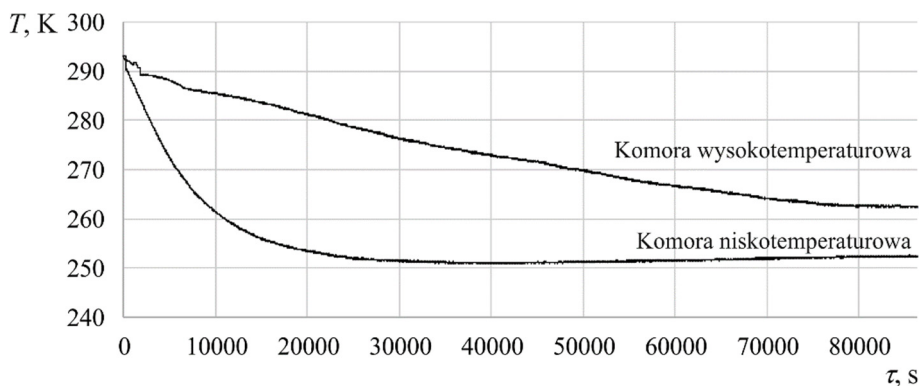


Rys. 10.8. Widok badanej chłodziarko-zamrażarki BSNF 8773 OX

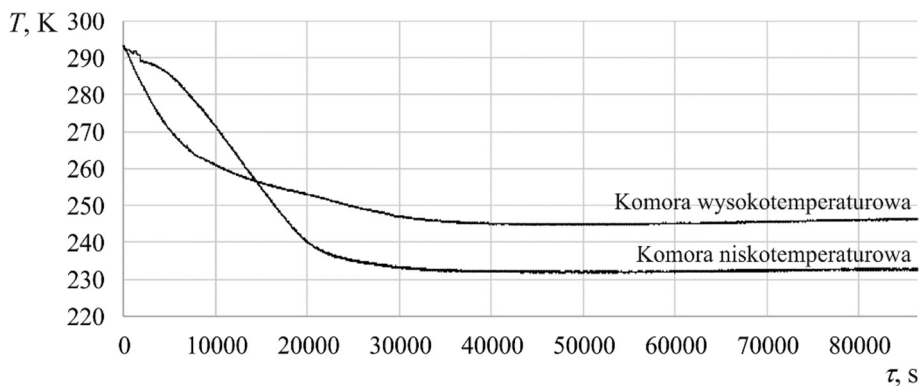
Jako wypełnienie komór zastosowano pakiety testowe BND-RT01M [102] symulujące właściwości termodynamiczne mięsa wołowego oraz umożliwiające rejestrację temperatury w całej objętości badanego urządzenia. Badania rozpoczynano z komorami (wysokotemperaturową i niskotemperaturową) wygrzаныmi do temperatury otoczenia. Przez 4 godziny co 10 sekund rejestrowano temperaturę, ciśnienie i zużycie energii elektrycznej.

Badania rozpoczęto od określenia minimalnej temperatury, jaką można uzyskać w obu komorach. Urządzenie pracowało bez systemu stabilizacji temperatury. Wyniki badań przedstawiono na rys. 10.9–10.11.

W kontrolowanej temperaturze otoczenia wynoszącej 293 K urządzenie napełnione mieszaniną R290/R600a/R50 o stosunku masowym 47/51/2 oraz R290/R600a/R170 o stosunku masowym 47/51/2 osiągało stan ustalony po około 8 godzinach pracy, niezależnie od tego, czy temperatura początkowa w obu komorach była równa temperaturze otoczenia (rys. 10.10), czy komory były wstępnie wychłodzone (komora wysokotemperaturowa do temperatury 2 °C, a komora niskotemperaturowa do –10 °C) (rys. 10.11).

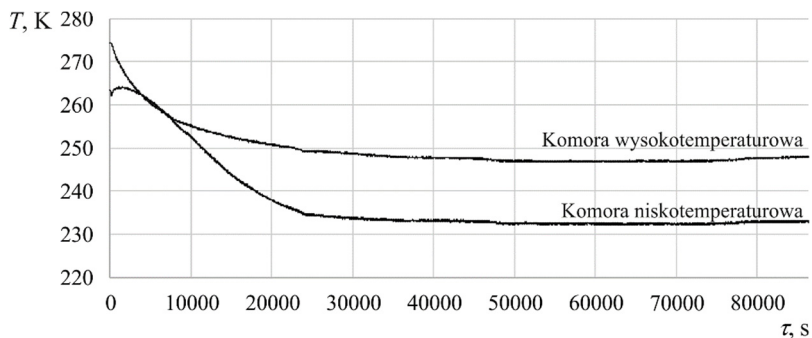


Rys. 10.9. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z wyłączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; czynnik R600a



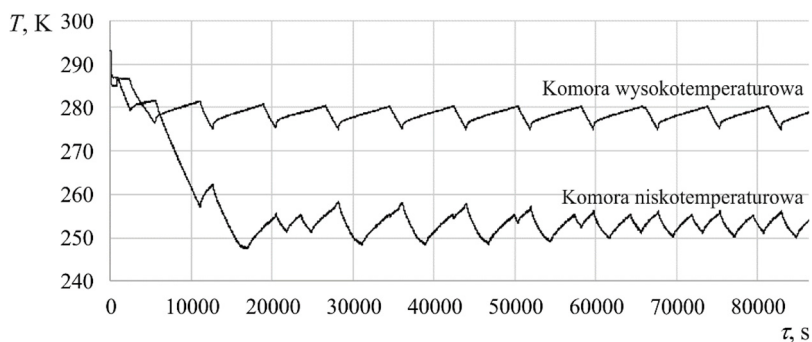
Rys. 10.10. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z wyłączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; mieszanina R290/R600a/R50

Temperatura w obu komorach chłodziarki napełnionej badanymi mieszaninami czynników była o 20 K niższa od temperatury w komorach chłodniczych urządzenia napełnionego czystym R600a (rys. 10.9).

