Energetyka

Prof. Maciej Chorowski

Chłodnictwo & Kriogenika

Wykład 1 – Chłodnictwo i kriogenika - definicje, czynniki chłodnicze i kriogeniczne

KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Literatura do wykładu

- Maciej Chorowski „Kriogenika – podstawy i zastosowania" – IPPU Masta 2007
- Zbigniew Królicki „Termodynamiczne podstawy obniżania temperatury" Oficyna Wyd. PWr 2006
- Kazimierz Maczek, Mieczysław Mieczyński „Chłodnictwo", skrypt PWr
- Konspekty do wykładów.

Konspekt wykładu

Wykład 1.

- Chłodnictwo i kriogenika – podstawowe pojęcia.
- Rys historyczny rozwoju chłodnictwa
- Jak zrealizować obieg chłodniczy
- Podstawowe własności czynników chłodniczych i kriogenicznych (kriogenów).

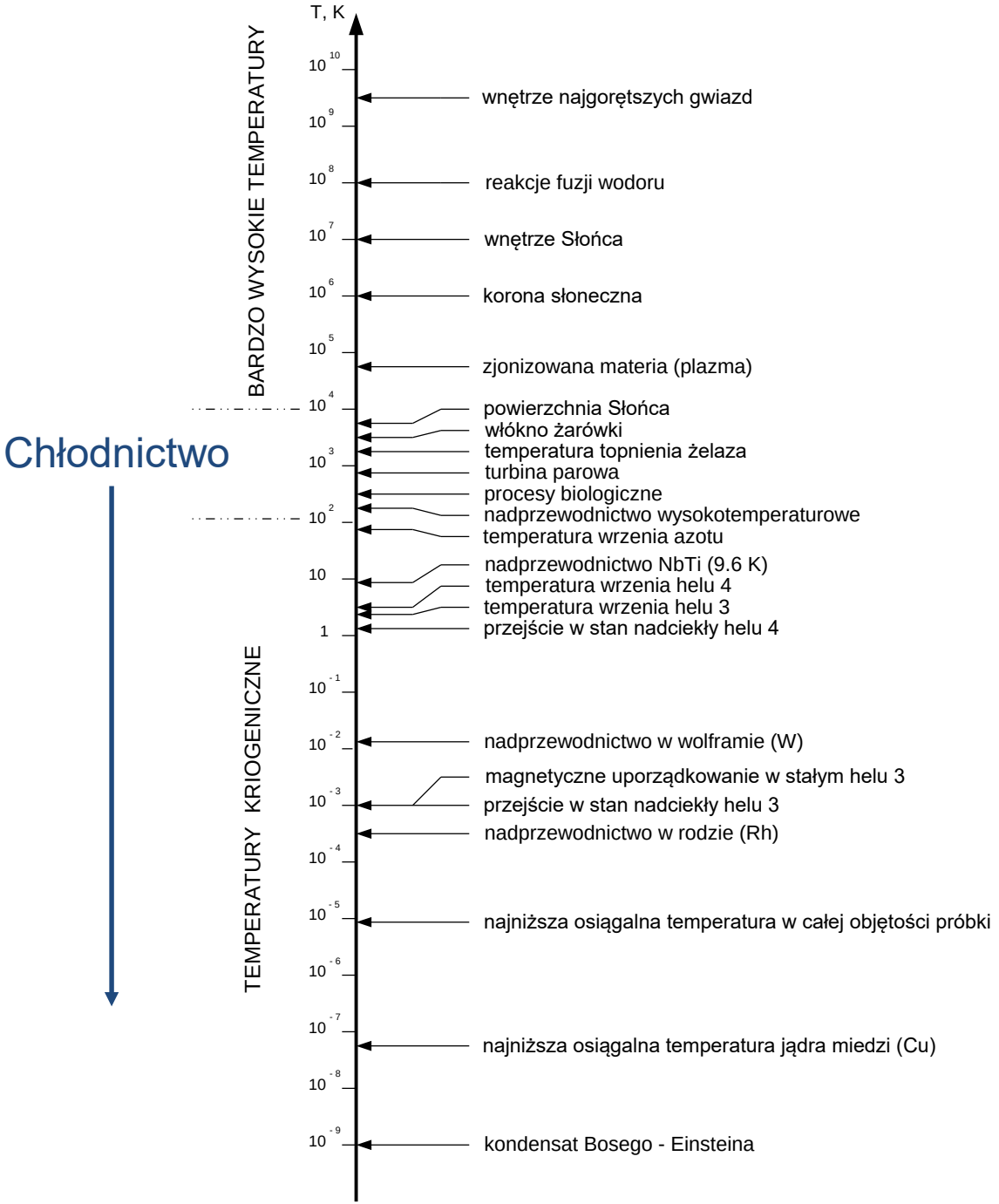
Chłodnictwo – pojęcia podstawowe

- Chłodnictwo jest nauką i techniką osiągania i utrzymywania temperatur obniżonych w stosunku do temperatury początkowej ciała lub temperatury otoczenia. Chłodnictwo w ujęciu potocznym oznacza technologie pozwalające na uzyskanie temperatur do kilkudziesięciu stopni poniżej zera Celsjusza. Rozumiane w ten sposób temperatury „chłodnicze" występują na Ziemi w sposób naturalny (np. w okresie zimowym na obszarach o klimacie kontynentalnym) . Najniższa zarejestrowana temperatura to -89°C (lipiec 1983, stacja Wostok, Antarktyka).
- Natomiast zgodnie z konwencją przyjętą przez Międzynarodowy Instytut Chłodnictwa, kriogenika oznacza metody uzyskiwania temperatur poniżej 120 K. Słowo to pochodzi z języka greckiego:
  kruos – zimno, genos – tworzenie
  Temperatury kriogeniczne nie występują na Ziemi spontanicznie, są osiągalne w przestrzeni kosmicznej, której temperatura równowagowa wynosi 2,71 K co odpowiada – 270,44 ºC. Natomiast najniższa temperatura osiągnięta w laboratorium to 280 pK (10^{-12} K). Kriogenika jest więc dziedziną, gdzie człowiek „pokonał naturę" i to o kilka rzędów wielkości!!!

Chłodnictwo (i kriogenika) są często kluczowymi technologiami, gdyż *w* niskich temperaturach:
- ulegają spowolnieniu bądź zatrzymaniu wszelkie reakcje (co umożliwia przechowalnictwo żywności i tkanek)

- przejawiają się nowe własności materii, np. skroplenie gazów takich jak azot, wodór, hel, nadciekłość i nadprzewodnictwo)

-zmniejsza się nieuporządkowanie substancji, znikają szumy (co wykorzystuje się np. w detektorach, krioelektronice) .



