

УДК 621.56/.59

Прогнозирование свойств бинарной смеси ДМЭ/СО₂ для использования в холодильных машинах

Канд. техн. наук **И. Е. СЯЗИН**¹, д-р техн. наук **Г. И. КАСЬЯНОВ**², д-р техн. наук **А. В. ГУКАСЯН**³,
канд. техн. наук **О. Н. КАМИНИР**⁴

Кубанский государственный технологический университет

¹syazin@gmail.com, ²kasyanov@kubstu.ru, ³aleksandr_gukasyan@mail.ru, ⁴kaminir17@gmail.com

Представлены результаты исследований бинарной смеси, состоящей из диоксида углерода R744 и диметилового эфира RE170, на возможность использования в качестве хладагента на базе хладоновых холодильных машин. Проведено исследование смеси R744/RE170 на сорастворимость. Установлено, что диоксид углерода и диметилэфир обладают достаточно хорошей сорастворимостью. СО₂ и DME при непосредственном контакте по сорбционной способности соотносятся как абсорбат и абсорбент в зависимости от агрегатного состояния, температуры и давления. Показано, что вследствие разности температур и давлений в приграничных областях кривых насыщения компонентов представляется сложным определить сорастворимость, поскольку диоксид углерода, находясь в газообразном состоянии, при дальнейшем охлаждении или повышении давления довольно хорошо растворяется в диметиловоэфире, таким образом образуя с ним гомогенную зеатропную смесь. Установлено, что смесь R744/RE170 имеет большую удельную холодопроизводительность, чем средняя удельная холодопроизводительность большинства хладонов класса HFC и смесевых хладонов. Представлена схема холодильной машины на смеси R744/RE170. Представлены данные результатов испытаний смеси R744/RE170 по определению давления и температуры конденсации и кипения в зависимости от соотношения компонентов, температура нагнетания и всасывания. Поскольку бинарная смесь R744/RE170 раздельно кипящая (зеатропная), она характеризуется температурным глайдом. Приведены формулы по расчету температурного глайда, в качестве базовой экспериментальной переменной принимается коэффициент, устанавливающий зависимость температурного глайда от термодинамических и других показателей компонентов смеси R744/RE170. Кроме этого, исследованы некоторые другие характеристики и особенности смеси R744/RE170, такие, как влияние отделителя жидкости на состав смеси и инертность по отношению к материалам.

Ключевые слова: альтернативные хладагенты; диметиловоэфир, диоксид углерода, машина холодильная, R744, RE170.

Информация о статье:

Поступила в редакцию 27.01.2023, одобрена после рецензирования 06.04.2023, принята к печати 21.04.2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-20-28

Язык статьи — русский

Для цитирования:

Сязин И. Е., Касьянов Г. И., Гукасян А. В., Каминир О. Н. Прогнозирование свойств бинарной смеси ДМЭ/СО₂ для использования в холодильных машинах // Вестник Международной академии холода. 2023. № 3. С. 20-28. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-20-28

Binary mixture of carbon dioxide and dimethyl ether and its properties for use in refrigeration machines

Ph. D. **I. E. SYAZIN**¹, D. Sc. **G. I. KASYANOV**², D. Sc. **A. V. GUKASYAN**³, Ph. D. **O. N. KAMINIR**⁴
Kuban State Technological University

¹syazin@gmail.com, ²kasyanov@kubstu.ru, ³aleksandr_gukasyan@mail.ru, ⁴kaminir17@gmail.com

The results of studies of a binary mixture consisting of carbon dioxide R744 and dimethyl ether RE170 are presented for the possibility of using it as a refrigerant based on freon refrigeration machines. A study of the R744/RE170 mixture for cosolubility was carried out. It has been found that carbon dioxide and dimethyl ether have fairly good cosolubility. CO₂ and DME correlate as absorbate and absorbent in direct contact in terms of sorption capacity, depending on the state of aggregation, temperature and pressure. It is shown that, due to the difference in temperatures and pressures in the near-boundary regions of the saturation curves of the components, it seems difficult to determine the cosolubility, since carbon dioxide, being in a gaseous state, dissolves rather well in dimethylether upon further cooling or increasing pressure, thus forming a homogeneous zeotropic mixture with it. It has been found that the R744/RE170 blend has a higher specific cooling capacity than the average specific cooling capacity of most HFCs and blended refrigerants. The scheme of the refrigerating machine on R744/RE170 mixture is presented. The data of the test results of the R744/RE170 mixture to determine the pressure and temperature of condensation and boiling, depending on the ratio of components, the discharge and suction temperatures

are presented. As R744/RE170 binary mixture is separate boiling one (zeotropic), it is characterized by a temperature glide. Formulas for calculating the temperature glide are given, and the coefficient that establishes the dependence of the temperature glide on the thermodynamic and other indicators of the R744/RE170 mixture components is taken as the basic experimental variable. In addition, some other characteristics and features of the R744/RE170 mixture were investigated, such as the effect of the liquid separator on the composition of the mixture and inertness with respect to materials.

Keywords: alternative refrigerants; dimethyl ether, carbon dioxide, refrigerating machine, R744, RE170.

