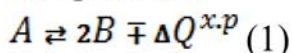


## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИССОЦИИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КАЧЕСТВЕ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

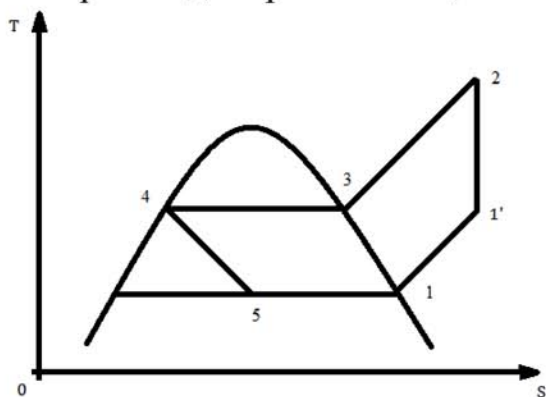
БАРЫШЕВ В.П., ОЛЕЙНИК А.В.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

В работе исследовалось изменение основных показателей холодильных машин при использовании в качестве холодильных агентов химически реагирующих веществ. В этом случае отвод теплоты от холодного источника в испарителе происходит не только за счет кипения холодильного агента, но и в процессе термической диссоциации части его молекул. У рабочего тела происходит обратимая химическая реакция



сопровождающаяся соответствующим тепловым эффектом. На рис.1 представлен цикл такой холодильной машины в T-s – диаграмме. Здесь процессы 5-1, 1-1', 1'-2 сопровождаются увеличением числа молей рабочего тела и газовой постоянной (реакция сдвигается вправо). В процессах 2-3, 3-4 и 4-5 преобладает рекомбинация молекул.



Энергетические характеристики такого цикла изменятся следующим образом. Во-первых, диссоциация вызовет увеличение отвода теплоты от холодного источника за счет смещения равновесия реакции (1) вправо. Удельная холодопроизводительность в таком цикле равна:

$$q_0 = q_0' + \Delta q^{x.p} \quad (2)$$

Рис. 1. Цикл холодильной машины

где  $q_0'$  - отвод теплоты, обусловленный кипением агента и частичным полезным перегревом пара в испарителе;

$\Delta q^{x.p}$  - увеличение холодопроизводительности за счет протекания химической реакции

$$\Delta q^{x.p} = \frac{H}{\mu} \Delta \alpha \quad (3)$$

где  $H$  – энергия диссоциации молекулы;

$\mu$  - молекулярная масса;

$\Delta \alpha$  - увеличение степени диссоциации в процессах 5-1, 1-1'.

Во-вторых, диссоциация приведет к увеличению объема пара при

всасывании в компрессор (точка 1') в  $(1+\alpha)$  раз, что приведет к увеличению работы сжатия. Так, в идеально газовом приближении при сжатии химически инертного недиссоциирующего газа от давления  $p_0$  до  $p_k$  затрачивается работа

$$l_1 = \frac{kp_0 v_0}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_k}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (4)$$

где  $p_0$ ,  $p_k$  – давление кипения и конденсации холодильного агента соответственно;

$v_0$  – удельный объем пара в начале сжатия;

$k$  – показатель адиабаты.

На сжатие в том же интервале давлений диссоциирующего газа необходимо затратить б'льшую работу  $l_1 = l + \Delta l$  :

$$l_1 = \frac{kp_0 v_0 (1 + \alpha)}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_k}{p_0} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \quad (5)$$

Полагая, что молекулы А и В в уравнении (1) – многоатомные ( $k=\text{const}$ ) и состав смеси в процессе сжатия остается неизменным запишем уравнение для холодильного коэффициента цикла с диссоциирующим рабочим телом:

$$\varepsilon = \frac{q_0' + \Delta q^{x.p}}{l + \Delta l} \quad (6)$$

или

$$\varepsilon = \frac{1 + \frac{\Delta q^{x.p}}{q_0'}}{1 + \frac{\Delta l}{l}} * \frac{q_0'}{l} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что диссоциация рабочего тела в холодильном цикле тем выгоднее, чем лучше удовлетворяется неравенство

$$\frac{\Delta q^{x.p}}{q_0'} > \frac{\Delta l}{l} \quad (8)$$

Полагая, что  $q_0' \approx r$ , а  $\Delta\alpha \approx \alpha$ , после ряда преобразований получим окончательно:

$$\frac{H}{\mu} \Delta\alpha > \alpha \quad (9)$$

или  $h > r$

где  $r$  – удельная теплота парообразования;

$h = \frac{H}{\mu}$  – удельный тепловой эффект реакции.

Таким образом, при осуществлении холодильного цикла диссоциация тем выгодней, чем  $h > r$ . Представляет интерес проанализировать с этой точки



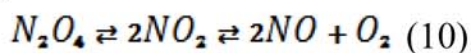
зрения целесообразность применения известных холодильных агентов в условиях, если бы удалось вызвать искусственную диссоциацию. Соответствующие данные приведены в табл. 1. Анализ приведенных данных показывает, что у всех рассматриваемых хладагентов, за исключением  $N_2O_4$ , отношение  $\frac{h}{r} > 10$ . Что свидетельствует о перспективности применения диссоциирующих холодильных агентов.

Следует отметить, что чем больше значение энергии диссоциации, тем сильнее межмолекулярные связи и, следовательно, тем большая энергия необходима для осуществления реакции диссоциации. Так, заметные следы термической диссоциации (более 1% молекул) при атмосферном давлении у  $CO_2$  обнаруживаются при 1600, а у  $NH_3$  – при 450°C [1,6]. Даже при давлении приведенные в таблице хладагенты диссоциируют при температуре значительно выше 0 °С, и, следовательно, в обычных условиях не могут быть использованы как диссоциирующие рабочие тела холодильных машин и тепловых насосов. В то же время, не у всех этих веществ химическая реакция диссоциации обратимая, тогда как это условие обязательно при осуществлении любого цикла на диссоциирующем рабочем теле.

