

Свойства на въглеродния диоксид (R744) като хладилен агент

Светослав Влашки, Цветан Божков, Йордан Стоянов

Резюме: Настоящият доклад разглежда специфичните свойства на въглеродния диоксид (R744) и прави сравнение с конвенционалните хладилни агенти. Засегнати са техническите и енергийните последици, свързани с проектиране на хладилната система. Представени са надкритичният хладилен цикъл и основните принципи за регулиране на оптималното налягане.

Ключови думи: естествен хладилен агент, въглероден диоксид, R744 (CO₂), надкритичен цикъл

Properties of carbon dioxide (R744) as a refrigerant

Svetoslav Vlashki, Tsvetan Bozhkov, Jordan Stoyanov

Resume: The following article reviews the specific properties of carbon dioxide (R744) and makes a comparison with the conventional refrigerants. The technical and energy aspects related to the design of the refrigeration system are considered. The transcritical cycle and the basic principles of regulating the optimum pressure are discussed.

Key words: natural refrigerant, carbon dioxide, R744 (CO₂), transcritical cycle

1. Въведение

През последните две десетилетия бранша занимаващ се с хладилни, климатични и термопомпени системи премина през съществени промени, поради наложените ограничения върху използваните хладилни агенти. Прехода към озонобезопасни, несъдържащи хлор хладилни агенти беше едва първата стъпка към ограничаване на влиянието на хладилните системи върху околната среда. Поради своя висок потенциал за глобално затопляне (ПГЗ), флуоровъглеродородите, които се смятаха за дългосрочен заместител на хлорирани хладилни агенти, днес вече са едни от основните регулирани вещества, попадащи под действието на Протокола от Киото [1]. Съгласно РЕГЛАМЕНТ (ЕС) № 517/2014, в сила от 1 януари 2015, се приемат ограничения и намаляване на количествата на флуоровъглеродородите, които се пускат на пазара. До 2030 г. максималното количество трябва да се намали до 21% спрямо средната годишна стойност на общото количество, пуснато на пазара на Съюза през периода 2009 – 2012 г. [2]. Както се вижда в Табл. 1, широко използваните в съвременните хладилни системи работни флуиди – R134a, R407C, R410A имат ПГЗ в диапазона от 1300 до 1900, в сравнение с R744, който има ПГЗ = 1.

Въглеродният диоксид е един от първите хладилни агенти използвани през XIX век в компресорните хладилни машини. Между 1910 и 1970, R744 се използва широко, особено в корабните хладилни системи, където през 1940 достига дял от 80 %. Той е изместен като хладилен агент при появата на хлорофлуоровъглеродородите, които предлагат по-лесна употреба, поради по-ниските работни налягания и по-добри характеристики при високи температури на охлаждащата среда. Първи норвежкият професор по термодинамика Gustav Fredrik Lorentzen (1915-1995) в края на 80-те години на XX век предлага отново използването на въглеродния диоксид като хладилен агент [3]. През следващите години се полагат сериозни усилия за изследване на използването на R744 като хладилен агент в различни приложения и се разработват необходимите компоненти.

Табл. 1.

Свойства на основни хладилни агенти (адаптирана от [1])

| | R-12 | R-22 | R-134a | R-407C ^a | R-410A ^b | R-717 | R-290 | R-744 |
|---|--------|-----------|--------|---------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| ОРП/ПГЗ | 1/8500 | 0.05/1700 | 0/1300 | 0/1600 | 0/1900 | 0/0 | 0/3 | 0/1 |
| Горимост/токсичност | N/N | N/N | N/N | N/N | N/N | Y/Y | Y/N | N/N |
| Молекулна маса (kg/kmol) | 120.9 | 86.5 | 102.0 | 86.2 | 72.6 | 17.0 | 44.1 | 44.0 |
| Нормална темп. на кипене (°C) | -29.8 | -40.8 | -26.2 | -43.8 | -52.6 | -33.3 | -42.1 | -78.4 |
| Критично налягане (MPa) | 4.11 | 4.97 | 4.07 | 4.64 | 4.79 | 11.42 | 4.25 | 7.38 |
| Критична температура (°C) | 112.0 | 96.0 | 101.1 | 86.1 | 70.2 | 133.0 | 96.7 | 31.1 |
| Редуцирано налягане | 0.07 | 0.10 | 0.07 | 0.11 | 0.16 | 0.04 | 0.11 | 0.47 |
| Редуцирана температура | 0.71 | 0.74 | 0.73 | 0.76 | 0.79 | 0.67 | 0.74 | 0.90 |
| Обемна студопроизводителност (kJ/m ³) | 2734 | 4356 | 2868 | 4029 | 6763 | 4382 | 3907 | 22545 |
| Използван като хл. агент за първи път | 1931 | 1936 | 1990 | 1998 | 1998 | 1859 | ? | 1869 |