Article info:

Received 27/01/2023, approved after reviewing 06/04/2023, accepted 21/04/2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-20-28

Article in Russian

For citation:

Syazin I. E., Kasyanov G. I., Gukasyan A. V., Kaminir O. N. Binary mixture of carbon dioxide and dimethyl ether and its properties for use in refrigeration machines. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2023. No 3. p. 20-28. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-3-20-28

Введение

Очередное в истории охлаждение отношений западной цивилизации и русского мира определило существующую на сегодняшний день санкционную конъюнктуру и экономическую ситуацию в целом. Запрет производства хладонов R22 и R12 в постперестроечное время сказался на дальнейшем производстве фторуглеродных хладагентов [1, 2], и поставила российских потребителей хладонов в зависимость от западного поставщика и КНР. Наиболее применяемые в настоящее время модификации хладонов марок R134a, R410a, R404a в России производятся в очень ограниченном количестве и не способны обеспечить весь парк российских холодильного оборудования. Поэтому в настоящее время весьма актуальна проблема разработки нового хладагента для всего парка холодильных машин [3, 4]. Однако следует отметить такие немаловажные факторы, как пожароопасность, что в конечном счете определило ограниченное применение аммиака NH_3 , несмотря на несравненно высокий по отношению к хладагентам показатель теплоты парообразования. Следует также отметить, что в связи с дефицитом хладонов наметилась тенденция к переходу на такие хладагенты, как алифатические углеводороды и спирты. Одним из известных представителей существующих соединений, рассматриваемых в качестве альтернативы хладонам, является изомер этилового спирта диметиловый эфир (сокращенно — диметилэфир, DME) с химической формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Диметилэфир представляет собой инертный газ с характерным запахом с температурой кипения $-23,65^\circ\text{C}$ при давлении 0,1 МПа, имеет международную марку RE170. Известна смесь, состоящая из 75% R152a 25% диметилэфира DME, являющаяся альтернативой R-134a. Недостатком, серьезно ограничивающим применение RE170, является его низкий уровень пожаробезопасности. Учитывая указанный фактор, следует упомянуть об уникальных свойствах диоксида углерода (CO_2), способного менять свойства веществ при его добавлении в определенной пропорции смеси [5]–[8]. Критическая температура RE170 при давлении 5,23 МПа составляет $126,9^\circ\text{C}$, коэффициент растворимости — 35, что гораздо хуже, чем у аммиака (685), но лучше, чем у диоксида углерода (0,88).

Известен также хладон R723, состоящий на 60% из R717 и 40% RE170, это хладагент имеет более высокую

степень растворимости с минеральными маслами, более пологой кривой сжатия (соответственно, температура конца сжатия ниже), более высокой плотностью, обладает химической инертностью. Недостатком этого рабочего вещества, также ограничивающим его применение, является пожароопасность.

Цель и задачи исследования

Целью исследований является определение возможности работы холодильной машины на бинарной смеси R744/RE170.

Задачами исследования являются:

- исследование смеси R744/RE170 на сорастворимость;
- исследование смеси R744 и RE170 на пожароопасность;
- определение удельной холодопроизводительности (в качестве основного критерия работоспособности машины на смеси R744/RE170). Поскольку бинарная смесь R744/RE170 разделянокипящая (зеотропная), в качестве критерия используется также температурный глайд $\Delta t_{\text{см}}$;
- определение характеристик смеси: температурного глайда, влияния отделителя жидкости на состав смеси, инертность по отношению к материалам.

Исследование смеси R744/RE170 на сорастворимость

Поскольку кривая насыщенной жидкости RE170 располагается на термодинамической диаграмме при гораздо более выгодных температуре и давлении, то исследование на сорастворимость двухфазной бинарной системы газ-жидкость проведем при условии, что RE — жидкость, R744 — газ.

Процесс испытания смеси R744/RE170 на сорастворимость проводилась следующим образом (рис. 1):

- 300 г диметилового эфира помещали и герметично закрывали в сосуд высокого давления объемом 500 мл, и вес герметичного сосуда измеряли с помощью электрического весового устройства;
- сосуд под давлением помещали в ванну с постоянной температурой и поддерживали при постоянной температуре;
- R744 вводили с помощью бустерного насоса до получения постоянного давления;

— вес заполненного R744 рассчитывали путем взвешивания до и после заполнения;

— соотношение R744/RE170 (CO₂/DME) определялось автоматически, при достижении в сосуде постоянного давления.

Результаты испытаний смеси R744/E170 на сорастворимость ее компонентов сведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты испытаний смеси R744/E170
на сорастворимость

Table 1

Experiments on cosolubility of R744/E170 mixture

Состав смеси R744/RE170, %	Давление смеси, МПа					
	4,2	2,5	0,8	4,2	2,5	0,8
	Температура смеси, °С					
	-20			10		
90/10	Р	Р	Р	Ч	Ч	Ч
70/30	Р	Р	Р	Ч	Ч	Ч
50/50	Р	Р	Р	Ч	Ч	Ч
30/70	Р	Р	Р	Р	Ч	Ч
10/90	Р	Р	Р	Р	Р	Ч

Примечание: Р — полная; Ч — частичная.

Из проведенных опытов было установлено, что:

— растворимость CO₂ обратно пропорциональна температуре растворения;

— растворимость CO₂ в DME в общем случае подчиняется закону Дальтона — Генри: при постоянной температуре растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью;

— при низкой температуре (при которой CO₂ находится в переохлажденном состоянии) смесь R744/E170 гомогенная;

— R744/E170 представляет собой физическую бинарную хорошо смешивающуюся смесь;

— хорошее смешивание компонентов, если DME — газ, а CO₂ — жидкость, обусловлено тем, что жидкий CO₂ имеет отличные сорбционные свойства, и является хорошим растворителем DME;

— ограниченное смешивание (обозначенное в табл. 1 символом «Ч») может быть следствием разности температур насыщения, другими словами, недостаточная сорастворимость при высокой концентрации CO₂ является следствием того, что при параметрах «Ч» оба компонента смеси находились в парожидкостном или газообразном состоянии. Следовательно, при повышении давления до давления конденсации компонентов наблюдалось бы их полное смешивание;

— DME и CO₂ при изменении температуры и давления смешивания, которую логично было бы назвать температурой и давлением инверсии, меняются местами абсорбат — абсорбент.

