

УДК 621.564

Парижские идеологемы и энергоэффективные рабочие вещества техники низких температур

Д-р техн. наук **Цветков О.Б.** max_iar@gunipt.spb.ru

Канд. техн. наук **Лаптев Ю.А.** max_iar@gunipt.spb.ru

Галахова Н.А.

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Д-р техн. наук **Тимофеев Б.Д.** bortim015@mail.ru

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»

Национальной академии наук Беларуси

д-р техн. наук **Федоров А.В.** fedorov@vniig.org

ВНИИ жиров РАН

канд. техн. наук **Кушнеров А.В.** arthem@mail.ru

Центр сотрудничества с ЮНИДО в РФ

Рассмотрены рабочие вещества техники низких температур, применение которых сегодня регулируется на международном уровне Монреальским и Киотским протоколами, Парижским соглашением 2015 года. В центре внимания гидрофторуглероды (ГФУ), хлорфторуглероды (ХФУ), гидрофторхлоруглероды (ГФХУ) и гидрофторолефины (ГФО). Обсуждаются вопросы разработки воздушных холодильных машин, исследований, посвященных созданию винтовых и центробежных компрессоров на перспективных хладагентах, абсорбционных повышающих и понижающих термотрансформаторов, перспективных тепловых насосов и диоксида углерода как рабочего вещества.

Ключевые слова: холодильные агенты, гидрофторолефины, генерация теплоты и холода.

doi: 10.17586/2310-1148-2016-9-2-6-11

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-08-08503)

Paris idioms and working fluids of refrigeration systems

D.Sc. **Tsvetkov O.B.** max_iar@gunipt.spb.ru

Ph.D. **Laptev YU.A.** max_iar@gunipt.spb.ru

Galachova N.A.

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov st., 9

D.Sc. **Timofeev B.D.** bortim015@mail.ru

SSI «Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny»

of the National Academy of Sciences of Belarus

D.Sc. **Fedorov A.V.** fedorov@vniig.org

VNII fats RAS

Ph.D. **Kushnerov A.V.** arthem@mail.ru

Center for cooperation with UNIDO in the Russian Federation

The possible ozone depletion due to chlorofluorocarbons (CFCs) (Montreal Protocol) has become a very important issue and it is the urgent task to develop harmless synthetic CFC, HCFC and HFC alternatives with a zero ozone depletion potentials and small greenhouse effect potentials (Kyoto protocol). Hydrofluoroolefins (HFO) proposed as one of the perspective alternatives to HFCs. The data necessary for preliminary

screening, detailed evaluation and equipment design for screw and centrifuge compressors, air cycle refrigeration, absorption heat transformations, and heat pumps on carbon dioxide are presented.

Keywords: refrigerants, hydrofluoroolefins, generation of heat and cold.

В последние годы низкотемпературная направленность становится все более актуальной в тематиках российских и международных конференций и симпозиумов. Только в 2015 году прошли: 6-я международная конференция «Холодильные системы на аммиаке и диоксиде углерода» (апрель 2015 г., Республика Македония), 24-й конгресс по холоду с девизом «Улучшение качества жизни, сохранение планеты Земля» (16-22 августа 2015 г., Йокогама (Япония), Климатический саммит (декабрь 2015 г., Париж, Франция). В начале 2016 году в Москве состоялась: пресс-конференция «Российская холодильная техника и глобальные экологические соглашения», 1–4 марта 2016 года в рамках международной выставки «Мир климата–2016» – форум «Холодильная промышленность – состояние, проблемы и пути их решения» и конференция «Развитие индустрии холода на современном этапе» под эгидой Российского союза предприятий холодильной промышленности и Международной академии холода (МАХ).

3 февраля 2016 г. Институте холода и биотехнологий (ИХиБТ) Университета ИТМО (Санкт-Петербург) провел научно-техническую конференцию с международным участием «Энерго- и экологически эффективные рабочие вещества в технологиях генерации холода и теплоты», посвященную 85-й годовщине образования всемирно известного Ленинградского технологического института холодильной промышленности (ЛТИХП).