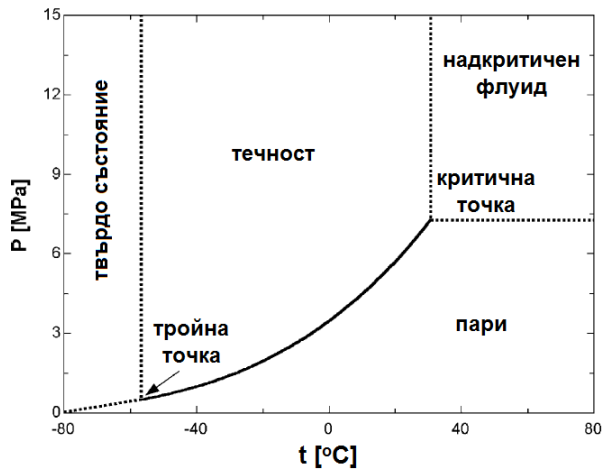
Термодинамичните и преносните свойства на въглеродния диоксид се различават съществено от свойствата на конвенционалните хладилни агенти, както се вижда от сравнението в Табл. 1. R744 е негорим и нетоксичен хладилен агент, без озоноразрушаващ потенциал (ОРП) и с много малък ПГЗ.

2. Термодинамични свойства

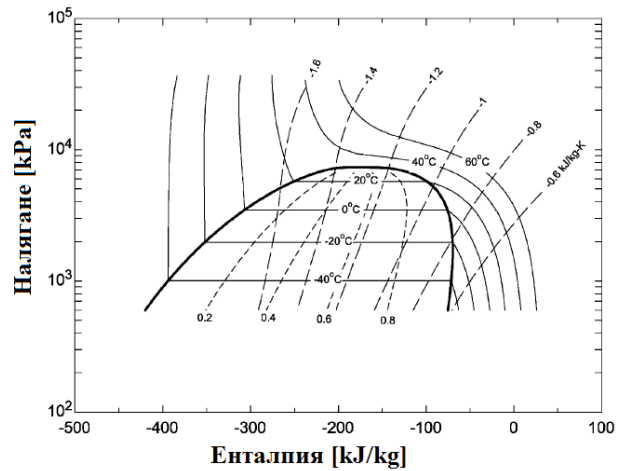
На Фиг. 1 е показана фазова диаграма на R744, а на Фиг. 2 log p-h диаграма. Критичната температура на R744 е 304,13 K (30,98 °C), критичното налягане е 7,38 MPa (73,77 bar), плътността в критичната точка е 467,6 kg/m³ [4]. Ниската критична точка означава, че процеса на отдаване на топлина, при температури на охлаждащата среда по-високи от около 20 до 25 °C, нормално не е възможно да се осъществи чрез кондензация, както при конвенционалните хладилни системи. Този процес (наричан газово охлаждане) протича в надкритичната област и представлява охлаждане на надкритичен флуид, без да е налице фазов преход. В надкритичната област температурата и налягането на флуида са независими и могат да бъдат регулирани поотделно, с цел постигане на оптимални работни параметри. Изброените факти са от изключителна важност за цялостните характеристики на хладилната система, нейното управление и техническите параметри на отделните елементи.

Температурата в тройната точка на R744 е 216,59 K (-56,56 °C), налягането е 0,518 MPa (5,18 bar) [4]. Високата тройна точка и ниската критична точка, означават, че при R744 температурният диапазон, в който могат да протичат процеси на фазов преход е значително по-тесен в сравнение с този при конвенционалните хладилни агенти. Редуцираното налягане на R744 при 0 °C е 0,47, което е значително по-високо от това на другите основни работни флуиди. За сравнение, редуцираното налягане при R134a, R407C и R410A е съответно 0,07, 0,11, 0,16. Поради ниската критична температура и високото редуцирано налягане на R744 работните условия в ниската страна на системата са много по-близо до критичната точка, отколкото при посочените хладилни агенти [1].