Очевидно, что для докритического диапазона CO₂ сорастворимость CO₂-DME можно выразить через формулу:

$$g_{\text{CO}_2} = K_{\text{ж}} P^{k_p} \left(\frac{1}{T} \right)^{\frac{1}{k_t}}, \quad (1)$$

где P — давление газа, МПа;

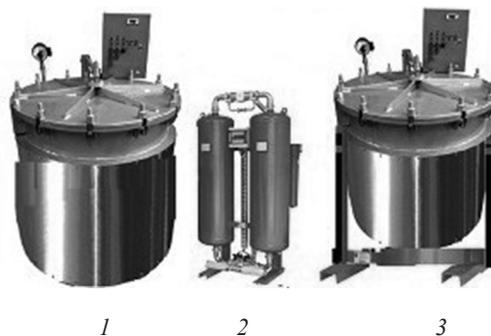


Рис. 1. Аппаратурное оформление метода оценки соотношения смеси R744/RE170: 1 — сосуд под давлением без весов; 2 — емкость с CO₂; 3 — сосуд под давлением с весами

Fig. 1. Equipment for evaluation R744/RE170 mixture ratio: 1 — unpressurized vessel with weighing device; 2 — vessel with CO₂; 3 — pressurized vessel with weighing device

T — температура газа, К;

$K_{\text{ж}}$ — коэффициент, характеризующий сорбционную способность жидкого DME при данных термодинамических параметрах по отношению к газу CO₂;

k_p — коэффициент, характеризующий растворимость CO₂ в зависимости от давления;

k_t — коэффициент, характеризующий растворимость CO₂ в зависимости от температуры, при условии, что $P \geq 0,1$ МПа, $1 > k_p > 0$, $k_p \neq 0$, $k_t > 1$, $k_p \neq 0$, $T > 0$.

Более подробные условия, например диапазон T , будет известен после построения графических зависимостей.

Для холодильных машин важно, чтобы смеси хорошо смешивались при низкой температуре и низком давлении, и при высокой температуре и высоком давлении, этому критерию отвечает смесь R744/E170.

Исследование смеси R744 и RE170 на пожароопасность

Поскольку показатели безопасности зависят от давления и замкнутости объема, в котором происходит контакт компонентов смеси [9]–[12], исследование пожароопасности смеси R744/RE170 приводилось в условиях давления в емкости, равной парциальным давлениям компонентов, и температуре 10 °С, на установке, представленной на рис. 2.

В целях безопасности, испытания на пожароопасность проводились на открытом воздухе следующим образом: из подготовленных баллонов с CO₂ (R744) и C₂H₆O (RE170) емкость испытательная заправлялась на соответствующее значение массовой доли каждого из компонентов $n_{\text{R744}}/n_{\text{RE170}}$ (согласно табл. 1), их количество контролировалось по электронным весам с ценой деления 2 г и погрешностью $\pm 0,5\%$. После заправки газов замерялись давление и температура: давление перед испытанием определялась посредством коллектора манометрического, подключаемого к емкости через клапан Шредера, который соединен с емкостью через специальный трехходовой вентиль, температура — с помощью термодпары электронного мультиметра. Объем емкости составлял 1 дм³. При выпуске газа из емкости к концу клапана подводилось пламя с температурой ≈ 350 °С на небольшом расстоянии от места выхода газа из трубопровода.

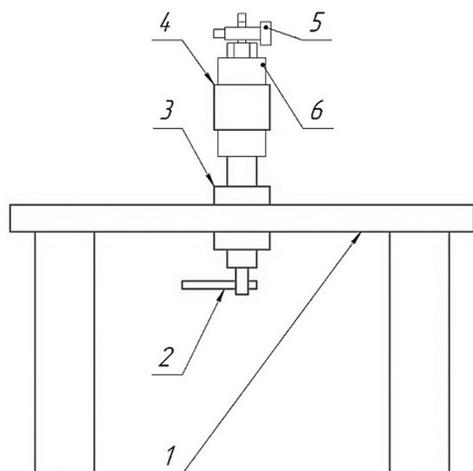


Рис. 2. Установка по испытанию смеси R744/E170 на пожароопасность: 1 — стол испытательный; 2 — ручка механизма крепления штатива; 3 — лапы крепежные штатива; 4 — хомут штатива; 5 — трехходовой вентиль с переходником под клапан Шредера; 6 — емкость испытательная высокого давления со смесью

Fig. 2. Unit for testing flammability of R744/E170 mixture: 1 — testing desk; 2 — stand fixing knob; 3 — stand legs; 4 — stand clamp; 5 — three-way valve with Schrader Valve adapter; 6 — high pressure experimental container with mixture

В табл. 2 сведены результаты испытаний смеси R744/E170 пожароопасность.

Как известно, диметилэфир имеет температуру самовоспламенения, равную 350 °С [13]. Нижний предел взрываемости диметилового эфира при контакте с воздухом 3,4% (по объему), верхний — 27,0%, и контакте с кислородом верхний и нижний пределы составляют 3,9% и 61,6%, соответственно.