Директор ИХиБТ, Президент МАХ Бараненко А.В. во вступительном слове отметил роль искусственного холода в жизни человечества. Институт холода и биотехнологий Университета ИТМО совместно с Рабочей группой «Свойства хладагентов и теплоносителей» Национального комитета РАН и Международной академией холода ежегодно на своих конференциях последние три десятка лет в Санкт-Петербурге обсуждают актуальные проблемы индустрии холода, прежде всего, переход на экологически безопасные и энергетически эффективные рабочие вещества.

Председатель правления Российского союза предприятий холодильной промышленности академик МАХ Дубровин Ю.Н. в обращении отметил особую значимость триады – наука, производство, образование – для прогресса в развитии холодильной промышленности. Особо значимым фактором нашего времени стала возросшая востребованность результатов научных разработок, энергоэффективность и экологическая безопасность реальных проектов холодильных систем.

Цветков О.Б. (Университет ИТМО) отметил важность 20-й сессии сторон (COP-20) в декабре 2014 года при Рамочной конвенции ООН в Лиме (Перу) и особо 21-й сессии сторон (COP-21) в рамках Климатического саммита (декабрь 2015 года) в Париже. Эти два события стали ключевыми и, возможно, определяющими развитие техники низких температур в плане рабочих веществ, ответственных за глобальные климатические изменения. В апреле 2016 года главы государств соберутся вновь в Париже для ратификации парижских соглашений, помня о семилетней тягбе с ратификацией приснопамятного Киотского протокола 1997 года.

Практически уходят из обращения с 2010 года озоноразрушающие хладагенты R21, R22, R123, R124, R141b, R142b. До 2025 года в Европе разрешено применение хладагентов с $GWP \leq 2500a$ с 2030 году Европа планирует полностью расстаться с любым хладагентом, потенциал глобального потепления которого превышает 150 ($GWP > 150$). Это выведет из обращения R134a, R125, R404A, R407C, R507A, R410A, в перспективе даже R32. Настало время гидрофторолефинов (ГФО) R1336mzz, R1234yf, R1234ze, R1233zd, потенциал глобального потепления которых иногда менее единицы. В производстве – смесевые хладагенты на базе ГФО: R513A, L41, L41b, R448A, R449A, R450A и др. Кандидатами на замену R22 рекомендуют хладагент R438A с парниковым эффектом 2265, пожароопасностью и температурным глайдом 6,19 °C, R32, R290, смеси R32 с гидрофторолефинами.

Турбулентности с хладагентами холодильники помнят с 1987 года, после Монреальского протокола. Гарантий нет, что и новоиспеченные гидрофторолефины со временем не окажутся невольными виновниками новых экологических катаклизмов. Надежнее всего, пожалуй, осваивать природные хладагенты, тем более, что наша постоянна забота – импортозамещение.

Сотрудниками МАМИ и ФГБНУ ВНИХИ Бабакиным Б.С., Белозеровым Г.А. и Данилиным В.И. приведен анализ механизма парникового эффекта, понятие о котором впервые сформулировано английским физиком Дж. Тиндалем еще в середине XIX века. С. Авенариус показал, что удвоение концентрации двуокиси углерода в атмосфере Земли может привести к росту температуры тропосферы до 6 °C.

Парниковые газы: CO₂, CH₄, N₂O, ХФУ, ГФУ, ГХФУ и др. существенно влияют на температуру окружающей среды. Рассмотрены радиационно-тепловой баланс атмосферы и гипотеза разрушения озонового слоя Ш. Роуланда, М. Молины и Поль Крутцена. Данные об изменении уровня концентрации озона в Антарктиде и Арктике подтверждают гипотезу о существовании химического механизма разрушения озонового слоя.

Среди причин образования озоновых дыр: процессы изменения атмосферной циркуляции, периодический рост солнечной активности и космического излучения. Эмиссии хладагентов из холодильных систем и систем кондиционирования также влияют на парниковый эффект. Поэтапное сокращение производства и потребления гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ) для стран, действующих в рамках 5-й Статьи Монреальского протокола, стало обязательным. Хладагенты группы ГХФУ подлежат замене на гидрофторуглероды (ГФУ) и природные хладагенты, причем вещества группы ГФУ регулируются Киотским протоколом. В связи с положениями Монреальского и Киотского протоколов в мире изменились ориентиры в пользу природных хладагентов, которые в настоящее время находят все большее признание в холодильных системах.