„Chłodnictwo naturalne” - w 2. połowie XIX wieku głównymi amerykańskimi produktami eksportowymi były bawełna i lód. Podobnie lód eksportowano z Norwegii

Skala chłodnictwa naturalnego:

Rzeką Hudson spławiano 2 mln ton lodu rocznie (lata 90-te XIX wieku), do Nowego Jorku sprowadzano lód też z Kanady i Norwegii

Rys historyczny inżynierii chłodniczej

1805 Oliver Evans proponuje cykl chłodniczy wykorzystywany w późniejszych chłodziarkach sprężarkowych

1834 Jacob Perkins wykorzystuje koncept Evansa i buduje chłodziarkę

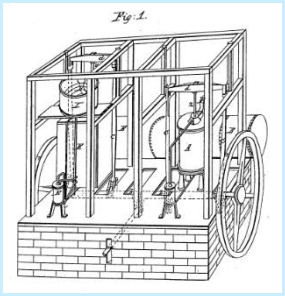
1841 John Gorrie buduje chłodziarkę do produkcji lodu

1920 Wprowadzenie do użytku freonów (czynniki chlorowcopochodne)

1922 Baltzar von Platen oraz Carl Munters budują chłodziarkę absorpcyjną

1940 Rozpowszechnienie się chłodziarek domowych i komercyjnych w USA

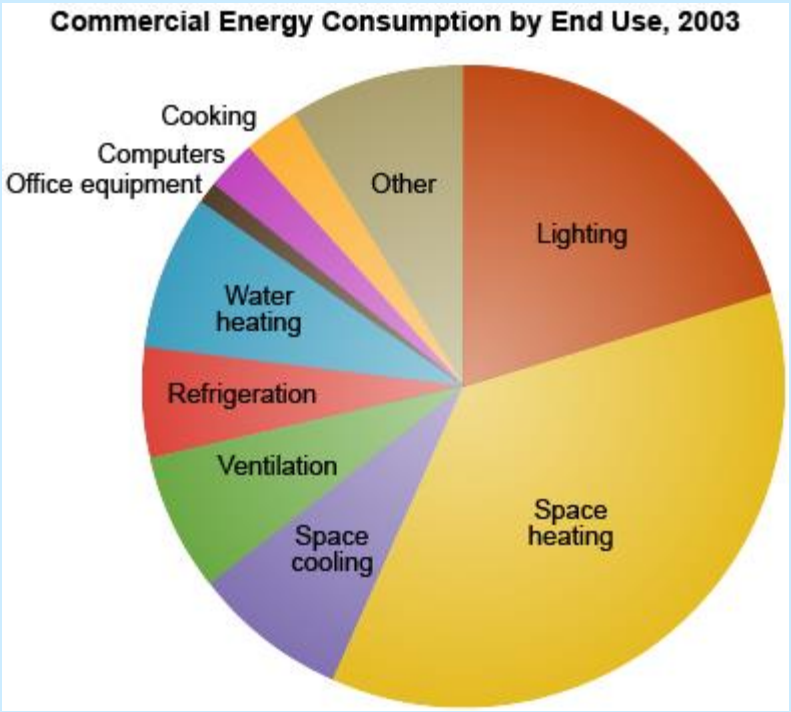
1987 Protokół Montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową, poszukiwanie nowych czynników i technologii w chłodnictwie

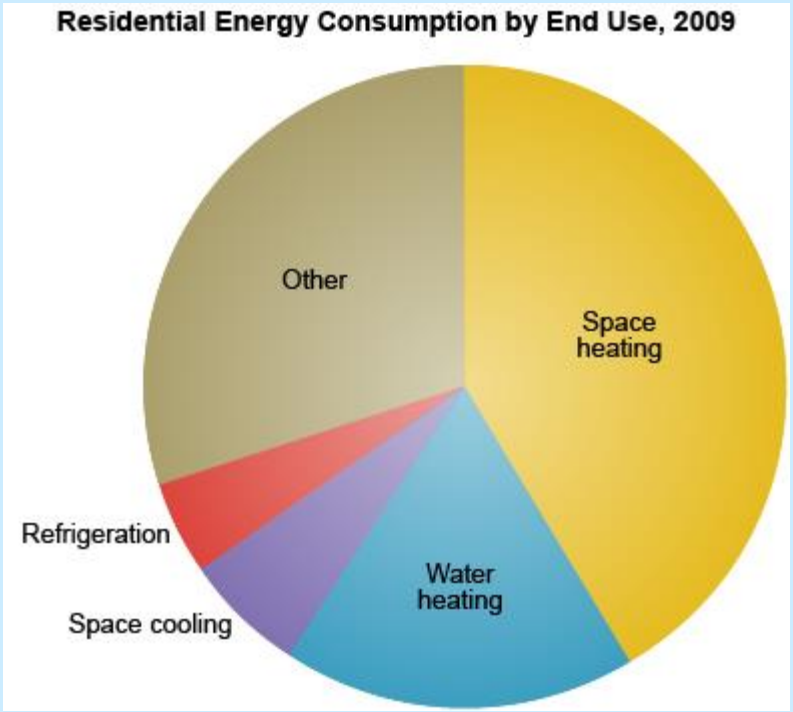


Chłodziarka Johna Gorrie

Pierwsze chłodziarki domowe

Konsumpcja energii na cele chłodnicze





Zużycie energii na cele klimatyzacji i chłodnicze wynosi około 15% globalnego zużycia energii i jest to przede wszystkim energia elektryczna, ale możliwe jest również wykorzystanie energii cieplnej.

Data sources: U.S. Energy Information Administration. 2012. 2009 Residential Energy Consumption Survey. Table CE3.1. Household Site End-Use Consumption in the U.S., Totals and Averages, 2009.
U.S. Energy Information Administration. 2008. 2003 Commercial Buildings Energy Consumption Survey. Table E1A. Major Fuel Consumption (Btu) by End Use for All Buildings.

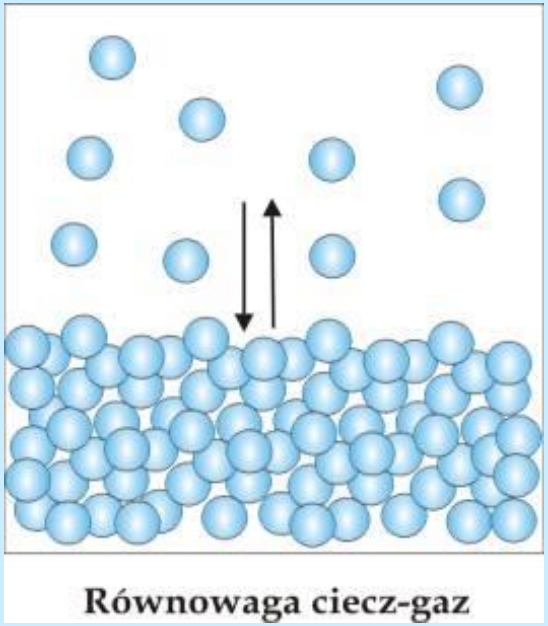
Jak uzyskać temperatury chłodnicze?

Temperatury chłodnicze można uzyskać poprzez realizację obiegu, w którym czynnik chłodniczy będzie wrzał pod niskim ciśnieniem i przy pożądanej niskiej temperaturze.
Czynnik ten byłby następnie skraplany przy temperaturze wysokiej i przy wysokim ciśnieniu.

Najlepiej gdyby realizowany obieg chłodniczy był obiegiem Carnota, lub był do obiegu Carnota zbliżony.
Wtedy realizowany obieg charakteryzował by się najwyższą z możliwych sprawnością termodynamiczną.

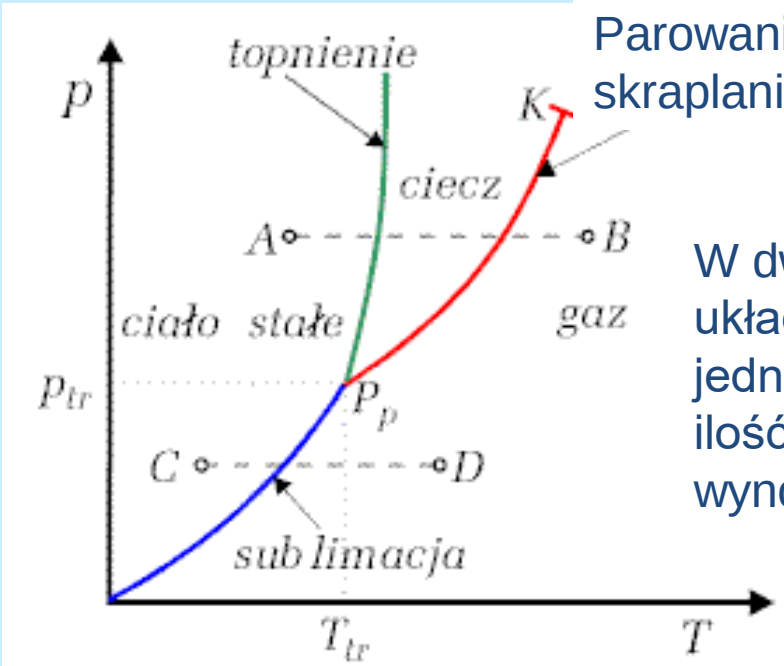
Realizacja sprężarkowego obiegu chłodniczego jest możliwa dzięki zależności temperatury wrzenia/skraplania od ciśnienia.