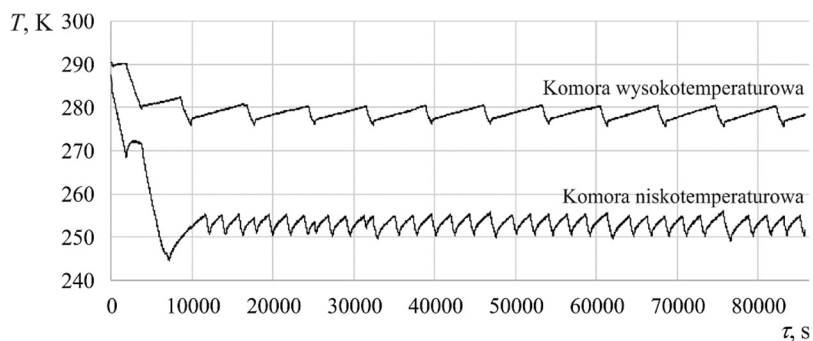


Rys. 10.11. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z wyłączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; mieszanina R290/R600a/R170

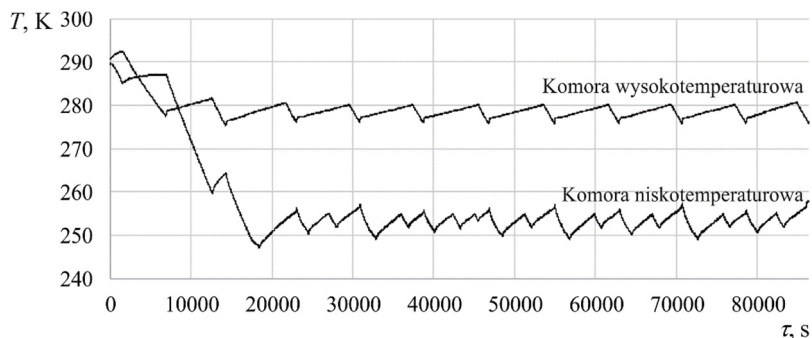
Następnie wykonano badania z włączonym elektronicznym systemem sterowania chłodziarki. Ustalono temperaturę w komorze zamrażalniczej na 253 K oraz w komorze chłodniczej na 278 K. Wyniki badań przedstawiono na rys. 10.12–10.14.



Rys. 10.12. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z włączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; czynnik R600a



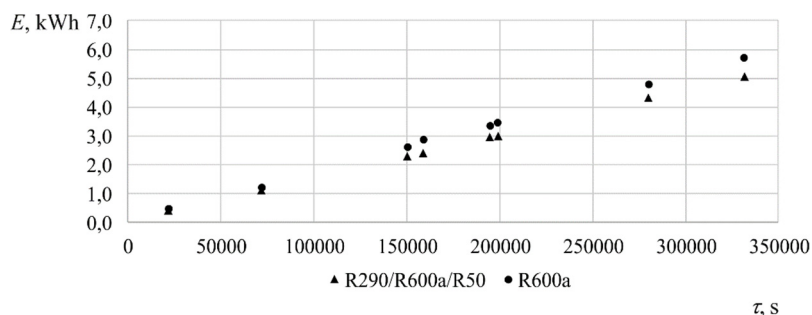
Rys. 10.13. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z włączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; mieszanina R290/R600a/R50



Rys. 10.14. Temperatura w komorze wysoko- i niskotemperaturowej z wyłączonym systemem regulacji chłodziarki w zależności od czasu; mieszanina R290/R600a/R170

Zastosowanie mieszaniny trzech węglowodorów jako czynnika chłodniczego powoduje zmianę sposobu pracy urządzenia. System regulacji temperatury częściej wyłącza sprężarkę, a także w inny sposób steruje zaworami regulującymi dopływ tego czynnika do elementu dławiącego (por. zależność $T(\tau)$ dla komory niskotemperaturowej na rys. 10.13).

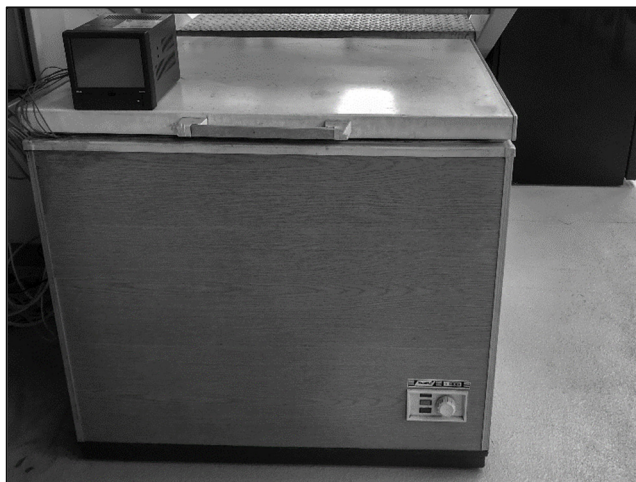
Zbadano zużycie energii elektrycznej przez urządzenie zawierające w obiegu czysty czynnik oraz mieszaninę R290/R600a/R50 w cyklu 92 godzin pracy (rys. 10.15). Zastosowanie mieszaniny węglowodorów jako czynnika roboczego w badanej chłodziarce przynosi około 13% oszczędności zużycia energii napędowej.



Rys. 10.15. Zużycie energii elektrycznej przez chłodziarkę napełnioną czystym czynnikiem R600a oraz mieszaniną R290/R600a/R50

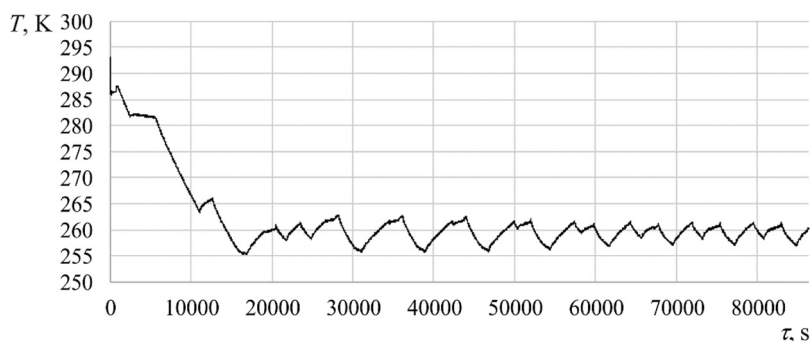
Kolejne badania polegały na sprawdzeniu, w jaki sposób praca i zużycie energii przez urządzenie chłodnicze zależy od wielkości napełnienia chłodziarki określoną mieszaniną. Użyto seryjnie produkowanej jednosprężarkowej zamrażarki skrzyniowej TZ 171 (rys. 10.16) o pojemności komory zamrażalniczej 170 dm^3 , mocy znamionowej 130 W i napełnieniu nominalnym czynnikiem 120 g. Badania rozpoczęto po wygrzaniu komory zamrażal-

niczej do temperatury otoczenia i prowadzono je przez 24 godziny, rejestrując temperaturę, ciśnienie i zużycie energii elektrycznej co 10 sekund za pomocą tej samej aparatury kontrolno-pomiarowej jak w poprzednich badaniach.



Rys. 10.16. Widok badanej zamrażarki TZ 171

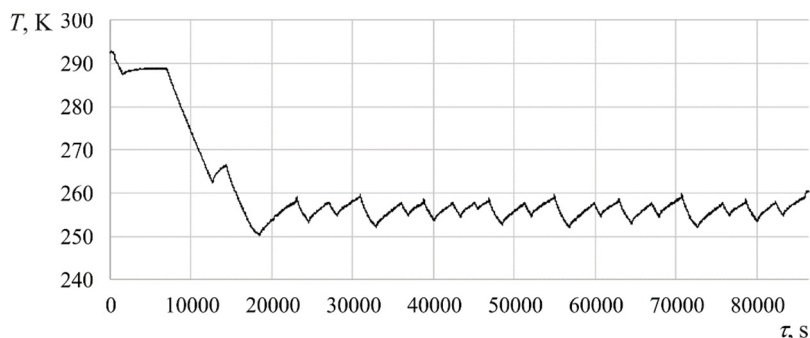
Jako czynniki chłodnicze zastosowano: R600a (napęnienie 124,0 g) R290/R600a/R50 w stosunku masowym 47/51/2 (napęnienie 124,1 g) oraz R290/R600a/R170 w stosunku masowym 47/51/2 (napęnienie 124,0 g). Wyniki badań przedstawiono na rys. 10.17–10.19.