Тимофеев Б.Д., Попов Б.И. (ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси) отметили итоги Парижского саммита по климату (COP-21). В отличие от Киотского протокола 1997 года значительно расширяются возможности защиты окружающей среды от антропогенных выбросов парниковых газов.

Как известно, к парниковым газам отнесены не только известные хладагенты группы ХФУ, ГХФУ, ГФУ, но и диоксид углерода. Водяные пары также оказывают существенное влияние на парниковый эффект. При сжигании органического топлива эмиссия диоксида углерода и водяного пара составляет 0,6 кг и 0,5 кг соответственно на 1 кВт·ч произведенной энергии. В материалах Парижского саммита вопрос о водяных парах как парниковых веществах не освещался, однако их антропогенный выброс в атмосферу влияет на климат. По-видимому, эта проблема оставлена для изучения следующему поколению защитников окружающей среды и сторонникам борьбы с глобальным потеплением.

На саммите в Париже от Беларуси был представлен проект международного договора к Рамочной конвенции ООН об изменении климата (Указ Президента Республики Беларусь от 16.11.2015 г. № 461). В разделе о сокращении выбросов парниковых газов к 2030 году Республика Беларусь обязуется сократить не менее 28 % от базового 1990 г. Базовая величина выбросов парниковых газов за 1990 год по данным статистики от 1.02.2015 г. составляет 139,15 Мт. Беларусь в связи с пуском только первого блока БАЭС в 2018 г. электрической мощностью 1150 МВт может сократить годовую эмиссию диоксида углерода до 4,8 Мт и водяных паров до 4 Мт. При этом необходим вывод из эксплуатации нескольких ТЭЦ на органическом топливе суммарной электрической мощностью 1150 МВт, которые имеют низкий коэффициент использования энергии первичного энергоносителя.

Следует учесть большую долю сбросной энергии ядерного топлива Белорусской АЭС в конденсаторе, которая достигает 65 %. При температуре конденсации воды до 27 °С эту энергию можно использовать тепловыми насосами для подогрева воды на собственные нужды до 55 °С с тепловым коэффициентом не менее 5. При этом достигается экономия, эквивалентная годовому потреблению природного газа до 2 млрд куб. м.

Необходима проработка вопросов экономного использования электроэнергии в машиностроении, сельском хозяйстве, строительстве, производственных и жилых объектах, тепличных хозяйствах. Еще в 60-х годах прошлого столетия директор ИЯЭ АН БССР академик А.К. Красин предлагал избыток электроэнергии от АЭС использовать для получения водорода и кислорода. Для Беларуси эта идея актуальна и сегодня.

Решения Парижского саммита COP-21 открывают возможности участия Беларуси в инновационных проектах, которые могут быть востребованы и на мировом рынке.

Бирин С.А. (ОАО «Гипрорыбфлот») отметил тенденции увеличения объемов производства замороженной продукции на судах рыбопромыслового флота с применением температур до -60 °С для замораживания, хранения и транспортировки. Замороженная продукция, при условии, что она хранится при такой же температуре, обладает всеми характеристиками свежего сырья. Преимуществами подобной «технологии суперзаморозки» являются гарантии качества и безопасности.

Конструкция парокомпрессионных холодильных машин для температур кипения порядка -65 °С и ниже существенно усложняется, а эффективность (холодильный коэффициент) резко снижается. Воздушные холодильные машины (ВХМ) на таких режимах становятся более экономичными в сравнении с парокомпрессионными. Применение ВХМ, работающих при температурах ниже минус 50-70 °С,

оправдано на судах рыбопромыслового флота для быстрого замораживания морских гидробионтов на тунцеловных и других судах.