Parowanie – zależnośc ciśnienia od temperatury



W stanie równowagi ilość cząsteczek opuszczających ciecz i powracających do cieczy jest taka sama. Temperatura parowania zależy od ciśnienia

W układzie jednoskładnikowym i dwufazowym przy określonym ciśnieniu temperatura parowania jest zdeterminowana – wynika to z reguły faz Gibbsa:
S = Nsk – Nfaz + 2
S – ilość stopni swobody
Nsk – ilość składników
Nfaz – ilość faz



Parowanie
skraplanie

W dwufazowym układzie jednoskładnikowym ilość stopni swobody wynosi 1

Chłodzenie przez odparowanie – podstawy termodynamiczne

Równanie Clausiusa-Clapeyrona opisujące zależność ciśnienia parowania od temperatury:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{r}{T\Delta V}$$

Po pominięciu objętości cieczy i obliczeniu objętości pary z równania stanu gazu doskonałego

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rP}{RT^2}$$

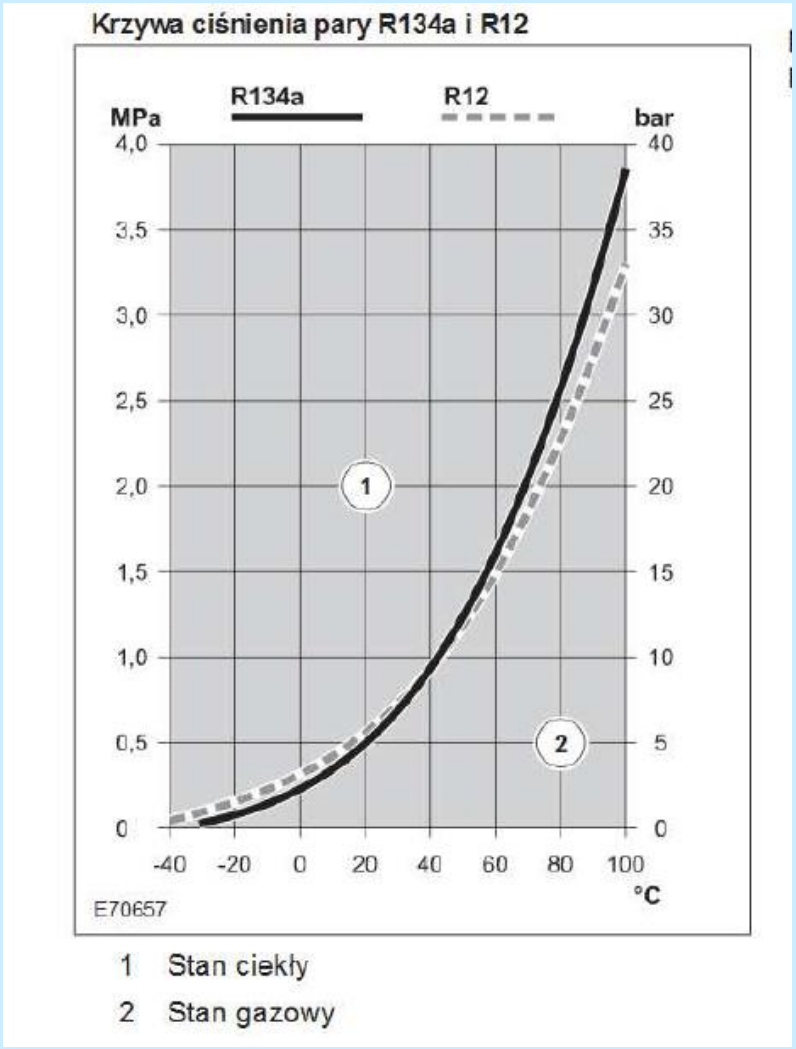
Po scałkowaniu:

$$P \propto e^{-r/RT}$$

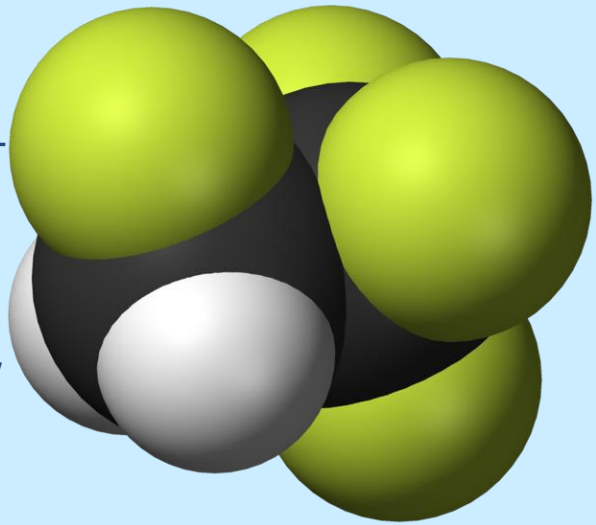
Czynniki chłodnicze (lit. Nowe czynniki chłodnicze i nośniki ciepła, poradnik, MASTA 2004)

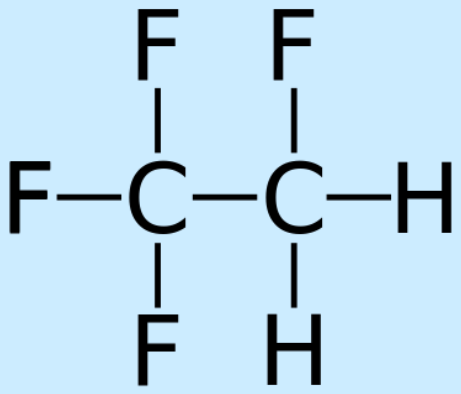
- Czynnik chłodniczy - czynnik termodynamiczny, który uczestniczy w wymianie ciepła w urządzeniu chłodniczym lub pompie ciepła. Wrząc pod niskim ciśnieniem i w niskiej temperaturze pobiera ciepło, które następnie oddaje w trakcie skraplania pod wyższym ciśnieniem i w wyższej temperaturze.
- Temperatury krytyczne czynników chłodniczych są wyższe od temperatury otoczenia
- Temperatury punktu potrójnego czynników chłodniczych muszą być odpowiednio niskie
- Czynnikami chłodniczymi mogą być np. CO_2, woda, amoniak, oraz freon R 22, R134a i inne.

Krzywa parowania R134a – czynnik chłodniczy uważany za bezpieczny dla warstwy ozonowej



Tetrafluoroetan (nazwa kodowa: **R-134a**, $C_2H_2F_4$) – organiczny związek chemiczny, z grupy halogenków alkilowych (freonów) fluoropochodna etanu, używany w chłodnictwie. Nie posiada potencjału ODP, natomiast właściwości termodynamiczne ma podobne do R-12.





