

Автореферат
В 68

проф. Ашманов В.И.
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

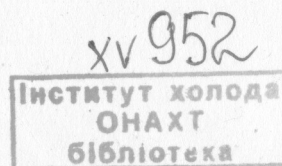
НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Аспирант
ВОЛОБУЕВ Игорь Васильевич

**ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ АГЕНТОВ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ
В ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ**

(Специальность 05.04.03—Гидравлические машины,
машины и аппараты холодильной и криогенной техники)

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**



ОДЕССА — 1974

**ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

На правах рукописи

**Аспирант
Волобуев Игорь Васильевич**

**ГЕТЕРОАЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ АГЕНТОВ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В
ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ**

**(Специальность 05.04.03 - Гидравлические машины,
машины и аппараты холодильной и криогенной техники)**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Одесса
1974

Работа выполнена в Одесском технологическом институте холодильной промышленности.

Научные руководители :

доктор технических наук, профессор Чайковский В.Ф. ,
кандидат технических наук, доцент Кузнецов А.П.

Официальные оппоненты :

доктор технических наук, профессор Клименко А.П. ,
доктор технических наук, профессор Кессельман П.М.

Ведущее предприятие - Одесское научно-производственное объединение "Холодмаш".

Автореферат разослан " 22 " мая 1974 г.

Защита диссертации состоится " 24 " июня 1974 г.

в 15 часов на заседании Ученого Совета факультетов холодильных машин, глубокого холода и криогенной техники Одесского технологического института холодильной промышленности по адресу: г.Одесса, ул.П.Великого, 1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью, заверенной печатью учреждения, просим направлять в Совет института по адресу : 270000, г.Одесса, ГСП, ул.П.Великого, 1/3,ОТИХП.

Ученый секретарь Совета
факультетов, доцент

Г.В.Лихницкий

Исх. № _____

В решении главной задачи IX пятилетки - обеспечении значительного подъема материального и культурного уровня советского народа - важная роль принадлежит дальнейшему развитию техники получения искусственного холода для различных отраслей народного хозяйства.

Характеристики холодильных машин существенно зависят от термодинамических свойств применяемых рабочих веществ, позволяющих рационально решать ряд эксплуатационных и технико-экономических задач. В связи с этим особый интерес представляют различные смеси агентов, которые в отдельных случаях выгодно отличаются от чистых рабочих тел и открывают новые перспективы для холодильной техники.

Настоящая работа посвящена исследованию вопросов применения бинарных гетероазеотропных смесей в холодильных машинах. Такие системы являются новым недостаточно изученным классом веществ, обладающим рядом специфических "холодильных" свойств.

Диссертация состоит из четырех глав и 9 приложений, содержит 170 страниц, 40 рисунков и 11 таблиц.

Работа выполнялась в научно-исследовательской лаборатории ОТИХП в период с 1969 по 1973 гг.

Гетероазеотропные смеси - системы с зоной ограниченной растворимости компонентов в жидкой фазе - ведут себя подобно чистым веществам и, в то же время, обладают рядом преимуществ по сравнению с ними. Кипение гетероазеотропной системы происходит при совместном сосуществовании трех фаз: двух жидких и одной паровой, давление которой равно сумме давлений насыщения чистых компонентов при данной температуре. Из указанной закономерности подобных систем следует, что во всей области расслоения гетероазеотропы кипят в изобарических условиях при постоянной температуре,

более низкой, чем легкокипящий компонент. Такая особенность и моновариантность гетероазеотропов позволяет использовать их в компрессионных холодильных машинах для получения более низких температур при том же давлении в испарителе, автоматического регулирования холодопроизводительности и температуры кипения в зависимости от тепловой нагрузки. Эта же система за пределами зоны несмеси характеризуется неизотермичностью процессов фазовых превращений. Таким образом, холодильные машины на таких смесях отличаются от одноагентных определенной универсальностью.

Состав пара гетероазеотропа при данной температуре является постоянным в широком интервале соотношений равновесных с ним жидких фаз, что дает возможность поддерживать постоянный объем пара, всасываемого компрессором. Это особенно важно для теплонасосных установок при переменных тепловых нагрузках.

При определенных условиях можно осуществить расслоение гетероазеотропной смеси на равновесные жидкие фракции. Это дает возможность получить несколько различных температур кипения при том же давлении в испарителях компрессионной холодильной машины и, тем самым, решить важную задачу замены поршневых компрессоров турбомашинами. Разделение гетероазеотропной смеси в конденсаторе эжекторной холодильной машины на энергетическое вещество и холодильный агент позволяет эффективно их использовать в прямом и обратном циклах и, таким образом, существенно повысить тепловой коэффициент машины.

Критическая точка растворения соответствует переходу системы из гетероазеотропной в азеотропную, а также, в зависимости от ее параметров, определяет характер процессов и величину давлений в испарителе и конденсаторе холодильной машины. Закономерность перехода систем из гетерогенной области в гомогенную позволяет предположить наличие зоны ограниченной растворимости при низких температурах у таких известных азеотропных смесей холодильных агентов как фреон-500, фреон-502, фреон-503 и др.

Использование гетероазеотропов в дроссельных рефрижераторных системах дает возможность значительно повысить эксергетический

к.п.д. Дроссельные криогенные системы с помощью таких веществ позволяют осуществить устойчивое термостатирование объектов при различных температурных условиях.

Смеси веществ с зоной ограниченной растворимости находят также широкое применение в химической технологии для реализации метода азеотропной ректификации, в гидрометаллургии, биохимии и др.

