

Na prawach rękopisu

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT TECHNIKI CIEPLNEJ I MECHANIKI PŁYNÓW

Raport serii **PREPRINTY** nr 33 / 2001

**SKRAPLANIE MIESZANINY
PROPAN – BUTAN W SKRAPLACZU
CHŁODZIARKI DOMOWEJ**

Stefan RESZEWSKI

Słowa kluczowe: węglowodór nasycony,
mieszanina węglowodorów,
własność termodynamiczna,
kondensacja

Praca doktorska

Promotor: dr hab. inż. Zbigniew Królicki, prof. PWr.

WROCŁAW 2001

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	5
1.1. Cel pracy	5
1.2. Teza pracy	5
1.3. Zakres pracy	5
1.4. Metody rozwiązania	6
1.4.1. Analityczna	6
1.4.2. Doświadczalna.....	6
2. Wprowadzenie.....	7
2.1. Charakterystyka wybranych ziębników naturalnych stosowanych w technice chłodniczej	8
2.2. Roztwory ziębników w technice chłodniczej	13
2.3. Uzasadnienie celu, tezy i zakresu pracy	14
3. Modelowanie matematyczne własności termodynamicznych i fizycznych czystych ziębników z grupy węglowodorów nasyconych i ich mieszanin.....	16
3.1. Cel modelowania.....	16
3.2. Analiza i wybór równania stanu	16
3.3. Modelowanie własności termodynamicznych i fizycznych czystych ziębników z grupy węglowodorów nasyconych.....	20
3.3.1. Równanie stanu Riedlicha – Kwonga z modyfikacją Soave i modelowanie własności termodynamicznych	20
3.3.2. Wykres lgp-h	23
3.4. Równanie Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave i modelowanie własności termodynamicznych dla mieszanin gazów z grupy węglowodorów nasyconych.....	26
3.4.1. Algorytm postępowania w przypadku modelowania własności termodynamicznych roztworów węglowodorów nasyconych.....	26
3.4.2. Wykres lgp-h	33
4. Proces kondensacji mieszaniny węglowodorów nasyconych na wewnętrznej powierzchni rury w skraplaczach węzownicowych	39
4.1. Charakterystyka procesu kondensacji zachodzącego w skraplaczu chłodziarki domowej	41
5. Model matematyczny skraplacza węzowniczego.....	44
5.1. Struktury przepływu	44
5.2. Wybór modelu przepływu	46
5.3. Założenia do modelu matematycznego	47
5.4. Ogólna postać modelu.....	48
5.5. Wybór zmiennych niezależnych	48
5.6. Układ równań różniczkowych.....	48
5.7. Wnikanie ciepła od powierzchni zewnętrznej skraplacza do otoczenia.....	54

5.8. Współczynnik wnikania ciepła podczas skraplania roztworu ziębników	54
6. Rozwiązanie układu równań różniczkowych	59
6.1. Metoda rozwiązania	59
6.2. Wyniki modelowania numerycznego	61
7. Eksperymentalna weryfikacja obliczeń	62
7.1. Cel i zakres badań eksperymentalnych	62
7.2. Opis techniki termografii wykorzystanej do eksperymentów	62
7.3. Zasadnicze stanowisko badawcze	64
8. Badania doświadczalne	66
8.1. Cel badań podstawowych	66
8.2. Badania wstępne i wizualizacyjne	66
8.2.1. Przebieg badań wstępnych i wizualizacyjnych w skraplaczach pionowych	66
8.3. Opis przyjętej zasadniczej metody badań	76
8.4. Wyniki badań podstawowych skraplaczy pionowych	78
8.5. Uzupełniające wnioski z badań podstawowych	90
8.6. Porównanie wyników modelowania z rezultatami badań eksperymentalnych	90
9. Wnioski	96
Literatura	98

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

A	- energia Helmholtza, pole przekroju poprzecznego	p	- ciśnienie
a, b	- stała w równaniu stanu Riedlicha – Kwonga	$\dot{q}$	- gęstość strumienia ciepła
c	- stała w równaniu stanu Lee- Erbura-Edminstera	R	- stała gazowa
c_p	- właściwa pojemność cieplna przy stałym ciśnieniu	r	- właściwe ciepło parowania
d	- średnica	s	- entropia właściwa
F	- modyfikacja Soave	T	- temperatura
f	- fugatywność	U	- energia wewnętrzna
G	- energia Gibbsa	v	- objętość właściwa
g	- przyspieszenie ziemskie	q_v	- strumień objętości
h	- entalpia właściwa	w	- prędkość
k	- współczynnik przenikania ciepła	x	- zawartość składnika w fazie ciekłej roztworu, stopień suchości, oś układu
k_{ij}	- współczynnik wzajemnego oddziaływania składników	y	- zawartość składnika w fazie gazowej roztworu, oś układu
l	- długość	Z	- współczynnik ściśliwości
M	- masa molowa	z	- długość odcinka
q_m	- strumień masy		
N	- liczba moli		

GRECKIE

α, β, γ	- stała w równaniu Riedlicha- Kwonga
α	- współczynnik wnikanie ciepła
μ	- potencjał chemiczny
Φ	- współczynnik fugatywności
ω	- współczynnik acentryczności
ξ	- skład
ε_k	- wielkość charakteryzująca wpływ konwekcji swobodnej
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła współczynnik oporu liniowego
ρ	- gęstość
η	- dynamiczny współczynnik lepkości
δ	- grubość warstwy kondensatu; grubość ścianki skraplacza
ν	- kinematyczny współczynnik lepkości
ϑ_z	- zastępczy wymiar poprzeczny
Ω	- stała w równaniu Riedlicha- Kwonga z modyfikacją Soave

LICZBY KRYTERIALNE

$$Re = \frac{4 \cdot q_m}{\pi \cdot d \cdot \eta} \quad - \text{liczba Reynoldsa}$$

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad - \text{liczba Prandtla}$$

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad - \text{liczba Nuselta}$$

INDEKSY

GÓRNE

0	- stan gazu idealnego
'	- faza parowa
''	- faza ciekła

DOLNE

c	- parametr krytyczny
c_m	- parametr pseudokrytyczny
i, j	- składnik
m	- mieszanina
p	- strona powietrza
pure	- czysty składnik
r	- parametr zredukowany
z	- zewnętrzny, strona żiębnika
w	- wewnętrzny
ot	- parametr odnoszący się do otoczenia
śc	- parametr odnoszący się do ścianki
v	- stan na linii nasycenia $x = 1$
l	- stan na linii nasycenia $x = 0$

1. Wstęp

W pracy przedstawiono propozycję modelu matematycznego procesu kondensacji roztworu węglowodorów nasyconych, wykorzystywanych jako ziębniaki, na wewnętrznej powierzchni rury pionowej, w skraplaczach małych urządzeń chłodniczych. Model oparto na szczegółowej analizie fizycznej ciepłno-przepływowego procesu kondensacji, modelu własności termodynamicznych roztworów ziębniaków z grupy węglowodorów nasyconych, modelu przepływowym dwufazowego binarnego roztworu oraz analizie warunków wymiany ciepła.

1.1. Cel pracy

Celem pracy jest sformułowanie modelu matematycznego procesu kondensacji roztworów ziębniaków na wewnętrznej powierzchni rury pionowej opartego na analizie teoretycznej zjawiska i zweryfikowanego eksperymentalnie. Celem użytecznym jest stworzenie podstaw do obliczeń i projektowania skraplaczy małych systemów sprężarkowych pracujących na roztworach ziębniaków z grupy węglowodorów nasyconych.

1.2. Teza pracy

Proces nieizotermicznej kondensacji roztworu zeotropowego propan-n-butan można opisać z dokładnością wystarczającą do celów projektowych, stosując model przepływu homogenicznego.

1.3. Zakres pracy

W części teoretycznej praca obejmuje:

- analizę teoretyczną własności termodynamicznych i fizycznych ziębniaków z grupy węglowodorów nasyconych,
- analizę porównawczą empirycznych równań stanu i wybór równania stanu do modelowania własności czystych węglowodorów nasyconych,
- model matematyczny do obliczeń własności termodynamicznych i fizycznych czystych węglowodorów nasyconych,
- model matematyczny do obliczeń własności termodynamicznych i fizycznych roztworów węglowodorów nasyconych; opracowanie programu komputerowego odwzorowującego własności na diagramie lgp-h,
- graficzną i analityczną prezentację wyników,
- analizę procesu kondensacji binarnych roztworów na wewnętrznej powierzchni rury:
 - a) analizę struktur przepływu dwufazowego i wybór modelu przepływu dwufazowego,
 - b) analizę warunków wymiany ciepła w skraplaczu chłodziarki domowej,
- model matematyczny procesu kondensacji roztworu binarnego węglowodorów nasyconych na wewnętrznej powierzchni rury w skraplaczu węzownicowym pionowym,
- numeryczne rozwiązanie modelu matematycznego i określenie rozkładu temperatury wzdłuż skraplacza.

Część badawcza obejmuje:

- koncepcję i opis autorskiego stanowiska badawczego,
- badania wstępne i wizualizacyjne,
- eksperyment podstawowy weryfikujący model teoretyczny,
- porównanie rezultatów uzyskanych z eksperymentu z wynikami modelowania matematycznego procesu kondensacji mieszaniny,
- weryfikację i dobór wzorów obliczeniowych współczynników wnikania ciepła,
- wnioski.

1.4. Metody rozwiązania

1.4.1. Analityczna

Rozwiązanie analityczne problemu kondensacji zeotropowego roztworu węglowodorów nasyconych przeprowadzono w dwóch etapach.

Etap pierwszy obejmował modelowanie własności termodynamicznych i fizycznych czystych związków oraz roztworu binarnego w oparciu o adekwatne równania stanu. W tym celu przeprowadzono analizę równań stanu dla czystych związków i roztworów, opracowano model matematyczny własności oraz sporządzono obliczeniowy program komputerowy oparty na przedstawionym modelu matematycznym.