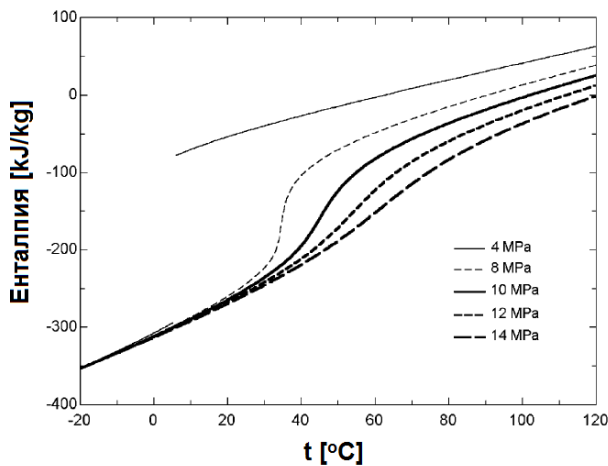
Фиг. 3 и Фиг. 4 показват изменението, съответно на енталпията и на ентропията, при охлаждане на R744 в надкритичната област, при различни налягания. В надкритичната област енталпията и ентропията намаляват при намаляване на температурата, с по-резки промени близо до критичната точка. Налягането има по-голямо влияние върху енталпията и ентропията над критичната точка, докато под критичната точка, неговият ефект е малък. Това означава, че под критичната точка могат да бъдат допуснати по-големи падове на налягане [1].



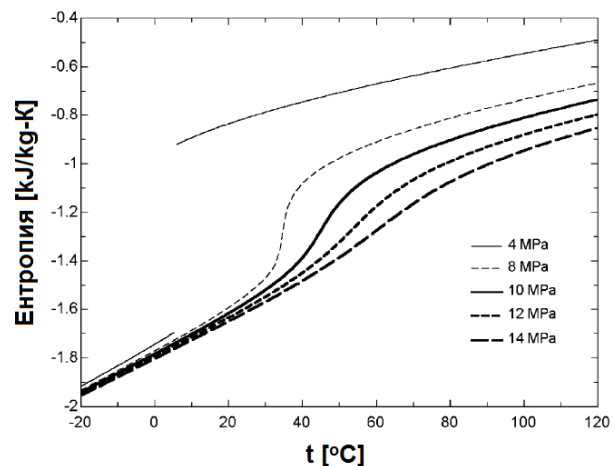
Фиг. 1 Фазова диаграма на R744 (адаптирана от [1])



Фиг. 2 $\log p-h$ диаграма на R744 (адаптирана от [1])

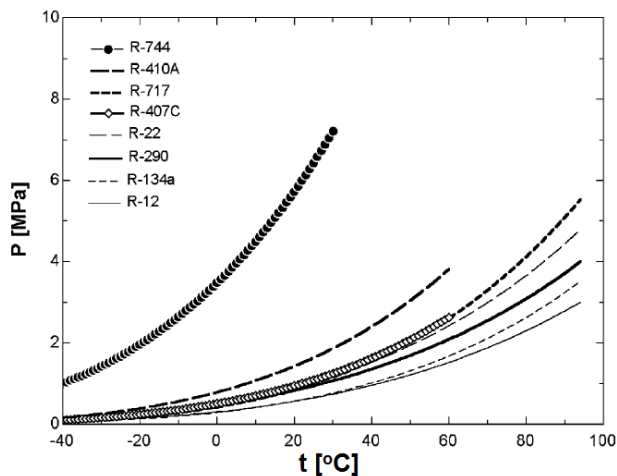


Фиг. 3 Изменение на енталпията при охлаждане на R744 в надкритичната област (адаптирана от [1])

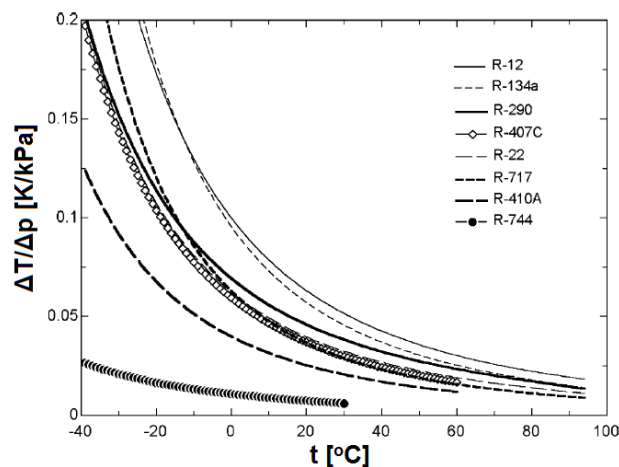


Фиг. 4 Изменение на ентропията при охлаждане на R744 в надкритичната област (адаптирана от [1])

