

Автореферат  
А64

ОДЕССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА

На правах рукописи

Анвар Зеайтер

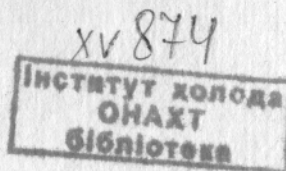
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДЫ  
ПОИСКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ  
ДЛЯ КОМПРЕССИОННЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Специальность 05.04.03 - Холодильная и криогенная техника,  
системы кондиционирования

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса - 1995

*Анвар Зеайтер*



Работа выполнена в Одесской государственной академии холода

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
В.А.Мазур

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
В.И.Милованов  
кандидат технических наук, ст.н.сотр.  
М.Г.Хмельнюк

Ведущая организация: Физико-химический институт им. А.В.Богатского  
НАН Украины

Защита диссертации состоится 28 декабря 1995 года в 13 часов  
на заседании специализированного совета Д.068.27.01 при Одесской  
государственной академии холода по адресу: 270100, Одесса, ул.  
Дворянская 1/3, ОГАХ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОГАХ

Автореферат разослан 28 декабря 1995 г.

Ученый секретарь специализированного совета Д 068.27.01

доктор технических наук, профессор

В.А.Календерьян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Наблюдаемые глобальные изменения окружающей среды и вероятные серьезные климатические изменения в результате антропогенной деятельности привели к появлению трех принципиально важных конвенций Организации Объединенных Наций в области защиты окружающей среды. Основные цели указанных конвенций - восстановление стратосферного озонового слоя (Венская Конвенция и Монреальский Протокол), стабилизация содержания в атмосфере газов, вызывающих парниковый эффект и уменьшение скорости потерь биологического разнообразия видов. Основные рабочие вещества холодильной техники приводят к разрушению озонового слоя, усиливают парниковый эффект и за счет увеличения доли ультрафиолетового излучения способствуют ускорению потерь биологического разнообразия. Поэтому поиск новых, альтернативных существующим, хладагентов представляет собой важную научно-техническую проблему, которая определяет современный уровень развития холодильной техники и кондиционирования воздуха и делает актуальными исследования, направленные на разработку методов подбора веществ с прогнозируемым термодинамическим поведением, оптимальным образом приближающихся к множеству критериев эффективности работы холодильной машины.

Основная цель настоящей работы - разработка расчетно-теоретических методов направленного поиска рабочих тел холодильных машин с заранее заданными свойствами.

Для достижения сформулированных целей были поставлены и решены следующие основные задачи:

- моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесий многокомпонентных альтернативных рабочих тел холодильной техники;
- оптимизационного термодинамического анализа предельных возможностей необратимых циклов парокомпрессионных холодильных машин, использующих озонобезопасные хладагенты;
- сравнительного термодинамического анализа основных проектных характеристик для рекомендуемых озонобезопасных альтернативных хладагентов;
- многокритериального поиска оптимальных информационных характеристик рабочих тел, по которым могут быть

идентифицированы модели их термодинамического и фазового поведения;

- разработки программного обеспечения для моделирования показателей энергетической эффективности парокомпрессионных холодильных машин на альтернативных хладагентах.

Научную новизну работы составляют:

- данные о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях основных альтернативных многокомпонентных хладагентов, заменяющих R12 и R502;
- метод направленного поиска рабочих тел холодильных машин по многим критериям на основе информационных характеристик хладагентов - молекулярной массы и критическим параметрам;
- программный комплекс для расчетов термодинамических свойств, фазовых равновесий и основных проектных характеристик паро-компрессионных холодильных машин, использующих новые альтернативные озонобезопасные рабочие вещества;
- метод предсказания параметров разнородных взаимодействий бинарных смесей фреонов в уравнении состояния Пенга - Робинсона по данным о критических температурах чистых компонентов.

Научные положения, защищаемые в работе:

- Оптимальные с термодинамической точки зрения (близость термодинамических свойств и основных проектных характеристик) однокомпонентные альтернативные хладагенты для циклов парокомпрессионных холодильных машин, работающих на фреоне F11 в интервале температур 273 ... 313 К, должны обладать критическими температурами в диапазоне  $T_k = 450 \dots 460$  К и молекулярными массами  $M = 120 \dots 150$  г/моль и наиболее вероятными кандидатами из известных рабочих тел являются системы HCFC123 и HCFC141b.
- Оптимальными с термодинамической точки зрения (близость термодинамических свойств и основных проектных характеристик) многокомпонентными альтернативными хладагентами для циклов парокомпрессионных холодильных машин, работающих на фреонах R12 и R502 в интервале температур 263 ... 313 К, являются смеси R22-R152A - R121 и  $C_2H_6$  -  $IC_4H_{10}$ .