Etap drugi obejmował stworzenie modelu matematycznego opisującego proces nieizotermicznej kondensacji binarnego roztworu zeotropowego węglowodorów nasyconych w rurze pionowej skraplacza chłodziarki domowej i rozwiązanie go za pomocą dostępnych metod numerycznych. W tym etapie dokonano pełnej fizycznej analizy procesu, zaproponowano i uzasadniono wybór modelu przepływu, dokonano analizy i wyboru zależności do obliczania współczynników wnikania ciepła, jak również sporządzono program obliczeniowy rozwiązujący model matematyczny.

1.4.2. Doświadczalna

Część eksperymentalna pracy obejmowała: badania wstępne, wizualizacyjne i podstawowe.

Eksperyment zasadniczy, który przeprowadzono na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym, został podporządkowany weryfikacji rezultatów obliczeń, uzyskanych z rozwiązania modelu matematycznego procesu kondensacji, przy wykorzystaniu różnych empirycznych zależności określających współczynnik wnikania ciepła od strony kondensującego roztworu zeotropowego.

Badania wstępne i wizualizacyjne były pomocne do ustalenia założeń i warunków brzegowych, jak również do ustalenia struktur przepływu dwufazowego występujących w skraplaczu chłodziarki domowej.

2. Wprowadzenie

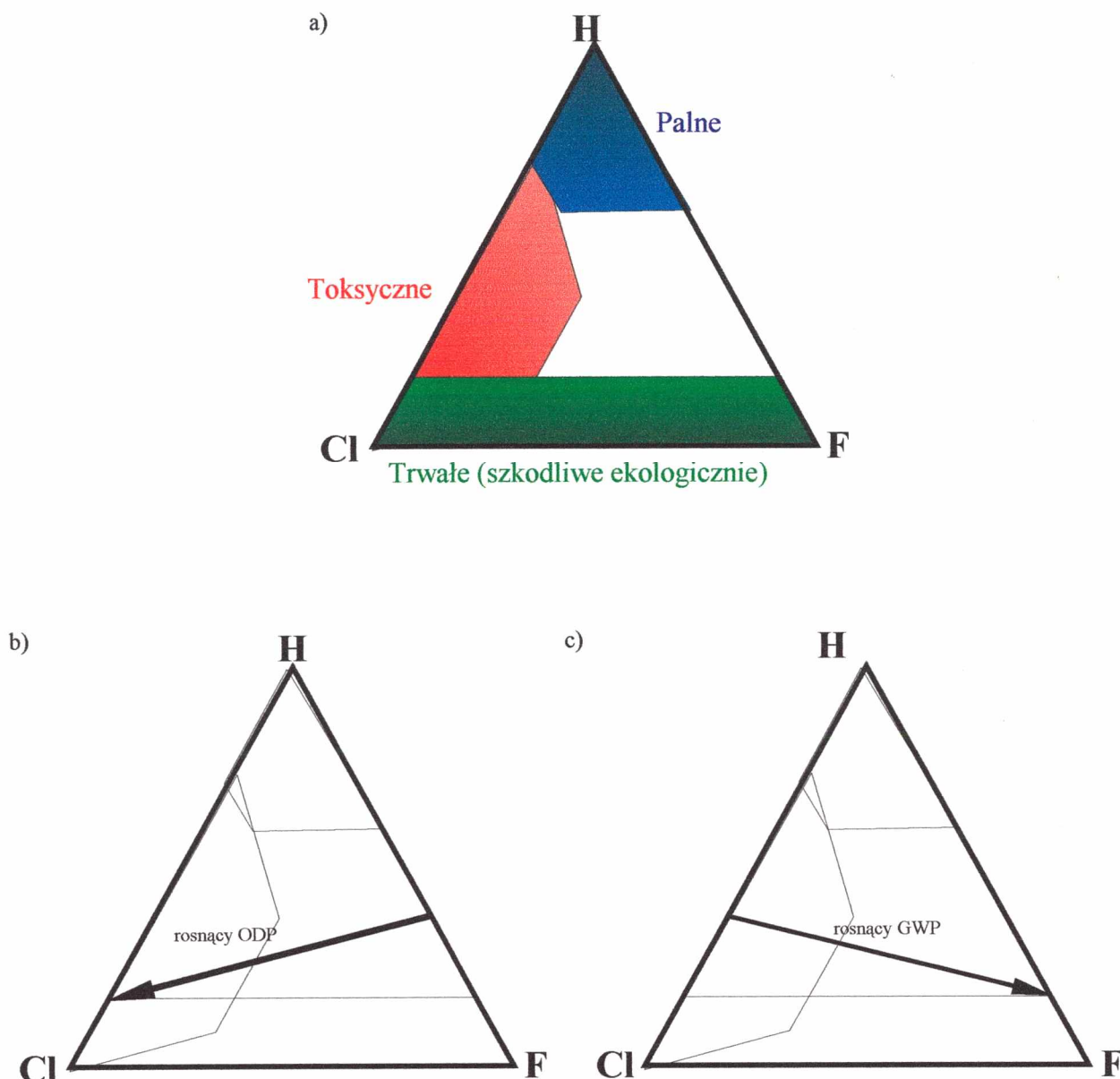
W ponad 160 letniej historii techniki chłodniczej na szeroką skalę stosowano około 50 różnych związków chemicznych jako ziębników [16, 50]. Zazwyczaj koncentrowano się na zaletach termodynamicznych substancji, często zapominając o warunkach bezpieczeństwa i ekologii. Produkowano coraz to nowe związki chemiczne o ciekawych własnościach termodynamicznych i pozornie bezpieczne, jak np. freony. Jednak ludzie tworzący je nie byli w stanie ich właściwie ocenić pod względem wpływu na środowisko naturalne. Błędnym okazało się przekonanie o bezpieczeństwie i zaletach związków chlorowcopochodnych [16, 51, 68]. O ile przydatność freonów od początku użytkowania w urządzeniach chłodniczych była bezdyskusyjna, to bezpieczeństwo stosowania z czasem stało się sprawą co najmniej sporną. Bezbarwność i bezwonność związków chlorowcopochodnych okazały się wręcz wadami, kosztującymi życie ludzi ginących w maszynowniach chłodniczych na skutek uduszenia, gdzie ulatniający się freon wyparł tlen z otaczającej atmosfery. Wykryty w latach 80-tych niszczący wpływ freonów na warstwę ozonową zaowocował Protokołem Montrealskim [108].

Chemiczna budowa cząsteczki ziębnika decyduje o sposobie jej oddziaływania z otoczeniem. Rysunek 1 przedstawia zestawienie własności ziębników w zależności od ich budowy chemicznej. Przy wierzchołku oznaczonym literą H, znajdują się substancje palne, reprezentowane przez węglowodory. Wierzchołek CI reprezentuje substancje toksyczne zawierające atomy chloru i węgla. Wierzchołek F reprezentuje związki zawierające fluor i węgiel. Z punktu widzenia ekologii najbardziej szkodliwymi substancjami są związki fluorochlorowcopochodne, które cechują się trwałością i bardzo dużą zdolnością niszczenia cząsteczek ozonu [17, 50]. Ziębniki fluorochlorowcopochodne, rozpowszechniane na szeroką skalę od połowy lat 30-tych ubiegłego wieku, mogą oddziaływać na środowisko naturalne w trojaki sposób [53]:

- 1) przez degradację warstwy ozonowej otaczającej Ziemię, na skutek przenikania do atmosfery i destrukcyjne oddziaływanie chloru z procesów rozpadu tych związków;
- 2) przez blokadę emisji promieniowania cieplnego Ziemi warstwą uwolnionych par oraz gazów tych substancji i na skutek tego wywieranie niekorzystnego wpływu na środowisko ziemskie, którego temperatura podnosi się nieodwracalnie;
- 3) przez pośredni wpływ tych substancji na zwiększenie produkcji i emisję CO_2 do atmosfery ze spalanych paliw na potrzeby produkcji energii niezbędnej do napędu urządzeń chłodniczych.

Pomimo, że tylko niewielki procent wytwarzanych freonów wykorzystuje się w technice chłodniczej, to właśnie tę gałąź przemysłu obciąża się zarówno skutkami bezpośredniego szkodliwego oddziaływania (w wyniku ucieczki ziębników z instalacji chłodniczych), jak i skutkami emisji produktów spalania przy produkcji energii potrzebnej do napędu sprężarek, generatorów absorpcyjnych itp.

Szkody wyrządzone przez freony wiążą się również z samą techniką chłodniczą i jej kadrami inżynierską. Zafascynowanie freonami na wiele lat odwróciło uwagę od pełniejszego i bardziej racjonalnego wykorzystania dobrze znanych substancji pochodzenia naturalnego [69, 70].



Rys. 1. Wpływ składu chemicznego molekuly ziębnika na:

- toksyczność, palność i trwałość chemiczną,
- zdolność destrukcji ozonu,
- zdolność ocieplenia atmosfery ziemskiej

2.1. Charakterystyka wybranych ziębników naturalnych stosowanych w technice chłodniczej

Regulacje Protokołu Montrealskiego [108] wymusiły na naukowcach poszukiwanie takich ziębników, które mogłyby sprostać nowym warunkom i wymaganiom ekologicznym. Jeden z kierunków poszukiwań zakłada powrót do naturalnych ziębników takich jak propan, izobutan, n-butan oraz stosowanie mieszanin tych ziębników.

Ogólna charakterystyka wymienionych ziębników przedstawia się następująco:

1. Propan C_3H_8 (R290). Naturalny gaz nieorganiczny należący do grupy węglowodorów nasyconych. Najczęściej wykorzystywany jest jako surowiec chemiczny i paliwo

(w roztworze z butanem). Bezbarwny, bezwonny i przyjazny środowisku. Jego jedyną wadą jako ziębnika jest palność. Charakteryzuje się korzystnymi własnościami termodynamicznymi porównywalnymi z R717 i R22 w zakresie temperatur interesującym technikę chłodniczą (rys. 5). Pod względem własności istotnych dla przepływów i wymiany ciepła znacznie przewyższa substancje chlorofluorowęglowe. Nie wykazuje w normalnych warunkach destrukcyjnego oddziaływania na oleje, ani materiały powszechnie stosowane w chłodnictwie. Jako substancja jednorodna stanowi interesującą alternatywę dla wycofywanych ziębników R22, R502, R12 i R134a. Szczególnie korzystne wydaje się jego zastosowanie w zakresie niskich temperatur odparowania do -40°C [37, 69, 103]. Istnieje również alternatywa zastosowania tego ziębnika do chłodnictwa przemysłowego przy wykorzystaniu obiegów pośrednich.