Рассмотрим электронные формулы атомов молекул CO₂ и C₂H₆O. Атом кислорода О имеет электронное облако 1s² 2s² 2p⁴ (2 нескомпенсированных электрона на внешнем р-подуровне 2-го уровня). Атом углерода С в обычной конфигурации может иметь электронное облако в виде: 1s² 2s¹ 2p³ и 1s² 2s² 2p², что обуславливает в 4-валентность С (т. е. С имеет 4 нескомпенсированных электрона: 3 — на р-подуровне 2-го уровня и 1 — на s-подуровне 2-го уровня, либо 4 вакантных места на р-подуровне 2-го уровня). Водород Н определяется электронной

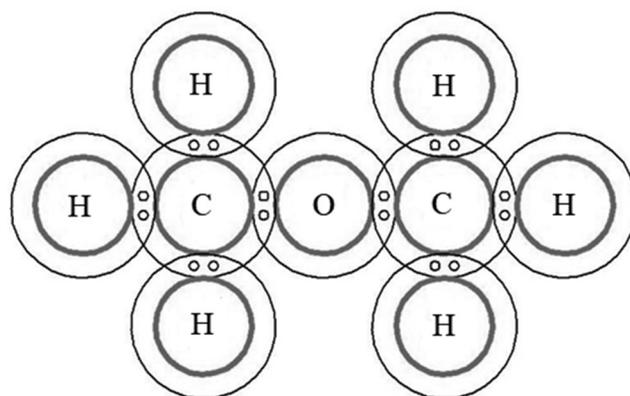


Рис. 3. Электронная структура молекулы диметилэфира
Fig. 3. Electronic structure of dimethyl ether molecule

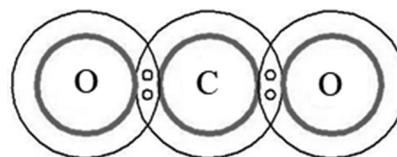


Рис. 4. Электронная структура молекулы диоксида углерода
Fig. 4. Electronic structure of carbon dioxide molecule

конфигурацией в виде 1s¹, т. е. Н имеет 1 неспаренный электрон на s-подуровне 1-го уровня. Электронная структура молекулы диметилэфира представлена на рис. 3.

Электронная структура молекулы диоксида углерода (инертного газа) представлена на рис. 4.

Электронные формулы, как хорошо видно на вышеприведенных рисунках, не оставляют ни одного неспаренного электрона, что обуславливает химическую стабильность атомов, однако только молекула CO₂ стабильна в практически неограниченных пределах, что проявлено не только в химической инертности, но и в отсутствии реакции горения с выделением теплоты и продуктов реакции. В отличие от стабильного CO₂, молекула C₂H₆O, хотя и не имеет неспаренные электроны, как указано выше, но способна вступать в химическую реакцию горения с выделением конечных продуктов горения при условии повышения температура или при контакте с кислородом или другим окислителем. Именно

Результаты испытаний смеси R744/E170 на пожароопасность

Таблица 2

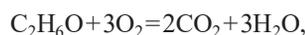
Experiments on flammability of R744/E170 mixture

Table 2

Состав смеси R744/RE170, %	Наблюдаемый эффект (горение)	Парциальное давление P _{R744} при t _k , МПа	Парциальное давление P _{RE170} при t _k , МПа	Давление смеси	
				МПа	бар
90/10	—	4,6	0,38	4,2	42
80/20	—			3,8	38
70/30	—			3,3	33
60/40	—			2,9	29
50/50	—			2,5	25
40/60	—			2,1	21
30/70	—			1,6	16
20/80	едва заметное нестабильное горение (газ)			1,2	12
10/90	едва заметное горение (газ)			0,8	8,0

в молекуле C_2H_6O двух атомов углерода С, которые могут иметь электронные оболочки вида $1s^2 2s^1 2p^3$ и $1s^2 2s^2 2p^2$ и обуславливают реакцию горения, сообщив молекуле некоторое количество энергии в виде порогового значения тепла при наличии окислителя (например, кислорода О) вызывает нестабильность электронных оболочек атомов в молекуле, что определяет переход электронов в атоме углерода С р-уровня на s-уровень или наоборот, при этом в химическую связь вступают молекулы кислорода О, что вызывает распад молекулы C_2H_6O в процессе горения, таким образом, образуются продукты распада C_2H_6O с выделением теплоты в виде горения. Пространственная структура C_2H_6O определяет пороговые температуры процесса горения.

Химическая реакция горения C_2H_6O проходит по схеме:



т. е. одна молекула диметилэфира C_2H_6O при контакте с 3 молекулами молекулярного кислорода O_2 выделяет энергию (горит), образуя конечные продукты реакции в виде 2 молекул диоксида углерода CO_2 и 3 молекул воды H_2O .

В свою очередь, из данных табл. 2 видно, что при повышении концентрации минимальный уровень пожароопасности наблюдается уже при концентрации R744 в смеси, равной более 10...20%, при этом следует учесть, что противовесом увеличения концентрации является общее повышение давление смеси, поскольку в соответствии с законом Дальтона, давление смеси $P_{см}$ равно сумме давлений его компонентов

$$P_{см} = \sum_{i=1}^n P_i, \quad (2)$$

отсюда следует, что давление смеси R744/RE170

$$P_{см} = P_{R744} + P_{RE170}, \text{ МПа}, \quad (3)$$

где P_{R744} — парциальное давление хладагента R744; P_{RE170} — парциальное давление хладагента RE170.

Определение удельной холодопроизводительности

Недостатками, которые могут ограничить применение в смеси R744/RE170 при повышении компонента R744:

— низкая критическая температура T_k R744, равная 31,1 °С;

— высокое давление. Например, при температуре 20 °С давление парожидкостной смеси R744 составляет порядка 5,8 МПа.

Исходя из этого, следует отметить, что в целях замены хладонов на R744/RE170 оптимальным можно считать давление, приблизительно равное давлениям среднетемпературных хладонов или бинарных (зеатропных) смесей, таких, как R410A, R404, R407C.

Определим кажущуюся молекулярную массу компонентов, массовые доли газов и удельную газовую постоянную газовой смеси R744/RE170=50/50.