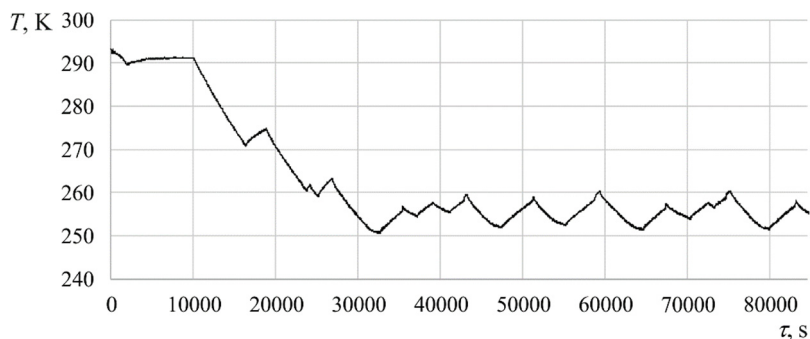
Rys. 10.17. Zależność temperatury w komorze zamrażalniczej od czasu; czynnik R600a, włączony system regulacji zamrażarki

Na rysunku 10.17 przebieg temperatury w komorze zamrażalniczej ukazuje charakter pracy systemu regulacji. Wyłącza on urządzenie w temperaturze 256 K i włącza po przekroczeniu 262 K, utrzymując średnią temperaturę w komorze 259 K.

Na rysunku 10.18 pokazano, jak zmienia się temperatura w komorze zamrażalniczej urządzenia napełnionego mieszaniną R290/R600a/R50. System regulacji wyłącza urządzenie w temperaturze 253 K, a włącza w temperaturze 259 K, utrzymując średnią temperaturę 256 K, a więc o 3 K niższą niż w razie użycia czystego izobutanu. Częstotliwość włączania i wyłączania sprężarki jest większa, co wskazuje na szybsze osiągnięcie zadanej temperatury dzięki zastosowaniu mieszaniny czynników.

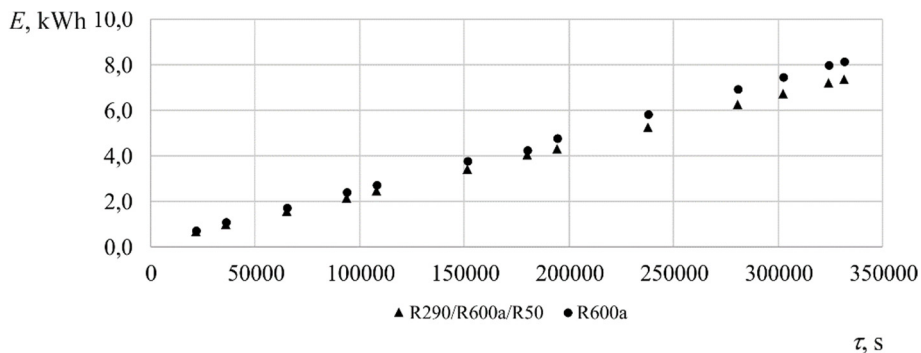


Rys. 10.18. Zależność temperatury w komorze zamrażalniczej od czasu; mieszanina R290/R600a/R50, włączony system regulacji zamrażarki



Rys. 10.19. Zależność temperatury w komorze zamrażalniczej od czasu; mieszanina R290/R600a/R170, włączony system regulacji zamrażarki

Na rysunku 10.19 przedstawiono zależność temperatury od czasu w komorze zamrażalniczej urządzenia napełnionego mieszaniną R290/R600a/R170. System regulacji wyłącza zamrażarkę w temperaturze 251 K, a włącza w temperaturze 260 K, utrzymując średnią temperaturę 255 K, o 4 K niższą niż w przypadku użycia czystego izobutanu i o 1 K niższą niż dla mieszaniny R290/R600a/R50. Inna jest częstotliwość włączania i wyłączania sprężarki. Charakter działania systemu regulacji urządzenia napełnionego tą mieszaniną jest zbliżony do charakteru pracy urządzenia napełnionego czynnikiem R600a. Urządzenie osiąga zadane parametry po mniejszej liczbie włączeń sprężarki.



Rys. 10.20. Zużycie energii elektrycznej przez zamrażarkę napelnioną czystym czynnikiem R600a oraz mieszaniną R290/R600a/R50

Dokonano analizy porównawczej zużycia energii przez urządzenie pracujące w cyklu 92-godzinnym z użyciem czystego czynnika oraz mieszaniny R290/R600a/R50. Stosowanie mieszaniny węglowodorów jako czynnika roboczego w badanej zamrażarce przynosi oszczędności zużycia energii napędowej około 11%.

11. WNIOSKI

Analizy, obliczenia oraz badania eksperymentalne urządzeń pracujących według obiegu lewobieżnego pokazały, że kluczowym zagadnieniem jest izotermiczność przemian fazowych w obiegu urządzenia. Proces odparowania i skraplania zachodzący w zmieniającej się temperaturze odpowiada realizacji obiegu Lorenza. W porównaniu do obiegu Carnota opartego na takich samych punktach charakterystycznych obiegu (temperaturze początku kondensacji oraz początku parowania) poprawę współczynnika efektywności można uzyskać dzięki zwiększeniu poślizgu temperaturowego przemian fazowych.

Zwiększenia poślizgu temperaturowego można dokonywać za pomocą odpowiedniego doboru składników czynnika obiegowego. Zastosowanie mieszanin, w których normalne temperatury wrzenia poszczególnych czynników znacznie różnią się od siebie (więcej niż o 30 K) umożliwia regulację różnicy temperatury nasycenia pary i cieczy pod tym samym ciśnieniem oraz na precyzyjne dopasowanie zakresu jej zmian do założonych wymagań termodynamicznych.

Z powodu wrzenia lub kondensacji czynników jednoskładnikowych w stałej temperaturze lokalna różnica temperatury wzdłuż drogi, jaką pokonują czynnik i nośnik ciepła w wymienniku ciepła, zmienia się, ponieważ nośnik ciepła w interakcji z czynnikiem chłodniczym oziębia się lub ogrzewa. Prowadzi to do zwiększenia strat egzergetycznych. Dzięki zastosowaniu mieszanin czynników chłodniczych występujący poślizg temperatury podczas parowania i skraplania daje możliwość efektywniejszej pracy wymienników, gdyż różnica temperatury podczas wymiany ciepła utrzymuje się na stałym poziomie. Powoduje to wzrost efektywności wymiany ciepła i sprawności wymienników ciepła, a zwłaszcza przeciwprądowych parowaczy i skraplaczy.