В настоящее время известно немало гетероазеотропных смесей холодильных агентов. В нашей стране вопросам их исследования посвящены работы Бродянского В.М., Кузнецова А.П., Лавочника А.И., Чайковского В.Ф. и др. О значительном интересе к таким веществам за рубежом свидетельствует ряд работ и патентов В.Айземана, М.Дубицкого, Л.Кролла, Р.Скотта, К.Херрика, С.Цвикера, А.Шуберта, Т.Эзерингтона и др. Вместе с тем, эта информация носит, в основном, описательный характер и почти не содержит конкретных данных как по теплофизическим и термодинамическим свойствам гетероазеотропов, так и по реализации обратных циклов на таких веществах.

В данной работе впервые поставлена задача комплексного исследования и применения гетероазеотропной смеси аммиак-фреон-12 в компрессионных холодильных машинах. Некоторые ранее опубликованные данные по этой смеси являются неполными и, в ряде случаев, противоречивыми. Результаты работы позволили качественно исследовать и другие аналогичные системы.

Новая методика исследования гетероазеотропных смесей холодильных агентов предусматривает экспериментальное определение зоны ограниченной растворимости, установление типа фазовой диаграммы жидкость-пар, экспериментальное и теоретическое определение Р-Т-х-у-данных и термодинамических свойств, а также проведение термодинамического анализа и сравнения бинарного и одноагентных циклов холодильных машин.

Взаимная растворимость компонентов системы $\text{NH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}_2$ исследовалась синтетическим методом на экспериментальном стенде, состоящем из криостата, блока термостатирования, схемы измерения температуры и дозировочной установки.

Жидкостной криостат с плавным регулированием температуры в диапазоне 173 - 323 К (рис.1) представляет собой стеклянный сосуд Дьюара 10 (V = 8 л), который может перемещаться вертикально на специальном кронштейне. В качестве криостатной жидкости не пользовались этиловый спирт, охлаждаемый жидким азотом либо смесью сухой лед-ацетон.

Температуру в криостате поддерживали с помощью релейной схемы 5 термостата типа ТС-24А, электрогрелки 17 (переменной мощности), контактного термометра 16, наполненного ртутно-галлиевой амальгамой для температур выше 215 К, и специально изготовленного ртутно-толуолового терморегулятора для температур ниже 215 К. Точность термостатирования $\pm 0,04^{\circ}\text{C}$.

Температуру в криостате измеряли по компенсационной схеме платиновым термометром сопротивления 12. Правильность показаний термометра проверяли по температуре тройной точки воды. Точность измерения температуры $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

Исследование равновесия жидкость-жидкость системы $\text{NH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}_2$ проводилось в ампулах 14 из молибденового стекла с металлическим вентилем конструкции ГИАП. Внутри ампулы помещена мешалка 15, приводимая в движение постоянным магнитом 13.

Для дозировки смеси в ампулу была создана стеклянная вакуумная установка. Молярную концентрацию рассчитывали по объему ампулы, плотности жидкой фазы агентов, объему и давлению в дозирочной установке. Действительное количество компонентов смеси определяли взвешиванием на аналитических весах с погрешностью $\pm 0,0002$ г. Точность дозировки $\pm 0,2$ мол. % (отн.).

Аммиак (ГОСТ 6221-62) предварительно очищали от примесей и осушали. Количество нелетучего остатка не превышало 0,06 %. Дифтордихлорметан повышенного качества (ГОСТ 8501-57) также предварительно очищали на ректификационной колонке высокого давления. Чистота фреона-12, определяемая хроматографически, составляла 99,97 об. %.