2. Izobutan C_4H_{10} (R600a). Wzór strukturalny $(\text{CH}_3)_3\text{-CH}$. Węglowodór nasycony pochodzenia mineralnego - izomer n-butanu. Podobnie jak propan bezbarwny i bezwonny, bezpieczny dla środowiska naturalnego, jego własności termodynamiczne prezentuje rysunek 3. Ziębnik ten z powodzeniem zastosowano w chłodziarkach domowych produkowanych w Niemczech i Szwecji na początku lat 90-tych, gdzie zastąpił R12 i R134a [12]. Do zalet izobutanu należy poza tym zaliczyć niską masę molową oraz lepkość decydującą o korzystnych współczynnikach oporów i wymiany ciepła. R 600a charakteryzuje niskie ciśnienie kondensacji i przenikliwość, co umożliwia zastosowanie rurociągów o mniejszej grubości ścianki, lżejszych konstrukcji sprężarek itp. Efektywność w odwracalnym obiegu Rankina realizowanym dla zakresu $-15^{\circ}\text{C} - +30^{\circ}\text{C}$ jest nawet nieco wyższa, niż dla ziębników R12 i R134a, co w połączeniu z wymienionymi wcześniej zaletami oznacza mniejsze o około 20% zużycie energii do napędu sprężarki, niż w przypadku wymienionych R12 i R134a [13, 70]. Niższe zużycie energii z kolei, poza oczywistymi względami ekonomicznymi, oznacza również zredukowanie emisji CO_2 do atmosfery (na wytworzenie 1 kWh energii elektrycznej w siłowni konwencjonalnej przypada średnio około 0,65 kg emitowanego CO_2).
3. N-butan C_4H_{10} (R600). Wzór strukturalny $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Jest naturalnym węglowodorem nasyconym występującym w ropie naftowej. Należy do substancji, jakie najwcześniej zostały zastosowane jako ziębniki przeważnie w przemyśle petrochemicznym [112, 117]. W porównaniu z izobutanem charakteryzuje się nieco wyższą temperaturą krytyczną T_c , ciśnieniem krytycznym p_c i ciepłem parowania r (tabela 1). Parametry transportowe tego ziębnika są bardzo podobne do izobutanu, co czyni go w podobnym stopniu alternatywą dla R 12 czy R134a. Efektywność w odwracalnym obiegu Rankina realizowanym dla zakresu $-15^{\circ}\text{C} - +30^{\circ}\text{C}$ jest również wyższa niż dla wymienionych freonów. W porównaniu do R600a n-butan nie jest tak efektywnym ziębnikiem, ale jego zalety uwidaczniają się, gdy zostanie zastosowany jako składnik roztworu zeotropowego (rys. 2) [87, 112].

Tabela 1. Wartości parametrów krytycznych dla n-butanu i izobutanu [86, 117]

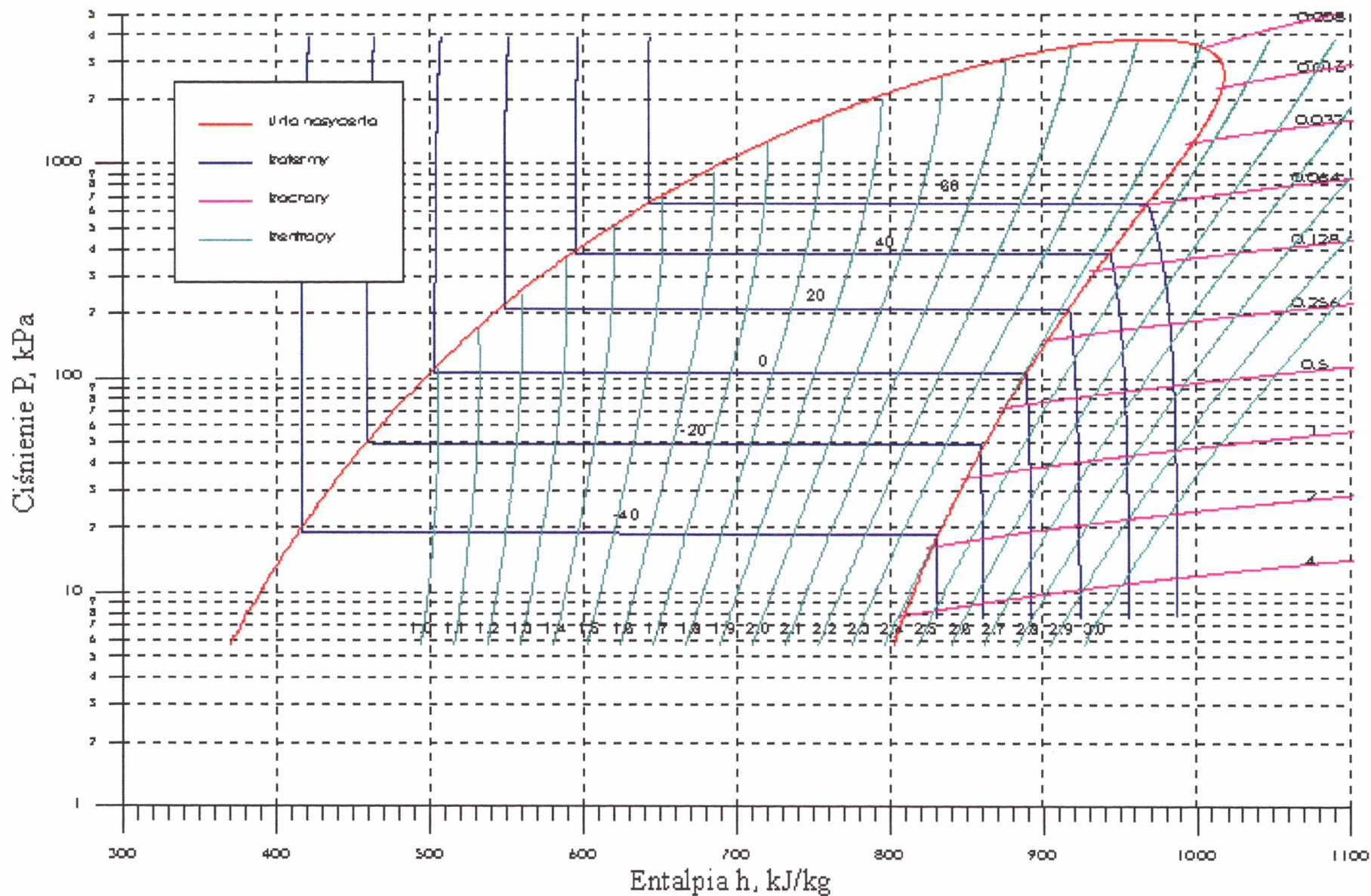
	M $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	p_c MPa	T_c K	ω -
n-butan	58,124	3,8437	425,20	0,193
Izobutan	58,124	3,6468	408,10	0,176

Należy również zaznaczyć, że węglowodory nasycone a zwłaszcza R290 nie są nieznane technice chłodniczej, gdyż propan był z powodzeniem stosowany od dawna w dużych instalacjach chłodniczych przemysłu chemicznego, petrochemicznego, skraplarniach i rozdzielniach gazów [70]. Wykorzystanie propanu w małych systemach sprężarkowych chłodziarek domowych i handlowych datuje się od roku 1932 [69]. Uzyskiwane rezultaty eksploatacyjne można uznać za w pełni satysfakcjonujące [69]. Ponowne wprowadzenie propanu do chłodnictwa nie napotyka na większe trudności od strony technicznej i polega na prostej zamianie jednego ziębnika (CFC 12, CFC 502, HCFC 22) na drugi (R 290). Uzyskiwane parametry urządzeń (temperatury, wydajność, zużycie energii) uznawane są za wystarczające [13, 50, 69]. W wielu przypadkach podkreśla się jednak, że nie są to parametry optymalne.