На Фиг. 5 е показано налягането на насищане, а на Фиг. 6 – наклона на кривата на насищане $\Delta T/\Delta p$ за различни хладилни агенти. Налягането на насищане при R744 е значително по-високо от това при останалите хладилни агенти. По-големият наклон на кривата, близо до критичната точка, осигурява по-малко изменение на температурата при дадено изменение на налягането. Последствията от това са, че при R744 падовете на налягане в смукателния и нагнетателния тръбопроводи водят до много по-малко изменение в съответните температури на насищане, при които работи компресорът. Също така това означава по-малко изменение на температурата на насищане в изпарителя, което позволява приближаване на температурните профили и съответно поддържане на по-висока температура на изпарение. Например при 0 °C и пад на налягане от 1 kPa, температура на насищане ще се промени с 0.01 K. Същият пад на налягане при R410A и R134a води до промяна в температурата на насищане от съответно 0,04 K и 0,1 K, което означава от 4 до 10 пъти по-големи стойности [1]. Ефектът от тези свойства на R744 е съществено по-малкото понижаване на ефективността на системата, вследствие на смукателните и нагнетателните падове на налягане.



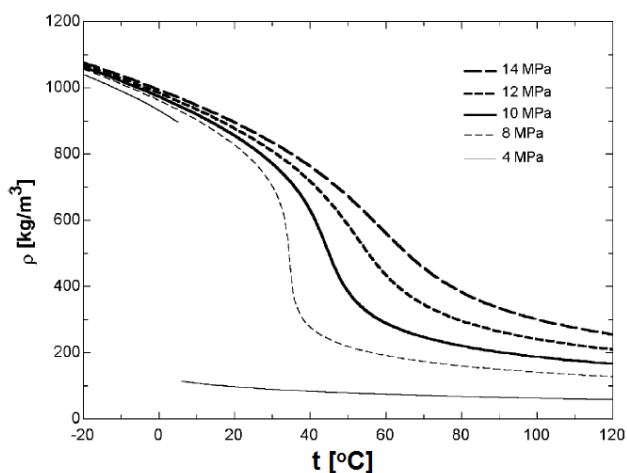
Фиг. 5 Налягане на насищане за различни хладилни агенти [1]



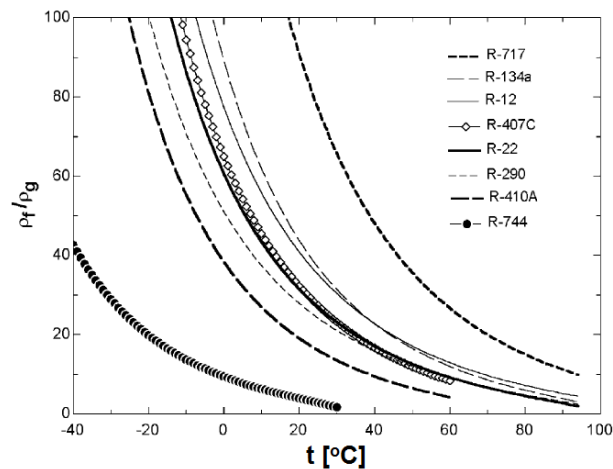
Фиг. 6 Наклон на кривата на насищане $\Delta T/\Delta p$ за различни хладилни агенти [1]

На Фиг. 7 е показана плътността на R744 като функция от температурата, а на Фиг. 8 отношението на течната и парната фази на R744 в сравнение с останалите хладилни агенти. Високото налягане на насищане и близостта до критичната точка водят до съществена разлика в отношението на течната и парната фази при R744 в сравнение с останалите хладилни агенти. Високата плътност на парите има съществен ефект върху картината на потока при процеси на фазов преход. При тези процеси разликата в плътностите на двете фази е определяща за механизма на фазово разделяне. Плътността на парите влияе върху импулса на парната фаза и тангенциалната сила между течната и парната фази [5].