Wpływ temperatury odparowania i kondensacji czynnika azeotropowego na efektywność pracy urządzenia jest oczywisty. Podwyższenie temperatury odparowania i obniżenie temperatury kondensacji zawsze powoduje zwiększenie współczynnika *COP*. W niektórych mieszaninach zeotropowych obniżenie temperatury odparowania może spowodować zwiększenie poślizgu temperaturowego, co może prowadzić do zwiększenia współczynnika *COP*.

Zastosowanie mieszanin wieloskładnikowych daje również możliwość uzyskania niższej temperatury odparowania lub wyższej temperatury kondensacji w porównaniu do czynników jednorodnych z utrzymaniem mocy napędowej wymaganej do pracy urządzenia na tym samym lub nawet niższym poziomie. Przyczynia się to do znacznego

zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych urządzeń. Nieizotermiczność procesów parowania i skraplania ogranicza również koszty eksploatacyjne systemów, w których zmiana parametrów pracy wymiennika ciepła (np. temperatury po stronie nośnika ciepła) powoduje konieczność przestawiania parametrów pracy urządzenia (np. ciśnienia kondensacji).

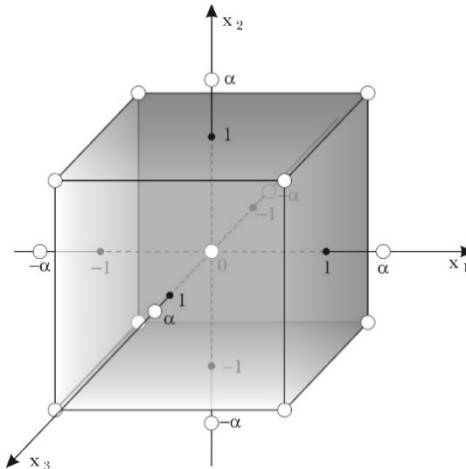
Analizy teoretyczne dokonane na podstawie przeprowadzonego modelowania wskazują, że istnieje możliwość stosowania węglowodorów w mieszaninach wieloskładnikowych. Parametry termodynamiczne oraz bezpieczeństwo ekologiczne tych substancji stanowią dobrą alternatywę dla substancji syntetycznych.

ZAŁĄCZNIK

Plan badań

Przyjęto statyczny, zdeterminowany plan badań – polisekcyjny, rotacyjno-ortogonalny [77]. Ortogonalność stanowi cechę ułatwiającą statystyczną analizę wyników pomiarów w zakresie wyznaczenia funkcji obiektu badań (mogą być one liniowe lub nieliniowe, w postaci wielomianów różnych stopni [77]). Jeżeli istnieje możliwość wyznaczenia wielomianu drugiego stopnia, to liczba wielkości wejściowych bezwzględnie wymaga zwiększenia powyżej dwóch. Interpretację graficzną planu ortogonalnego dla trzech zmiennych wejściowych pokazano na rys. Z1.

Planowany eksperyment czynnikowy pozwala uzyskać na podstawie wyników obserwacji informacje o funkcji odpowiedzi określonej mianem równania regresji. Doświadczenie polega na wyborze rozkładu punktów w przestrzeni czynnikowej oraz wyznaczeniu współczynników regresji, dokonaniu oceny stopnia adekwatności i istotności otrzymanego równania regresji, a także sprawdzeniu istotności wpływu współczynników na równanie regresji.



Rys. Z1. Interpretacja graficzna planu ortogonalnego dla trzech zmiennych wejściowych

Każda wybrana zmienna wejściowa przyjmuje pięć poziomów odpowiadających wartościom unormowanym $(-\alpha, -1, 0, 1, \alpha)$. Symbolem α określa się pojęcie ramienia gwiazdowego definiowanego jako:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^i} \quad (1)$$

gdzie i jest liczbą zmiennych wejściowych.

Po zrealizowaniu pomiarów na podstawie przyjętego planu wyznacza się wielomian aproksymujący, w którym określa się współczynniki równania regresji, a następnie uwzględniając relacje normowania, sprowadza go do ostatecznej postaci funkcji obiektu badań.

Analiza metrologiczna pomiaru

Temperatura

Jeżeli założy się, że nie występuje błąd metody, tj. czujnik nie wprowadza zmian w rozkładzie temperatury w obiekcie pomiaru i ma taką samą temperaturę jak obiekt oraz przewody łączące czujnik z przetwornikiem nie mają wpływu na dokładność pomiaru, można wyróżnić następujące składniki błędu pomiaru temperatury δ_t :

$$\delta_t = \pm \delta_{Pt} \pm \delta_{RI} \pm \delta_R \pm \delta_{a/c} \quad (2)$$

gdzie: δ_{Pt} – błąd czujnika temperatury, δ_{RI} – błąd przetwornika rezystancji czujnika temperatury PT 100, δ_R – błąd rezystora na wyjściu prądowym przetwornika, $\delta_{a/c}$ – błąd przetwornika analogowo-cyfrowego.

Błąd czujnika rezystancyjnego platynowego PT 100 w zakresie temperatury od 200 °C do 650 °C wyraża się zależnością:

$$|\Delta t| = 0,15 + 0,002|t| \quad (3)$$

gdzie: Δt – błąd bezwzględny w °C, t – temperatura w °C.

Błąd rezystora δ_R wynika przede wszystkim z niedokładności wyznaczenia jego rezystancji oraz stabilności tej rezystancji w funkcji czasu i temperatury. W opracowanym systemie wyselekcjonowano rezystory typu RMG z niedokładnością $\delta_R \leq 0,2\%$ wartości mierzonej. Udział tego błędu może być zminimalizowany przez kalibrację toru pomiarowego i wprowadzenie korekcji w przeliczeniach w rejestratorze.

Błąd przetwornika temperaturowego typu T 847 przetwarzającego rezystancję czujnika platynowego Pt 100 na sygnał prądowy podany przez wytwórcę wynosi $\delta_{RI} \leq 0,2\%$ zakresu mierzonej temperatury (w tym przypadku zakres ten wynosił 150 °C, od -50 °C do 100 °C, co daje błąd 0,3 °C).