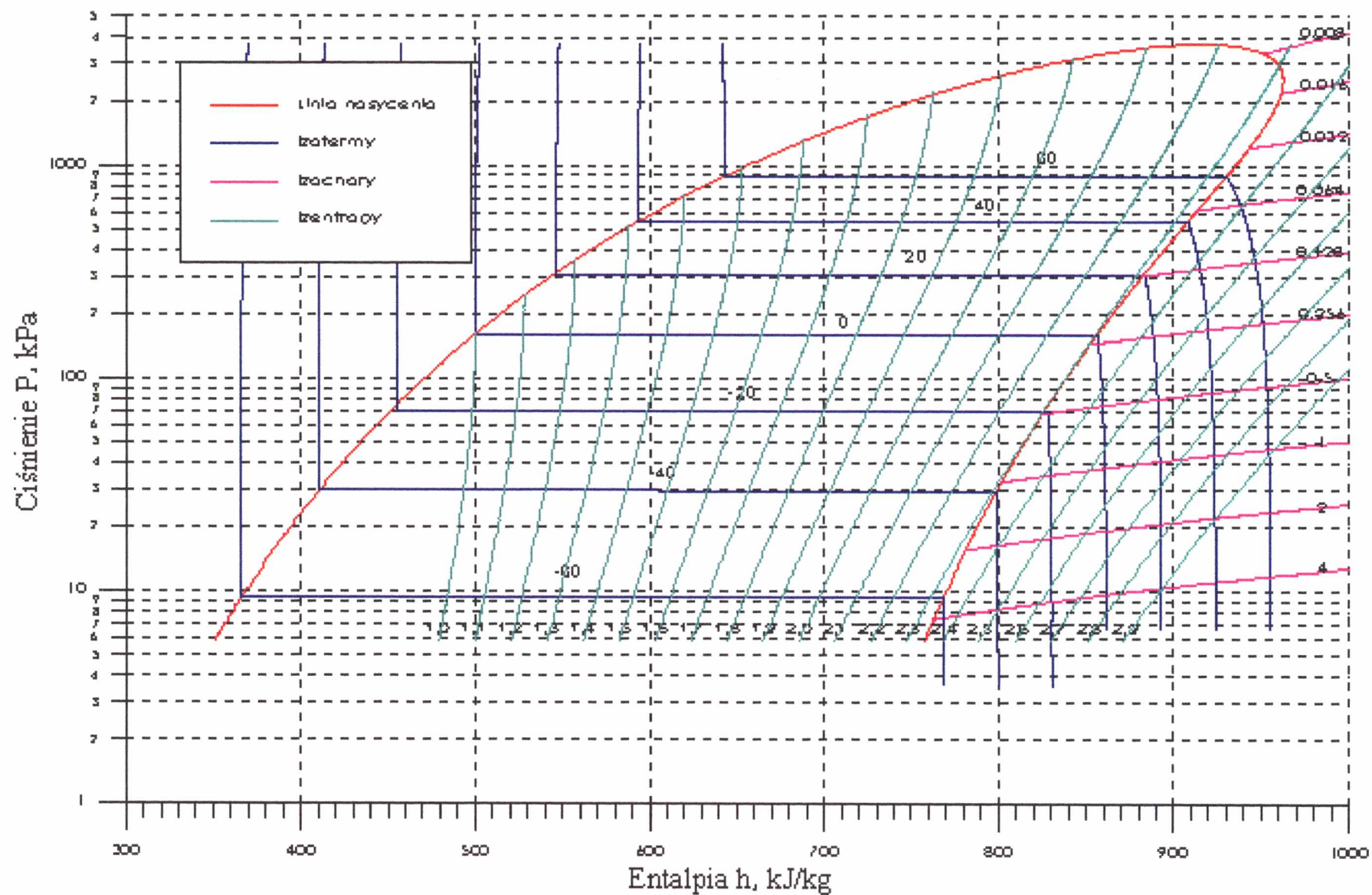
Przy zastosowaniu propanu jako ziębnika zwraca się uwagę na problemy palności, wybuchowości i generalnie problemy bezpieczeństwa. W małych agregatach hermetycznych, których napełnienie jest dostatecznie małe, aby nie spowodować ryzyka wybuchu w pomieszczeniu w razie powstania nieszczelności, propan może być stosowany w bezpośrednich systemach ziębienia [74].

W ostatnich latach w technice chłodniczej zwraca się coraz większą uwagę na izobutan i n-butan. Podkreśla się, że są to ziębniki przyjazne środowisku naturalnemu, a możliwości energetyczne i eksploatacyjne są podobne jak dla CFC 12 i HCFC 134a przy pełnym bezpieczeństwie eksploatacyjnym [69, 70, 113]. Niska końcowa temperatura sprężania par umożliwia znaczne dochłodzenia ziębnika w doziębiaczu i poprawia warunki smarowania sprężarek hermetycznych. Niska temperatura sprężania ma szczególne znaczenie podczas pracy w wysokich temperaturach otoczenia, gdy istnieje ryzyko rozkładu oleju lub ziębnika [69, 70].

Od początku lat 90-tych niemieckie i szwedzkie firmy wprowadziły na rynek chłodziarki domowe napełnione propanem, butanem i w mniejszym stopniu roztworem HC 290/HC 600a (50%-50%) [70, 71]. Producenci tych wyrobów przekonują, że są one w 100% ekologiczne, a ponadto odznaczają się wysoką niezawodnością i niższą energochłonnością w stosunku do ich odpowiedników napełnionych ziębnikami z grupy HCFC.



Rys. 2. Diagram lgp-h dla n-butanu [76, 77]



Rys. 3. Diagram lgp-h dla izobutanu [76, 77]

2.2. Roztwory ziębników w technice chłodniczej

W 1885 roku Pictet zaprezentował w Paryskiej Akademii Nauk koncepcję napełnienia ziębiarki zeotropowym roztworem dwóch substancji. Praktyczna realizacja tego pomysłu dokonała się przy zastosowaniu CO_2 i SO_2 , jednak ze względu na niezadowalające rezultaty przez wiele lat nie podejmowano kolejnych eksperymentów [15]. Koncepcja wykorzystania roztworu zeotropowego powróciła znowu w latach 60-tych ubiegłego wieku, gdy w ziębiarce sprężarkowej jako ziębnik zastosowano mieszaniny freonów oraz roztwór propanu i butanu. W takim postępowaniu upatrywano możliwość zmniejszenia energochłonności urządzeń chłodniczych. Uzyskane jednak rezultaty, mimo obniżenia zużycia energii do napędu sprężarki o 10–15%, nie wydały się wystarczające do wprowadzenia badanych roztworów jako ziębników na szeroką skalę [8].

W okresie kryzysu energetycznego lat 80-tych dwudziestego wieku zainteresowanie badaczy kieruje się ponownie w stronę roztworów zeotropowych. Podejmowane są liczne próby wykorzystania mieszanin freonów do napełniania instalacji chłodniczych i poszukiwania tą drogą oszczędności w zużyciu energii. Większość prac ma charakter badawczo - laboratoryjny i kończy się wnioskami o celowości oraz możliwości ich zastosowania [15, 91, 94, 95, 101, 115]. W literaturze naukowej pojawiają się doniesienia o wielu różnorodnych mieszaninach, ich własnościach i parametrach eksploatacyjnych urządzeń pracujących z tymi roztworami [15, 91, 101, 115].

Brak jest jednak prac o charakterze podstawowym, poznawczym, precyzującym zasady doboru roztworów: składu, napełnienia, sposobu określania własności. Prezentowane niekiedy modele mieszanin nie są kompletne [25, 65], brak jest wiarygodnych badań i danych dotyczących własności roztworów.

Przedstawiane rezultaty są niekiedy sprzeczne. Pojawia się wiele prac o charakterze dyskusyjnym [65], czy wręcz negujących stosowanie mieszanin [102]. Zwraca się coraz częściej uwagę na występowanie nowych problemów naukowych i eksploatacyjnych związanych z nieizotermicznością przemian fazowych parowania i kondensacji, mieszania z olejem, problemów związanych z dławieniem. Lata 80-te ubiegłego wieku dostarczają też coraz więcej argumentów zwolennikom mieszanin. Zwracają oni uwagę na możliwości tworzenia roztworów dwu- lub wieloskładnikowych o tak dobranej kompozycji i proporcjach, aby otrzymany roztwór spełniał wymagania ekologiczne, uzyskując przy tym pożądane własności odpowiednio do projektowanego zakresu zastosowań [91]. Niekiedy niewielki dodatek innego składnika może diametralnie zmienić własności składnika podstawowego, a przy tym zwiększyć jego atrakcyjność rynkową. Przykładem mogą być ziębniki R401a, R402a czy R404a.

W niektórych pracach, m. in. w [58, 91], zwraca się uwagę na problemy termodynamiczne stosowania mieszanin. Potencjalne możliwości poprawy efektywności energetycznej obiegu ziębienia można osiągnąć dzięki zmniejszeniu nieodwracalności procesów wymiany ciepła w wymiennikach. Istnieją możliwości dostosowania zakresu temperatury ziębnika, zmieniającego stan skupienia w procesach nieizotermicznych, do procesów zachodzących w wymiennikach. Wskazuje się też na lewobieżny obieg Lorentza jako bardziej odpowiedni obieg porównawczy dla urządzeń pracujących na roztworach zeotropowych [44, 57].

W latach 80-tych dwudziestego wieku roztwory węglowodorów nasyconych, w tym również roztwór propan–n-butan, zajmowały marginalne miejsce w technice chłodniczej i klimatyzacyjnej. Pomimo tego w Instytucie Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej prowadzone były już badania nad wykorzystaniem roztworów propan–n-butan i propan–izobutan jako ziębników alternatywnych dla wycofywanych freonów [11, 12, 38]. Eksperymenty prowadzone na małych urządzeniach sprężarkowych potwierdziły przydatność tych roztworów do wykorzystania w chłodnictwie domowym [11, 12, 111]. W trakcie prowadzenia eksperymentów na typowej chłodziarce domowej przeznaczonej do pracy

z żeńnikami R 12 czy R134a okazało się, że zastosowanie do napełnienia odpowiedniego roztworu węglowodorów jest możliwe i niesie za sobą wymierne korzyści w postaci zmniejszenia zużycia energii [8]. Dalsze prace teoretyczne i badania nad tymi żeńnikami wskazują jednak na szereg problemów natury obliczeniowej, projektowej i technologicznej. Dotyczy to procesu dławienia i obliczania rurki kapilarnej [38], jak również optymalizacji składu mieszaniny [8].

W ostatnim dziesięcioleciu roztwory węglowodorów nasyconych propanu i n-butanu oraz propanu i izobutanu, stały się obiektem coraz szerszych badań, symulacji i analiz [9, 12, 37, 39, 48, 85, 113]. Rezultaty tych badań, szczególnie wieloletnich badań eksploatacyjnych [12] potwierdzają realną możliwość stosowania tego typu roztworów w chłodziarkach domowych, klimatyzatorach i meblach chłodniczych. Autorzy tych praczwracają jednak cały czas uwagę na konieczność podjęcia szczegółowych prac teoretycznych i eksperymentalnych związanych z:

- optymalizacją składu roztworów,
- optymalizacją stopnia napełnienia instalacji chłodniczej,
- analizą własności roztwór – olej,
- analizą zjawisk i procesów zachodzących wewnątrz aparatów urządzeń (np. sprężania w sprężarce hermetycznej, procesu parowania i skraplania),
- doboru modeli matematycznych do obliczania i projektowania aparatów oraz wymienników ciepła.