Плътността на R744 се променя рязко, с промяна на температурата близо до критичната точка. Отношението на плътностите на двете фази при R744 е много по-малко от това при останалите хладилни агенти. Например при 0 °C, отношението на плътността на течната (927 kg/m³), към плътността на парната фаза (98 kg/m³) е приблизително 10, докато при R410A и R134a е съответно 65 и 89. Плътностите на парите при R410A и R134a са 31kg/m³ и 14 kg/m³, което представлява съответно 32 % и 14 % от плътността на R744. Ниското отношение на плътностите осигурява по-голяма хомогенност на двуфазната смес в сравнение с останалите хладилни агенти [6]. Отношението на плътностите играе важна роля в изпарителя, тъй като определя картината на потока и коефициента на топлопредаване [5].



Фиг. 7 Плътност на R744 като функция от температурата [1]

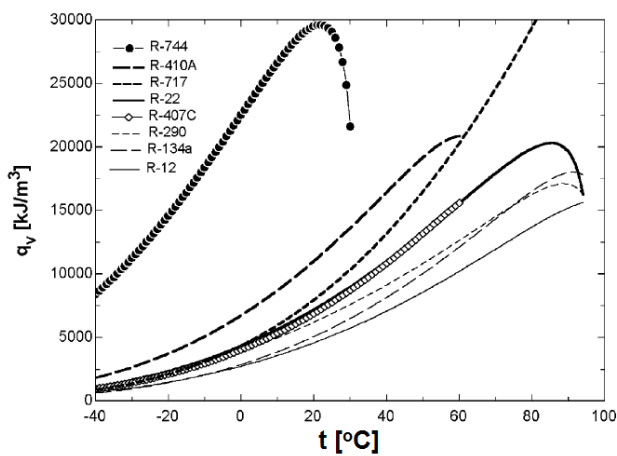


Фиг. 8 Отношение на плътностите на течната и парната фази в състояние на насищане, за различни хладилни агенти [1]

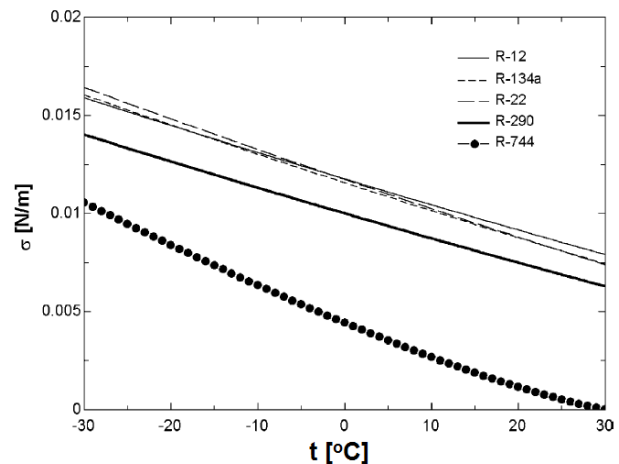
На Фиг. 9 е показана специфичната обемна студопроизводителност на различни хладилни агенти, която се дефинира като произведение на латентната топлина на изпарение и плътността на наситените пари, при дадена температура на насищане. Специфичната обемна студопроизводителност на R744 се увеличава с увеличаване на температурата, достига максимум при 22 °C и след това отново намалява, като по дефиниция тя е 0 в критичната точка. От Табл. 1 се вижда, че специфичната обемна студопроизводителност на R744, която при 0 °C е 22545 kJ/m³, е с от 3 до 10 пъти по-висока от тази на останалите хладилни агенти [1]. Техническите последствия от това са:

- по-малък геометричен обем дебит на компресорите
- значително по-малки диаметри на използваните тръбопроводи
- по-високи допустими скорости и падове на налягане

На Фиг. 10 е показано повърхностното напрежение за различни хладилни агенти. Повърхностното напрежение влияе върху процеса на мехуресто кипене и картината на двуфазния поток. Малкото повърхностно напрежение на R744 намалява необходимия прегрев за образуване и нарастване на парните мехури, което влияе положително на топлообмена. Омокрящите свойства на течността също се влияят от повърхностното напрежение, което влияе на топлообмена при изпарение [5]. Както е показано на Фиг. 10 повърхностното напрежение на хладилните агенти намалява с повишаване на температурата и става равно на 0 в критичната точка. Повърхностното напрежение на R744 е по-малко от това на останалите работни флуиди. Например при 0 °C, то е 0,0044 N/m, което е 2,5 пъти по-малко от това на R134a при същата температура.