Температуру растворимости в системе данной концентрации опре-

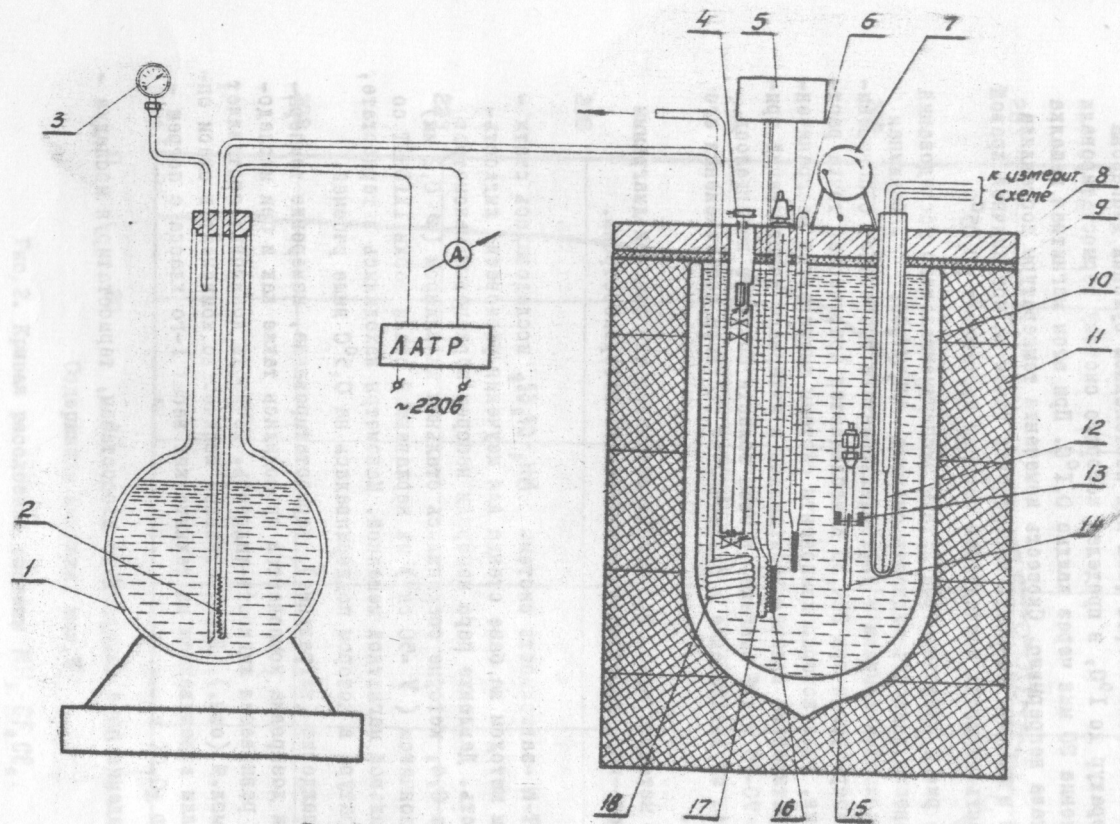


Рис. I. Схема криостата.

делали несколько раз как среднюю между температурами исчезновения и появления второй фазы при постепенном сужении диапазона температур до 1°C , в пределах которого систему термостатировали в течение 30 мин через каждые $0,1^{\circ}\text{C}$. При этом магнитная мешалка работала непрерывно. Скорость изменения температуры составляла $0,1^{\circ}\text{C}$ в минуту. Точность определения точек на пограничной кривой жидкость-жидкость исследуемой системы составляет $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

На рис.2 приведены результаты экспериментального исследования равновесия жидкость-жидкость системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$. Взаимная растворимость аммиака и дифтордихлорметана возрастает с повышением температуры и при $284,39\text{ K}$ наблюдается критическая точка растворения, выше которой компоненты системы смешиваются неограниченно. Критические явления наблюдались в интервале концентраций, примерно 70-75 мол.% аммиака. В этой области составов наблюдалось сильное эмульгирование и опалесценция раствора без изменения его цвета.

По методике проф. В.Б.Когана определен тип фазовой диаграммы жидкость-пар, характеризуемый наличием гетероазеотропа.

P-T-N -зависимость системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ исследовалась статическим методом на базе стенда для изучения равновесия жидкость-жидкость. Давление пара измеряли набором образцовых манометров класса 0,4, которые соединялись стальным капилляром ($\varnothing 0,2\text{ мм}$) с баллончиком ($V = 50\text{ см}^3$) из нержавеющей стали марки IX18H9T со специальной магнитной мешалкой. Манометры находились в термостате, температура в котором поддерживалась на $0,5^{\circ}\text{C}$ выше рабочей.

Охлаждение (нагревание), термостатирование, измерение температуры и дозировка компонентов проводились также как и при исследовании равновесия жидкость-жидкость. Точность дозировки составляет $\pm 0,5\text{ мол.}\%$ (отн.). Действительное количество компонентов смеси определяли взвешиванием на технических весах I-го класса с погрешностью $\pm 0,01\text{ г}$.

Давление пара измеряли по изосоствам, термостатируя исследуе-

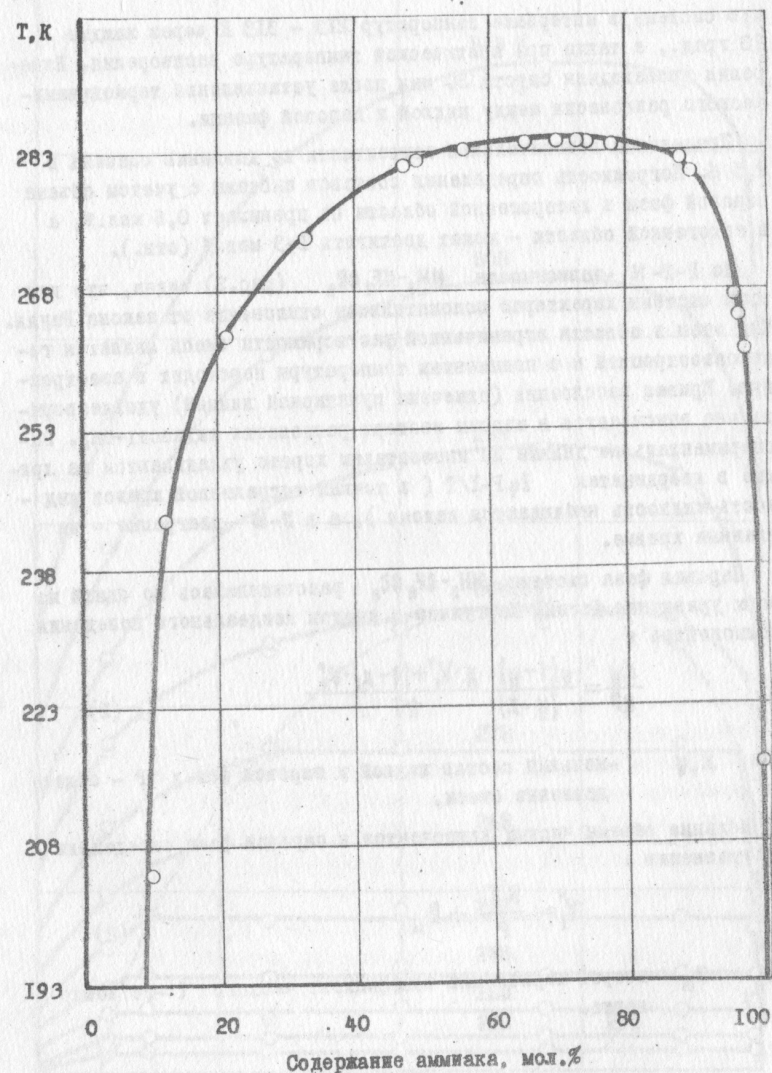


Рис.2. Кривая расслоения системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$.

