

Тема 3. ХОЛОДИЛЬНЫЕ АГЕНТЫ И ХЛАДОНОСИТЕЛИ

3.1. Холодильные агенты

Хладагенты в значительной степени определяют технические характеристики холодильных машин, то есть рабочие давления, температуры, производительность компрессора. Взаимодействие их с конструктивными и смазочными материалами определяет не только конструктивные, но и эксплуатационные показатели холодильных машин.

В ряде случаев в холодильных машинах в качестве рабочего тела применяются смеси, по крайней мере, двух веществ. По технической терминологии они подразделяются на азеатропные и неазеатропные.

Азеатропная смесь представляет собой нераздельно кипящую композицию чистых веществ, перегоняющуюся без разделения на фракции и без изменения температуры кипения. *Неазеатропные смеси* характеризуются различием равновесных концентраций компонентов в жидком и газообразном состоянии, они перегоняются с разделением на компоненты, кипение и конденсация происходит при различных температурах.

Одним из первых холодильных агентов была вода. В первой холодильной машине в качестве хладагента применялся этиловый эфир (1834 год), затем стали применять аммиак (1874 год), хлористый метил (1878 год), уголекислоту (1881 год) и сернистый ангидрид (1884 год). Наибольшее распространение из первых хладагентов в современных условиях получил аммиак. Начиная с 30 годов XX столетия стали применять большую группу новых хладагентов – фреонов. Фреоны получают путем полного или частичного замещения в насыщенных углеводородах (метан, этан, пропан, бутан) атомов водорода на атомы фтора, хлора и брома. В странах СНГ фреоны называют хладонами.

В современных холодильных технологиях в качестве хладагентов применяют около 20 веществ. Все большее применение находят смеси хладагентов. К холодильным агентам предъявляются следующие группы требований: термодинамические, физико-химические, технические, физиологические, экологические и экономические.

Термодинамические требования. Термодинамические параметры холодильных агентов определяют характер изменения их состояния при циркуляции по замкнутому циклу холодильной машины. Следовательно, они совместно с техническими характеристиками применяемого оборудо-

вания определяют и весь комплекс параметров и характеристик самого холодильного цикла и холодильной машины.

Объемная холодопроизводительность q_0 холодильного агента и теплота парообразования должны быть как можно большими. С увеличением значения этих параметров уменьшается количество хладагента, циркулирующего в цикле, что приводит к снижению энергоемкости, материалоемкости и габаритов холодильной машины.

Давление холодильного агента в конце сжатия не должно быть слишком высоким, так как высокие давления приводят к усложнению и утяжелению конструкции машины, делают ее небезопасной.

Давление кипения холодильного агента желательно иметь выше атмосферного, так как при вакууме в систему может засасываться воздух, который отрицательно влияет на работу холодильной машины.

Отношение давления p_k / p_0 должно быть небольшим, так как с уменьшением значений p_k / p_0 уменьшаются затрачиваемая работа и габариты, увеличивается КПД компрессора.

Температура затвердевания холодильного агента должна быть низкой, а критическая температура – высокой, так как первая ограничивает возможность достижения низких температур, а при небольших значениях второй уменьшается холодильный коэффициент.

Физико-химические требования. К этой группе требований относятся вязкость, теплофизические коэффициенты (коэффициент теплопроводности, теплоемкость, объемная масса), стойкость химического соединения и т.д.

Плотность и вязкость холодильного агента должны быть небольшими для сокращения гидравлических потерь в трубопроводах и клапанах.

Теплофизические коэффициенты определяют интенсивность процессов переноса теплоты во всех элементах холодильной установки. Поэтому коэффициент теплопроводности должен иметь максимальное значение.

Холодильный агент как химическое соединение должен обладать стойкостью. Свойства его не должны меняться во времени в результате взаимодействия с элементами холодильной машины и рабочими веществами холодильного цикла, а также при возникновении чрезвычайных ситуаций.

Технические требования. Эти требования и свойства холодильного агента проявляются при его эксплуатации. К ним относятся: чистота холодильного агента, цвет, запах, характер взаимодействия с основными конструкционными материалами, способность растворяться в воде, характер

взаимодействия со смазочными материалами, способ обнаружения утечек, термическая стабильность и т.д.

Желательно, чтобы холодильные агенты растворялись в воде во избежание образования ледяных пробок в дросселе и нарушения работы системы. Кроме того, свободная вода способствует коррозии металла.

Важным свойством холодильных агентов является их растворимость в масле. Если холодильный агент не растворяется в масле, то оно легко отделяется от холодильного агента, который кипит при $t_0 = \text{const}$ независимо от количества масла в системе. Но на стенах теплопередающих аппаратов образуется масляная пленка, ухудшающая теплопередачу, что является недостатком таких холодильных агентов. Если холодильный агент растворяется в масле, то слой масла с теплопередающих поверхностей смывается почти полностью; это улучшает теплопередачу. Однако его трудно удалить из испарителя, что повышает температуру кипения при увеличении концентраций масла и может значительно ухудшить работу машины.