Практическая ценность работы. Разработанные в диссертации подход и комплексы программ расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий смесей хладагентов могут быть применены в

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Наблюдаемые глобальные изменения окружающей среды и вероятные серьезные климатические изменения в результате антропогенной деятельности привели к появлению трех принципиально важных конвенций Организации Объединенных Наций в области защиты окружающей среды. Основные цели указанных конвенций - восстановление стратосферного озонового слоя (Венская Конвенция и Монреальский Протокол), стабилизация содержания в атмосфере газов, вызывающих парниковый эффект и уменьшение скорости потерь биологического разнообразия видов. Основные рабочие вещества холодильной техники приводят к разрушению озонового слоя, усиливают парниковый эффект и за счет увеличения доли ультрафиолетового излучения способствуют ускорению потерь биологического разнообразия. Поэтому поиск новых, альтернативных существующим, хладагентов представляет собой важную научно-техническую проблему, которая определяет современный уровень развития холодильной техники и кондиционирования воздуха и делает актуальными исследования, направленные на разработку методов подбора веществ с прогнозируемым термодинамическим поведением, оптимальным образом приближающихся к множеству критериев эффективности работы холодильной машины.

Основная цель настоящей работы - разработка расчетно-теоретических методов направленного поиска рабочих тел холодильных машин с заранее заданными свойствами.

Для достижения сформулированных целей были поставлены и решены следующие основные задачи:

- моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесий многокомпонентных альтернативных рабочих тел холодильной техники;
- оптимизационного термодинамического анализа предельных возможностей необратимых циклов парокомпрессионных холодильных машин, использующих озонобезопасные хладагенты;
- сравнительного термодинамического анализа основных проектных характеристик для рекомендуемых озонобезопасных альтернативных хладагентов;
- многокритериального поиска оптимальных информационных характеристик рабочих тел, по которым могут быть



идентифицированы модели их термодинамического и фазового поведения;

- разработки программного обеспечения для моделирования показателей энергетической эффективности парокомпрессионных холодильных машин на альтернативных хладагентах.

Научную новизну работы составляют:

- данные о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях основных альтернативных многокомпонентных хладагентов, заменяющих R12 и R502;
- метод направленного поиска рабочих тел холодильных машин по многим критериям на основе информационных характеристик хладагентов - молекулярной массе и критическим параметрам;
- программный комплекс для расчетов термодинамических свойств, фазовых равновесий и основных проектных характеристик паро-компрессионных холодильных машин, использующих новые альтернативные озонобезопасные рабочие вещества;
- метод предсказания параметров разнородных взаимодействий бинарных смесей фреонов в уравнении состояния Пенга - Робинсона по данным о критических температурах чистых компонентов.

Научные положения, защищаемые в работе:

- Оптимальные с термодинамической точки зрения ( близость термодинамических свойств и основных проектных характеристик ) однокомпонентные альтернативные хладагенты для циклов парокомпрессионных холодильных машин, работающих на фреоне 11 в интервале температур 273 ... 313K, должны обладать критическими температурами в диапазоне  $T_k = 450 \dots 460K$  и молекулярными массами  $M = 120 \dots 150$  кг/кмоль и наиболее вероятными кандидатами из известных рабочих тел являются системы HCFC123 и HCFC141b.
- Оптимальными с термодинамической точки зрения ( близость термодинамических свойств и основных проектных характеристик ) многокомпонентными альтернативными хладагентами для циклов парокомпрессионных холодильных машин, работающих на фреонах R12 и R502 в интервале температур 263 ... 313K, являются смеси R22-R152A - R124 и  $C_2H_6$  -  $iC_4H_{10}$ .

Практическая ценность работы. Разработанные в диссертации подход и комплексы программ расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий смесей хладагентов могут быть применены в

практике компьютерно-ориентированного проектирования холодильных машин и тепловых насосов. Компьютерные программы, генерирующие таблицы термодинамических свойств смесей хладагентов для основных торговых марок веществ, рекомендуемых для замены фреонов, разрушающих озоновый слой, могут быть использованы производителями холодильной техники при принятии решений о наилучшем выборе альтернативного хладагента. В учебном процессе полученные результаты используются при разработке электронных книг для обучения специалистов в области холодильной техники и химической технологии.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на ежегодных научных конференциях Одесской государственной академии холода (1994 - 1995), IV Международной конференции по экологии (1995), межвузовском семинаре по применению методов математического моделирования в прикладных исследованиях (1994).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 80 наименований. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержащего 30 рисунков и 15 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследований, указана научная новизна защищаемых положений и результатов. Рассмотрено современное состояние вопроса о возможных альтернативных хладагентах в холодильной технике и кондиционировании воздуха. Подробно проанализированы методы прогнозирования термодинамических свойств веществ по структурной формуле молекул. На основе молекулярных критериев и критериев экологической безопасности рассмотрен класс атомных инкрементов, который ограничен атомами водорода, углерода, азота и фтора.