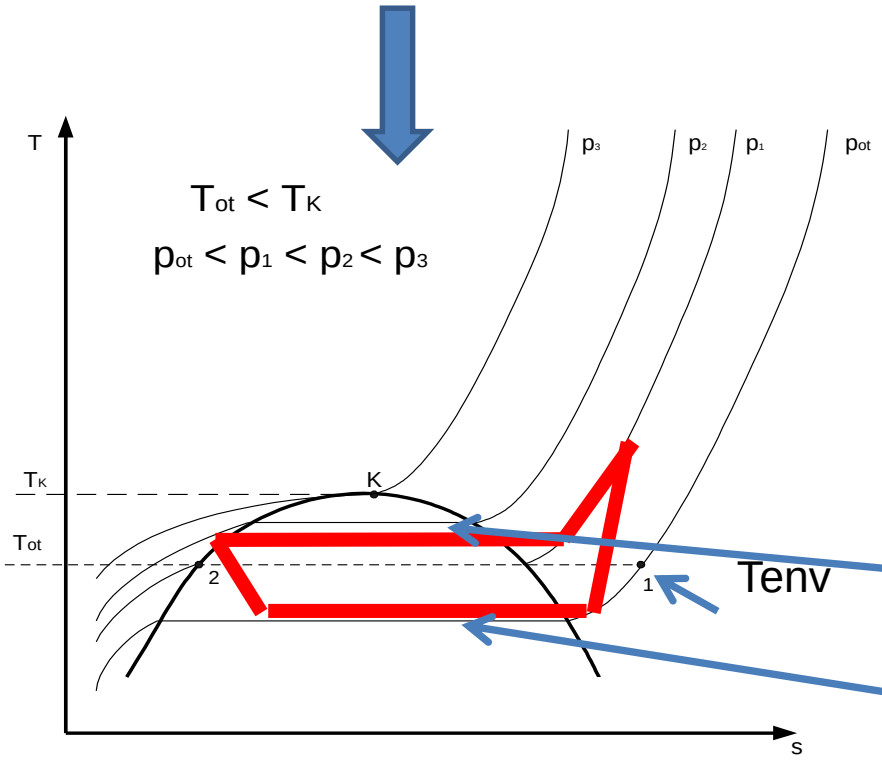
Czynnik chłodniczy R134A czterofluoroetan : CF_3-CH_2F

Masa molowa: 102,0 g/mol
Temperatura wrzenia (0,1013 MPa): -26,3°C

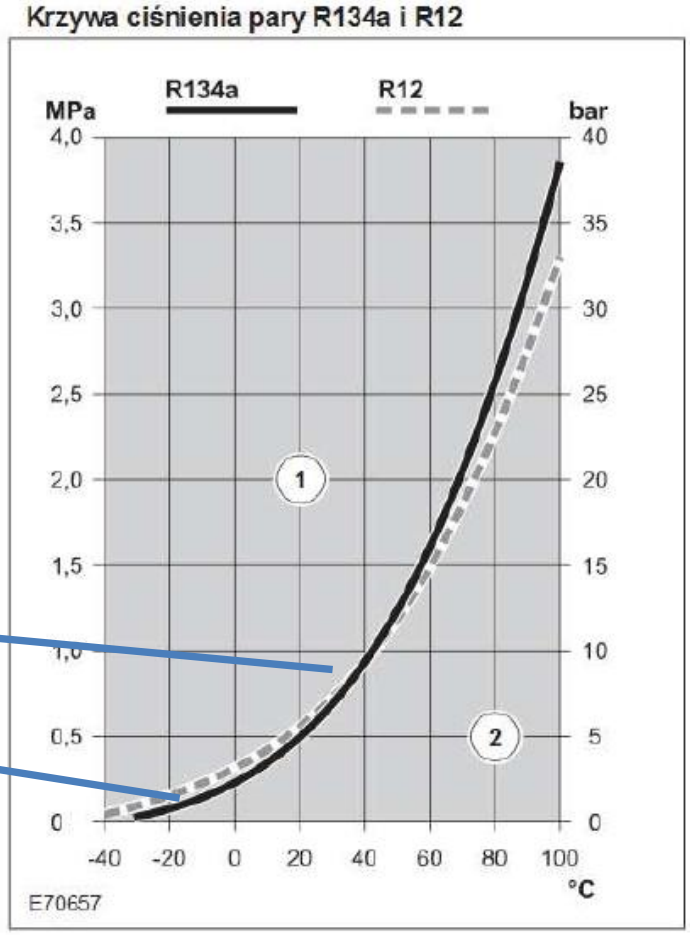
Temperatura krytyczna: 101,1°C
Ciśnienie krytyczne: 4,06 MPa

Gęstość krytyczna: 0,511 kg/dm^3
Ciepło parowania w temp. wrzenia: 217,1 kJ/kg
Gęstość cieczy w temp. 25°C: 1,206 kg/dm^3
Gęstość par nasyconych w temp. 0°C: 14,568 kg/m^3
Gęstość par nasyconych w temp. 5°C: 17,294 kg/m^3
Gęstość par nasyconych w temp. 10°C: 20,414 kg/m^3
Gęstość par nasyconych w temp. 15°C: 23,977 kg/m^3
Gęstość par nasyconych w temp. 20°C: 28,030 kg/m^3