Холодильные агенты должны быть нейтральными к металлам (даже в присутствии влаги) и прокладочным материалам.

Холодильные агенты не должны быть горючими и взрывоопасными. Холодильные агенты не должны разлагаться при высоких температурах.

Холодильные агенты должны обладать запахом, цветом или другими свойствами, позволяющими легко обнаружить утечку.

Физиологические и экологические требования. Холодильные агенты должны быть безвредными для человека, они не должны быть ядовитыми, не должны вызывать удушья и раздражения слизистых оболочек глаз, носа и дыхательных путей человека. Особенно это важно при применении установок в системах кондиционирования воздуха и в холодильной технологии хранения пищевых продуктов.

Утечки хладагента приводят к контакту его с окружающей средой. Большинство хладагентов экологически безопасны и не оказывают вредного влияния на все элементы биосферы. Наблюдения последних десятилетий позволили выявить вредное влияние некоторых хладонов на озоновый слой земли. В соответствии с международными соглашениями проводится постепенное выведение экологически опасных хладонов из холодильных циклов.

Экономические требования. Холодильные агенты должны быть дешевыми и доступными. При низкой цене производителя большие транспортные расходы могут привести к нецелесообразности закупок (недос-

тупности) холодильного агента. Производство хладагента должно быть массовым и непрерывным.

Многообразие требований, предъявляемых к холодильным агентам, приводит к тому, что найти универсальное вещество, отвечающее всем требованиям, невозможно, поэтому холодильный агент в разных случаях выбирается с учетом назначения, условий работы и конструктивных особенностей холодильной машины.

3.2. Характеристика холодильных агентов

Для обозначения хладагентов принят разработанный Международной организацией по стандартизации (ИСО) специальный международный стандарт МС ИСО 817-74 (ГОСТ 29265-91). Согласно этому стандарту, обозначение хладагентов состоит из наименования и цифр. Наименованием является буква R или слово Refrigerant (хладагент). Цифры условно обозначают структуру молекулы хладагента. У хладагентов неорганического происхождения цифра обозначает молекулярную массу, увеличенную на 700 (например, вода – R718, аммиак – R717, двуокись углерода – R744). В цифровой маркировке хладонов в начале ставится цифра, обозначающая вид образующего углеводорода (метановый ряд обозначается цифрой 1, этановый – 11, пропановый – 21, бутановый – 31), затем ставится цифра, выражающая число атомов фтора в молекуле, а при наличии незамещенных атомов водорода число их прибавляется к первой цифре. Например:

метановый ряд	этановый ряд	пропановый ряд
CFCl_3 – R11	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ – R113	$\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_3$ – R216
CF_2Cl_2 – R12	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ – R114	
CHFCl_2 – R21	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ – R143	
CHF_3 – R23		

В отдельных случаях в молекулах хладонов присутствуют атомы брома. В этом случае к представленному выше буквенно-цифровому обозначению прибавляют букву B и цифру, обозначающую число атомов брома. Например: CF_2Br_3 – R12B2

В обозначении неазеатропных смесей хладагентов указываются виды хладагентов и их процентное содержание в смеси. Например: R22/R12 (90/10). В обозначении хладагенты представляют в порядке возрастания нормальных температур кипения. Азеатропные смеси условно обозначают цифрами, начинающимися с 500.

Начиная с этанового ряда появляются изомеры. Симметричные изомеры обозначаются только цифрами (например: $\text{CHF}_2 - \text{CHF}_2 - \text{R134}$). Ассиметрия в изомере обозначается буквами «а», «в», «с» и т.д. (например: $\text{CF}_3 - \text{CH}_2\text{F} - \text{R134a}$).

Перечисленные хладагенты при утечке в атмосферу вредно влияют на озоновый слой, защищающий землю от ультрафиолетовых солнечных лучей. Кроме того, подтвердились данные о влиянии их на увеличение парникового эффекта в атмосфере Земли (так называемые «парниковые газы»). Свойство хладагентов разрушать озон оценивается так называемым *потенциалом разрушения озона* – ODP, который варьируется от 0 до 1.

В ноябре 1992 г. на конференции в Копенгагене была принята программа постепенного прекращения производства фреонов группы CFC и HCFC. Эта программа вступила в силу с 14 июня 1994 г. только для тех государств, которые её ратифицировали. Было принято решение прекратить производство фреонов R11 и R12, а также на 90% сократить потребление R22 к 2015 году, а полностью прекратить к 2030 г.

В настоящее время найден заменитель для R12 – это новый фреон R134a, относящийся к группе HFC и не содержащий хлора в своей молекуле, а только атомы фтора и водорода, абсолютно не наносящий вреда озоновому слою с показателем $\text{ODP} = 0$. Однако он также относится к «парниковым газам». И, кроме того, его тепловые характеристики значительно ниже. Таким образом в настоящее время продолжают интенсивные поиски новых холодильных агентов и смесей, которые являются максимально безопасными для окружающей среды.