При выборе хладагента только по структурной формуле вещества из условия минимизации числа атомов хлора следует учитывать конкуренцию прямого и косвенного эффектов загрязнения окружающей среды. Если речь идет об утечке фреонов в окружающую среду, то основные критерии экологической безопасности, которые можно оценить количественно, - это



потенциал разрушения озонового слоя - ODP (Ozone Depletion Potential) и потенциал глобального потепления - GWP (Global Warming Potential). При отсутствии атомов хлора достигаются наилучшие показатели по этим критериям. С другой стороны, ухудшение энергетических показателей приводит к увеличению поступления в окружающую среду углекислого газа за счет дополнительного производства энергии.

Учет прямого (наличие атомов хлора) и непрямого эффектов (ухудшение энергетической эффективности и увеличение содержания углекислоты в атмосфере) осуществляется с помощью критерия TEWI:

$$TEWI = GWP \cdot M + A \cdot E,$$

где GWP = GWP вещества относительно CO<sub>2</sub> (GWP CO<sub>2</sub> = 1),

M = общая масса хладагента в промышленном производстве (кг),

A = количество CO<sub>2</sub>, попавшего в атмосферу при генерации электро-энергии (кг CO<sub>2</sub>/кВтч), (A ~ 0.6 ... 0.8, если для производства электроэнергии используется органическое топливо),

E = общее энергопотребление (кВтч).

Обсуждается многокритериальный характер задачи поиска хладагентов, альтернативных таким традиционным высокоэффективным рабочим веществам, как R11, R12 и R502.

Решение задачи многокритериальной селекции проводили на основе имеющегося программного обеспечения расчетов показателей энергетической эффективности парокомпрессионных холодильных машин на альтернативных хладагентах и информации:

- о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях многокомпонентных рабочих тел холодильной техники в рамках моделей REFPROP и Пенга-Робинсона;
- о результатах оптимизационного термодинамического анализа предельных возможностей необратимых циклов парокомпрессионных холодильных машин, использующих озонобезопасные хладагенты;
- об основных проектных характеристиках для рекомендуемых озонобезопасных альтернативных хладагентов.

Локальные критерии, которые описывают "расстояние" между заданными и модельными характеристиками, выбирали для заданных температур в конденсаторе и испарителе, холодопроизводительности, отношений давлений конденсатор/испаритель, нормальных температур кипения и др. Для формирования

обобщенного векторного критерия использовали технику целевого программирования (метод идеальных точек). Оптимальное значение векторного критерия искали из условия минимума

$$\bar{K} = \sum_{j=1}^N |1 - K_j / K_j^0|,$$

где идеальная точка  $K_j^0$  выбирается как наилучшее решение для j-го критерия на множестве возможных решений A для каждого из хладагентов в заданном классе веществ  $A_n$ .

$$K_j^0 = \min(\max) K_j(\bar{A}), \quad \forall \bar{A} \in A_p$$

Вектор A представляет информационную характеристику вещества, например, молекулярную массу или критические параметры, по которым на основе существующих вычислительных алгоритмов возможно рассчитать термодинамические свойства вещества и необходимые проектные характеристики холодильной машины.

Параметры узловых точек парокомпрессионного цикла холодильной машины вычисляли на базе известных термодинамических соотношений. В качестве моделей термодинамических свойств хладагентов и их смесей использованы пакет программ стандартных справочных данных по хладагентам, разработанный Национальным институтом стандартов и технологий, США (программа REFPROP) и оригинальные программы расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий по трехпараметрическому уравнению состояния Пенга - Робинсона.

Основная трудность при вычислении термодинамических свойств многокомпонентных рабочих тел - отсутствие экспериментальной информации о свойствах большинства новых рабочих тел и низкая достоверность расчетных методов, использующих упрощенные эмпирические соотношения, которые были ранее установлены для других классов веществ.

Полученные в последнее время экспериментальные P-V-T - данные для чистых веществ с минимальными значениями ODP и GWP были использованы для идентификации моделей уравнений состояния Пенга - Робинсона с учетом условий равновесия фаз. Набор параметров моделей, включенный в базу данных по всем основным компонентам возможных альтернативных хладагентов для R11, R12, R22 и R502, был использован в дальнейшем при расчетах фазовых равновесий смесей.