Кажущаяся молекулярная масса компонентов (CO_2 и C_2H_6O) и смеси:

$$\mu_{см} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i, \quad (4)$$

где r_i — объемная доля компонента смеси;

μ_i — молекулярная масса компонента смеси.

$$\mu_{CO_2} = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а. е. м.};$$

$$\mu_{C_2H_6O} = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 = 46 \text{ а. е. м.};$$

$$\mu_{см} = 44 \cdot 0,5 + 46 \cdot 0,5 = 45 \text{ а. е. м.}$$

При объемном составе $r_{CO_2} = 0,5$ и $r_{C_2H_6O} = 0,5$, массовые доли газов

$$g_i = \frac{r_i \mu_i}{\mu_{см}}. \quad (5)$$

$$g_{CO_2} = 0,5 \cdot 44 / 45 = 0,4889 = 48,9\%;$$

$$g_{C_2H_6O} = 0,5 \cdot 46 / 45 = 0,5111 = 51,1\%.$$

Удельная газовая постоянная смеси:

$$R_{см} = 8314 / \mu_{см} = 8314 / 45 = 184,76 \text{ Дж / (кг} \cdot \text{К)}. \quad (6)$$

Поскольку при температуре ниже $-56,6$ °С и давлении ниже 2 МПа R744 может находиться только в твердом состоянии, давление кипения t_0 смеси R744/RE170 не должно быть ниже этого значения.

Применение R744 сильно ограничивается температурой конденсации, которая влияет на давление, определяющее толщину стенок аппаратов и стоимость холодильной машины в целом. Например, при температуре 22 °С давление R744 составляет более 6 МПа.

Для среднетемпературного хладагента оптимальной может считаться температура, приблизительно равная температуре кипения -30 °С при давлении выше атмосферного (что не вызовет затруднений, связанных с подкачиванием воздуха).

Определим давление газовой смеси R744/RE170=30/70 по формуле

$$P_{см} = P_{R744} \cdot n_{R744} + P_{RE170} \cdot n_{RE170}, \text{ МПа}, \quad (7)$$

для температуры кипения $t_0 = -30$ °С (243,15 К):

$$P_0 = 1,56 \cdot 0,3 + 0,08 \cdot 0,7 = 0,52 \text{ МПа} = 5,2 \text{ бар},$$

и для температуры конденсации $t_k = 30$ °С (303,15 К):

$$P_k = 7,1 \cdot 0,3 + 0,68 \cdot 0,7 = 2,61 \text{ МПа} = 26,1 \text{ бар}.$$

Как видно из результата расчета, давление очень высокое и степень его повышения составляет:

$$\varepsilon = P_k / P_0 = 26,1 / 5,2 = 5,0, \quad (8)$$

что отвечает требованиям одноступенчатой поршневой холодильной машины.

При других соотношениях компонентов смеси R744/RE170 при температуре конденсации $t_k = 30$ °С получим следующие данные по давлению конденсации P_k (табл. 3).

Важно отметить, что необходим выбор соотношения компонентов n_{R744} / n_{RE170} , который обеспечит наиболее высокую температуру конденсации t_k при низком давлении конденсации P_k и достаточно низкой температуре кипения t_0 .

Для исследования возможности работы холодильной машины на смеси R744/RE170 после теоретической проработки построена схема холодильной машины, которая и использовалась для исследований, при этом оборудование (компрессор, теплообменные аппараты) изначально

Таблица 3

Результаты расчета P_k при соотношениях компонентов R744/RE170 и температуре конденсации $t_k=30\text{ }^\circ\text{C}$

Table 3

Calculation of P_k at various R744/RE170 components' ratios and condensation temperature $t_k=30\text{ }^\circ\text{C}$

Состав смеси R744/RE170, %	Парциальное давление P_{R744} при t_k	Парциальное давление P_{RE170} при t_k	Давление конденсации P_k	
			МПа	бар
90/10	7,2	0,68	6,55	65,5
80/20			5,90	59,0
70/30			5,24	52,4
60/40			4,59	45,9
50/50			3,94	39,4
40/60			3,29	32,9
30/70			2,61	26,1
20/80			1,98	19,8
10/90			1,33	13,3

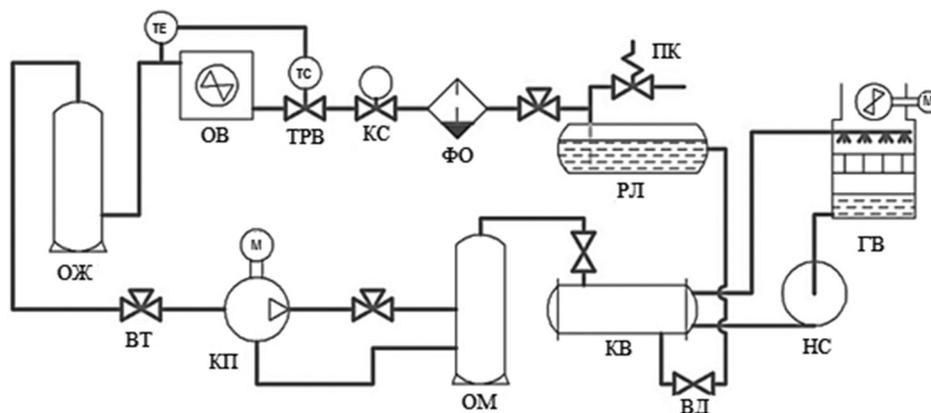


Рис. 5. Схема испытательной холодильной машины: КП — компрессор поршневой; ОМ — отделитель масла; КВ — конденсатор водяной; ВД — вентиль шаровый; НС — насос центробежный; ГВ — градирня вентиляторная; РЛ — ресивер линейный; ПК — клапан предохранительный; ФО — фильтр-осушитель; КС — клапан соленоидный; ТРВ — вентиль терморегулирующий; ОВ — воздухоохладитель; ОЖ — отделитель жидкости

Fig. 5. Experimental refrigeration machine: КП — piston compressor; ОМ — oil separator; КВ — water condenser; ВД — ball faucet; НС — reciprocating pump; ГВ — cooling tower; РЛ — linear receiver; ПК — safety valve; ФО — filter-drier; КС — solenoid valve; ТРВ — thermoregulating valve; ОВ — air-cooler; ОЖ — liquid separator

но предназначалось для работы на смесевых хладагках среднего давления. Схема показана на рис. 5.