3.3. Хладоносители

Хладоносители – это вещества, с помощью которых теплота отводится от охлаждаемых объектов и передается хладагенту. В холодильной технике хладоносители применяются в установках, на которых нежелательно непосредственное охлаждение с помощью хладагента.

Хладоносители должны:

- иметь низкую температуру замерзания t_z ;
- иметь большие значения теплоёмкости и теплопроводности;
- иметь малые значения вязкости и плотности;
- иметь химическую нейтральность по отношению к металлам и прокладочным материалам;
- обладать безвредностью и безопасностью;

– иметь невысокую стоимость.

Самый доступный хладоноситель – вода, но из-за высокой температуры замерзания она используется в установках кондиционирования воздуха и в технологических процессах при $t > 0$ °С. Для $t < 0$ °С применяются водные растворы солей (хлористый натрий NaCl и хлористый кальций CaCl_2), водные растворы гликолей (этиленгликоля, пропиленгликоля), водные растворы спиртов, технически чистые органические жидкости (метилхлорид, ацетон, метиловый спирт и др.), масла, силиконовые жидкости и другие вещества.

Растворы солей имеют самую низкую стоимость и могут быть приготовлены в любых производственных условиях, однако они наиболее активно вызывают коррозию металла. Растворы гликолей и спиртов обладают значительно меньшей коррозионной активностью, однако они являются токсичными и ядовитыми веществами.

Физические свойства водных растворов солей (рассолов) зависят от концентрации соли в растворе. На рис. 3.1 показана зависимость температуры замерзания рассола от концентрации соли. Кривые выделения льда 1 показывают, что с увеличением концентрации соли температура замерзания t_z уменьшается.

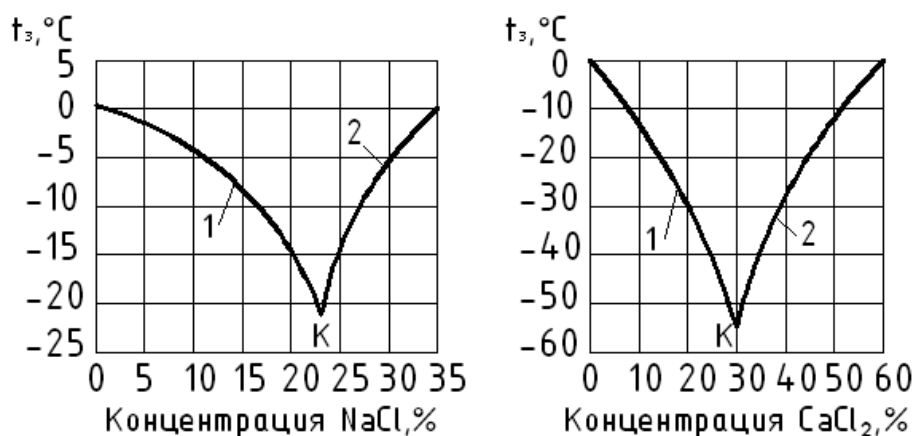


Рис. 3.1. Диаграмма температур затвердевания растворов.

При определенной концентрации, которая называется криогидратной или эвтектической (точка K), раствор имеет самую низкую температуру замерзания t_z и называется эвтектическим (легко плавящимся). Для хлористого натрия самая низкая $t_z = -21,2$ °С при концентрации соли в растворе 23,1 %. Для хлористого кальция самая низкая $t_z = -55$ °С при концентрации соли в растворе 29,9 %. Кривые 2 показывают, что с увеличением

ем концентрации выше криогидратной температура замерзания раствора резко повышается.

Концентрация рассола всегда должна соответствовать режиму работы установки и никогда не должна быть больше концентрации криогидратной точки. При увеличении концентрации рассола увеличивается его плотность и уменьшается теплоёмкость, что приводит к увеличению расхода электроэнергии на работу рассольного насоса. Но концентрация рассола и не должна быть низкой для предотвращения замерзания его в испарителе, поэтому принимают температуру замерзания рассола t_3 ниже температуры испарения хладагента t_0 на 5...8 °С, т. е.

$$t_3 = t_0 - (5 \div 8). \quad (3.1)$$

Таким образом, при температурах испарения $t_0 \geq -16$ °С применяется хлористый натрий, а при более низких – хлористый кальций. Концентрация соли в растворе определяется в соответствии с температурой замерзания.

В настоящее время разработаны и промышленно освоены хладоносители – экосолы, являющиеся новым поколением хладоносителей. Основной компонент экосолов – этилкарбитол. Он малолетуч, не активен по отношению к металлам, нетоксичен, невзрывоопасен и плохогорюч. При этом теплофизические свойства его существенно превышают свойства всех известных хладоносителей. Однако стоимость экосола соизмерима со стоимостью этиленгликоля.