Cykl chłodniczy



Tenv

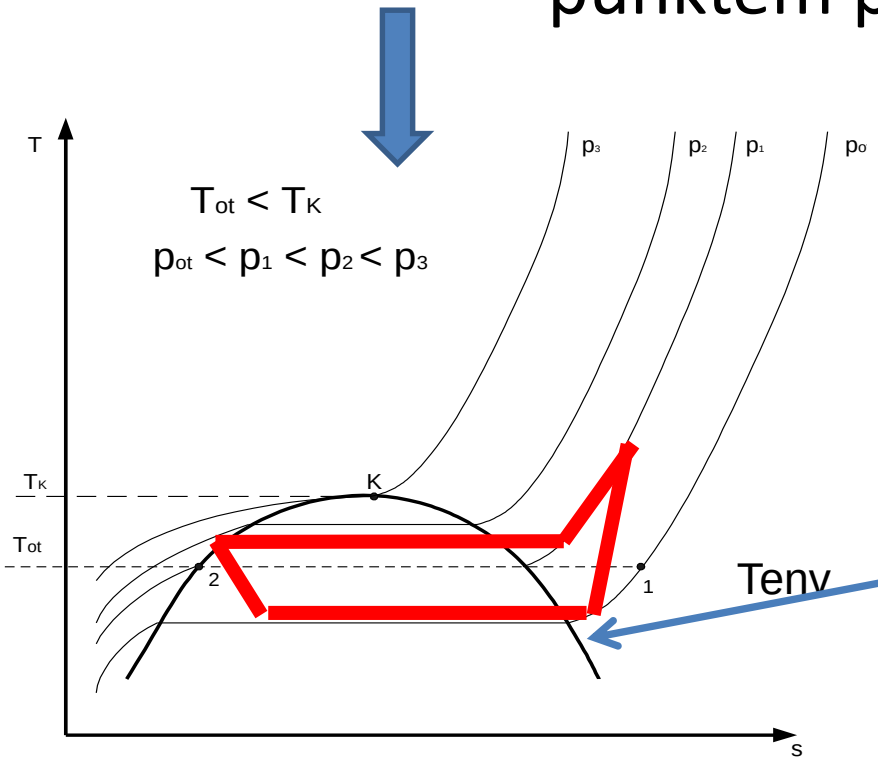


1 Stan ciekły

2 Stan gazowy

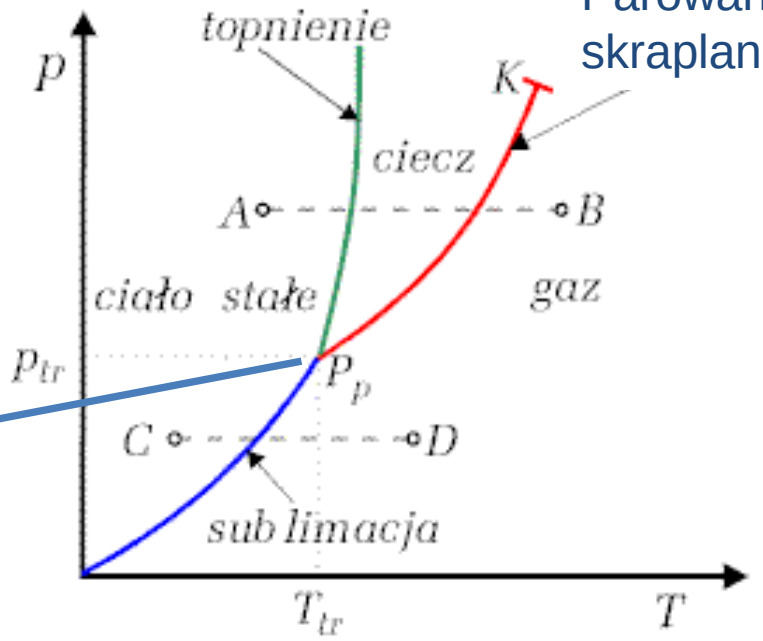
Wykres T-s gazu o temperaturze krytycznej wyższej od temperatury otoczenia

Cykl chłodniczy – niska temperatura ograniczona punktem potrójnym



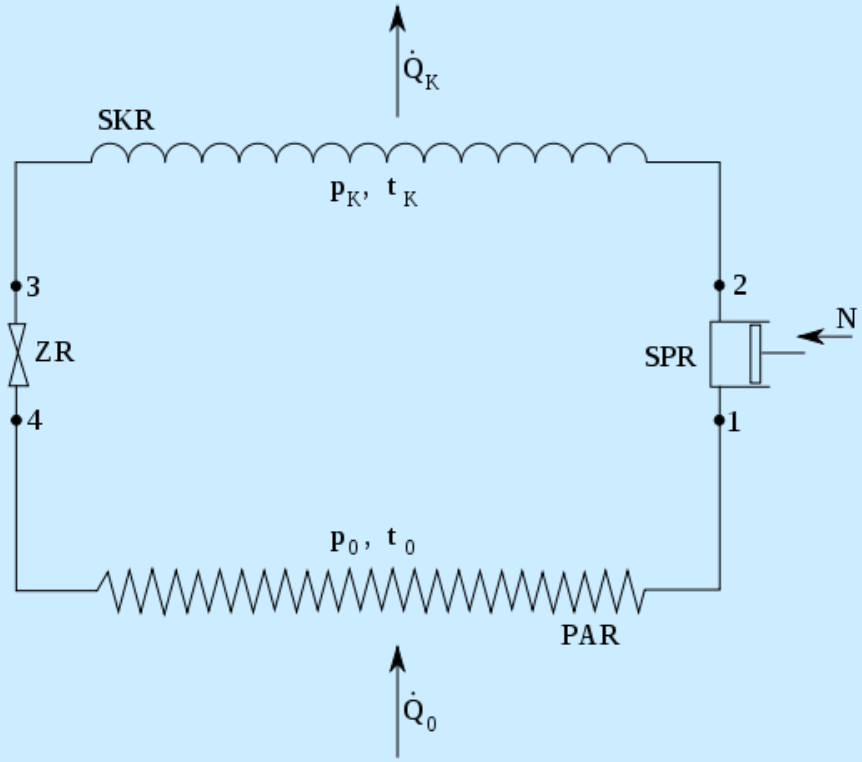
Wykres T-s gazu o temperaturze krytyczne wyższej od temperatury otoczenia

Teny

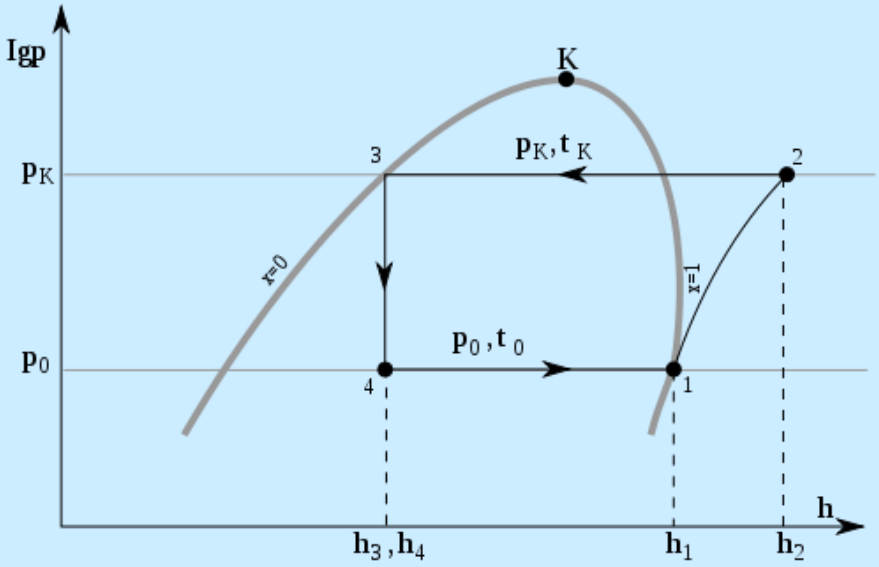


Wykres p-T fazowy gazu

Jednostopniowy obieg Lindego – podstawowy obieg chłodziarek sprężarkowych.



Rys. 1. Jednostopniowy obieg chłodniczy Lindego



Rys. 2. Jednostopniwy obieg w układzie lg p-h

Pożądane własności czynników chłodniczych

- Wysoka temperatura krytyczna (zdolność do skroplenia przy temperaturze otoczenia pod podwyższonym ciśnieniem)
- Niska temperatura punktu potrójnego (brak fazy stałej w obiegu)
- Odpowiednio niska temperatura parowania przy ciśnieniu normalnym (w parowaczu powinno występować lekkie nadciśnienie, w razie nieszczelności nie następuje zawilgocenie obiegu)
- Niska jednostkowa praca sprężania
- Niska objętość właściwa pary nasyconej suchej – niewielkie wymiary sprężarki
- Możliwie duża wydajność chłodnicza (duże ciepło parowania) – niewielkie strumienie czynnika
- Wysokie współczynniki przejmowania ciepła podczas parowania i skraplania

Pożądane własności czynników chłodniczych, cd.