При определении удельной холодопроизводительности смеси R744/RE170 следует указать термодинамические параметры работы лабораторной холодильной машины (табл. 4).

Полученные результаты определялись возможностями холодильной машины, в том числе состоянием компрессора и возможностями терморегулирующего вентиля.

Определение характеристик смеси

В результате наблюдений и анализа поведения смеси R744/RE170 в качестве хладагента наблюдались также следующие характеристики и особенности, сведенные в табл. 5.

Изменение тона работы компрессора может быть следствием разных парциальных давлений компонентов и попадания капель жидкости в полость всасывания, поэтому

с точки зрения безопасности гидроудара из-за резкого вскипания вещества при очередном пуске компрессора, а также с точки зрения энергетической эффективности холодильной машины, рационально установить теплообменник для обмена теплом между жидкостью, поступающей из конденсатора, и парожидкостной смесью из испарителя, или предусмотреть регулятор давления на всасывании. Также может быть эффективным процесс отвода тепла от электродвигателя бессальникового компрессора.

Как известно, температурный глайд Δt_0 представляет собой разность между температурой точки росы при заданном давлении t_{\max} и температуры кипения при заданном давлении t_{\min}

$$\Delta t_0 = t_{\max} - t_{\min} \tag{9}$$

Логично предположить, что температурный глайд смеси Δt_0 коррелирует с плотностью смеси ρ , разностью удельных энтальпий компонентов Δi при заданной тем-

Таблица 4
Параметры работы опытной холодильной машины на смеси R744/RE170

Table 4

Operation parameters of experimental refrigeration machine working on R744/RE170 mixture

Температура и давление кипения	$t_0 = -10\text{ °C}$, $P_0 = 0,94\text{ МПа}$
Температура нагнетания	$t_n \approx 70\text{ °C}$
Температура и давление конденсации	$t_k = 25\text{ °C}$, $P_k = 2,4\text{ МПа}$
Перегрев пара в испарителе	$\Delta t_n = 5\text{ °C}$
Перегрев пара на всасывании	$\Delta t_{вс} = 16\text{ °C}$
Температура всасывания	$t_{вс} = 11\text{ °C}$
Степень отношения давлений P_k/P_0	$\varepsilon = 2,55$

температуре кипения t_0 и заключен в разности площадей ΔS , ограничивающих области парожидкостной смеси между кривыми насыщенной жидкости и насыщенного пара термодинамических диаграмм компонентов R744/RE170:

$$\Delta t_0 = f(\Delta i, t_0, \Delta S \dots) \quad (10)$$

Исходя из этих данных можно выполнить ориентировочный расчет температурного глайда:

$$\Delta t_0 = (\Delta h_1 n_1 + \Delta h_2 n_2) k_t, \text{ °C}, \quad (11)$$

где $\Delta h_1, \Delta h_2$ — удельные энтальпии компонентов при данной температуре и давлении смеси, Дж/кг; n_1, n_2 — доли содержания компонентов в смеси; k_t — коэффициент, характеризующий разность температур кипения компонентов смеси для данного значения давления P_0 смеси, и зависящий от таких показателей компонентов при их собственных парциальных давлениях кипения P_0 , как: в первую очередь, степень сухости x и удельная энтальпия Δi , и во вторую — температуропроводность α (что есть функция теплопроводности λ , плотности ρ и изобарной теплоемкости C_p) и удельный объем v (или плотность ρ). Учет всех перечисленных факторов представляет сложную математическую задачу и требует выведение дифференциального уравнения, которое может быть применено только при конкретных параметрах состояния.

Температурный глайд смеси можно назвать характеристикой, определяющей разницу между нижней и высшей температурой кипения смеси при заданных показателях: температура кипения t_0 , n_i , Δh_i каждого из компонентов. Если принять часть уравнения (11) в скобках за Δh , то Δt_0 можно выразить через долю разности энтальпий компонентов

$$\Delta n_h = (\Delta h_{см} - \Delta h) / \Delta h_{см} \times 100, \% \quad (12)$$

Литература

1. Журлова П. Ю., Заболотный Д. Ю., Гаранов С. А. Сравнение пароконденсационного цикла теплового насоса на различных смесевых хладагентах в программном пакете Aspen HYSYS и повышение его эффективности // Холодильная техника. 2017. № 1. С. 38–43.

Таблица 5
Характеристики и особенности смеси R744/RE170

Table 5

Properties of R744/RE170 mixture

Температурный глайд	$\Delta t_0 \approx 5,2\text{ °C}$
*Холодопроизводительность 1 кг при $t_0 = -15\text{ °C}$	$q_0 \approx 275\text{ кДж/кг}$
Влияние отделителя жидкости на состав смеси	Изменение тона работы компрессора, нестабильность давления нагнетания, повышенная вибрация в первое время после пуска компрессора.
Инертность по отношению к материалам	Инертна к черным металлам. При разборке контактирующих со смесью медных поверхностей изменений не замечено.

Примечание: *без учета потерь в аппаратах машины

где $\Delta h_{см}$ — удельная энтальпия смеси, Дж/кг, отсюда логично заключить, что Δn_h определяет интервал Δt_0 (по формуле (9)), поэтому, если Δt_0 выразить в кельвинах

$$\Delta t_0 = \Delta n_h \Delta T k_s, \quad (13)$$

где ΔT — разность температур кипения чистых компонентов при данном давлении смеси, К;

k_s — поправочный коэффициент (определяется опытным путем).