Особенно актуально применение ВХМ в связи с поэтапным сокращением производства хладагента R22 и полным запретом применения холодильных машин на R22 на новостроящихся судах после 2020 года, поскольку только используя R22 (из числа холодильных агентов, допускаемых к применению «Правилами классификации и постройки морских судов» Российского морского Регистра судоходства), можно достигнуть температур замораживания и хранения продукции -50°C и ниже.

Хладагент R22 в настоящее время является одним из основных для холодильных установок рыбопромысловых судов. При возникновении проблем с поставками R22 некоторые суда просто могут быть выведены из эксплуатации. Возникла острая необходимость применения на судах альтернативных, экологически безопасных способов получения холода, в результате чего ОАО «Гипрорыбфлот» прорабатывает возможность применения воздушных холодильных машин. Получены патенты на полезные модели: «Рыбопромысловое судно с воздушной холодильной машиной», «Рыбопромысловое судно с холодильной установкой для замораживания криля» и др.

На отечественных и зарубежных судах ВХМ не применяются, поэтому необходимо организовывать отечественную разработку современных ВХМ нового поколения с привязкой к технологиям переработки морских гидробионтов.

Ночное радиационное охлаждение (НРО) – уникальный способ производства холода, заключающийся в отводе теплоты от объекта, расположенного на поверхности Земли, через атмосферу в окружающее космическое пространство за счет инфракрасного излучения (Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д.А. (Алмаатинский ТУ). Разработано несколько различных конструкций устройств для отвода теплоты за счет инфракрасного излучения (радиаторов) и получены зависимости для расчета холодопроизводительности. Математическая модель расчета холодопроизводительности и энергопотребления простейшей системы НРО, состоящей из радиатора, насоса и аккумулятора холода учитывает возможности широкого использования НРО для различных регионов в системах кондиционирования воздуха в течение всего года, в холодильных системах для поддержания температуры около 0°C в зимний период, например, в системах хладоснабжения фрукто- и овощехранилищ, для снижения температуры конденсации хладагента в летнее время в пароконденсационных холодильных машинах и т. д. Железный В.П., Мороз С.А., Хлиева О.Я., Лукьянов Н.Н. (ОНАПТ) оценили перспективы использования в качестве рабочих тел холодильного оборудования растворов изобутан/компрессорное масло/фуллерены C_{60} . Одним из перспективных направлений повышения энергетической эффективности пароконденсационного холодильного оборудования является применение нанохладагентов – рабочих тел, состоящих из растворов хладагента с компрессорным маслом, в которое добавлено определенное количество наночастиц. Экспериментальные исследования подтвердили увеличение холодильного коэффициента рассматриваемых систем при добавке в компрессорное масло наночастиц оксидов металлов. Добавка фуллеренов в компрессорное масло холодильных машин является перспективным решением, поскольку экспериментально подтверждено снижение потерь на трение в системах с использованием минеральных масел с фуллеренами.

Технология приготовления компрессорного масла с примесями фуллеренов C_{60} обеспечивает хорошую агрегативную стабильность полученного образца наномасла. Концентрации масла и фуллеренов в рабочем теле в различных узлах компрессорной системы отличаются друг от друга.

Результаты экспериментального исследования холодопроизводительности и мощности, потребляемой компрессором холодильной компрессорной системы на рабочих веществах R600a/компрессорное масло ($v_{40}=19,5$ сСт) и R600a/компрессорное масло ($v_{40}=19,5$ сСт) / фуллерены C_{60} при разных расходах рабочего тела, показали, что добавка 0,0036 г фуллеренов C_{60} на 1 г рабочего тела заправленного в компрессорную систему не приводит к заметному изменению холодопроизводительности, но способствует снижению потребляемой компрессором мощности и увеличению холодильного коэффициента. Полученные результаты позволяют считать, что включение в состав рабочего тела фуллеренов является фактором, который способствует повышению эффективности холодильных машин.