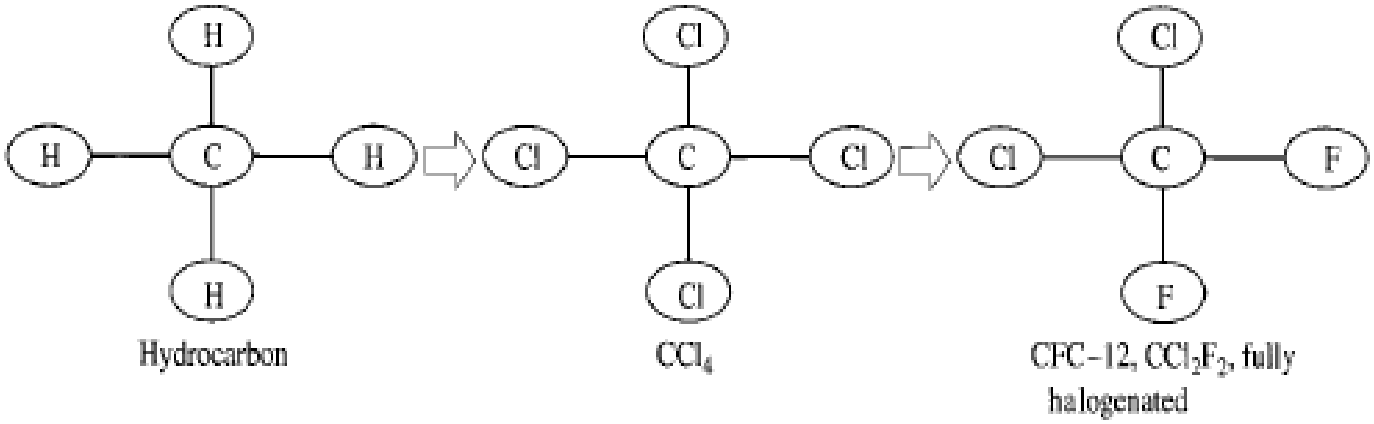
- Stabilność chemiczna, obojętność chemiczna w stosunku do materiałów konstrukcyjnych (np. amoniak nie może mieć kontaktu z miedzią)
- Czynniki chłodnicze nie mogą niszczyć olejów w sprężarkach (nie mogą reagować chemicznie z olejami, mogą częściowo rozpuszczać oleje)
- Czynniki chłodnicze nie powinny tworzyć mieszanin wybuchowych z powietrzem
- Czynniki chłodnicze powinny rozpuszczać niewielkie ilości wody – inaczej woda może zamarzać np. w zaworze rozprężnym.
- Czynniki nie powinny być trujące i szkodliwe dla produktów przechowywanych w komorach (w razie wycieku)
- W razie nieszczelności powinny być łatwo wykrywalne w atmosferze
- Czynniki chłodnicze powinny charakteryzować się zerowym potencjałem niszczenia stratosferycznej warstwy ozonowe (ODP=0)
- Czynniki chłodnicze powinny charakteryzować się niskim potencjałem efektu cieplarnianego (GWP)
- Powinny być tanie

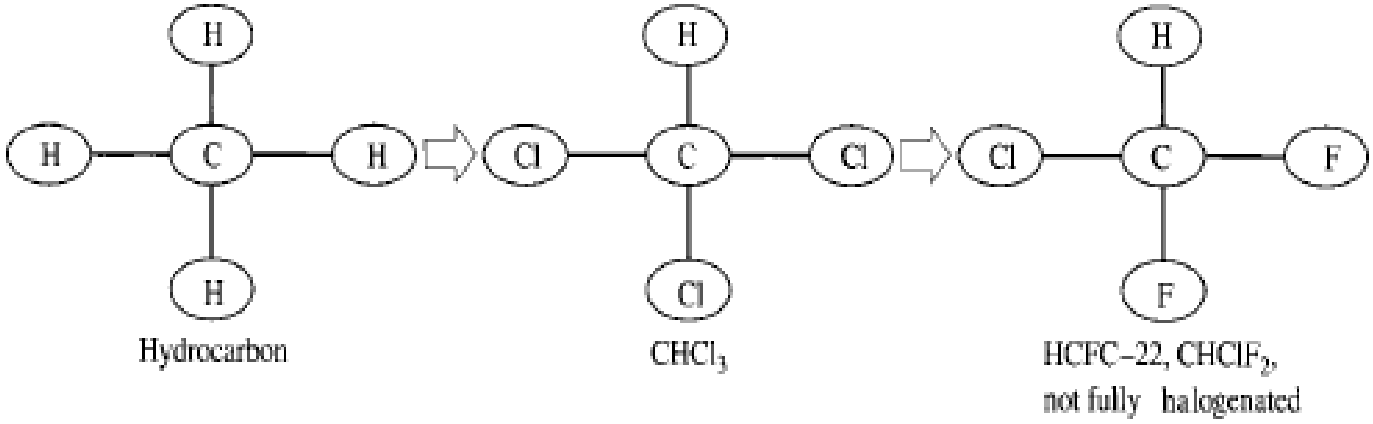
Freony – idealne czynniki chłodnicze aż do Protokołu Montrealskiego

Począwszy od lat 30-tych XX wieku w urządzeniach chłodniczych zaczęto stosować freony – chlorofluorki węglowodorów, które zastąpiły palne węglowodory oraz szkodliwy amoniak. Freony były dominującymi czynnikami chłodniczymi do lat 90-tych XX wieku, kiedy okazało się, że mają destrukcyjny wpływ na warstwę ozonu w stratosferze (1987 – Protokół Montrealski).

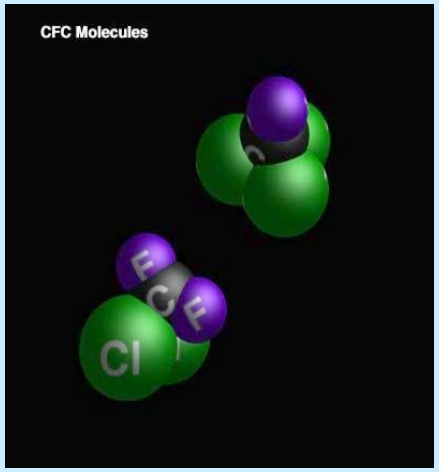
Wynalazcą freonów był Thomas Midgley amerykański inżynier, chemik i wynalazca. Opracował związki przeciwstukowe dodawane do benzyny i opatentował ponad sto wynalazków. W 1930 roku pracując dla General Motors odkrył chlorofluorek metanu (oznaczany CFC), któremu nadał nazwę freon. Związek ten okazał się bardzo przydatny jako płyn roboczy w pompach cieplnych i lodówkach. Zastąpił inne wcześniej używane w tych urządzeniach substancje, które były trujące lub wybuchowe. CFC był także używany jako gaz nośny w aerozolowych kosmetykach.

Czynniki chłodnicze – struktura: CFC-12 (R12) dwa atomy Cl, HCFC-22 (R22) jeden atom Cl





C Carbon atom H Hydrogen atom Cl Chlorine atom F Fluorine atom



Freony to pochodne węglowodorów w których atomy wodoru zastąpiono chlorem i fluorem

Dz.U.92.98.490

PROTOKÓŁ MONTREALSKI

W SPRAWIE SUBSTANCJI ZUBOŻAJĄCYCH WARSTWĘ OZONOWĄ,

sporządzony w Montrealu dnia 16 września 1987 r.

(Dz. U. z dnia 23 grudnia 1992 r.)

W imieniu Rzeczypospolitej Polskiej

PREZYDENT RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

podaje do powszechnej wiadomości:

W dniu 16 września 1987 r. został sporządzony w Montrealu Protokół montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową.

Po zaznajomieniu się z powyższym protokołem, w imieniu Rzeczypospolitej Polskiej oświadczam, że:
- został on uznany za słuszny zarówno w całości, jak i każde z postanowień w nim zawartych,
- Rzeczpospolita Polska postanawia przystąpić do tego protokołu,
- będzie on niezmiennie zachowywany.

Na dowód czego wydany został akt niniejszy, opatrzony pieczęcią Rzeczypospolitej Polskiej.

Dano w Warszawie dnia 25 czerwca 1990 r.

Nie jest możliwe równoczesne spełnienie wszystkich wymogów stawianych czynnikom chłodniczym !!!