му систему в интервале температур 213 - 313 К через каждые 10 град., а также при критической температуре растворения. Измерения производили спустя 30 мин после установления термодинамического равновесия между жидкой и паровой фазами.

Предельная относительная погрешность по давлению оценена в 2,5 %. Погрешность определения составов системы с учетом объема паровой фазы в гетерогенной области не превышает 0,6 мол.%, а в гомогенной области - может достигать 1-3 мол.% (отн.).

Из P-T-N -зависимости $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ (рис.3) видно, что для этой системы характерно положительное отклонение от закона Рауля. При этом в области ограниченной растворимости смесь является гетероазетропной и с повышением температуры переходит в азеотропную. Кривая расслоения (отмечена пунктирной линией) удовлетворительно вписывается в изломы изотерм равновесия жидкость-пар. Экспериментальные данные по изосоствам хорошо укладываются на прямые в координатах $\log P\text{-}I/T$ (в точках пограничной кривой жидкость-жидкость наблюдаются изломы), а в P-N -диаграмме - на плавные кривые.

Паровая фаза системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ рассчитывалась по одной из форм уравнения Дюгема-Маргулеса с учетом неидеального поведения компонентов :

$$\frac{dy}{dP} = \frac{y(1-y)}{(y-x)} \cdot \frac{x \cdot V_1^0 + (1-x) \cdot V_2^0}{RT} \quad (1)$$

где x, y -мольный состав жидкой и паровой фаз ; P - общее давление смеси.

Мольные объемы чистых компонентов в паровой фазе определяли по уравнению :

$$V_i^0 = \frac{RT}{P} + B_{ii} \quad (2)$$

где B_{ii} -второй вириальный коэффициент чистого i -го компонента.

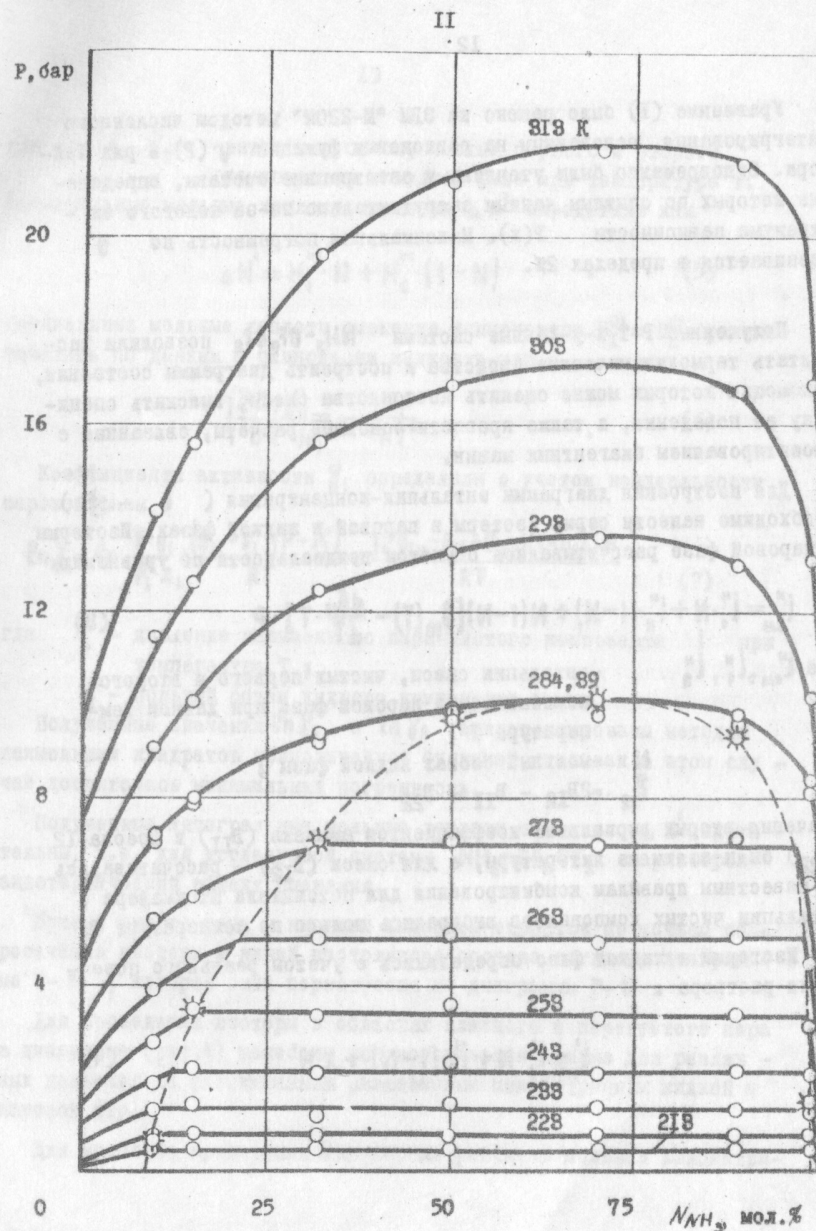


Рис.3. Изотермы равновесия системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$.

Уравнение (I) было решено на ЭВМ "М-220М" методом численного интегрирования, основанным на разложении функции $\psi(P)$ в ряд Тейлора. Одновременно были уточнены и азеотропные составы, определенные которых по опытным данным затруднительно из-за пологого экстремума зависимости $P(x)$. Максимальная погрешность по ψ оценивается в пределах 2%.

Полученные P-T-x-y-данные системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ позволили рассчитать термодинамические свойства и построить диаграммы состояния, с помощью которых можно оценить достоинства смеси, выяснить специфику ее поведения, а также провести основные расчеты, связанные с проектированием биэгентных машин.