Следует отметить, что полученные расчетные и опытные значения показателей могут отличаться в зависимости от соотношения компонентов смеси, применяемой схемы холодильной машины, компрессора, особенностей терморегулирующего вентиля, состояния и особенностей теплообменных аппаратов и параметров состояния смеси. Только после построения реальной диаграммы смеси R744/RE170 можно узнать точные показатели и на их основе составлять схему и производить расчет холодильной машины.

Таким образом, исследования выявили возможность использования бинарной (зеатропной) смеси R744 и RE170 в качестве холодильного агента. Негативным аспектом увеличения концентрации R744 является повышение давления смеси R744/RE170. Полученный хладагент R744/RE170 является хорошей альтернативой рабочим веществам на основе HFC, C1FC и смесям на их основе благодаря низкой стоимости, доступности и повышенным показателям безопасности, по сравнению, например, с аммиачной смесью R723. Смесью R744/RE170 имеет более низкое давление, чем чистый R744, что позволяет использовать смесь на базе хладонных холодильных машин. Получаемая температура смеси ограничивается в большей степени нижним и верхним давлениями R744.

References

1. Zhurlova P. Yu., Zabolotny D. Yu., Garanov S. A. Comparison of the vapor compression cycle of a heat pump on various mixed refrigerants in the Aspen HYSYS software package and improving its efficiency. *Kholodilnaya tekhnika*. 2017. No. 1. p. 38–43. (in Russian)

2. *Заболотный Д. Ю., Журлова П. Ю., Воронов В. А.* Сравнение парокомпрессионного цикла теплового насоса на различных хладагентах в программном пакете Aspen HYSYS // Молодежный научно-технический вестник. 2016. № 10. С. 12.
3. *Воронов В. А. и др.* Подбор экологичных смесевых хладагентов для парокомпрессионных холодильных машин и тепловых насосов. // Аллея науки. 2017. Т. 2. № 10. С. 712–716.
4. *Сязин И. Е.* Проектирование скороморозильного аппарата для криозамораживания растительного сырья. Системы холодоснабжения: монография. Краснодар: Экоинвест, 2016. 100 с.
5. *Сязин И. Е. и др.* Автоматизированные системы CO₂-технологий: монография. Краснодар: Экоинвест, 2021. 110 с.
6. *Касьянов Г. И., Яралиева З. А., Ахмедов М. Э.* Технология плодово-ягодных криопорошков. Краснодар: Экоинвест, 2018. 155 с.
7. *Касьянов Г. И.* Технология получения легкой воды криостатическим способом // Совершенствование технологии консервирования сырья растительного и животного происхождения: Матер. межд. науч.-практ. конф., Краснодар, 18 мая 2021 г. Краснодар: КубГТУ, 2021. С. 238–241.
8. *Сязин И. Е., Гукасян А. В.* Обоснование применения способов анализа энергоэффективности внедрения технических решений в области низкотемпературной техники на основе уравнений теплоэнергетического баланса // Вестник Международной академии холода. 2023. № 1. С. 93–98. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-1-93-98
9. *Вогман Л. П.* Особенности физикохимических, пожаровзрывоопасных свойств аммиака и пожарная опасность объектов защиты, в которых он используется // Холодильная техника. 2020. № 3. С. 30–37.
10. *Bolaji B. O.* Energy and Thermal Conductivity Assessment of Dimethyl-Ether and its Azeotropic Mixtures as Alternative Low Global Warming Potential Refrigerants in a Refrigeration System // *Environmental and Climate Technologies*, 25 January 2021. 2021. P. 12–28.
11. *Zharov A. A. et al.* Carbon dioxide and dimethyl ether mixture as a refrigerant for air conditioning systems for space ground-based infrastructure. // AIP Conference Proceedings: XLIII Academic Space Conference: Dedicated to the Memory of Academician S. P. Korolev and Other Outstanding Russian Scientists — Pioneers of Space Exploration, Moscow, 28.01.19–01.02.2019. Vol. 2171. Moscow: American Institute of Physics Inc., 2019. P. 120009.
12. *Ciccolini R. P. et al.* Vapor — Liquid equilibrium data and predictive correlations for the carbon dioxide — Dimethyl carbonate binary mixture. // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2010. Vol. 55. No 8. P. 2673–2681.
13. *Кузьменко И. Е., Лейнасаре Д. А.* Пропелленты на аэрозольных упаковках. Латв. ССР: Химия, 1970. 206 с.
2. *Zabolotny D. Yu., Zhurlova P. Yu., Voronov V. A.* Comparison of the vapor compression cycle of a heat pump using various refrigerants in the Aspen HYSYS software package. *Youth scientific and technical bulletin*. 2016. No. 10. P. 12. (in Russian)
3. *Voronov V. A.* Selection of environmentally friendly mixed refrigerants for vapor compression refrigerating machines and heat pumps. *Alley of Science*. 2017. V. 2. No. 10. S. 712–716. (in Russian)
4. *Syazin I. E.* Design of a quick freezer for cryofreezing of vegetable raw materials. *Refrigeration systems: monograph*. Krasnodar: Ecoinvest, 2016. 100 p. (in Russian)
5. *Syazin I. E. and others.* Automated systems of CO₂-technologies: monograph. Krasnodar: Ecoinvest, 2021. 110 p. (in Russian)
6. *Kasyanov G. I., Yaraliev Z. A., Akhmedov M. E.* Technology of fruit and berry cryopowders. Krasnodar: Ecoinvest, 2018. 155 p. (in Russian)
7. *Kasyanov G. I.* Technology for obtaining light water by cryostatic method. *Improving the technology of preserving raw materials of plant and animal origin: Mater. int. scientific-practical. Conf.*, Krasnodar, May 18, 2021. Krasnodar: KubGTU, 2021. P. 238–241. (in Russian)
8. *Syazin I. E., Gukasyan A. V.* Substantiating the application of methods for analyzing the energy efficiency from the implementation of technical solutions in the field of low-temperature technology based on the heat and power balance equations. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2023. No 1. p. 93–98. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-1-93-98 (in Russian)
9. *Vogman L. P.* Features of the physicochemical, fire and explosion hazardous properties of ammonia and the fire hazard of protection objects in which it is used. *Kholodilnaya tekhnika*. 2020. No. 3. S. 30–37. (in Russian)
10. *Bolaji B. O.* Energy and Thermal Conductivity Assessment of Dimethyl-Ether and its Azeotropic Mixtures as Alternative Low Global Warming Potential Refrigerants in a Refrigeration System. *Environmental and Climate Technologies*, 25 January 2021. 2021. P. 12–28.
11. *Zharov A. A. et al.* Carbon dioxide and dimethyl ether mixture as a refrigerant for air conditioning systems for space ground-based infrastructure. AIP Conference Proceedings: XLIII Academic Space Conference: Dedicated to the Memory of Academician S. P. Korolev and Other Outstanding Russian Scientists — Pioneers of Space Exploration, Moscow, 28.01.19–01.02.2019. Vol. 2171. Moscow: American Institute of Physics Inc., 2019. P. 120009.
12. *Ciccolini R. P. et al.* Vapor — Liquid equilibrium data and predictive correlations for the carbon dioxide — Dimethyl carbonate binary mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2010. Vol. 55. No 8. P. 2673–2681.
13. *Kuzmenko I. E., Leinasare D. A.* Propellants on aerosol cans. *Latv. SSR: Chemistry*, 1970. 206 p. (in Russian)