Błąd karty przetwornikowej składa się z kilku składników, które mogą mieć charakter losowy. Ponieważ nie jest ich bardzo wiele oraz nie wiadomo, czy te składniki są od siebie niezależne, więc nie można ich traktować w sposób statystyczny. Uwzględnia się je jako błąd maksymalny przetwornika

$$\delta_{ac} = \text{błąd przetwarzania} + \text{błąd nieliniowości} + \text{błąd rozdzielczości}$$

gdzie: błąd przetwarzania $\pm 0,03\%$ zakresu, błąd nieliniowości $\pm 1\text{LSB}$, tj. 1/4096 zakresu (od -5 V do 5 V), błąd rozdzielczości $\pm 1\text{LSB}$, tj. 1/2048 zakresu (wykorzystuje się tylko zakres pomiarowy przetwornika od 0 do 5 V).

$$\delta_{alc} = 3 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-4} \approx 0,11\% \quad (4)$$

Zakres pomiarowy karty przetwornikowej wynosi 5 V, co odpowiada zakresowi przetwarzania przetwornika temperaturowego 150 °C, więc błąd δ_{ac} odniesiony do temperatury daje wartość 0,165 °C.

Po uwzględnieniu wszystkich wymienionych błędów całkowity błąd pomiaru temperatury w °C można wyrazić zależnością:

$$|\Delta t| = 0,26 + 0,004|t| \quad (5)$$

a po eliminacji błędu rezystora (tj. po korekcji toru $\delta_R \approx 0$) błąd ten w °C wynosi:

$$|\Delta t| = 0,26 + 0,002|t| \quad (6)$$

Dla maksymalnej temperatury 100 °C wyniesie on $\Delta t = 0,46$ °C

Ciśnienie

Pomiaru ciśnienia dokonuje się za pomocą dwóch manometrów z wyjściem prądowym 4–20 mA, kl. 1. Błąd pomiaru ciśnienia opisuje zależność:

$$\delta_p = \delta_{kl} + \delta_R + \delta_{alc} \quad (7)$$

gdzie: δ_{kl} – błąd czujnika wynikający z klasy przyrządu ($\leq \%$), δ_R – błąd rezystora na wyjściu prądowym przetwornika ($\leq 0,2\%$), δ_{alc} – błąd przetwornika analogowo-cyfrowego zgodnie z równ. (4) równy 0,11%.

Błąd pomiaru ciśnienia dla całego zakresu pomiarowego wynosi zatem:

$$\delta_p = 0,01 + 0,002 + 0,0011 = 0,0131 \approx 1,3\% \quad (8)$$

Moc prądu elektrycznego

Do pomiaru mocy czynnej użyto przetwornika mocy na prąd 4–20 mA, kl.1, typu PP 51. Błąd pomiaru mocy wynosi:

$$\delta_p = \delta_{kl} + \delta_R + \delta_{a/c} \quad (9)$$

gdzie: δ_{kl} – błąd czujnika wynikający z klasy przyrządu ($\leq 1\%$), δ_R – błąd rezystora na wyjściu prądowym przetwornika ($\leq 0,2\%$), $\delta_{a/c}$ – błąd przetwornika analogowo-cyfrowego zgodnie z równ. (4) równy 0,11%.

Błąd pomiaru mocy czynnej dla całego zakresu pomiarowego wynosi zatem:

$$\delta_p = 0,01 + 0,002 + 0,0011 = 0,0131 \approx 1,3\% \quad (10)$$

W przypadku pomiaru mocy istnieje wiele czynników, które wnoszą błędy dodatkowe. Najważniejszy z nich to temperatura otoczenia przyrządu, ale także zmiany napięcia wejściowego, współczynnik zawartości harmonicznych, współczynnik mocy, częstotliwość. Wartości te podaje producent, a temperatura otoczenia powoduje dodatkowy błąd $\pm 0,4\%$ na 10 K, zmiana napięcia wejściowego od 0,8 do 1,2 daje błąd $\pm 0,4\%$ itd. W warunkach rzeczywistych do wymienionych błędów mogą dodawać się błędy przypadkowe.

Masa

Kompozycję składu mieszaniny tworzono poprzez mieszanie odpowiednich porcji czystych składników. Pomiaru ich masy dokonywano za pomocą wagi elektronicznej A4000, która jest przyrządem kl. 3, działającym w oparciu o mikroprocesorowy układ elektroniczny oraz kompensacyjną zasadę pracy magnetoelektrycznego przetwornika siły. Sterowanie pracą wagi odbywa się przy użyciu wewnętrznego programu mikrokomputerowego. Zakres obciążeń wagi wynosi 20–4000 g, a działka elementarna ma wartość 0,1 g.

Zatem błąd pomiaru masy dla całego zakresu pomiarowego wynosi:

$$\delta_g = 3\% \quad (11)$$

Błędy dodatkowe

Błędy dodatkowe są spowodowane odstępstwem od warunków znamionowych. Największe błędy są spowodowane zmianami temperatury otoczenia. Dla rezystora RMG zmiany rezystancji wywołane zmianą temperatury wynoszą $(150-200) \cdot 10^{-6}$ na 1 K, tj. około 0,2% na 10 K. Dla przetwornika temperatury błąd dodatkowy podawany przez producenta wynosi 0,2% na 10 K, a zatem całkowity błąd dodatkowy na 10 K wynosi 0,4% wartości mierzonej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] 2018 ASHRAE Handbook. Refrigeration, Tullie Circle, N.E., Atlanta.
- [2] Abas N., Kalair A.R., Khan N., Haider A., Saleem Z., Saleem M.S., *Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 90, 2018, 557–569.
- [3] Antunes A.H.P., Filho E.P.B., *Experimental investigation on the performance and global environmental impact of a refrigeration system retrofitted with alternative refrigerants*, International Journal of Refrigeration, 70, 2016, 119–127.
- [4] Białko B., Królicki Z., Zajączkowski B., *Analiza możliwości podwyższenia parametrów niskotemperaturowego nośnika ciepła odpadowego przy pomocy wysokotemperaturowych pomp ciepła*, [w:] K. Wójs, A. Sitko (red.), *Aktualne zagadnienia energetyki*, t. 1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 31–39.
- [5] Białko B., Królicki Z., Zajączkowski B., *Thermodynamic aspect of cycle selection for refrigeration and heat pump systems*, 23rd IIR International Congress of Refrigeration, August 21–26, 2011, Prague, B2-2011, 18–27.
- [6] Białko B., Królicki Z., Zajączkowski B., *The mathematical model of zeotropic mixture refrigerant in metastable flow conditions*, Proc. 22nd International Congress Refrigeration Creates the Future, Beijing, P.R. China, August 21–26, 2007, 2007–2008.
- [7] Białko B., Królicki Z., Denys M., *The choice of mixture components for realization of required parameters of Lorenz cycle in heat pump and heat recovery systems*, Systems, 2004, 9 Spec. Iss. 2/1, 20–28.
- [8] Białko B., Królicki Z., Denys M., *The choice of mixture components for realization of required parameters of Lorenz cycle in heat pump and heat recovery systems*, Systems, 9, 2004, 2/1, 20–28.
- [9] Białko B., *Optymalizacja mieszanin ziębników niedestrukcyjnych dla ozonu w systemach realizujących obiegi lewobieżne*, rozprawa doktorska, ITCiMP I-20, Politechnika Wrocławska, raport serii Preprinty, nr 08/2000, Wrocław.
- [10] Białko B., Zbigniew K., *A new appliance of LPG as a current factor in the heat pump and refrigerating systems*, Archives of Thermodynamics, 2008, 129, 4, 3–11.
- [11] Bodio E., Chorowski M., Wilczek M., *Working parameters of domestic refrigerators filled with propane-butane mixture*, International Journal of Refrigeration, 16, 1993, 5, 353–356.
- [12] Bohdal T., Harun H., Czap M., *Urządzenia chłodnicze sprężarkowe parowe*, WNT, Warszawa 2003.
- [13] Bonca Z., Butrymowicz D., Dambek D., Depta A., Targański W., *Czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Właściwości cieplne, chemiczne i eksploatacyjne*, Z. Bonca (red.), IPPU MASTA, Gdańsk 1997.
- [14] Brodowicz K., Dyakowski T., *Pompy ciepła*, PWN, Warszawa 1990.
- [15] Buchowski H., Ufnalski W., *Roztwory*, WNT, Warszawa 1995.
- [16] Buko L., *Optymalizacja składu mieszanin freonów do sprężarkowych chłodziarek domowych*, rozprawa doktorska, ITCiMP I-20, Politechnika Wrocławska, raport serii Preprinty, nr 53/81, Wrocław 1981.
- [17] Butrymowicz D., *Z historii techniki cieplnej*. 8. *Czynniki chłodnicze dla urządzeń sprężarkowych*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, 9, 1996, 410–413.
- [18] Calm J.M., Didion D.A., *Trade-offs in refrigerant selections: past, present, and future*, International Journal of Refrigeration, 21 (4), 1998, 308–321.