Для построения диаграммы энтальпия-концентрация ($i - x$) необходимо нанести серию изотерм в паровой и жидкой фазах. Изотермы в паровой фазе рассчитывались с учетом неидеальности по уравнению:

$$i''_{cm} = i''_1 \cdot N + i''_2 \cdot (1-N) + N(1-N) \left[B_{12}(T) - \frac{dB_{12}}{dT} \cdot T \right] \cdot P, \quad (8)$$

где i''_{cm}, i''_1, i''_2 - энтальпии смеси, чистых первого и второго компонентов в паровой фазе при данной температуре T;

N - мольный состав жидкой фазы;

$B_{12} = -2B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

Значения вторых вириальных коэффициентов аммиака (B_{11}) и фреона-12 (B_{22}) были взяты из литературы, а для смеси (B_{12}) - рассчитывались по известным правилам комбинирования для потенциала Штокмайера. Энтальпии чистых компонентов выбирались только по температуре T.

Изотермы в жидкой фазе определялись с учетом реального поведения раствора:

$$i'_{cm} = i'_1 \cdot N + i'_2 \cdot (1-N) + \Delta H', \quad (4)$$

где i'_1, i'_2 - энтальпии смеси, чистых первого и второго компонентов в жидкой фазе при температуре T. Интегральные мольные теплоты смешения $\Delta H'$ определяли как

$$\Delta H' = H'_1 \cdot N + H'_2 \cdot (1-N) \quad (5)$$

Парциальные мольные теплоты смешения компонентов H'_1 и H'_2 рассчитывались по данным о равновесии жидкость-пар:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{N_i} = - \frac{H_i}{RT^2} \quad (6)$$

Коэффициенты активности γ_i определяли с учетом неидеальности паровой фазы:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{P \cdot y_i}{P_i^0 \cdot x_i} + \frac{(B_{11} - V_i^0)(P - P_i^0)}{RT} + \frac{(2B_{12} - B_{11} - B_{22})(1 - y_i)^2 \cdot P}{RT} \quad (7)$$

где P_i^0 - давление насыщенного пара чистого компонента i при температуре T;

V_i^0 - мольный объем жидкого компонента i .

Полученные значения $\ln \gamma_1$ и $\ln \gamma_2$ аппроксимированы методом наименьших квадратов прямолинейной функцией, так как в этом случае достигалась минимальная погрешность.

Полученные интегральные мольные теплоты смешения $\Delta H'$ положительны, т.е. для исследуемой системы $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ характерен эндотермический эффект смешения.

Кривые сухого пара и кипящей жидкости строятся по точкам пересечения изотерм и линий постоянного состава согласно диаграмме T-N, которая была перестроена из диаграммы P-N.

Для проведения изотерм в областях влажного и перегретого пара в диаграмме (рис.4) нанесены вспомогательные кривые для различных давлений по рассчитанным равновесным концентрациям жидкой и паровой фаз.

Для удобства проведения инженерных расчетов мольная концентра-

ция N в диаграмме заменена массовой - } .

Все расчеты и аппроксимации, необходимые для построения диаграммы, выполнялись на ЭВМ "ПромИнъ-2".

Знание термодинамических свойств смеси позволяет выбрать цикл и оценить его степень термодинамического совершенства, рассчитать основные конструктивные и эксплуатационные показатели холодильных машин на таких рабочих веществах. В диссертации рассмотрены простые и сложные циклы холодильных машин на гетероазеотропных смесях агентов. Подбирая компоненты смеси и изменяя их концентрации, можно для реализации простого обратного цикла получить рабочие тела с различными термодинамическими свойствами, позволяющими либо увеличить холодопроизводительность установки, либо получить более низкую температуру кипения, благодаря чему расширяется область применения одноступенчатых холодильных машин.

При реализации сложных гетероазеотропных циклов проводится разделение смеси на жидкие фракции с использованием их для регулирования холодопроизводительности и температуры кипения, одновременного получения нескольких температур в испарителях, изменения температур кипения при фиксированной холодопроизводительности и др.

Гетероазеотропные смеси позволяют создать ряд новых схем холодильных машин, обладающих определенными преимуществами по сравнению с одноагентными. В работе подробно рассмотрены десять различных модификаций схем компрессионных и эжекторных холодильных машин, проведен их анализ, отмечены преимущества и недостатки.

Процессы простого цикла с одноступенчатым сжатием в диаграмме энтальпия-концентрация системы $NH_3-CF_2CF_2$ и состояния рабочего тела в узловых точках приведены на рис.5. Характерным для такого цикла является то, что в диаграмме в области парообразования существует изобарический треугольник, в плоскости которого температура постоянна и равна гетероазеотропной. Данная система в пределах треугольника находится в трех фазах (две жидкие и одна паровая), а на каждой из сторон - в двух фазах (на основании - жидкость - жидкость, на боковых сторонах - жидкость-пар).