В работе на основе имеющихся данных о фазовых равновесиях для бинарных смесей фреонов и углеводородов метанового и этанового рядов (выборка из 59 веществ) восстановлена корреляционная поверхность перекрестного коэффициента  $K_4$ , отсутствие информации о значениях которого значительно снижает достоверность расчетов фазовых равновесий. Корреляционная зависимость представлена в графической форме, где в качестве независимых переменных выбраны критические температуры чистых компонентов. Комплекс программ включает базу данных о параметрах моделей уравнений состояния Пенга - Робинсона для чистых компонентов с уточненным описанием кривых упругости, процедуры расчета параметров моделей для смесей по данным о фазовых равновесиях газ - жидкость, жидкость - жидкость, а также вычисления азеотропных равновесий. Возможность расчета проектных показателей холодильных машин по термодинамическим данным позволяет провести анализ альтернативных хладагентов по множеству критериев и выбрать компромиссные решения для конкретных условий проектирования. Подробные результаты проверки адекватности моделей термодинамических свойств и сравнительный анализ показателей эффективности холодильных машин на новых рабочих веществах приводятся в диссертации для различных условий эксплуатации.

Для стран Ближнего Востока применение хладагентов R11 и R12 в основном ограничено областью комфортного кондиционирования воздуха. Наиболее подходящим по всем критериям, кроме экологического, при использовании в холодильных системах центробежных компрессоров является R11 (количество таких установок по оценкам Международного института холода порядка 125000 единиц).

В рамках данной диссертации рассматривали три класса альтернативных хладагентов - HCFC, HFC и HFE, отличающихся наличием атомов хлора. Для сравнительного анализа возможных заменителей CFC11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) и для создания обучающей выборки, выбирали следующие вещества:

- HCFC-- HCFC226ea ( $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{Cl}$ ), HCFC226da ( $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ ), HCFC235ca ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), HCFC123 ( $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ ), HCFC123a ( $\text{CHClFCClF}_2$ ), HCFC141b ( $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ );

HFC-- HFC347ccd ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ ), HFC338eea ( $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_3$ ),

HFC245fa ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), HFC245ca ( $\text{CF}_3\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ );

- HFE- HFE245fa ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{H}$ ), HFE245cb ( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CH}_3$ ), HFE143 ( $\text{CH}_2\text{FOCHF}_3$ ), HFE254cb ( $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_3$ );-

В качестве критериев сравнения и последующего многокритериального анализа рассматривали следующие молекулярные, физико-химические и эксплуатационные характеристики -  $K_j$ :

- $K_1$  - молекулярный вес
- $K_2$  - критическая температура
- $K_3$  - нормальная точка кипения
- $K_4$  - отношение давлений - конденсатор/испаритель, PR
- $K_5$  - удельная холодопроизводительность,  $Q_0$
- $K_6$  - энергетическая эффективность цикла, COP
- $K_7$  - объемная производительность компрессора на единицу мощности, SCD, которая характеризует габаритные характеристики,  $\text{м}^3/\text{МДж}$

Для условий Ближнего Востока основное холодильное оборудование работает в интервале температур, который задавали для усредненного моделирования следующим образом: температура в испарителе -  $0^\circ\text{C}$  и температура в конденсаторе -  $40^\circ\text{C}$ . Влияние температур в испарителе и конденсаторе на эксплуатационные характеристики холодильной машины исследовано во многих работах и обнаруживает монотонный характер их изменения (например, уменьшение отношения давлений и увеличение холодильного коэффициента с ростом температуры в испарителе). Поэтому результаты анализа могут быть распространены и на другие температурные диапазоны.

Среди HCFC-класса хладагентов наибольшее (наименьшее) отношение давлений конденсатор/испаритель (PR) отмечается у хладагентов HCFC123a (HCFC226da). Наименьшие значения давлений в конденсаторе и испарителе наблюдаются у HCFC141b. Из проведенного анализа габаритных размеров компрессора сделан вывод о максимальных размерах для хладагентов HCFC235ca, HCFC123, HCFC123a и HCFC141b. Соответственно, минимальные габариты будут у компрессора, использующего HCFC226da. В то же время минимальные отклонения по критериям энергетической эффективности наблюдаются у фреонов HCFC123 и HFE143.

Среди веществ из рассматриваемого HFC-класса, в котором отсутствуют атомы хлора, за исключением HFC347ccd, отношение



давлений PR, а, соответственно, и объемная производительность компрессора окажется ниже, чем у R11. По величине SCD фреон-11 занимает промежуточное положение между HFC338ееа и HFC245fa.

Из фторированных эфиров ( HFE-класс ) наилучшими показателями по близости основных свойств обладает HFE143, хотя эти показатели достигаются за счет относительного увеличения габаритных характеристик компрессора.

Общая картина поведения таких показателей, как COP,  $Q_{ev}$ , SCD и PR в зависимости от информационных характеристик вещества ( молекулярной массы и критической температуры ), построенная по обучающей выборке данных из различных литературных источников, а также по результатам расчетов частично иллюстрируется на рис. 1, 2 для коэффициента термотрансформации - COP и отношения давлений конденсатор/испаритель - PR.