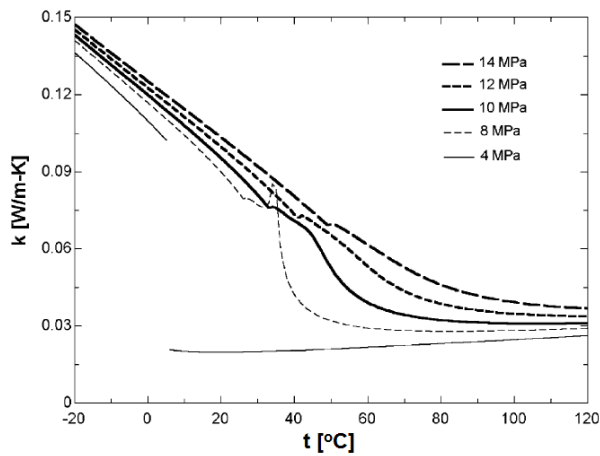
Фиг. 9 Обемна студопроизводителност за различни хладилни агенти [1]



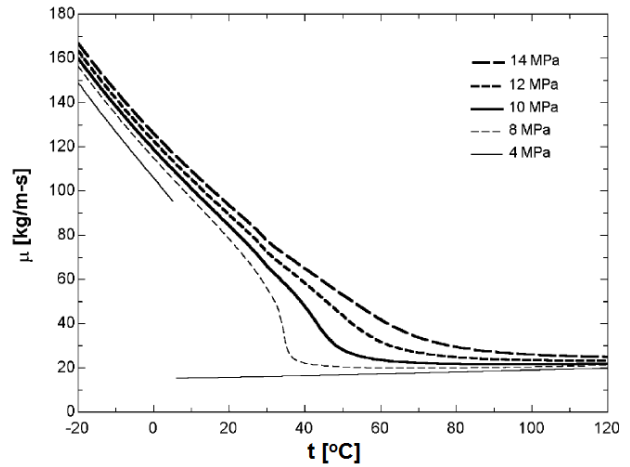
Фиг. 10 Повърхностно напрежение за различни хладилни агенти [1]

3. Преносни свойства

Преносните свойства на даден хладилен агент играят основна роля по отношение на интензивността на топлообмен и падовете на налягане. На Фиг. 11 е показан коефициента на топлопроводност, а на Фиг. 12 динамичният вискозитет на R744. Високият коефициент на топлопроводност е от определящо значение за процесите на топлообмен с и без фазов преход. Динамичният вискозитет, особено на течната фаза и отношението на вискозитетите на течната и на парната фази са важни параметри за поведението на потока, конвекцията и топлообмена при фазов преход и падовете на налягане. Коефициента на топлопроводност на R744 в състояния на наситена течност и наситени пари при 0 °C са съответно 20 % и 60 % по-високи от тези на R134a. Динамичният вискозитет на R744 в състояние на течност е едва 40 % от този на R134a, докато вискозитетите в състояние на наситени пари на двата флуида са съизмерими [5].



Фиг. 11 Коефициент на топлопроводност на R744 като функция от температурата [1]

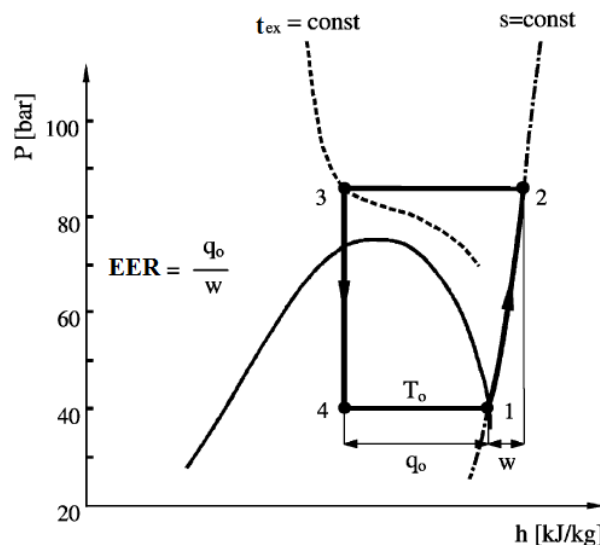


Фиг. 12 Динамичен вискозитет на R744 като функция от температурата [1]

4. Надкритичен хладилен цикъл

На Фиг. 13 са показани процесите при надкритичен хладилен цикъл в $\log p$ - h диаграма. При температури на охлаждащата среда по-високи от 20 – 25 $^{\circ}\text{C}$, системите използващи R744 работят по т.нар. надкритичен хладилен цикъл. Особеното при него е, че процеса на отдаване на топлина се осъществява при температура и налягане по-високи от тези в критичната точка. За разлика от конвенционалните хладилни агенти, процеса на фазов преход (кондензация) е заменен от процес на охлаждане на надкритичен флуид.