2.3. Uzasadnienie celu, tezy i zakresu pracy

Analizując stan wiedzy dotyczący zastosowania nowych żeńników, można zauważyć, że - dzięki cytowanym wcześniej uwarunkowaniom prawnym - laboratoria i placówki badawcze zostały zmuszone do poszukiwań nowych żeńników niedestrukcyjnych dla warstwy ozonowej. Badania prowadzone są w kilku kierunkach:

- poszukiwania nowych substancji syntetycznych, których własności termodynamiczne i fizyczne pozwolą na bezpośrednią wymianę żeńników w istniejących instalacjach chłodniczych [13],
- tworzenie roztworów na bazie istniejących żeńników [13, 115],
- powrót do żeńników naturalnych [13, 37, 50, 116],
- tworzenie roztworów żeńników naturalnych w celu rozszerzenia zakresu ich zastosowania [50, 85, 111].

Dwa ostatnie z wymienionych kierunków są silnie promowane przez wiele ośrodków naukowych na świecie na czele z Międzynarodowym Instytutem Chłodziarstwa, ze względu na to, że zastosowanie roztworów zeotropowych z grupy węglowodorów nasyconych stwarza, obok korzyści ekologicznych, nowe możliwości ekonomiczne i techniczne [9, 39, 48, 85, 113].

Również producenci i odbiorcy stawiając ostre wymagania dotyczące optymalizacji konstrukcji, niezawodności i ekonomii eksploatacji, poszukują rozwiązania w nowych jakościowo napełnieniach instalacji [48, 71, 85, 113, 116]. Tendencje rynku w kierunku oferowania sprzętu chłodniczego o wyższych wydajnościach i coraz niższych temperaturach użytkowych, a także bezpiecznych dla środowiska, sprawiają, że powszechnie produkowany jest sprzęt chłodniczy, w którym żeńnikiem są roztwory węglowodorów spełniających te wymagania [48, 71].

Producenci podkreślają jednak, że nie ma możliwości techniczno-ekonomicznej optymalizacji konstrukcji bez modeli matematycznych i wzorów obliczeniowych oraz projektowych. Dotyczy to procesów parowania i skraplania, szczególnie tak nietypowych, jakie zachodzą w wymiennikach małych urządzeń – parowania i kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury [48, 71].

Zastosowanie mieszanin zeotropowych z ich termodynamiczną odmiennością procesów kondensacji i odparowania (w stosunku do czystych zeobników) wymaga szczegółowej analizy warunków wymiany ciepła, konstrukcji i wielkości powierzchni wymienników.

Analiza dostępnej literatury dotyczącej przemian fazowych zeotropowych roztworów zeobników wykazuje, że publikowane prace badawcze dotyczą głównie procesu odparowania [7, 14, 18, 19, 62, 92, 95, 105, 107].

Większość prac dotyczy procesów zachodzących na zewnętrznej powierzchni rury [40, 63]. Brak jest prac dotyczących procesów zachodzących na wewnętrznej powierzchni rury, a szczególnie słabo rozeznany jest proces kondensacji.

Dla tradycyjnych zeobników R12, R22 [52] i niektórych nowych takich, jak R134a, znaleziono kilka zależności określających współczynnik wnikania ciepła α od strony kondensującego zeobnika. Dla roztworów binarnych tych zeobników napotkano ich bardzo niewiele i w większości dotyczyły one roztworów z udziałem zeobnika 134a [7, 14, 18, 19, 107].

Niewiele jest również doniesień dotyczących procesów wymiany ciepła podczas skraplania i parowania czystych węglowodorów nasyconych, a zupełny brak jest korelacji obliczeniowych dotyczących procesu kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury roztworów propan–n-butan i propan–izobutan.

Studiując literaturę z zakresu procesu kondensacji zeobników na wewnętrznej powierzchni rury, natrafiono na prace, w których pojawia się stwierdzenie, że skraplacze chłodziarek domowych są często „przewymiarowane” [4, 33, 34, 93, 99]. Jako przyczyny wskazuje się brak dobrych modeli matematycznych opisujących tego typu wymienniki, źle ustaloną prędkość przepływu pary oraz niewystarczającą znajomość charakteru procesu [99]. W literaturze brak jest zależności opisującej współczynnik wnikania ciepła α od kondensującego roztworu zeotropowego węglowodorów w tego typu skraplaczach. Nawet dla czystych zeobników z grupy węglowodorów nasyconych trudno doszukać się zależności opisującej ten współczynnik.

Ta krytyczna analiza wskazuje na konieczność stworzenia podstaw do obliczeń i projektowania skraplaczy małych systemów sprężarkowych, szczególnie w odniesieniu do nowo stosowanych roztworów zeotropowych.

Mając na uwadze, że proces kondensacji jest jednym z podstawowych procesów każdego obiegu lewobieżnego i uzależnia efektywność urządzenia chłodniczego, konieczne jest określenie wartości współczynnika wnikania ciepła z dokładnością pozwalającą na prowadzenie obliczeń projektowych.

Rozwiązaniem problemu może być sprawdzenie, czy istnieje możliwość wykorzystania do tego celu zależności empirycznych opisujących współczynnik α podczas procesu kondensacji roztworów zeobników z grupy HCFC [7, 14, 18, 19, 92, 105, 107]. W przedstawionej pracy podjęto próbę odpowiedzi na to pytanie poprzez wykorzystanie w formułowanym modelu matematycznym wybranych zależności i wskazanie tych najbardziej adekwatnych.

3. Modelowanie matematyczne własności termodynamicznych i fizycznych czystych związków z grupy węglowodorów nasyconych i ich mieszanin

3.1. Cel modelowania

Celem modelowania jest stworzenie algorytmu do obliczeń wybranych własności termodynamicznych i fizycznych zarówno czystych związków, jak i mieszanin z grupy węglowodorów nasyconych, z dokładnością wystarczającą do odwzorowania procesów termodynamicznych na wykresach fazowych. Własności te są niezbędne w modelowaniu procesu kondensacji roztworu propan – n-butan.

3.2. Analiza i wybór równania stanu

Modelowanie matematyczne własności termodynamicznych i fizycznych czystych węglowodorów nasyconych i ich roztworów oparto na empirycznym równaniu stanu Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave [96].

Podstawowym założeniem w tworzeniu modelu matematycznego jest wybór właściwego równania stanu. Poprzedziła go szczegółowa analiza istniejących (ponad 200) równań stanu [29, 86, 115] i ich weryfikacja pod kątem specyfiki węglowodorów nasyconych.

W pracy [86] zaprezentowano równania stanu o złożonym zapisie matematycznym zalecane szczególnie dla mieszanin gazów technicznych. Przykładem mogą być empiryczne równania stanu: Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Barnera – Kinga, Barnera – Adlera, Sugie – Lu, Benedicta – Webba – Rubina, Lee – Erbura – Edminstera, za pomocą których również można modelować własności mieszanin węglowodorów.

Przy wyborze odpowiedniego równania stanu zastosowanego dalej do modelowania własności termodynamicznych mieszanin węglowodorów kierowano się następującymi kryteriami:

1. Zakres stosowalności równania stanu pod względem ciśnienia i temperatury.
2. Dostępność wartości stałych wzajemnego oddziaływania komponentów mieszaniny (dotyczy równań, w których stałe te występują).
3. Dokładność wersji równania przeznaczonego do modelowania własności termodynamicznych czystych czynników w oparciu o rekomendacje zamieszczone w [86] i własne obliczenia.
4. Złożoność zapisu matematycznego.
5. Czas obliczeń własności termodynamicznych.

Biorąc również pod uwagę, że modelowanie własności termodynamicznych mieszanin zeotropowych zdecydowanie różni się od modelowania dla czystych czynników lub dla roztworów azeotropowych, wybrane równanie stanu powinno również uwzględniać powyższe aspekty [76, 84].

Wybrane równania stanu, które poddano szczególnej analizie, przedstawiono poniżej.

Równanie Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Barnera-Kinga [6, 86]:

$$p_m = \frac{R_m \cdot T_m}{v_m - b_m} - \frac{W_a}{W_b} \cdot \frac{R_m \cdot T_m \cdot b_m \cdot F_m}{v_m (v_m + b_m)}, \quad (1)$$

gdzie:

$$F_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j [(T_{ci}/p_{ci} + T_{cj}/p_{cj}) F_{ij}/2]}{\sum_j y_j (T_{cj}/p_{cj})},$$

$$F_{ij} = 1 + (0,9 + 1,21\omega_{ij}) \left[\left(\frac{T}{T_{cij}} \right)^{-1,5} - 1 \right],$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}, \quad T_{cij} = k_{ij}^* \frac{(T_{ci} + T_{cj})}{2}, \quad T_{cm} = \sum_i \sum_j y_i y_j T_{cij}.$$

Powyższe równanie według [86] nie zapewnia wysokiej dokładności w określaniu własności termodynamicznych roztworów węglowodorów nasyconych.

Równanie Barnera-Adlera [86]:

$$p_m = \frac{R_m T_m}{v_m - b_m} - \frac{a_m f_{am}}{v_m (v_m - b_m)} + \frac{c_m f_{cm}}{v_m (v_m - b_m)^2} - \frac{d_m f_{dm}}{v_m (v_m - b_m)^3} + \frac{e_m f_{em}}{v_m (v_m - b_m)^4}, \quad (2)$$

gdzie:

- współczynniki a, c, d, e są funkcjami $p_{cm}, T_{cm}, \omega_{ij}$, odpowiednio pierwszego, drugiego, trzeciego i czwartego stopnia,
- współczynniki $f_{am}, f_{cm}, f_{dm}, f_{em}$ są funkcjami T_r odpowiednio pierwszego, pierwszego, drugiego i czwartego stopnia,
- wielkości T_{cm} i ω_{ij} wyznacza się podobnie jak w poprzednim równaniu.

Równanie Barnera –Adlera charakteryzuje się skomplikowanym zapisem matematycznym, co jest niekorzystne podczas rozwiązywania silnie nieliniowych układów równań dla określania własności termodynamicznych roztworów.