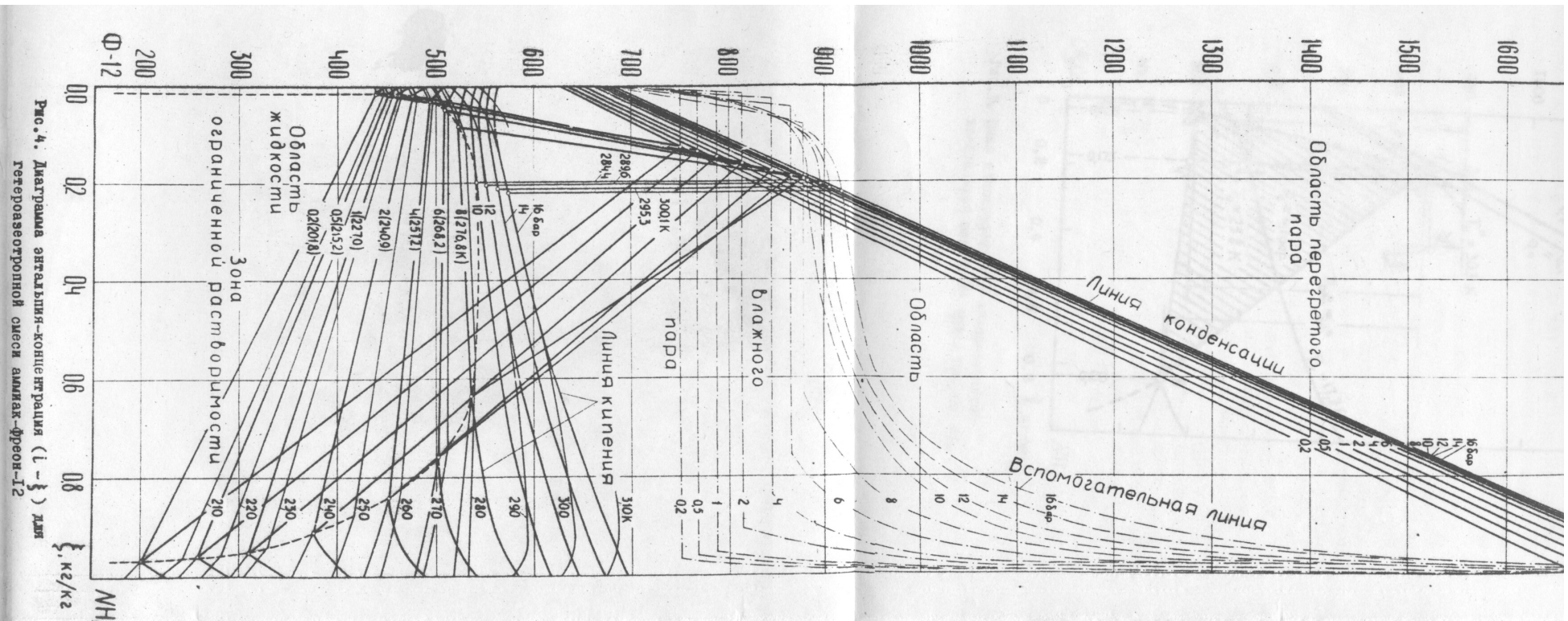


Рис. 4. Диаграмма анталяпия-концентрации (I - x) для гетероазеотропной смеси аммиак-фреон-12

Рассматриваемая простейшая схема холодильной машины идентична одноагентной, однако процессы, происходящие в ее элементах, имеют ряд особенностей. Неизотермичность процесса конденсации тресвет, с одной стороны, чтобы он протекал в аппарате противоточного типа для уменьшения потерь от внешней необратимости при теплообмене, а, с другой стороны, процессы фазовых превращений должны происходить внутри труб для обеспечения непрерывного контакта пара и жидкости, способствующего уменьшению внутренней необратимости и исключающего возможность залегания одного из компонентов в аппарате.

Важным преимуществом гетероазетропной смеси $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ является кипение в интервале температур 215 - 268K на 10-14 град. ниже по сравнению с аммиаком при том же давлении, а при одинаковой температуре - при более высоком давлении.

В таблице I приведены основные расчетные характеристики одноступенчатой холодильной машины ($V_R = 0,0118 \text{ м}^3/\text{с}$) на фреоне-12, аммиаке и смеси $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ при следующих условиях: $T_K = 303 \text{ K}$, $T_0 = 258 \text{ K}$ и $T_{\text{вс.}} = 263 \text{ K}$.

Таблица I

№ п/п	Наименование величин	CF_2CF_2	NH_3	$\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$
1.	Давление конденсации P_K , бар	7,53	11,66	17,20
2.	Давление кипения P_0 , бар	1,85	2,41	4,15
3.	Отношение давлений P_K/P_0	4,07	4,84	4,14
4.	Разность давлений $(P_K - P_0)$, бар	5,68	9,25	13,05
5.	Температура нагнетания T_H , K	316,3	380,1	335,1
6.	Коэффициент подачи компрессора λ	0,794	0,765	0,786
7.	Холодопроизводительность Q_0 , кВт	11,2	18,3	24,2
8.	Теоретический холодильный коэффициент ξ_T	4,50	4,61	5,20
9.	Объемная холодопроизводительность Q_v , кВт/м ³	974,6	1551	2051

Из приведенных данных видно, что смесь по многим показателям лучше ее компонентов, за исключением давления конденсации P_K и разности давлений конденсации и кипения $(P_K - P_0)$, которые при равных температурных условиях выше по сравнению с аммиаком.

Неожиданным оказалось увеличение Q_0 установки на смеси по сравнению с аммиаком, что объясняется ростом удельной объемной холодопроизводительности смеси q_v вследствие преобладающего темпа уменьшения удельного объема пара ψ относительно удельной весовой холодопроизводительности q_0 .

Аналитическое исследование вопроса целесообразности использования в простейшей схеме регенеративного паро-жидкостного теплообменника на данной смеси показало, что холодильный коэффициент регенеративного цикла уменьшается.

Основные характеристики одноступенчатой холодильной машины на смеси $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ и чистых компонентах для различных температур кипения при фиксированной температуре конденсации представлены на рис. 6 и 7.