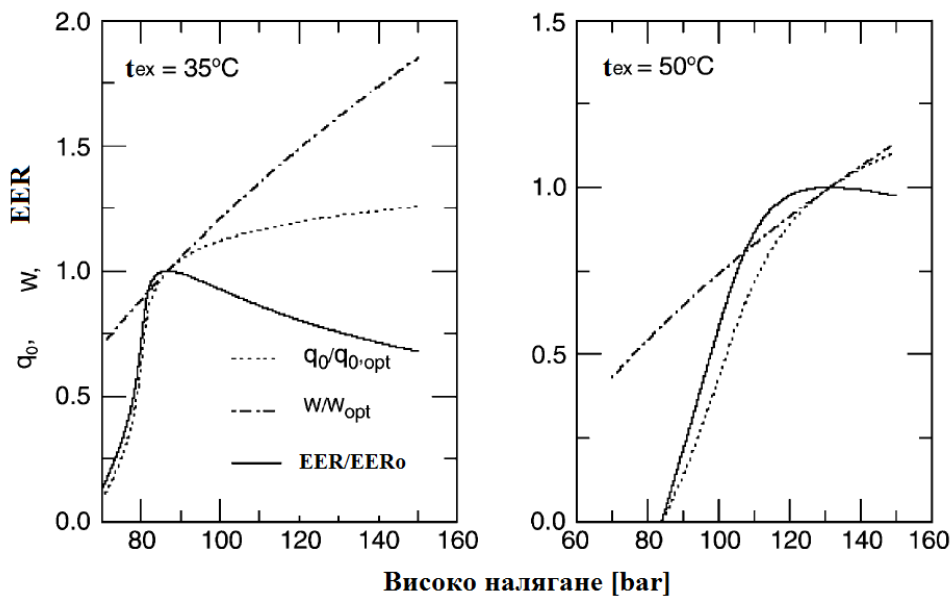
В надкритичната област не съществува състояние на насищане и налягането и температурата са независими. В стандартния подкритичен цикъл специфичната енталпия в точка 3 е основно функция от температурата, но в надкритичния цикъл съществено влияние върху тази енталпия оказва и налягането. Този ефект се дължи на специфичния S-образен ход на изотермите в надкритичната област. Много важно последствие от това е необходимостта от регулиране на високото налягане, тъй като то определя специфичната масова студопроизводителност [7].



Фиг. 13 Надкритичен хладилен цикъл в $\log p$ - h диаграма [1]

С увеличаване на високото налягане, нараства специфичната работа на компресора. За разлика обаче от подкритичният хладилен цикъл, където ефективността намалява с увеличаване на налягането надкритичният цикъл има различно поведение.

Фиг. 14 демонстрира влиянието на високото налягане върху специфичната масова студопроизводителност (q_0), специфичната работа на компресора (w) и ефективността (EER) на надкритичен хладилен цикъл, при две различни температури на хладилния агент на изхода от надкритичния охладител. Показаните криви са нормализирани и са на база изчисления за идеален цикъл, при температура на изпарение $t_0 = 5\text{ }^\circ\text{C}$ [1].



Фиг. 14 Влияние на високото налягане върху специфичната масова студопроизводителност (q_0), специфичната работа на компресора (w) и ефективността (EER) на надкритичен хладилен цикъл [1]

При повишаване на високото налягане, ефективността достига максимум, над който допълнителната хладилна мощност не компенсира допълнителната работа на компресора. На Фиг. 13 се вижда, че наклона на изотермата, съответстваща на температурата на хладилния агент на изхода от надкритичния охладител се увеличава с нарастване на налягането. Противоположно на това линията на постоянна ентропия (линията на сгъстяване) има почти линеен вид. Диференцирането на израза

$$EER = \frac{h_1 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (1)$$

по отношение на високото налягане дава максимална ефективност за $\partial EER / \partial p = 0$ при налягане (p) дефинирано от Inokuty [8].