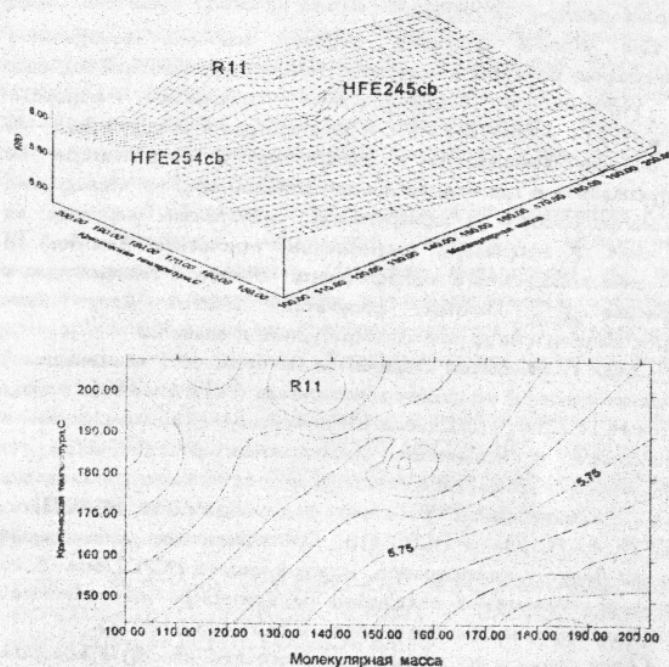


Рис.1. Зависимость COP от информационных характеристик

Здесь также представлены линии уровня соответствующих трехмерных поверхностей "показатель эффективности - информационная характеристика вещества", по которым легко оценить перспективность применения нового вещества только по его информационным характеристикам - молекулярной массе и критической температуре.

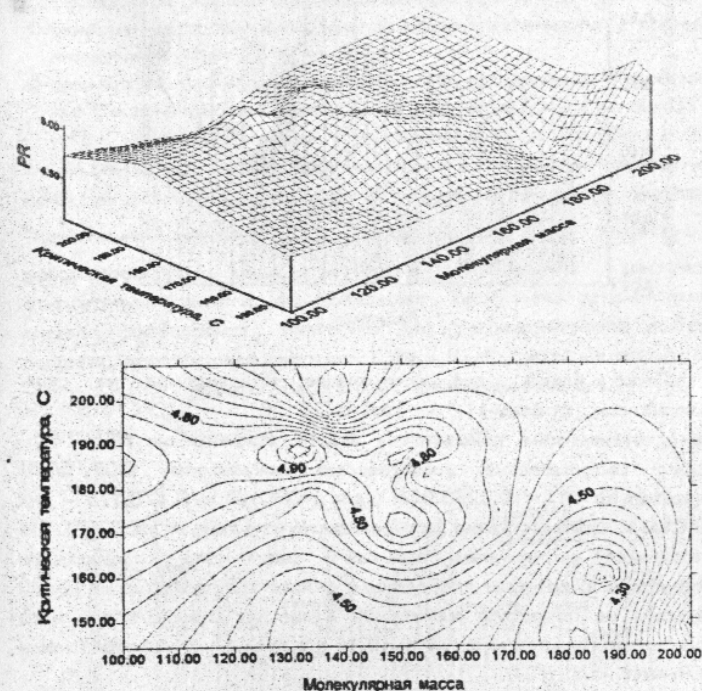
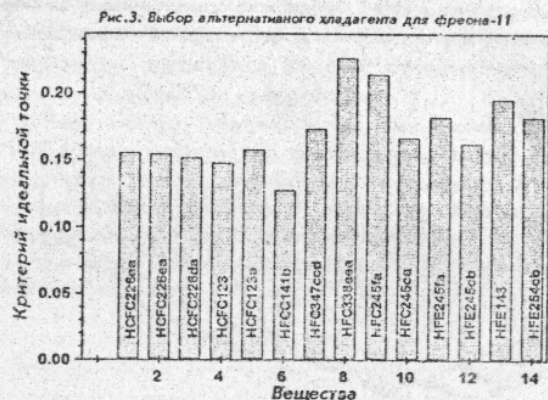


Рис.2. Зависимость отношения давлений PR от информационных характеристик чистых хладагентов

Сравнительный анализ возможных хладагентов альтернативных фреону-11 показывает, что с термодинамической точки зрения, отсутствует вещество, свойства которого обеспечили бы преимущества по всему комплексу показателей эффективности холодильной машины. Поэтому в качестве "идеальной точки" для показателей эффективности были выбраны величины, отвечающие значениям для фреона-11. Обобщенные критерии, оптимальным образом приближающиеся к множеству показателей для фреона-



11, для каждого из веществ рассмотренной выборки приведены на рис.3.