Из рис. 6 видно, что кривая разности давлений $(P_K - P_0)$ для смеси проходит более круто, чем для фреона-12 и аммиака. Однако отношение этих давлений (P_K/P_0) для смеси проходит более полого по сравнению с аммиаком. Такое поведение смеси предопределяет возможность работы одноступенчатого компрессора в области более низких температур. Коэффициент подачи компрессора на смеси выше, чем на аммиаке, что объясняется меньшими значениями степени сжатия и температуры нагнетания.

Теоретический холодильный коэффициент компрессора ξ_T на смеси (рис. 7) на 10-13 % больше, чем на аммиаке.

Кривая зависимости объемной холодопроизводительности компрессора на смеси (рис. 7) проходит более круто по сравнению с чистыми компонентами. Заштрихованная область 4 - поле регулирования холодопроизводительности в пределах зоны несмесимости при постоянной температуре кипения. Такое регулирование производительности на смеси осуществляется при оптимальном использовании объема цилиндра.

xv 952

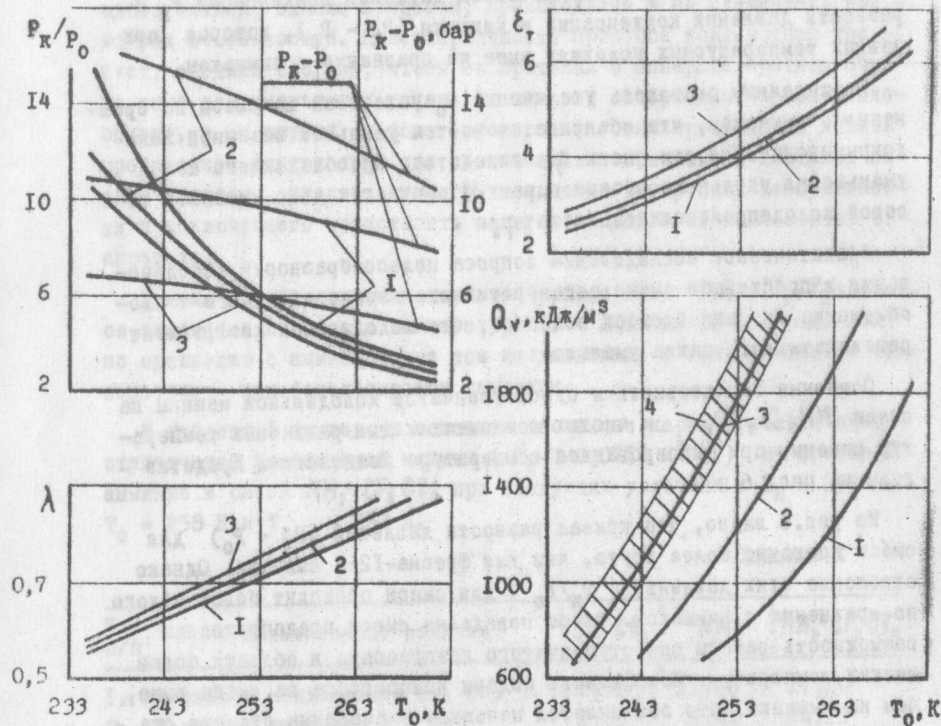


Рис.6. Зависимость отношения и разности давлений конденсации и кипения, коэффициента подачи компрессора от температуры кипения (при $T_K = 303 \text{ K}$):
1 - NH_3 ; 2 - $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$; 3 - CF_2CF_2 .

Рис.7. Зависимость теоретического холодильного коэффициента и объемной холодопроизводительности компрессора от температуры кипения (при $T_K = 303 \text{ K}$):
1 - CF_2CF_2 ; 2 - NH_3 ; 3 - $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$; 4 - $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ при регулировании состава смеси в пределах зоны ограниченной растворимости.

ров компрессора, так как состав пара, его давление и температура остаются постоянными. Специфика поведения смеси $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ позволяет сравнительно легко автоматизировать этот процесс в зависимости от тепловой нагрузки.

Термодинамический анализ циклов холодильной машины на смеси $\text{NH}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2$ и чистых компонентах, проведенный на основе эксергетических балансов установки в целом и ее отдельных элементов, показал, что наибольшие потери от необратимости наблюдаются для аммиака в конденсаторе, а для фреона-12 - в регулирующем вентиле. Цикл на данной смеси имеет более высокий эксергетический к.п.д. за счет меньших потерь от необратимости при конденсации высококипящего компонента и дросселирования низкокипящего компонента.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали целесообразность и перспективность использования гетероазеотропных смесей агентов в компрессионных холодильных машинах.

В В О Д Н

I. Анализ свойств гетероазеотропов и обзор отечественной и зарубежной информации показал перспективность использования таких систем в тепловых насосах, компрессионных и эжекторных холодильных машинах, дроссельных рефрижераторных системах, в химической технологии и др.

Основные преимущества применения гетероазеотропов сводятся к следующему:

- расширению температурных границ использования одноступенчатых компрессионных холодильных машин;
- одновременному или последовательному получению нескольких температур кипения при том же давлении в испарителях с различными температурными уровнями;
- автоматическому регулированию холодо- или теплопроизводительности, а также температуры кипения при переменных тепловых нагрузках;

- г) получению большей теплоты парообразования и меньшей степени сжатия в компрессоре при равных температурных условиях по сравнению с компонентами смеси и некоторыми другими агентами;
- д) повышению экономичности и эффективности работы парозжекторных холодильных машин;
- е) получению температур в интервале 65–100 К в дроссельных рефрижераторных системах с высокими энергетическими показателями и др.