- [19] Cao X., Zhang C., Zhang Z., *Stepped pressure cycle. A new approach to Lorenz cycle*, International Journal of Refrigeration, 74, 2017, 283–294.
- [20] Cavallini A., *Working fluids for mechanical refrigeration*, International Journal of Refrigeration, 19 (8), 1996, 485–496.
- [21] De Santis R., Gironi F., Marrelli L., *Vapor–liquid equilibrium from a hard-sphere equation of state*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 15 (3), 1976, 183–189.
- [22] Dhavale S., Deshmukh M., *Performance Comparison of Hydrocarbon Refrigerant as Isobutane R600a and Propane R290 in Domestic Refrigerator as Alternative Refrigerants to R134a*, Invention Journal of Research Technology in Engineering and Management, 1 (3), 2016, 20–23.
- [23] Domanski P.A., Brignoli R., Brown J.S., Kazakov A.F., McLinden M.O., *Low-GWP refrigerants for medium and high-pressure applications*, International Journal of Refrigeration, 84, 2017, 198–209.
- [24] Domański P.A., McLinden M.O., *A simplified cycle simulation model for the performance rating of refrigerants and refrigerant mixtures*, International Journal of Refrigeration, 15 (2), 1992, 81–88.
- [25] Dubey A. M., Kumar S., Agrawal G. D., *Thermodynamic analysis of a transcritical CO₂/propylene (R744–R1270) cascade system for cooling and heating applications*, Energy Conversion and Management, 86, 2014, 774–783.
- [26] Dziennik Ustaw, 1992, nr 98, poz. 488, *Konwencja Wiedeńska o ochronie warstwy ozonowej*, sporządzona w Wiedniu dnia 22 marca 1985 r.
- [27] Dziennik Ustaw, 1992, nr 98, poz. 490, *Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową*, sporządzony w Montrealu dnia 16 września 1987 r.
- [28] Dziennik Ustaw, 2001, nr 44, poz. 490, *Poprawki do Protokołu Montrealskiego w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową*, sporządzone w Londynie dnia 29 czerwca 1990 r.
- [29] Dziennik Ustaw, 2001, nr 44, poz. 492, *Poprawki do Protokołu Montrealskiego w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową*, sporządzone w Kopenhadze dnia 25 listopada 1992 r.
- [30] Dziennik Ustaw, 2001, nr 44, poz. 494, *Poprawki do Protokołu Montrealskiego w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową*, sporządzone w Montrealu dnia 17 września 1997 r.
- [31] Dziennik Ustaw, 2007, nr 30, poz. 190, *Poprawki do Protokołu Montrealskiego w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową*, podpisane w Pekinie dnia 3 grudnia 1999 r.
- [32] Dziennik Ustaw, 2018, poz. 669, *Ustawa z dnia 8 lutego 2018 r. o ratyfikacji Poprawki dauhańskiej do Protokołu z Kioto do Ramowej konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, sporządzonej w Kioto dnia 11 grudnia 1997 r., sporządzonej w Ad-Dausze dnia 8 grudnia 2012 r.*
- [33] Epstein G.J., Manwell S.P., *Environmental tradeoffs between CFCs and alternative refrigerants*, ASHRAE Journal, January 1992, 38–44.
- [34] Fenstad J., *Log-symmetry – a new approach to describing thermochemistry, and other mixing properties, of moderately asymmetric mixtures*, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2), 2007, 311–319.
- [35] Fineisen W., Szymanowski J., Wierzbiński A., *Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji*, PWN, Warszawa 1977.
- [36] Gong M., Sun Z., Wu J., Zhang Y., Meng C., Zhou Y., *Performance of R170 mixtures as refrigerants for refrigeration at –80 °C temperature range*, International Journal of Refrigeration, 32 (5), 2009, 892–900.
- [37] Granryd E.G., *Hydrocarbons as refrigerants. An overview*, International Journal of Refrigeration, 24, 2001, 15–24.
- [38] Harby K., *Hydrocarbons and their mixtures as alternatives to environmental unfriendly halogenated refrigerants. An updated overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 73, 2017, 1247–1264.
- [39] <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol> [dostęp 28.12.2018].
- [40] <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/the-doha-amendment> [dostęp 10.01-2019].