- Od momentu ratyfikacji tzw. Protokołu Montrealskiego (1987) od czynników chłodniczych bezwzględnie wymaga się braku destrukcyjnego wpływu na warstwę ozonu w atmosferze ziemskiej (stratosferze)
- Wpływ ten określa tzw. ODP –Ozone Depletion Potential (czyli Współczynnik Niszczenia Ozonu).
- ODP określa względną, w porównaniu z freonem R11, zdolność danej substancji do niszczenia ozonu. ODP freonu R11 wynosi 1, co oznacza że substancja o ODP równym 2 byłaby dwa razy bardziej szkodliwa dla ozonu.

Dlaczego w atmosferze (stratosferze) powinna być warstwa ozonu?

- Atmosfera ziemska (stratosfera) zawiera niewielkie ilości ozonu – gazu, którego cząsteczki zawierają trzy atomy tlenu (O_3). Jeżeli cały ozon w atmosferze zostałby sprężony do ciśnienia panującego przy powierzchni ziemi (1 bar), to warstwa ozonu miałaby grubość wynoszącą jedynie 3 mm.

- Nawet tak niewielka ilość ozonu odgrywa fundamentalną rolę dla procesów życiowych zachodzących na Ziemi. Dzieje się tak dlatego, że ozon razem z tlenem dwuatomowym (O_2), mają zdolność pochłaniania większości dochodzącego ze słońca promieniowania ultrafioletowego i stanowią ochronę przed tym promieniowaniem, którego nadmiar stanowi zagrożenie dla żywych organizmów.

- Bez warstwy ozonowej ani zwierzęta ani rośliny nie mogłyby żyć na lądzie. Jest więc istotne pełne zrozumienie procesów, które decydują o zawartości ozonu w atmosferze ziemskiej.

Cykl Chapmana - szereg reakcji chemicznych opisujących przemiany jakim podlega ozon stratosferyczny, w tym ograniczając promieniowanie ultrafioletowe

1. Pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego (*UV*) o długości fali poniżej 0,242 μm cząsteczka tlenu jest rozbijana na dwa atomy.

$$O_2 + UV \rightarrow O + O$$

2. W wyniku potrójnego zderzenia atomu tlenu, cząsteczki tlenu oraz cząsteczki neutralnej *M* powstaje ozon.

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

3. Fale promieniowania ultrafioletowego z zakresu 0,24-0,31 μm powodują rozpad cząsteczki ozonu.

$$O_3 + UV \rightarrow O_2 + O$$

4. W wyniku reakcji cząsteczki ozonu z pojedynczym atomem tlenu powstaje tlen cząsteczkowy.

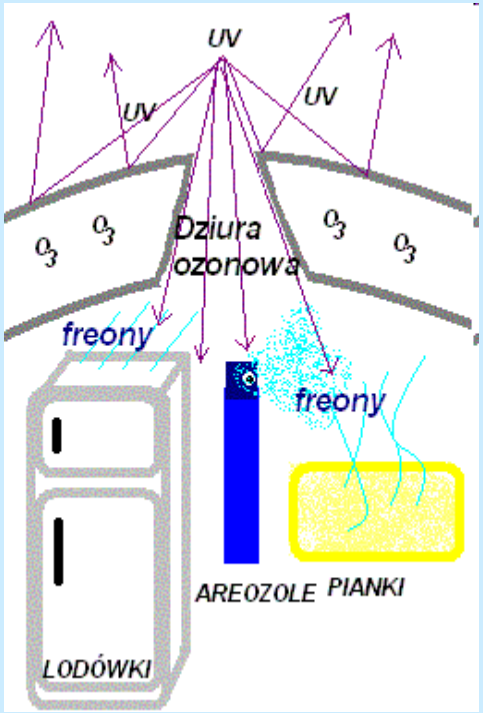
$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$$

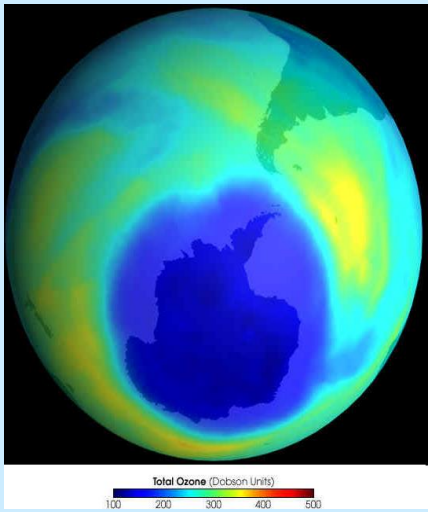
Niszczenie ozonu przez CFCl

$$CF_2Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl^{\bullet} + CCl_2F^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O \longrightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

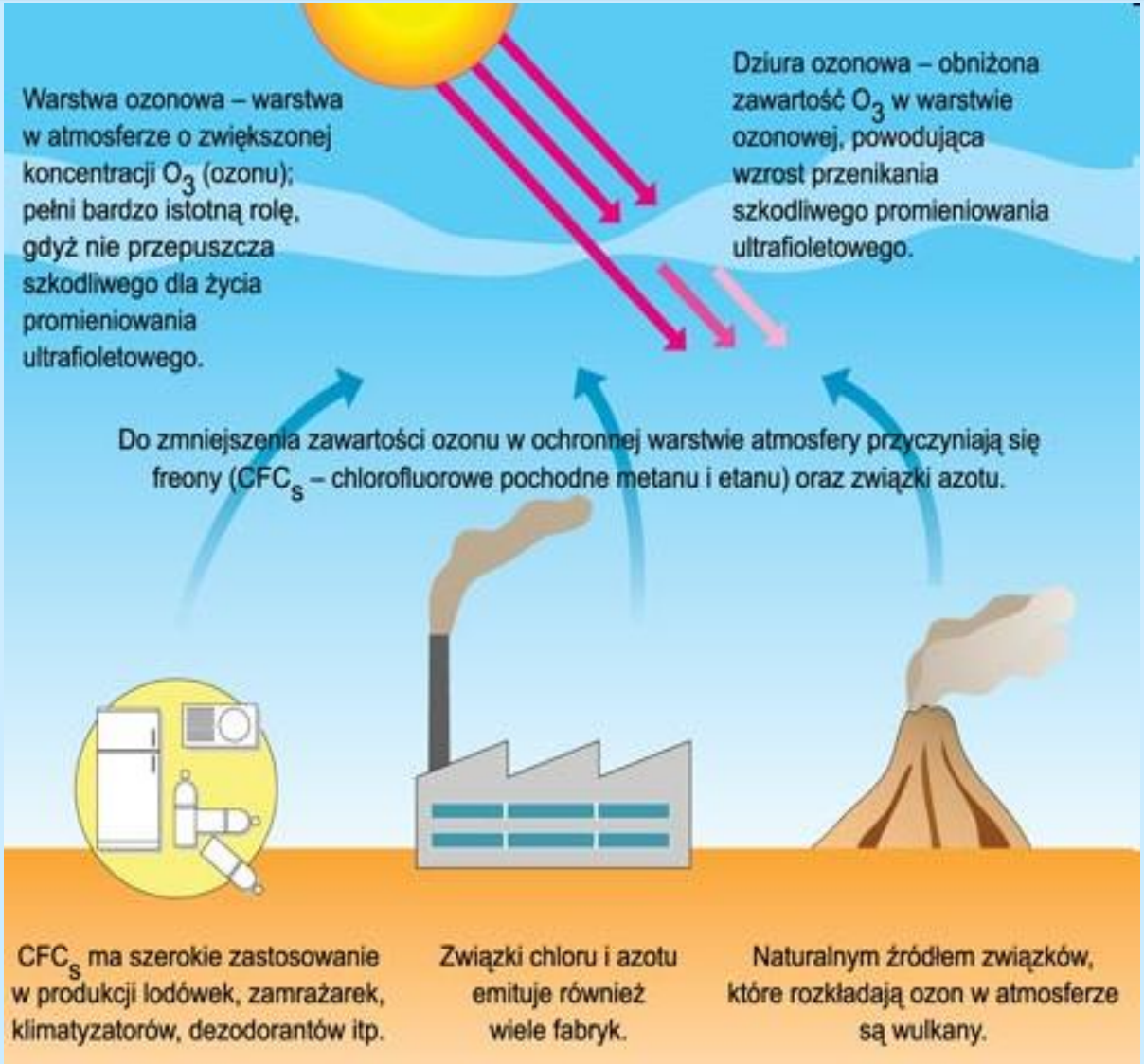




Efekt netto: $2\ O_3 \rightarrow 3\ O_2$

„dziura ozonowa”