Легко видеть, что возможные претенденты на роль альтернативы фреону-11, - это HCFC123 и HCFC141b. По термодинамическим показателям более эффективен HCFC141b. Однако сопоставление экологических показателей ODP/GWP относительно R11 ( 0.02/0.024 - для HCFC123 и 0.1/0.126 - для HCFC141b, соответственно ) свидетельствует в пользу HCFC123. По имеющимся результатам испытаний различного холодильного оборудования, которые приведены в литературе, переход на новый хладагент не потребует изменений в электродвигателе и для него существуют совместимые масла. В то же время энергопотребление увеличится на 5...10%.

Таким образом, HCFC123 может рассматриваться как альтернативная возможность для фреона-11 в переходном периоде до принятия окончательного решения о возможности использования хлорсодержащих веществ в холодильной технике.

Проблема выбора альтернативных рабочих веществ в классе озонобезопасных смесей рассмотрена для основных конкурирующих торговых марок фирм-производителей хладагентов ( Du Pont - SUVA , Hoechst - Reclon, Elf Atochem - FORANE, Allied Signal - AZ и др. ), представленных в табл.1.

В расчетах принимали следующие данные для определения параметров холодильного цикла на смесях хладагентов:

- а) температура охлаждения рабочего тела в состоянии насыщенного пара  $t_0 = -10^\circ\text{C}$ ;
- б) величина перегрева паров холодильного агента на всасывании  $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ ;
- с) температура смеси на всасывании компрессора  $t_1 = t_0 + \Delta t = -5^\circ\text{C}$ ;
- д) температура холодильного агента после конденсатора в состоянии насыщенной жидкости  $t_3' = 40^\circ\text{C}$ ;
- е) величина переохлаждения жидкости перед поступлением в дроссель  $\Delta t = 5^\circ\text{C}$  и температура смеси на входе в дроссель  $t_3 = t_3' - \Delta t = 35^\circ\text{C}$ .

В качестве модели термодинамических свойств было использовано уравнение состояния Пенга - Робинсона. Обобщенный критерий формировали по методу идеальной точки, где локальные "идеальные" значения  $K_j^0$ , выбирали для того вещества из рассмотренного ряда, которое оказывалось наилучшим относительно данного j-го показателя. Результаты сравнительного анализа обобщенных критериев для рассматриваемой выборки веществ, дополненные системой  $\text{C}_3\text{H}_8$  -  $\text{iC}_4\text{H}_{10}$ , которая относится к числу т.н. натуральных хладагентов, приведены на рис.4.

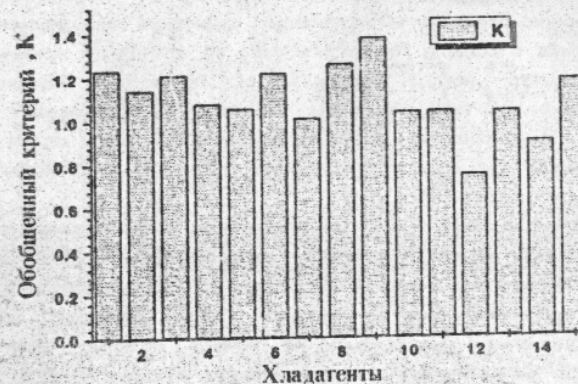


Рис.4. Сравнительный анализ альтернативных многокомпонентных хладагентов для R12 и R502

Наилучшие показатели по совокупности критериев обнаруживают системы пропан - изобутан и MP 39, в то время как для остальных альтернативных хладагентов, показатели достаточно близки друг к другу и для принятия решения необходим дополнительный анализ стоимостных показателей.

### ВЫВОДЫ

- ♦ HCFC123 может рассматриваться как альтернативная возможность для замены фреона-11 в переходном периоде до принятия окончательного решения о возможности использования хлорсодержащих веществ в холодильной технике.
- ♦ С точки зрения близости приближения комплекса эксплуатационных показателей к наилучшим значениям критериев эффективности по каждому из показателей для основных рекомендуемых хладагентов, альтернативных R12 и R502, системы пропан - изобутан (состав 50/50) и R401A (R22/R152A/R124A - SUVA MP 39) обладают оптимальными характеристиками при условиях сопоставления, принятых в данной работе.
- ♦ Корреляция для правил комбинирования, на основе которой возможно определение параметров уравнения состояния смесей фреонов в модели Пенга-Робинсона по значениям критических температур чистых компонентов, позволяет осуществлять надежное предсказание фазовых равновесий в многокомпонентных хладагентах, исходя из структурной формулы молекулы и соотношений "структура - свойство" для чистых компонентов.
- ♦ Комплекс программ, моделирующих термодинамическое поведение многокомпонентных хладагентов и их проектные характеристики, применим для прогнозирования и многокритериального анализа эффективности замены традиционных хладагентов на новые рабочие тела для холодильных машин и тепловых насосов.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

В расчетах принимали следующие данные для определения параметров холодильного цикла на смесях хладагентов:

- a) температура охлаждения рабочего тела в состоянии насыщенного пара  $t_0 = -10^\circ\text{C}$ ;
- b) величина перегрева паров холодильного агента на всасывании  $\Delta t = 5^\circ\text{C}$ ;
- c) температура смеси на всасывании компрессора  $t_1 = t_0 + \Delta t = -5^\circ\text{C}$ ;
- d) температура холодильного агента после конденсатора в состоянии насыщенной жидкости  $t_3' = 40^\circ\text{C}$ ;
- e) величина переохлаждения жидкости перед поступлением в дроссель  $\Delta t = 5^\circ\text{C}$  и температура смеси на входе в дроссель  $t_3 = t_3' - \Delta t = 35^\circ\text{C}$ .

В качестве модели термодинамических свойств было использовано уравнение состояния Пенга - Робинсона. Обобщенный критерий формировали по методу идеальной точки, где локальные "идеальные" значения  $K_j^0$ , выбирали для того вещества из рассмотренного ряда, которое оказывалось наилучшим относительно данного j-го показателя. Результаты сравнительного анализа обобщенных критериев для рассматриваемой выборки веществ, дополненные системой  $\text{C}_3\text{H}_8$  -  $\text{iC}_4\text{H}_{10}$ , которая относится к числу т.н. натуральных хладагентов, приведены на рис.4.

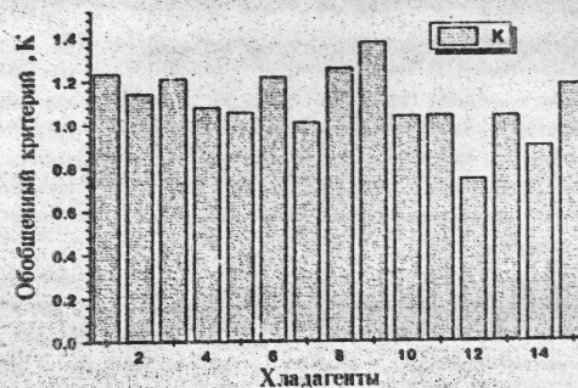


Рис.4. Сравнительный анализ альтернативных многокомпонентных хладагентов для R12 и R502



Наилучшие показатели по совокупности критериев обнаруживает системы пропан - изобутан и MP 39, в то время как для остальных альтернативных хладагентов, показатели достаточно близки друг к другу и для принятия решения необходим дополнительный анализ стоимостных показателей.

### Выводы

- ♦ HCFC123 может рассматриваться как альтернативная возможность для замены фреона-11 в переходном периоде до принятия окончательного решения о возможности использования хлорсодержащих веществ в холодильной технике.
- ♦ С точки зрения близости приближения комплекса эксплуатационных показателей к наилучшим значениям критериев эффективности по каждому из показателей для основных рекомендуемых хладагентов, альтернативных R12 и R502, системы пропан - изобутан (состав 50/50) и R401A (R22/R152A/R124A - SUVA MP 39) обладают оптимальными характеристиками при условиях сопоставления, принятых в данной работе.
- ♦ Корреляция для правил комбинирования, на основе которой возможно определение параметров уравнения состояния смесей фреонов в модели Пенга-Робинсона по значениям критических температур чистых компонентов, позволяет осуществить надежное предсказание фазовых равновесий в многокомпонентных хладагентах, исходя из структурной формулы молекулы и соотношений "структура - свойство" для чистых компонентов.
- ♦ Комплекс программ, моделирующих термодинамическое поведение многокомпонентных хладагентов и их проектные характеристики, применим для прогнозирования и многокритериального анализа эффективности замены традиционных хладагентов на новые рабочие тела для холодильных машин и тепловых насосов.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