2. Для определения возможности использования смеси аммиак – фреон-12 в холодильной технике впервые синтетическим методом на разработанном экспериментальном стенде получены данные по растворимости этой системы в диапазоне температур 180–320 К. Смесь имеет верхнюю критическую точку растворения ($T_{кр} = 284,39$ К, $N_{кр} = 70,8$ % мол. аммиака). Установлен тип диаграммы фазового равновесия жидкость–пар, характеризуемый наличием гетероазеотропа.

3. Впервые получены Р–Т–х–у–данные системы $NH_3-CF_2CF_2$ в интервале температур 213–313 К и давлений до 25 бар, позволяющие качественно и количественно оценить поведение вещества и рассчитать его термодинамические свойства. Р–Т–N – зависимость данной системы исследовалась статическим методом на созданной экспериментальной установке. Состав паровой фазы рассчитывался по разработанному алгоритму и составленной программе на ЭВМ "М-220М".

4. Построена диаграмма энтальпия–концентрация смеси аммиак–фреон-12 в интервале температур 200–310 К и давлений 0,2–16,0 бар, которая необходима для оценки достоинств смеси и проведения основных расчетов, связанных с проектированием биагентных холодильных машин. Энтальпии системы рассчитывались с учетом реального поведения компонентов в паровой и жидкой фазах, а также теплот смешения в жидкой фазе.

Полученная диаграмма позволяет проводить расчеты с точностью, достаточной для инженерной практики.

5. На основании разработанной методики графо–аналитического расчета получены характеристики одноступенчатой холодильной машины на смеси $NH_3-CF_2CF_2$ при $T_K = 303$ К и $T_0 = 233 - 258$ К.

Смесь имеет следующие преимущества по сравнению с аммиаком: теоретический холодильный коэффициент компрессора выше на 10–13 %, а коэффициент подачи – на 4,5 %; температура нагнетания компрессора на 35–40 град. ниже; отношение давлений конденсации и кипения (P_K/P_0) на 16 % меньше. Неожиданным оказалось увеличение холодопроизводительности установки на смеси в среднем на 40 % по сравнению с легкокипящим компонентом. Вместе с тем, значения давления P_K и разности давлений ($P_K - P_0$) при равных температурных условиях по сравнению с аммиаком возрастают, примерно, на 40 %. Холодильный коэффициент регенеративного цикла на данной смеси несколько снижается (на 6–8 %).

6. Для реализации обратных циклов на подобных смесях рекомендуется применение противоточных аппаратов с внутритрубной конденсацией.

7. Использование смеси $NH_3-CF_2CF_2$ в компрессионных холодильных машинах позволяет получить при тех же давлениях в испарителе температуры кипения на 10–14 град. ниже по сравнению с аммиаком и до $T_0 = 228$ К работать без вакуума. Кроме того, возможно сравнительно легко автоматизировать процесс получения переменной холодопроизводительности и температуры кипения, регулирования холодопроизводительности при постоянной температуре кипения, что создает определенную универсальность такой установки.

8. Термодинамический анализ циклов холодильной машины на смеси $NH_3-CF_2CF_2$ и чистых компонентах показал, что смесь энергетически выгодно отличается за счет уменьшения эксергетических потерь в конденсаторе и регулирующем вентиле.

9. Расчетные и экспериментальные исследования показали перспективность использования гетероазеотропных смесей в компрессионных холодильных машинах и подтвердили целесообразность дальнейшего изучения их физико–химических и термодинамических свойств, а также вопросов тепло- и массообмена при фазовых переходах.

10. Разработанные методики и созданная экспериментальная база в настоящее время используются в научно-исследовательской лаборатории ОТИХП для определения теплофизических и термодинамических свойств гетероазеотропных смесей - перспективных рабочих веществ для холодильной техники.

Основные результаты выполненной работы (диаграмма состояния для системы аммиак - фреон-12; расчетные методики гетероазеотропных схем и циклов, методики тепловых и конструктивных расчетов теплообменных аппаратов и др.) переданы для внедрения Одесскому научно-производственному объединению "Холодмаш", создающему опытно-промышленный образец биагентной машины.

Основное содержание диссертации изложено в работах :

1. Чайковский В.Ф., Кузнецов А.П., Волобуев И.В. Свойства и применение смесей агентов в компрессионных холодильных машинах. - В сб.: "Холодильная техника и технология", 1972, Киев, "Техника". Вып.15.

2. Чайковский В.Ф., Кузнецов А.П., Волобуев И.В. Экспериментальное исследование равновесия жидкость-жидкость в системе аммиак-фреон-12. - "Холодильная техника", 1972, № 11.

3. Кузнецов А.П., Волобуев И.В. Определение типа диаграммы фазового равновесия жидкость-пар для системы аммиак - фреон-12. - В сб.: "Холодильная техника и технология", 1973, Киев, "Техника". Вып.16.

4. Кузнецов А.П., Волобуев И.В. Фазовые равновесия жидкость-пар системы аммиак-дифтордихлорметан. - "Журнал физической химии", 1973, т.47, № 4.

Результаты работы докладывались :

- 1) на коллоквиуме лаборатории № 4 ГИАП (руководитель проф. Кричевский И.Р.), Москва, 1972 ;
- 2) на XIII научно-технической конференции молодых специалистов и аспирантов ЗНИИ им.Г.М.Кржижановского, Москва, 1973 ;
- 3) на XXXXI (1972), XXXXP (1973) научных конференциях ОТИХП на секциях "Холодильные машины" и "Инженерная теплофизика", Одесса .

ИР 07561 13.05.74 г. Формат 60 x 84 1/16
 Объем 1,5 п.л.+1 вклейка Зак.№ 1442 Тир.150 экз.
 Городская типография управления по делам издательства,
 полиграфии и книжной торговли Одесского облисполкома.