Сведения об авторах

Сязин Иван Евгеньевич

К. т. н., доцент кафедры технологического оборудования и систем жизнеобеспечения Кубанского государственного технологического университета, 350020, г. Краснодар, ул. Красная, 135, lsyazin@gmail.com.
ORCID 0000-0003-3939-7722

Information about authors

Syazin Ivan E.

Ph. D., Associate Professor of Technological Equipment and Life Support Systems Department of Kuban State Technological University, Russia, 350020, Krasnodar, 135 Krasnaya St., lsyazin@gmail.com. ORCID 0000-0003-3939-7722

Касьянов Геннадий Иванович

Д. т. н., профессор, профессор кафедры технологии продуктов питания животного происхождения Кубанского государственного технологического университета, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, kasyanov@kubstu.ru, ORCID 0000-0001-9848-7715

Kasyanov Gennady I.

Dr. Sc., Professor, Professor of the Department of Food Technology of Animal Origin of Kuban State Technological University, Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moskovskaya St., kasyanov@kubstu.ru, ORCID 0000-0001-9848-7715

Гукасян Александр Валерьевич

Д. т. н., доцент, директор Института механики, робототехники, инженерии транспортных и технических систем Кубанского государственного технологического университета, 350020, г. Краснодар, ул. Красная, 135, aleksandr_gukasyan@mail.ru, ORCID 0000-0003-3622-448X

Gukasyan Aleksandr V.

Dr. Sc., Associate Professor, Director of the Institute of Mechanics, Robotics, Engineering of Transport and Technical Systems of Kuban State Technological University, Russia, 350020, Krasnodar, 135 Krasnaya St., aleksandr_gukasyan@mail.ru, ORCID 0000-0003-3622-448X

Каминир Ольга Николаевна

К. т. н., доцент кафедры общей математики Кубанского государственного технологического университета, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, kaminir17@gmail.com, ORCID 0000-0002-8506-6126

Kaminir Olga N.

Ph. D., Associate Professor of Department of General Mathematics of Kuban State Technological University, Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moskovskaya St., kaminir17@gmail.com, ORCID 0000-0002-8506-6126



Статья доступна по лицензии
Creative Commons «Attribution-NonCommercial»

Памяти Галимовой Ларисы Васильевны



23 июля 2023 года ушла из жизни Лариса Васильевна Галимова, доктор технических наук, профессор, академик Международной академии холода, председатель Астраханского регионального отделения Международной академии холода. Большая часть ее жизни связана с Астраханским государственным техническим университетом (АГТУ), который ранее носил название Астраханский технический институт рыбной промышленности и хозяйства. В этом вузе она работала с 1963 года, заведовала кафедрой «Холодильные машины», занимала должность декана Механического факультета АГТУ, с 2003 года являлась профессором кафедр «Холодильные машины» и «Теплоэнергетика и холодильные машины».

Лариса Васильевна квалифицированный, известный и авторитетный специалист по холодильной технике. За 60 лет педагогической и научной деятельности ею подготовлено большое число инженерных и научных кадров для холодильной отрасли нашей страны и зарубежных государств. Она была работоспособным и добросовестным педагогом и ученым. Подготовленные под ее руководством диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, защищавшиеся в диссертационном совете Университета ИТМО, всегда отличались глубиной научных результатов.

Она часто выступала оппонентом при защитах диссертаций в диссертационном совете университета ИТМО. Будучи специалистом высокой квалификации, она всегда видела суть работы, ее достоинства, недостатки и перспективы дальнейших исследований по теме защищаемой работы.

Лариса Васильевна была одним из организаторов Международной академии холода, одним из активнейших ее членов, длительное время возглавляла Астраханское региональное отделение академии.

Лариса Васильевна была чутким и доброжелательным человеком, истинным патриотом нашей страны. Светлая память большому педагогу и ученому Ларисе Васильевне Галимовой, нашему коллеге и другу.

*Президиум Международной академии холода,
редакция журнала «Вестник МАХ»
выражают искренние соболезнования родным и близким Л. В. Галимовой.*