Niszczenie ozonu nie jest jedynie powodowane przez człowieka



ODP – Ozone Depletion Potential (potencjał niszczenia ozonu): ODP = o mają te czynniki, z których wyeliminowano Cl (chlor)

Refrigerant	Chemical formula	ODP value
CFC-11	CCl_3F	1.0
CFC-12	CCl_2F_2	1.0
CFC-13B1	$CBrF_3$	10
CFC-113	CCl_2FCClF_2	0.8
CFC-114	$CClF_2CClF_2$	1.0
CFC-115	$CClF_2CF_3$	0.6
CFC/HFC-500	CFC-12 (73.8%)/HFC-152a (26.2%)	0.74
CFC/HCFC-502	HCFC-22 (48.8%)/CFC-115 (51.2%)	0.33
HCFC-22	$CHClF_2$	0.05
HCFC-123	$CHCl_2CF_3$	0.02
HCFC-124	$CHClFCF_3$	0.02
HCFC-142b	CH_3CClF_2	0.06
HFC-125	CHF_2CF_3	0
HFC-134a	CF_3CH_2F	0
HFC-152a	CH_3CHF_2	0

Podział czynników chłodniczych

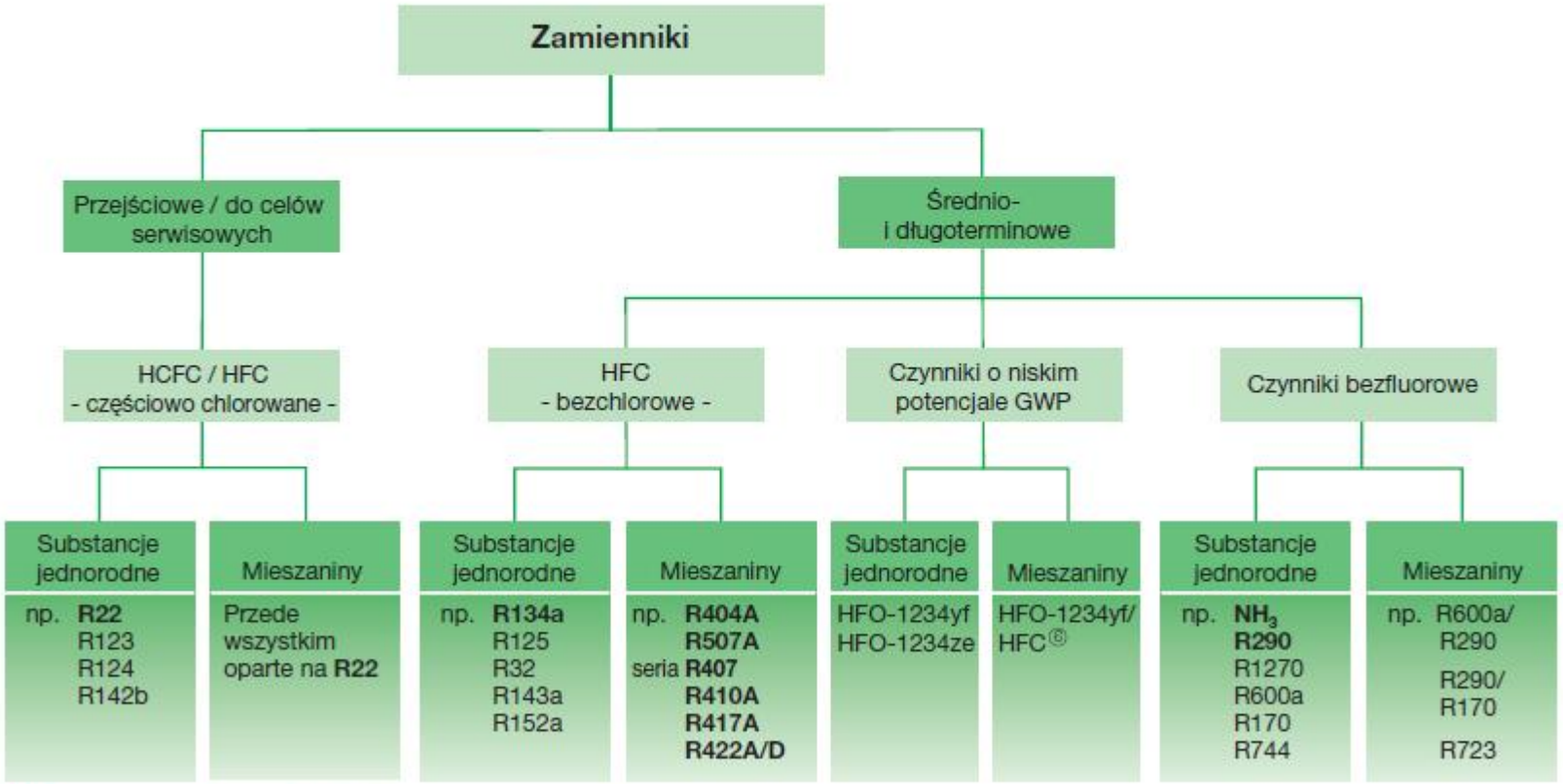
- Zwiazki nieorganiczne, np. amoniak NH_3, woda, CO_2
- Węglowodory nasycone (alkany) C_nH_{2n+2}, np. propan C_3H_8, butan (izobutan) C_4H_{10}
- Węglowodory nienasycone (alkeny) C_nH_{2n}, np. etylen, propylen
- Pochodne węglowodorów np. R 22 …
- Mieszaniny azeotropowe (wrzące pod stałym ciśnieniem przy stałej temperaturze bez zmiany składu faz) np. R 507
- Mieszaniny zeotropowe wrzące pod stałym ciśnieniem przy zmiennej temperaturze

Czynniki chłodnicze - podsumowanie

- Na podstawie Protokołu Montrealskiego eliminuje się obecnie zawierające chlor freony (poza dużym ODP miały same zalety) na rzecz palnych związków organicznych lub związków syntetycznych nie zawierających chloru.
- Związki pozbawione chloru (np. R 134a, $CH_2F\text{-}CF_3$) stwarzają problemy doboru oleju (trudności w mieszaniu)
- Od kilku lat obserwuje się powrót do czynnikow naturalnych: H_2O, CO_2, NH_3
- Protokół Montrealski spowodował poszukiwania innych sposobów chłodzenia niż cykle Lindego – pojawiły się np.. chłodnicze chłodziarki magnetyczne, Stirlinga – dotychczas stosowane tylko w kriogenice

Czynniki chłodnicze – zamienniki

Alternatywne czynniki chłodnicze – przegląd



Rys. 1. Ogólny przegląd alternatywnych czynników chłodniczych

*Za **TERMO SCHIESSL Sp. z o.o.***