Таблица 1

Вещество	Удельная теплота парообразования г, кДж/кг	Энергия диссоциации H, кДж/моль	Молекулярная масса m, кг/кмоль	$h = \frac{H}{\mu}$	$\frac{h}{r}$
$CCl_3F$	192	309	137,8	2260	11,8
$CCl_2F_2$	158	338	120,9	2640	16,6
$C_2H_5ClF_2$	204	374	86,5	4220	22,0
$C_2H_3F_3$	195	415	82,0	4360	26,0
$CO_2$	234	787	44,0	18100	78,0
$NH_3$	1260	421	17,0	25600	20,5
$N_2O_4$	392	56,3	92,0	590	1,5

Вместе с тем, существует большое количество диссоциирующих систем, в которых протекают обратимые химические реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами и изменением числа молей [3]. Из них для холодильной техники, учитывая нижнюю температуру начала термической диссоциации, могут представлять интерес следующие три системы, у которых диссоциация начинается в районе 0 °С:



Отличительная особенность этих веществ – резкий рост значений соответствующих теплофизических свойств в области интенсивной диссоциации. Так, удельная теплоемкость диссоциирующего пара такой системы возрастает в десятки раз и становится существенно больше теплоемкости жидкости. При реализации холодильного цикла в такой области параметров целесообразно использовать перегрев пара в испарителе для увеличения холодопроизводительности агента с параллельной глубокой (вплоть до предельной) регенерацией тепла.

Изобары перегретого пара диссоциирующей системы весьма пологие, что, как известно, ведет к определенной изотермичности процессов подвода и отвода теплоты, снижению необратимых потерь в цикле и существенному уменьшению температуры конца сжатия в компрессоре. В то же время отвод теплоты горячему источнику возрастает из-за смещения равновесия реакции (1) влево, что влечет за собой повышенный расход охлаждающей воды в конденсаторе.

В литературе отсутствуют сведения по теплофизическим свойствам для большинства легко диссоциирующих веществ. Поэтому в настоящей работе использовано, пожалуй, единственное хорошо изученное вещество – тетраоксидазота  $N_2O_4$ , который, вероятно наименее перспективен как холодильный агент в силу целого ряда неблагоприятных физических свойств [5].

В табл. 2 приведены значения  $\eta_t = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_k}$ , характеризующие степень термодинамического совершенства цикла на диссоциирующем  $N_2O_4$  и наиболее широко распространенных холодильных агентах при различных начальных условиях. Для каждого агента выбирался цикл с максимальным при фиксированных условиях. Из табл. 2 следует, что при всех рассматриваемых режимах циклы на  $N_2O_4$  имеют наибольшие значения  $\eta_t$ , несмотря на то, что степень диссоциации в исследуемой области параметров нигде не превышала 20%. При этом удельная эффективная холодопроизводительность машин  $K_e$  с ростом  $t_0$  увеличивалась на 10-40%, что является весьма существенным.

Таблица 2

Начальные параметры цикла		Холодильный коэффициент цикла Карно $\varepsilon_k$	Значение $\eta_t = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_k}$ для холодильных агентов				
$t_0$	$t_k$		R-11	R-12	$NH_3$	R-142	$N_2O_4$
5	35	9,2	0,84	0,78	0,87	0,83	0,95
20	70	5,9	0,81	0,7	0,76	0,75	0,93
40	100	5,2	0,79	0,5	0,7	0,71	0,92



Еще одним важным преимуществом диссоциирующих рабочих тел является диссоциация в химически реагирующем неизотермическом потоке, что существенно увеличивает коэффициент теплоотдачи по сравнению с теплообменом химически инертных газов. В диссоциирующем газовом потоке к переносу теплоты турбулентной пульсацией и молекулярной теплопроводностью добавляется перенос теплоты за счет молекулярной диффузии, что ведет к интенсификации теплообмена. Перенос теплоты за счет молекулярной диффузии определяется скоростью диссоциации, тепловым эффектом реакции и степенью диссоциации.

В экспериментальных исследованиях [5] на азоте и тетраоксиде азота при турбулентном течении газа при числах Рейнольдса  $Re = 10^4 - 2 \cdot 10^5$  получено для  $N_2O_4$  увеличение коэффициента теплоотдачи по сравнению с азотом в 3-9 раз. При этом он достигал значений 12000-14000 Вт/(м<sup>2</sup>\*К). Такие показатели холодильного агента обеспечивают более эффективный теплосъем и, как следствие, приводит к существенному уменьшению размеров теплообменных аппаратов.

Среди возможных путей повышения эффективности современных холодильных установок и тепловых насосов весьма перспективными могут оказаться разработки специальных циклов и конкретных схем установок, работающих на диссоциирующих холодильных агентах.

#### Литература:

1. Варгафтик Н. Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. М. Физматгиз. 1963.
2. Красин А.К. Перспективы применения диссоциирующих газов в большой энергетике. – Сб. «Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок». Минск, «Наука и техника», 1969.
3. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. М., «Химия», 1967.
4. Нестеренко В. Б. и др. Теплообмен в химически реагирующей равновесной системе  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ . Сер. физ. техн. наук, 1967, №2, Минск, Изд-во АН БССР.
5. Табачников А. Г. Термодинамические свойства химически реагирующих систем. Автореферат докторской диссертации. Одесса, «Маяк», 1970.
6. Томановская В.Ф., Колотов Б.Е. «Фреоны. Свойства и применение». М., «Химия», 1970.