Выбор рабочих веществ паровых холодильных машин в значительной степени зависит от свойств, которые влияют на конструкционные и эксплуатационные характеристики винтовых компрессоров. Особенности работы холодильного маслозаполненного винтового компрессора на хладагенте R134a в высокотемпературных режимах рассмотрены Носковым А.Н. и Каржаубаевым А.А. (Универси-

тет ИТМО). При этом работа компрессора характеризуется самыми низкими реакциями на опорах ведущего винта, что делает возможным применение подшипников качения на всех режимах и повышает экономичность его работы.

Энергетические потери маслозаполненного холодильного винтового компрессора в составе среднетемпературной холодильной машины на хладагенте R404A в процессе нагнетания оценены Носковым А.Н. и Шапошниковой М.М. (Университет ИТМО). Методика расчета процесса нагнетания винтового компрессора учитывает особенности холодильного маслозаполненного компрессора. Рассматривались два этапа процесса нагнетания при давлении внутреннего сжатия ниже давления нагнетания. Определены зависимости для расчета давления в парной полости винтового компрессора. Получены зависимости индикаторного КПД компрессора, относительного сопротивления в процессе нагнетания, относительной потери работы компрессора в процессе нагнетания, относительной потери работы компрессора в процессе натекания хладагента в парную полость из камеры нагнетания от геометрической степени сжатия.

Коротков В.А., Татаренко Ю.В. (Университет ИТМО) исследовали интегральные характеристики ступени холодильного центробежного компрессора на хладагентах с различными условными показателями адиабаты. Представлены результаты экспериментального исследования хладоновой центробежной компрессорной ступени при работе на газах с различными условными показателями изоэнтропы и высоких числах Маха. Рассмотрены газодинамические характеристики концевой ступени холодильной центробежной машины с осерадиальным колесом. Проанализировано влияние показателя изоэнтропы на характеристики ступени холодильного центробежного компрессора. При $k_y \leq 1,2$ характеристики ступеней от показателя изоэнтропы практически не зависят. Это дает основание распространить результаты исследования ступени холодильного центробежного компрессора на хладагенты, у которых k_y находится в этих пределах.

Исследованы характеристики компрессорно-конденсаторного агрегата, работающего на озонобезопасных хладагентах (авторы Маркова К.М., Татаренко Ю.В., Университет ИТМО). Для расчета основных параметров компрессора и конденсатора использована программа, интерфейс которой выполнен в Microsoft EXCEL на языке Visual Basic FOR APPLICATIONS (VBA). Термодинамические и теплофизические свойства исследуемых хладонов рассчитывались с помощью программы NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP, Version 9). Термодинамические свойства реальных веществ рассчитывались по уравнению состояния Бенедикта–Вебба–Рубена (БВР), преимуществом которого является возможность использования для расчета и предсказания свойств смесей по заданному составу. Разработанные программы позволяют прогнозировать характеристики холодильного поршневого компрессора и кожухотрубного конденсатора в широком диапазоне производительностей при различных режимах работы.

Бараненко А.В., Малинина О.С., Бакалкина И. (Университет ИТМО) оценили влияние внешних параметров на эффективность гелиохолодильной абсорбционной бромистолитиевой установки. Степень влияния температуры греющего источника на эффективность термодинамических циклов при различных схемных решениях абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины зависит от относительной влажности воздуха. В качестве альтернативного (возобновляемого) источника теплоты выбрана энергия Солнца. Расчеты сделаны при следующих исходных данных: температура наружного воздуха 30 °С; относительная влажность воздуха изменялась от 30 до 70 %, температура греющего источника варьировалась в интервале 90–70 °С. В работе определены значения температур греющего источника, при которых могут осуществляться процессы кондиционирования воздуха и получения влаги из воздуха. Показано, что применение каскадной схемы позволяет понизить температуру теплоносителя в среднем на 15 °С.