Równanie Sugie-Lu [86]:

$$p_m = \frac{T_m R_m}{v_m - b_m + c_m} - \frac{a_m T_m^{-0,5}}{(v_m + c_m)(v_m - b_m + c_m)} + \sum_{n=1}^{10} \frac{d_{mn} T_m + e_{mn} T_m^{-0,5}}{v_m^{n+1}}, \quad (3)$$

gdzie:

$$a = a^* \frac{R_m^2 T_{cm}^{2,5}}{v_{cm}}, \quad b = b^* \frac{R_m T_{cm}}{p_{cm}}, \quad c = c^* \frac{R_m T_{cm}}{p_{cm}},$$

$$d_{nm} = d_{nm}^* \frac{R_m^{n+1} T_{cm}^n}{p_{cm}^n}, \quad e_{nm} = e_{nm}^* \frac{R_m^{n+1} T_{cm}^{n+1,5}}{p_{cm}^n},$$

zaś współczynniki:

- $d_{1m}^* - d_{10m}^*$ i $e_{1m}^* - e_{10m}^*$ są funkcjami współczynnika acentryczności,
- c^* jest funkcją współczynnika ściśliwości,
- a^* i b^* są stałe.

Wprowadzenie funkcji współczynnika acentryczności do równania powoduje skomplikowanie zapisu matematycznego prowadzącego do wzrostu błędów zaokrągleń. W konsekwencji rozbudowanie zapisu matematycznego równania nie gwarantuje znacznej poprawy dokładności w określeniu własności termodynamicznych roztworów.

Równanie Benedicta-Webba –Rubina [86]:

$$p_m = R_m T_m \rho_m + \left(B_{0m} R_m T_m - A_{0m} - \frac{C_{0m}}{T_m^2} \right) \rho_m^2 - (b_m R_m T_m - a_m) \rho_m^3 +$$

$$+ a_m \alpha_m \rho_m^6 + \frac{c_m \rho_m^3}{T_m^2} (1 + \gamma_m \rho_m^2) \exp(-\gamma_m \rho_m^2) \quad (4)$$

gdzie współczynniki $A_{0m}, B_{0m}, C_{0m}, \alpha_m, a_m, b_m, c_m, \gamma_m$ obliczane są z zależności:

$$X_m = \left(\sum_j y_j X_j^{\frac{1}{r}} \right)^r.$$

Podobnie jak w przypadku cytowanych wcześniej równań wprowadzenie kolejnych członów równania nie gwarantuje poprawy dokładności. Poza tym do określenia własności termodynamicznych niezbędna jest znajomość wymienionych wyżej współczynników, których wartości liczbowe są często trudne do znalezienia w literaturze.

Równanie Lee-Erbura-Edminstera [86]:

$$p = \frac{RT}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{v_m(v_m - b_m)} + \frac{b_m c_m}{v_m(v_m - b_m)(v_m + b_m)}, \quad (5)$$

gdzie:

$$b_j = (0,086313 + 0,002\omega_j) \frac{R_j T_{Cj}}{p_{Cj}},$$

$$a_j = [(0,246105 + 0,02869\omega_j) - (0,037472 + 0,149687\omega_j) T_{rj} +$$

$$+ (0,16406 + 0,023727\omega_j) T_{rj}^{-1} + (0,04937 + 0,132433\omega_j) T_{rj}^{-2}] \frac{R_j^2 T_{Cj}^2}{p_{Cj}},$$

$$c_j = [(0,451169 + 0,00948\omega_j) T_{rj}^{-1/2} + (0,387082 + 0,078842\omega_j) T_{rj}^{-2}] \frac{R_j^2 T_{Cj}^2}{p_{Cj}}.$$

W przypadku mieszanin:

$$b_m = \sum_j y_j b_j, \quad a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \alpha_{ij} (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}, \quad \beta_{ij} = \left[\frac{T_{cj} + T_{ci}}{2(T_{ci} T_{cj})^{\frac{1}{2}}} \right]^{m_1},$$

$$c_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \beta_{ij} (c_i c_j)^{\frac{1}{2}}, \quad \alpha_{ij} = \beta_{ij}^{m_2},$$

przy czym współczynniki m_1 i m_2 mają różne wartości w zależności od rodzaju gazów.

Przydatności powyższego równania nie zdołano ocenić ze względu na prawdopodobny błąd w druku, który uniemożliwił otrzymanie wiarygodnych wyników. Wydaje się jednak, że tak, jak w przypadku wcześniej wymienionych równań, wprowadzenie silnie nieliniowych członów do równania nie wpłynie znacząco na dokładność uzyskiwanych rezultatów.

Równanie Riedlicha –Kwonga z modyfikacją Soave [96]:

$$p_m = \frac{R_m T_m}{v_m - b_m} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{R_m T_m b_m F_m}{v_m (v_m + b_m)}, \quad (6)$$

gdzie modyfikacja Soave dla mieszanin:

$$F_m = \frac{\sum_I \sum_J y_i y_j (1 - k_{ij}) [(T_{ci} T_{cj} / p_{ci} p_{cj})^{F_i F_j}]^{0,5}}{\sum_j y_j T_{cj} / p_{cj}}, \quad (7)$$

zaś F_i i F_j oblicza się według wzorów dla czystych czynników.

Temperatura pseudokrytyczna:

$$T_{cm} = \left\{ \frac{[\sum_j y_j (T_{cj}^{5/2} / p_{cj})^{1/2}]^2}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})} \right\}^{2/3}, \quad (8)$$

ciśnienie pseudokrytyczne:

$$p_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})}, \quad (9)$$

zmodyfikowany parametr b_m :

$$b_m = \sum_j y_j b_j, \quad (10)$$

zmodyfikowany współczynnik acentryczności:

$$\omega_m = \sum_j \omega_j y_j. \quad (11)$$

Przeprowadzona szczegółowa analiza oraz dokonane obliczenia [20, 76, 77, 81, 84, 86] wykazały, że wykorzystanie proponowanych równań stanu nie gwarantuje dużo wyższej dokładności uzyskiwanych wyników, niż w przypadku użycia do tego celu równań Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave lub Peng-Robinsona. Większość z analizowanych równań stanu, w wersjach przeznaczonych do modelowania własności mieszanin, zawiera dodatkowe stałe mówiące o wzajemnym oddziaływaniu na siebie komponentów i najczęściej wartości wspomnianych stałych nie są publikowane dla węglowodorów nasyconych. Dodatkowo dokładność obliczeń numerycznych, wskutek skomplikowania równań stanu, znacznie pogarsza się w wyniku nieuniknionych błędów zaokrągleń.

Wobec tego w dalszej części pracy zdecydowano się wykorzystać równanie Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave. Wpłynęła na to prosta struktura równania, jak również dobra dokładność wyników otrzymanych dla czystych czynników [76, 77, 103].

3.3. Modelowanie własności termodynamicznych i fizycznych czystych związków z grupy węglowodorów nasyconych

3.3.1. Równanie stanu Riedlicha – Kwonga z modyfikacją Soave i modelowanie własności termodynamicznych

Równanie Riedlicha-Kwonga [96], które zostało sformułowane w roku 1949, często przedstawiane jest jako najdokładniejsze równanie stanu z dwoma parametrami. Ma ono postać:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{a}{T^{0,5} \cdot v(v+b)}, \quad (12)$$

przy czym:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2,5}}{p_c}, \quad b = \frac{\Omega_b R T_c}{p_c},$$

$$\Omega_a = [9 \cdot (2^{1/3} - 1)]^{-1} \approx 0,4274802327, \quad \Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \approx 0,086640350.$$

Ze względu na jego wysoką dokładność i prostą postać z czasem pojawiło się wiele modyfikacji, których celem była poprawa dokładności i rozszerzenie zakresu stosowalności.

Jedną z wielu postaci równania Riedlicha – Kwonga z modyfikacją Soave jest podstawowa postać, którą można zapisać [86]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{RTbF}{v(v+b)}, \quad (13)$$

$$\text{gdzie:} \quad b = \frac{\Omega_b R T_c}{p_c}, \quad (14)$$

F- jest modyfikacją tego równania wprowadzoną przez Soave:

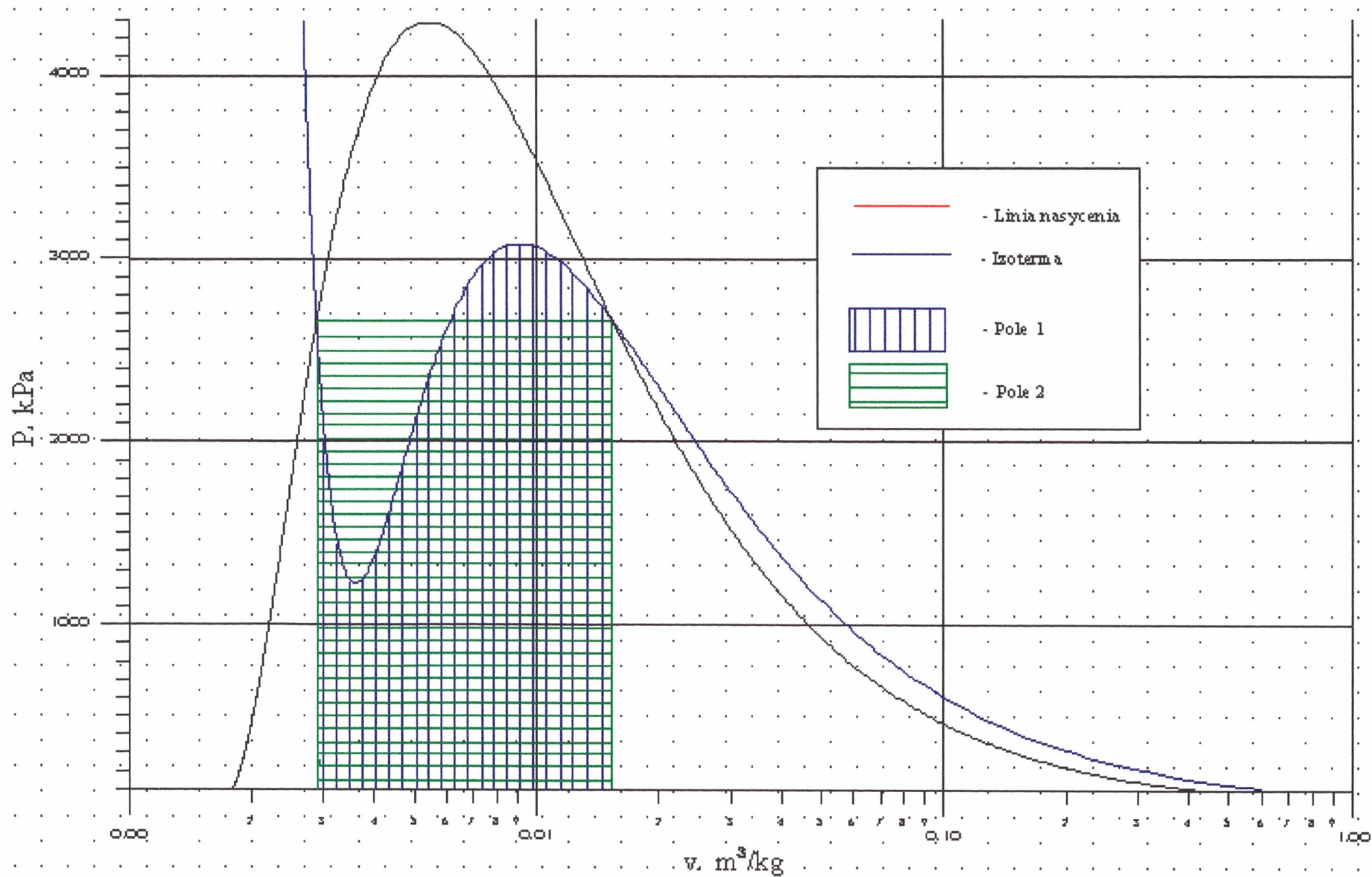
$$F = \frac{1}{T_r} \left[1 + f\omega \left(1 - T_r^{0,5} \right) \right]^2, \quad (15)$$