- [41] <https://www.diplomatie.gouv.fr/en/french-foreign-policy/climate/events/article/climate-internet-voting-to-choose> [dostęp 10.01.2019].
- [42] <https://www.gov.pl/web/srodowisko/poprawki-z-kigali-do-protokolu-montrealskiego-w-sprawie-substancji-zubozajacych-warstwe-ozonowa> [dostęp 10.01.2019].
- [43] Hundy G.F., Trott A.R., Welch T.C., *Refrigerants*, Chapt. III, [In:] G.F. Hundy, A.R. Trott, T.C. Welch (Eds.), *Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps*, 5th Ed., Butterworth-Heinemann, 2016, 41–58.
- [44] James R.W., Missenden J.F., *The use of propane in domestic refrigerators*, *International Journal of Refrigeration*, 15 (2), 1992, 95–100.
- [45] Jarczyk A., Baryłko-Piekielna N., Dobrzycki J., Chustecki P., *Charakterystyka dwutlenku węgla jako czynnika kriogenicznego w zamrażalnictwie żywności*, *Chłodnictwo*, 4, 1984, 20–22.
- [46] Guus J.S.D., Velders J.M., Douglass A.R., Forster P.M.D., Hauglustaine D.A., Isaksen I.S.A., Kuijpers L.J.M., McCulloch A., Wallington T.J., *Halocarbon Scenarios, Ozone Depletion Potentials, and Global Warming Potentials* Chapt. 8 [In:] *Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2006* (pdf). Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, Retrieved 9 October 2016.
- [47] Joybari M.M., Hatamipour M.S., Rahimi A., Modarres F. G., *Exergy analysis and optimization of R600a as a replacement of R134a in a domestic refrigerator system*, *International Journal of Refrigeration*, 36, 2013, 1233–1242.
- [48] Jung D., Kim C., Song K., Park B., *Testing of propane/isobutane mixture in domestic refrigerators*, *International Journal of Refrigeration*, 23 (7), 2000, 517–527.
- [49] Koh J., Zakaria Z., Veerasamy D., *Overview of the use of hydrocarbon refrigerants in air conditioning systems*, *Chemical Engineering Transactions*, 56, 2017, 1849–1854.
- [50] Królicki Z., Białko B., Schnotale J., *Energetic advantages of Lorenz cycle realization in heat pumps and refrigerating systems working with not destructive mixtures for ozone layer*, *Konferencja Wymiana Ciepła i Odnawialne Źródła Energii, Łeba 2000*, 221–228.
- [51] Królicki Z., Białko B., *Ecological and thermodynamic aspects of saturated hydrocarbon mixtures applying as refrigerant in domestic refrigerators*, *Konferencja Wymiana Ciepła i Odnawialne Źródła Energii, Świnoujście*, 1998.
- [52] Królicki Z., Białko B., Zajączkowski B., *Rzeczywista pompa ciepła. Termodynamiczne aspekty doboru obiegu porównawczego*, *Chłodnictwo i Klimatyzacja*, 2010, 15 (7), 16–20.
- [53] Królicki Z., *Termodynamiczne podstawy obniżania temperatury*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [54] Kruse H., Rüssmann H., *The natural fluid nitrous oxide – an option as substitute for low temperature synthetic refrigerants*, *International Journal of Refrigeration*, 29 (5), 2006, 799–806.
- [55] Łazicki M., Bonca Z., *Próba nowego ujęcia równoważnika efektu cieplarnianego TEWI*, *Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna*, 3, 1998, 98–102.
- [56] London Organising Committee of the Olympic Games and Paralympic Games, *LOCOG Sustainable Sourcing Code*, 3rd Ed., July 2011.
- [57] Lorentzen G., *The use of natural refrigerants. A complete solution to the CFC/HCFC predicament*, *International Journal of Refrigeration*, 18 (3), 1995, 190–197.
- [58] Maczek K., Kozień A., Warczak W., *Uwarunkowania zastosowań czynników ziębnych w chłodnictwie, klimatyzacji i w pompach ciepła*, [w:] spis referatów konferencji COCH, referat nr 1, Kraków 1995.
- [59] Maczek K., Mieczynski M., *Chłodnictwo*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1981.
- [60] Maczek K., Schnotale J., Wojtas K., *Odzysk ciepła za pomocą sprężarkowej ziębiarki resorpcyjnej*, *Chłodnictwo*, 7, 1982, 6–9.
- [61] Maczek K., Wojtas K., Niezgoda B., *Badania proekologicznych ziębników i mieszanin w obiegach lewobieżnych*, *Materiały XVI Zjazdu Termodynamików*, Koszalin–Kołobrzeg 1996, t. 2, 89.
- [62] Madejski J., *Teoria wymiany ciepła*, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.

- [63] McNeill J.R., Midgley T.W., S. Krech (red.), *Encyclopedia of World Environmental History*, F-N, Routledge 2004, 844.
- [64] Merc W., *Chłodnictwo. Teoria chłodziarek*, Cz. I, PWN, Łódź 1972.
- [65] Miller J., Maczek K., *Realizacja obiegów lewobieżnych z zastosowaniem ziębników palnych*, Materiały XVII Zjazdu Termodynamików, t. 3, Kraków 1999, 971.
- [66] Moloney F., Almatrafi E., Goswami D.Y., *Working fluid parametric analysis for recuperative supercritical organic Rankine cycles for medium geothermal reservoir temperatures*, Renewable Energy, 2018.
- [67] Morrison G., McLinden M. O., *Azeotropy in refrigerant mixtures*, International Journal of Refrigeration, 16 (2), 1993, 129–137.
- [68] Nanxin L., Shi L., Lizhong H., *Moderately high temperature water source heat-pump using a near-azeotropic refrigerant mixture*, Applied Energy, 80, 2005, 435–447.
- [69] National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce, Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/data.html> [dostęp 28.12.2019].
- [70] Nemati A., Mohseni R., Yari M., *A comprehensive comparison between CO₂ and Ethane as a refrigerant in a two-stage ejector-expansion transcritical refrigeration cycle integrated with an organic Rankine cycle (ORC)*, The Journal of Supercritical Fluids, 133, Part 1, 2018, 494–502.
- [71] Niebergall W., *Handbuch der Kälte technik*, Bd. VII, Berlin 1959.
- [72] Norma ISO 817,2014, *Refrigerants – Designation and safety classification*.
- [73] Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P., Berntsen T., Betts R., Fahey D.W., Haywood J., Lean J., Lowe D.C., Myhre G., Nganga J., Prinn R., Raga G., Schulz M., Van Dorland R., *Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*, [In:] S. Solomon, H.L., Miller, M. Tignor, K.B. Averyt, M. Marquis, Z. Chen, M. Manning, D. Qin, *Climate Change 2007*, The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, Retrieved 9 October 2016.
- [74] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Podsumowanie i wnioski*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, 2, 1998, 60–62.
- [75] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Właściwości termodynamiczne, użytkowe, zastosowania. Część I. Propan (R290)*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, 9, 1996, 395–403.
- [76] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Właściwości termodynamiczne i użytkowe, zastosowania. Część II. Butan (R600a)*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, 4, 1997, 169–174.
- [77] Polański Z., *Planowanie doświadczeń w technice*, PWN, Warszawa 1984.
- [78] Polska Norma PN-EN 378-1, *Instalacje ziębnicze i pompy ciepła. Wymagania dotyczące bezpieczeństwa i ochrony środowiska. Część 1. Wymagania podstawowe, definicje, klasyfikacja i kryteria wyboru*.
- [79] Polska Norma PN-EN 62552,2013-07, *Sprzęt chłodniczy do użytku domowego. Charakterystyki i metody badań* (wersja angielska).
- [80] Quraishi A.N.A., Wankhede U.S., *Use of hydrocarbons and other blends as refrigerants*, International Journal of Modern Engineering Research, 3 (1), 2013, 250–253.
- [81] Reay D., Mc MacMichael D., *Heat Pumps. Design and applications*, Pergamon, Oxford 1979.
- [82] REFPROP. *Reference Fluid Thermodynamics and Transport Properties*, NIST Standard Reference, Database23, Version 9.1.
- [83] *Report of the Hydrogen Production Expert Panel*, A Subcommittee of the Hydrogen and Fuel Cell Technical Advisory Committee, United States Department of Energy, Washington, DC, 20585, 2013.
- [84] Rogstam J., *Cyclopropane as refrigerant in small refrigerating systems, engineering licentiate thesis, applied thermodynamics and refrigeration*, ISRN KTH/REFR/R.97/21-SE, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1997. Partly published in Proc. of IIF/IIR Conf. Applications for Natural