Основные положения выбора цикла и схемного решения абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины рассмотрели Дзино А.А. и Малинина О.С. (Университет ИТМО). Для осуществления цикла абсорбционной холодильной машины необходимы три источника теплоты: охлаждаемый, охлаждающий и греющий. В качестве примера для исследования влияния температуры греющей среды на выбор цикла принят цикл абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины (АБХМ). Температуры кипения и конденсации рабочего вещества в АБХМ являются «консервативными» параметрами. Температура греющего источника определяет параметры для выбора термодинамического цикла и схемы. Рассмотрены теоретические циклы, в которых отсутствуют внешние и внутренние необратимые потери, рекомендации по определению границ применения различных схем абсорбционных бромисто-

литиевых холодильных машин. Дзино А.А., Пинчук О.А., Караван С.В., Караван Д.В. (Университет ИТМО) оценили возможности использования солевых добавок в рабочий раствор одноступенчатой водоаммиачной абсорбционной холодильной машины, поскольку одним из недостатков абсорбционных водоаммиачных холодильных машин является соиспарение воды и аммиака в генераторе. С целью исключения процессов ректификации и дефлегмации предлагается осуществить солевую ректификацию за счет добавки солей, что позволит улучшить массогабаритные показатели машины.

Возможности применения диоксида углерода в качестве рабочего вещества тепловых насосов оценены Мотревым А.А., Цветковым О.Б., Лаптевым Ю.А. В современных тепловых насосах в качестве хладагентов используются озонобезопасные гидрофторуглероды (ГФУ), потенциал глобального потепления (ПГП) которых не менее 1300. Применение этих хладагентов запрещено после 2025 года. Предлагаются хладагенты с более низкими показателями ПГП, например, R32, R1234yf, R290, R600a, их смеси, которые, относятся к классу горючих веществ, что, естественно, ограничивает их применение. Альтернативой может служить диоксид углерода – природный, негорючий хладагент с показателем ПГП, равным 1. Недостатком диоксида углерода можно считать низкую нормальную температуру кипения, обуславливающую высокий уровень давлений в системе. Однако низкая критическая температура CO₂ позволяет реализовать в установках газожидкостные термодинамические циклы, которые повышают энергоэффективность теплового насоса. При использовании диоксида углерода в теплообменных аппаратах увеличиваются коэффициенты теплоотдачи, появляется возможность вместо дросселя использовать детандер. Двухступенчатые тепловые насосы на диоксиде углерода имеют эффективность, сравнимую с синтетическими хладагентами, при этом обеспечивая нагрев теплоносителя до значительно более высоких температур.

Литература

1. Глобальное потепление: Доклад Гринпис/ Под ред. Дж. Леггетта. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 272 с.
2. Бабакин Б.С., Показеев К.В., Выгодин В.А., Чаплина Т.О. Экология и холодильная техника. – М.: ДеЛи принт, 2009. – 532 с.
3. Цветков О.Б. Холодильные агенты. – СПб: СПбГУНиПТ, 2003. – 216 с.
4. Цветков О.Б., Цветков О.Н., Лаптев Ю.А. Свойства холодильных масел и маслофреоновых растворов. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2010. – 188 с.
5. Цветков О.Б., Бараненко А.В., Сапожников С.З., Лаптев Ю.А., Ховалыг Д.М., Пятаков Г.Л. Озонобезопасные хладагенты// Научный журнал ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование» 2014. – № 3. – С. 98-111.
6. Coulomb. D. World tendencies and priorities in development of low-temperature engineering// Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 3-7.
7. Постановление Правительства РФ № 228 от 24.03.2014 г. «О регулировании обращения озоноразрушающих веществ».
8. Бараненко А.В., Бухарин Н.Н., Пекарев В.И., Тимофеевский Л.С. Холодильные машины// Под ред. Л.С. Тимофеевского. – СПб: Политехника, 2006. – 944 с.
9. Быков А.В., Калнинь И.М., Сапронов В.И. Программа перехода на озонобезопасные хладагенты// Холодильная техника. – 1991. – № 10. – С. 2-8.
10. Железный В.П., Семенюк Ю.В. Рабочие тела пароконденсаторных холодильных машин: свойства, анализ, применение. – Одесса: Фенікс, 2012. – 420 с.
11. Носков А.Н., Зимков А.А. Расчет процесса всасывания маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2012. – № 1. – С. 2–9.
12. Adoption of the Paris agreement United Nations Conference of the Parties/ Twenty-first session, Paris, 30 November to 11 December 2015. – 32 p.