$$\left(\frac{\partial h_3}{\partial p} \right)_T = -EER \left(\frac{\partial h_2}{\partial p} \right)_s \quad (2)$$

Това означава, че оптималното налягане се достига, когато минималното изменение в студопроизводителността става равно на произведението на ефективността и минималното изменение в специфичната работа. Енталпията h_1 е константа. При температура на хладилния агент на изхода от надкритичния охладител $t_{ex} = 35\text{ }^\circ\text{C}$ теоретичната максимална ефективност се достига при 8,7 МПа (87 bar), докато при $t_{ex} = 50\text{ }^\circ\text{C}$, оптималното налягане е

13,1 МРа (131 bar). На практика специфичната масова студопроизводителност също преминава през максимум, тъй като обемната ефективност на компресора намалява с увеличаване на високото налягане. В повечето случаи е налице и максимум в специфичната масова студопроизводителност, който се достига при налягане по-високо от оптималното [1].

Контрола на високото налягане може да се използва за поддържане на максимална ефективност и/или за регулиране на хладилната или топлинната мощност. Оптималното налягане се увеличава почти линейно с увеличаване на температурата на хладилния агент на изхода от надкритичния охладител, като влиянието на температурата на изпарение е минимално.

5. Заключение

Термодинамичните и преносни свойства на въглеродния диоксид се различават съществено от тези на конвенционалните хладилни агенти. По отношение на интензивността на топлообмен и падовете на налягане R744 превъзхожда останалите работни флуиди.

От решаващо значение за това, дали ефективността на дадена система, използваща R744, е по-висока от тази на конвенционалния ѝ еквивалент, е правилното проектиране и оптимизиране на системата, съобразено със специфичните свойства на въглеродния диоксид.

Представеният доклад е част от работната програма на проект „Създаване на Университетски научно-изследователски комплекс (УНИК) за иновации и трансфер на знания в областта на микро / нано технологии и материали, енергийната ефективност и виртуалното инженерство“, финансиран по договор № ДУНК 01/3/2009 г. от Фонд „Научни изследвания“.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim, M., Pettersen, J., Bullard, C. (2004). *Fundamental process and system design issues in CO2 vapor compression systems*. Progress in Energy and Combustion Science 30 (2004) 119–174.
2. РЕГЛАМЕНТ (ЕС) № 517/2014 НА ЕВРОПЕЙСКИЯ ПАРЛАМЕНТ И НА СЪВЕТА от 16 април 2014 година за флуорсъдържащите парникови газове и за отмяна на Регламент (ЕО) № 842/2006
3. Lorentzen G, Pettersen J. (1992). *New possibilities for non-CFC refrigeration*. IIR International Symposium on Refrigeration, Energy and Environment, Trondheim, Norway. 1992. p. 147–63.
4. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2010). *VDI Heat Atlas*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
5. Pettersen J. (2002). *Flow vaporization of CO2 in microchannel tubes*. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Norway.
6. Bredesen A, Hafner A, Pettersen J, Aflekt K. (1997). *Heat transfer and pressure drop for in-tube evaporation of CO2*. International Conference on Heat Transfer Issues in Natural Refrigerants, College Park, MD. p. 1–15.
7. Pettersen, J., Skaugen, G. (1994). *Operation of trans-critical CO2 vapour compression circuits in vehicle air conditioning*. Proceedings of the New Applications of Natural Working Fluids in Refrigeration and Air Conditioning, Hannover, Germany, pp. 495±505.
8. Inokuty H. (1928). *Graphical method of finding compression pressure of CO2 refrigerating machine for maximum coefficient of performance*. The Fifth International Congress of Refrigeration, Rome. p. 185–92.

Автори:

маг. инж. Светослав Руменов Влашки - докторант, ТУ – София, ЕМФ, катедра ТХТ,

моб. тел: +359/ 878 126 622, e-mail: svetoslav.vlashki@gmail.com

доц. д-р инж. Цветан Николов Божков, ТУ – София, ЕМФ, катедра ТХТ, моб. тел: +359/ 899 933 600,

e-mail: cecobj@abv.bg

маг. инж. Йордан Георгиев Стоянов, моб. тел: +359/ 899 833 513, e-mail: danko_st@abv.bg