$$f\omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2, \quad (16)$$

$$\Omega_a = [9 \cdot (2^{1/3} - 1)]^{-1} \approx 0,4274802327, \quad (17)$$

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \approx 0,086640350. \quad (18)$$

Modelowanie własności termodynamicznych rozpoczyna się od wyznaczenia wartości objętości, temperatury i ciśnienia na linii nasycenia. Ideę zaproponowanego algorytmu postępowania tłumaczy rys. 4. Izoterma określona równaniem stanu jest zbiorem rozwiązań funkcji trzeciego stopnia. Oznacza to, że może mieć ona trzy różne pierwiastki. Sprawdzając kolejno liczbę pierwiastków, podstawiając coraz niższe ciśnienia, można natrafić na obszar, w którym te trzy pierwiastki występują. Dla czynników jednorodnych linie stałego ciśnienia i stałej temperatury w obszarze pary mokrej są równoległe do siebie. Pozostaje porównać

Rys. 4. Graficzna interpretacja modelowania własności $p-v-T$ na liniach nasycenia dla czystych ziębników

wielkości pól pod liniami, aby upewnić się, że otrzymane z równania stanu pierwiastki są właściwe. Dołączenie tego drugiego warunku daje pewność, że dwa skrajne pierwiastki są wartościami objętości na liniach nasycenia. Jeżeli w całym przedziale ciśnień nie natrafi się na obszar, w którym występują trzy pierwiastki, oznacza to, że wartości objętości dotyczą obszarów jednofazowych.

Opisana metoda wyznaczania objętości na liniach nasycenia jest uzasadniona z matematycznego punktu widzenia i daje dobre rezultaty. Można jej jedynie zarzucić czasochłonność.

Dysponując własnościami p-v-T, można przystąpić do wyznaczania odchylen entalpii i entropii od stanu gazu idealnego. Istnieją dwie drogi postępowania. Wybierając pierwszą z nich, należy wyprowadzić wyrażenie na energię swobodną Helmholtza:

$$dA = -pdv. \quad (19)$$

Po scałkowaniu wyżej wymienionej zależności w granicach od v^0 do v otrzyma się:

$$A - A^0 = - \int_{v^0}^v pdv. \quad (20)$$

Po przekształceniu:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^v pdv - \int_{v^0}^{\infty} pdv. \quad (21)$$

Pierwsza z całek oznacza wartość energii Helmholtza dla gazu rzeczywistego, druga zaś to wyrażenie określające wartość dla gazu idealnego. Po dokonaniu odpowiednich przekształceń uzyskano postać:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^v \left(p - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{v^0}. \quad (22)$$

Korzystając z powyższego wyrażenia, można uzyskać wzory na inne wartości odchylen funkcji termodynamicznych.

Odchylenie entropii:

$$S - S^0 = \frac{-\partial}{\partial T} (A - A^0) = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v^0}. \quad (23)$$

Odchylenie entalpii:

$$H - H^0 = (A - A^0) + T(S - S^0) + RT(Z - 1). \quad (24)$$

Współczynnik ściśliwości:

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{bF}{v + b}, \quad (25)$$

Po rozwiązaniu całek i przeprowadzaniu przekształceń ostateczne wzory na odchylenie energii swobodnej Helmholtza i entropii od stanu gazu idealnego dla równania Riedlicha – Kwonga przyjmą postać:

$$A - A^0 = RT \left(- \ln \frac{v - b}{v} - \frac{\beta}{b} \ln \frac{v + b}{v} - \ln \frac{v}{v^0} \right), \quad (26)$$

$$S - S^0 = R \left(\ln \frac{v - b}{v} - \frac{\gamma}{b} \ln \frac{v + b}{v} + \ln \frac{v}{v^0} \right). \quad (27)$$

Od tych wartości należy odjąć wartości entalpii i entropii w stanie gazu idealnego.

Do podobnych rozważań można dojść, korzystając z drugiego sposobu wyprowadzenia wyrażen na wymienione własności. Wielkością podstawową w tym przypadku jest odchylenie energii Gibbsa od stanu gazu idealnego:

$$G - G^0 = \int_0^p v dp = \int_0^p v dp + \int_0^0 v dv. \quad (28)$$

Izotermiczną zmianę odchylenia entropii można wówczas zapisać:

$$S - S^0 = \frac{\partial}{\partial T} (G - G^0). \quad (29)$$

Odchylenie entalpii:

$$H - H_0 = (G - G_0) + T(S - S_0). \quad (30)$$

Przyjęto pierwszą z opisanych dróg postępowania [86].

Entalpię gazu idealnego obliczono z zależności :

$$H^0 = c_p^0 \cdot T, \quad (31)$$

przy czym:

$$c_p^0 = B + CT + DT^2 + ET^3, \quad (32)$$

gdzie B,C,D,E są współczynnikami określonymi na podstawie eksperymentu.

Entropia gazu idealnego wyrażana jest następująco:

$$S^0 = c_p^0 \ln T + S_{298}^0, \quad (33)$$

gdzie S_{298}^0 jest entropią gazu idealnego w temperaturze 298,15 K i pod ciśnieniem 0,1 MPa.

Dla propanu i izobutanu wartości współczynników i wartości S_{298}^0 zostały zamieszczone w tabeli 2. W tabeli 3 i 4 zostały umieszczone wartości wielkości termodynamicznych uzyskane na podstawie obliczeń z wykorzystaniem autorskiego programu komputerowego opartego na wyżej opisanym sposobie postępowania [77].

Tabela 2. Wartości współczynników i wartości S_{298}^0 dla propanu i izobutanu

	M $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	p_c MPa	T_c K	ω -	S_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	c_p^0			
						A	$B \cdot 10^{-2}$	$C \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-9}$
Propan	44,097	4,2475	369,85	0,152	6,130	-1,009	7,315	-3,789	7,678
Izobutan	58,124	3,6468	408,10	0,176	5,076	-0,232	9,189	-4,409	6,915

3.3.2. Wykres $\lg p-h$

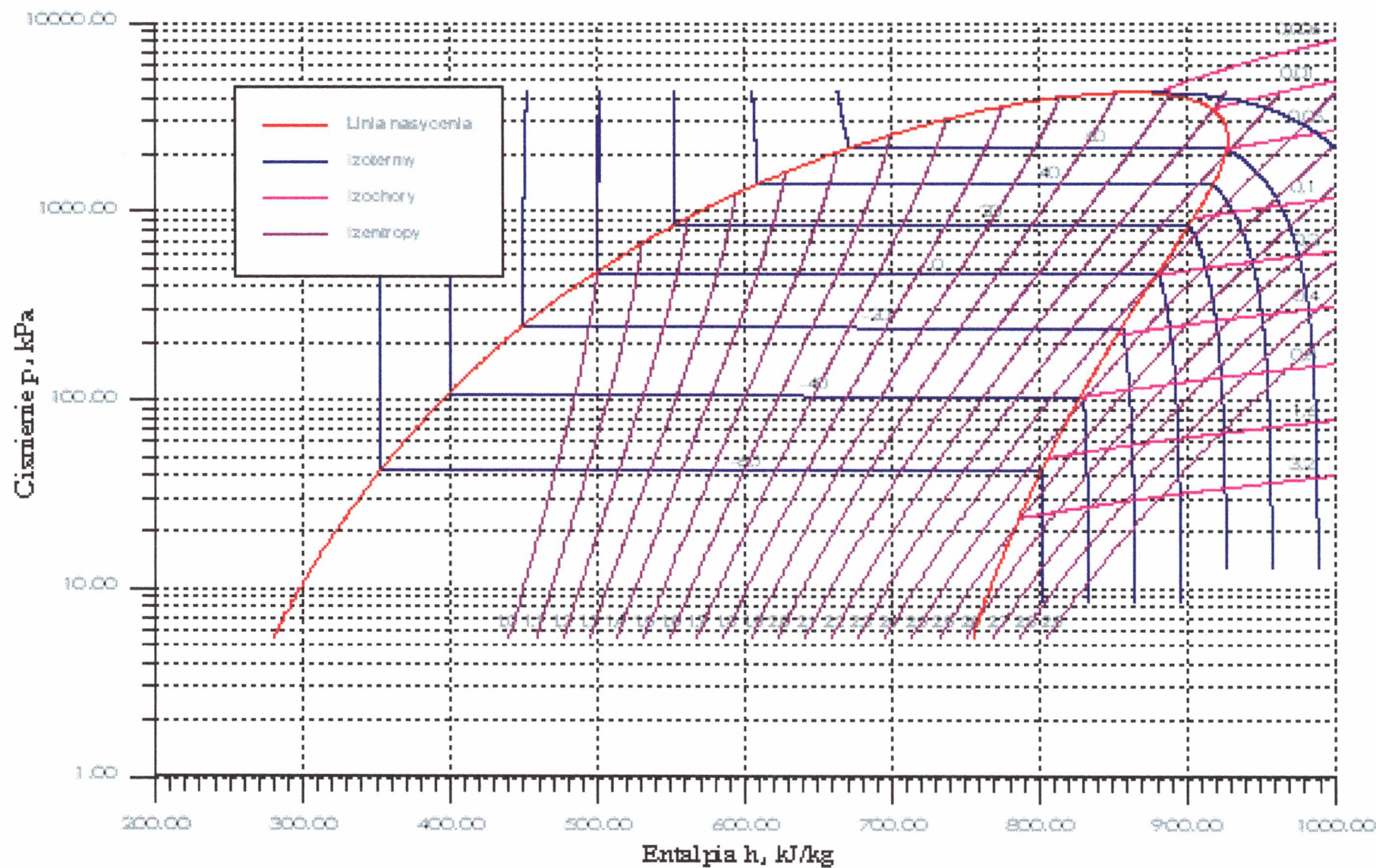
Aby odwzorować własności p-v-T na wykresie $\lg p-h$ (rys. 5), należy odwzorować linie graniczne w układzie współrzędnych ciśnienie – entalpia, rozwiązując układ równań 24, 25, 26 i 27. Następnie, korzystając z własności dla gazu idealnego, określić H^0 i S^0 . Obliczone wartości należy dodać do obliczonych odchyleń entalpii i entropii od stanu gazu idealnego 31, 33. Postępując w powyższy sposób, otrzymuje się rodziny krzywych określających własności termodynamiczne.