Табл.1. Данные об основных торговых марках хладагентов

| Хлад-агент | Название хладагента и его компоненты                         | За-е-на для: | HTK, °C        | ODP   | GWP 20лет | GWP 100лет |
|------------|--------------------------------------------------------------|--------------|----------------|-------|-----------|------------|
| R401A      | Du Pont Suva MP 39<br>R22/R152a/R124 53:13:34                | R12          | -33.8<br>-28.9 | 0.037 | 2849      | 1082       |
| R401B      | Du Pont Suva MP 66<br>R22/R152a/R124 61:11:28                | R12<br>R500  | -35.5<br>-30.7 | 0.040 | 3094      | 1187       |
| R402A      | Du Pont Suva HP8<br>R22/R290/R125 38:2:60                    | R502         | -49.2<br>-48.7 | 0.021 | 4514      | 2566       |
| R402B      | Du Pont Suva HP81<br>R22/R290/R125 60:2:38                   | R502         | -47.4          | 0.033 | 4404      | 2236       |
| R403A      | Rhone Poulenc Isceon 69L<br>R22/R218/R290 74:20:6            | R502         | -48.0          | 0.041 |           |            |
| R403B      | Rhone Poulenc Isceon 69L<br>R22/R218/R290 55:39:6            | R502         | -50.2<br>-49.0 | 0.030 |           |            |
| R404A      | D.P. Suva HP62, E.A. Forane FX70<br>R125/R134a/R143a 44:4:52 | R502         | -46.5<br>-46.0 | 0     | 4948      | 3748       |
| R406A      | Solvay GHG 12                                                | R12          | -32.1<br>-23.1 | 0.06  | 4087      | 1755       |
| R407A      | ICI KLEA 60<br>R32/R125/R134a 20:40:40                       | R502         | -45.8<br>-39.2 | 0     | 3600      | 1916       |
| R407B      | ICI KLEA 61<br>R32/R125/R134a 10:70:20                       | R502         | -47.6<br>-43.2 | 0     | 3600      | 1916       |
| R407C      | KLEA 66, D.P. Suva 9000, H.HX3<br>R32/R125/R134a 23:25:52    | R22          | -44.3<br>-37.1 | 0     | 3330      | 1609       |
| R408A      | Elf-Atochem Forane FX 10<br>R22/R125/R143a 47:7:46           | R502         | -44.4<br>-43.9 | 0.025 | 4795      | 3185       |
| R409A      | Elf-Atochem Forane FX 10<br>R22/R124/R142b 60:25:15          | R12          | -34.2          | 0.048 | 3585      | 1250       |
| R410A      | A.S. AZ20/S, Solkane 410A<br>R32/R125 50:50                  | R22          | -52.7<br>-52.5 | 0     | 3300      | 1890       |
|            | Elf-Atochem Forane FX 40<br>R32/R125/R143a 10:45:45          | R502         | -48.4<br>-47.8 | 0     | 4005      | 2630       |
|            | Elf-Atochem Forane FX 57<br>R22/R124/R142b 65:25:10          | R502         | -35.2          | 0.048 | 3590      | 1425       |
|            | Rhone Poul. Isceon 49 (RX2)                                  | R12          | -35<br>-28.1   | 0     |           |            |
| R502       | R22/R115 48.5:51.2                                           |              | -45.6          | 0.33  | 5273      | 5591       |

1. Зеайтер А., Хадлад С., Мазур В.А. Компьютерные модели энергетической эффективности абсорбционных и компрессионных холодильных машин. В кн. "Применение вычислительной техники и математического моделирования в прикладных научных исследованиях". ОГПН, 1994, с.34.
2. Зеайтер А. Поиск хладагентов с заранее заданными свойствами для компрессионных холодильных машин. Тезисы докладов научно-методической конференции "Теория и практика вузовской науки", ОГАХ, 1994, с.37.
3. Зеайтер А., Мазур В.А. Методы многокритериальной селекции озонобезопасных рабочих тел с заранее заданными свойствами. Труды IV Международной конференции по экологии. Одесса - 1995, с. 62.

#### АНОТАЦІЯ

Зеайтер А. Термодинамічні моделі та методи пошуку альтернативних холодоагентів для компресійних холодильних машин.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.04.03 - Холодильна і криогена техніка, системи кондиціонування, Одеська державна академія холоду, Одеса, 1995 р.

Розглянута проблема селекції холодоагентів з потрібною комбінацією властивостей на основі багатокритеріального підходу до прийняття рішень. Запропонована процедура оптимального пошуку для селекції холодоагентів. Теоретичні характеристики деяких альтернативних рішень для заміни R11, R12 та R502 протестовані відносно стандартних характеристик холодильних машин - відношення тисків, об'єму холодопродуктивності, COP та інші. Алгоритми селекції та результати можливих заміни для R11, R12 та R502 дискутуються.

Ключові слова: альтернативні холодоагенти; багатокритеріальний аналіз; термодинамічні властивості; фазові рівноваги; холодильні цикли.

#### SUMMARY

Zejter A. Thermodynamical Models and Selection Methods of Alternative Refrigerants for Vapour Compression Refrigerating Machines.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Science ( Engineering ). Specialty: 05.04.03 - Refrigerating machines and apparatus, cryogenics and air-conditioning systems. Odessa State Academy of Refrigeration, Odessa, 1995

The problem of the refrigerant selection with desirable combination of properties has been considered on the basis of the multicriteria making decision approach. Optimum searching procedure for refrigerant selection has been proposed and the theoretical performances of some alternatives to R11, R12 and R502 has been assessed by using the standard refrigeration parameters including pressure ratio, specific compressor displacement, COP, etc. Selection algorithms are described and the results of possible substitutions for R11, R12 and R502 are discussed.

Keywords: refrigerant; alternatives; multicriteria analysis; thermodynamical properties; phase equilibria; vapour compression cycle; theoretical performances.

Андрей Зеайтер

98-106