- Refrigerants, Aarhus, Denmark, 1996, p. 457–466 and Proc. IIF/IIR Gustav Lorentzen Conf., Oslo, Norway, 1998, 595–604.
- [85] Sánchez D., Cabello R., Llopis R., Arauzo I., Catalán-Gil J., Torrella E., *Energy performance evaluation of R1234yf, R1234ze(E), R600a, R290 and R152a as low-GWP R134a alternatives*, International Journal of Refrigeration, 74, 2017, 269–282.
- [86] Schnotale J., Maczek K., *Mieszanki wieloskładnikowe jako ziębniki do realizacji obiegu lewobieżnego*, XVII Zjazd Termodynamików, Materiały konferencyjne, t. 3, Kraków 1999, 1197–1206.
- [87] Schnotale J., *Model matematyczny węzownicowego parowacza mieszaniny zeotropowej freonów w pompie ciepła*, Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Sanitarnej i Ochrony Środowiska, Politechnika Krakowska, Kraków 1986.
- [88] Shatalov I.K., Antipov Yu.A., Dubentsov K.G., *Use of the Lorenz Cycle in Heat Pumps*, Chemical and Petroleum Engineering, March 2018, 53 (11–12), 716–719.
- [89] Stradeli A., *Machines frigorifiques a compression a melanges non azeotropiques*, Proc. International Congress of Refrigeration, Praga, Brno 1965.
- [90] Sugiyama T., Oritab S., Miyamoto H. (p, ρ, T, x) properties for CO₂/isobutane binary mixtures at $T = (280 \text{ to } 440) \text{ K}$ and $(3 \text{ to } 200) \text{ MPa}$, The Journal of Chemical Thermodynamics, 43 (12), 2011, 1851–1856.
- [91] Szargut J., Petela R., *Egzergia*, WNT, Warszawa 1968.
- [92] Szargut J., *Straty energetyczne w ziębiarce parowej spowodowane oporami przepływu czynnika obiegowego*, Chłodnictwo, 1, 1997, 9–12.
- [93] Szargut J., *Termodynamika techniczna*, PWN, Warszawa 1991.
- [94] Warczak W., Maczek K., *Czynniki ziębnicze pochodzenia naturalnego jako substytuty R22 w ziębiarkach, pompach ciepła i klimatyzatorach*, [w:] Spis Referatów Konferencji COCH, referat nr 3, Kraków 1995.
- [95] Warczak W., *Sprężarki i agregaty ziębnicze*, WNT, Warszawa 1987.
- [96] Warczak W., *Tłokowe sprężarki ziębnicze*, WNT, Warszawa 1972.
- [97] Warczak W., *Węglowodory jako czynniki chłodnicze. Cz. 2. Charakterystyki użytkowe wybranych węglowodorów i nowe kierunki badań*, Chłodnictwo i Klimatyzacja, nr 9/2015, s. 68–75.
- [98] Wiśniewski S., *Termodynamika techniczna*, WNT, Warszawa 1999.
- [99] Wojtas K., *Model matematyczny skraplacza mieszaniny zeotropowej freonów w pompach ciepła*, Rozprawa doktorska, Instytut Inżynierii Sanitarnej i Ochrony Środowiska, Politechnika Krakowska, Kraków 1988.
- [100] Zalewski W., *Pompy ciepła*, Politechnika Krakowska, Kraków 1995.
- [101] Zhao Y., Gong M., Dong X., Zhang H., Guo H., Wu J., *Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method*, Fluid Phase Equilibria, 425, 2016, 72–83.
- [102] <http://www.bndtestequipment.com/refrigerator-test-pack/refrigerator-freezing-load-m-test-package.html>
- [103] Reszewski S., Królicki Z., Białko B., *Modelowanie właściwości termodynamicznych węglowodorów nasyconych i ich mieszanin*, ITCiMP I-20, Politechnika Wroclawska, raport serii Sprawozdania, nr 22/97, Wrocław 1997.

THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE APPLICABILITY OF SATURATED HYDROCARBON MIXTURES IN REFRIGERATION CYCLES

SUMMARY

The monograph presents the issues concerning the possibilities of improving the refrigeration equipment efficiency and reducing their energy consumption. Reduction of the investment costs and eliminating environmental degradation caused by use of such devices has also been considered. To achieve this goals, the attention was paid on refrigerants used in cooling systems. The thermodynamic properties and the possibilities of using such natural media as methane, ethane, propane, cyclopropane, isobutane, pentane, neopentane, ammonia, water, carbon dioxide, nitrous oxide, ethylene and propylene have been discussed in terms of their implementation in the refrigeration cycle. The research was based on the latest reports on the experimental studies of this type of compounds. Comparative cycles have been considered which are used to properly describe the changes of a medium realizing the refrigeration cycle, as well as the qualitative analysis for the selection of these cycles has been conducted. The method for determining the thermodynamic properties of the mixtures has been presented and the composition of the mixtures chosen for the experimental research was selected. The studies confirmed the validity of using multicomponent mixtures in refrigeration equipment.

Poprawa efektywności urządzeń chłodniczych, zmniejszenie energochłonności, obniżenie kosztów inwestycyjnych oraz niwelowanie degradacji środowiska związanej z ich użytkowaniem należą do podstawowych zadań podczas projektowania i budowy instalacji tego typu. Analiza czynników obiegowych stanowi ważny element przygotowań urządzenia do eksploatacji.

W monografii omówiono właściwości termodynamiczne i możliwości wykorzystania czynników naturalnych do realizacji obiegu lewobieżnego. Omówiono także obiegi porównawcze służące do prawidłowego opisu przemian zachodzących w urządzeniach z obiegiem lewobieżnym i zanalizowano sposoby ich wyboru. Przedstawiono metodę wyznaczania właściwości termodynamicznych mieszanin, na podstawie której wybrano skład mieszanin poddanych badaniom eksperymentalnym, które potwierdziły, że zastosowanie mieszanin wieloskładnikowych w urządzeniach chłodniczych może przynieść wymierne korzyści. Książka jest przeznaczona dla studentów i pracowników naukowych zajmujących się urządzeniami realizującymi obiegi lewobieżne.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni
ul. C.K. Norwida 9, 50-374 Wrocław, tel. 71 328 08 95
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl

ISBN 978-83-7493-076-5