Tabela 3. Wartości wybranych punktów na linii nasycenia dla propanu

T °C	p MPa	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r = h'' - h'
-90	0.006	0.00165	5.72381	281.51	756.16	474.65
-80	0.012	0.00168	2.90611	305.04	771.37	466.33
-70	0.024	0.00171	1.60501	328.66	786.43	457.77
-60	0.042	0.00174	0.93946	352.40	801.24	448.84
-50	0.070	0.00177	0.58664	376.29	815.76	439.47
-40	0.111	0.00181	0.38170	400.39	829.91	429.52
-30	0.169	0.00185	0.25890	424.75	843.61	418.86
-20	0.247	0.00189	0.18158	449.42	856.79	407.37
-10	0.350	0.00195	0.13049	474.48	869.33	394.85
0	0.482	0.00200	0.09598	500.00	881.15	381.15
10	0.649	0.00207	0.07188	526.09	892.12	366.03
20	0.854	0.00215	0.05466	552.87	902.09	349.22
30	1.105	0.00224	0.04204	580.50	910.87	330.37
40	1.404	0.00235	0.03264	609.22	918.27	309.05
50	1.758	0.00248	0.02546	639.34	923.92	284.58
60	2.172	0.00265	0.01988	671.36	927.34	255.98
70	2.652	0.00288	0.01542	706.13	927.65	221.52
80	3.203	0.00321	0.01176	745.41	923.11	177.70
90	3.831	0.00380	0.00850	794.48	908.47	113.99

Tabela 4. Wartości wybranych punktów na linii nasycenia dla izobutanu

T °C	p MPa	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r = h'' - h'
-60	0.009	0.00163	3.28739	365.72	767.96	402.24
-50	0.017	0.00165	1.86403	387.82	783.23	395.41
-40	0.029	0.00168	1.12863	409.99	798.37	388.38
-30	0.048	0.00171	0.71620	432.26	813.31	381.05
-20	0.074	0.00174	0.47459	454.67	828.01	373.34
-10	0.111	0.00177	0.32602	477.24	842.43	365.19
0	0.161	0.00181	0.23064	500.00	856.52	356.52
10	0.226	0.00185	0.16743	523.00	870.21	347.21
20	0.310	0.00190	0.12403	546.29	883.43	337.14
30	0.416	0.00195	0.09365	569.91	896.12	326.21
40	0.546	0.00201	0.07175	593.95	908.20	314.25
50	0.705	0.00208	0.05574	618.47	919.59	301.12
60	0.895	0.00216	0.04370	643.59	930.15	286.56
70	1.120	0.00225	0.03455	669.45	939.75	270.30
80	1.384	0.00236	0.02745	696.24	948.18	251.94
90	1.690	0.00250	0.02186	724.23	955.15	230.92
100	2.043	0.00267	0.01736	753.87	960.22	206.35
110	2.445	0.00290	0.01368	785.94	962.64	176.70
120	2.900	0.00325	0.01055	822.09	960.74	138.65



3.4. Równanie Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave i modelowanie własności termodynamicznych dla mieszanin gazów z grupy węglowodorów nasyconych

3.4.1. Algorytm postępowania w przypadku modelowania własności termodynamicznych roztworów węglowodorów nasyconych

Modelowanie własności termodynamicznych dla mieszanin zeotropowych zdecydowanie różni się od modelowania dla czystych czynników lub dla roztworów azeotropowych [65], dla których algorytm został zaprezentowany w pracy [77].

Podstawową postać równania Riedlicha-Kwonga dla mieszanin można zapisać [86, 96]:

$$p_m = \frac{R_m T_m}{v_m - b_m} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{R_m T_m b_m F_m}{v_m (v_m + b_m)}, \quad (34)$$

gdzie modyfikacja Soave dla mieszanin:

$$F_m = \frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) [(T_{ci} T_{cj} / p_{ci} p_{cj}) F_i F_j]^{0.5}}{\sum_j y_j T_{cj} / p_{cj}}, \quad (35)$$

F_i i F_j oblicza się według wzorów dla czystych czynników.

Temperatura pseudokrytyczna:

$$T_{cm} = \left\{ \frac{[\sum_j y_j (T_{cj}^{5/2} / p_{cj})^{1/2}]^2}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})} \right\}^{2/3}, \quad (36)$$

ciśnienie pseudokrytyczne:

$$p_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j y_j (T_{cj} / p_{cj})}, \quad (37)$$

zmodyfikowany parametr b:

$$b_m = \sum_j y_j b_j, \quad (38)$$

zmodyfikowany współczynnik acentryczności:

$$\omega_m = \sum_j \omega_j y_j, \quad (39)$$

współczynnik ściśliwości dla mieszanin:

$$Z_m = \frac{pv}{RT} = \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b_m F_m}{v_m + b_m}. \quad (40)$$

W pierwszej kolejności należy wyznaczyć wartości p-v-T na liniach nasycenia. Ponieważ w przypadku mieszanin zeotropowych przemiany fazowe przy stałym ciśnieniu są nieizotermiczne, zachodzi potrzeba wyznaczenia wartości nieizotermiczności dla poszczególnych izobar. Z tego powodu nie można skorzystać z zależności, na których opierano

się, tworząc algorytm do obliczania wartości p-v-T dla czystych czynników [77]. Zjawisko to najczęściej nazywane jest „poślizgiem temperaturowym”.

Można natomiast wykorzystać właściwość polegającą na równości potencjałów chemicznych na liniach nasycenia. Dysponując wielkościami T_{cm} , p_{cm} , b_m , ω_m , Z_m , F_m dla mieszaniny, wiąże się potencjał chemiczny lub fugatywność z energią Gibbsa lub energią swobodną Helmholtza. Związek potencjału chemicznego z energią swobodną Helmholtza jest następujący [86]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]}, \quad (41)$$

gdzie: N - liczba moli.

Ponieważ czynnikiem jest gaz rzeczywisty, należy wyznaczyć odchylenie potencjału chemicznego od stanu gazu idealnego:

$$\mu_i - \mu^0 = \frac{\partial}{\partial N_i} (A - A^0)_{T,V,N_j[i]}. \quad (42)$$

Potencjał chemiczny związany jest z fugatywnością zależnością:

$$\mu_i - \mu^0 = RT \ln \frac{f_i^0}{f_i}. \quad (43)$$

Fugatywność f_i odnosi się do i -tego składnika mieszaniny, a f_i^0 do stanu gazu idealnego tego składnika w warunkach T , p , v^0 , N , zatem:

$$f_i^0 = p^0 y_i, \quad (44)$$

czyli:

$$RT \ln \frac{f_i}{p^0 y_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} (A - A^0)_{T,V,N_j[i]}. \quad (45)$$

Wstawiając powyższe do równania na odchylenie energii swobodnej Helmholtza od stanu gazu doskonałego, otrzymuje się:

$$dA = -pdv, \quad (46)$$

a po scałkowaniu i przekształceniach:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^v \left(p - \frac{NRT}{v} \right) dv - NRT \ln \frac{v}{v^0}, \quad (47)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{p^0 y_i} = - \int_{\infty}^v \left(p - \frac{NRT}{v} \right) dv - NRT \ln \frac{v}{v^0}. \quad (48)$$

Uwzględniając, że $V = ZNRT / p$ i $V^0 = NRT / p^0$, równanie przyjmie postać:

$$RT \ln \frac{f_i}{p^0 y_i} = - \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j[i]} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln Z = RT \ln \Phi_i, \quad (49)$$

gdzie Φ_i jest współczynnikiem fugatywności i -tego składnika w mieszaninie.

Po rozwiązaniu całki z poprzedniego równania dla równania Riedlicha – Kwonga z modyfikacją Soave otrzymuje się wzór określający współczynnik fugatywności:

$$RT \ln \Phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z_m - 1) - \ln Z_m + \ln \frac{v_m}{v_m - b_m} + \frac{a'(T)}{b_m RT} \cdot \left\{ \left[\frac{b_i}{b_m} - 2 \sum_j \frac{(1 - k_{ij}) [a'_i(T) a'_j(T)]^{0.5}}{a(T)} y_j \right] \ln \frac{v_m + b_m}{v_m} \right\}, \quad (50)$$

gdzie:

$$a'(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) RT b F, \quad (51)$$

$$a'_i(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) RT b_i F_i. \quad (52)$$

Dysponując tym wzorem, przystępuje się do konstrukcji właściwego programu liczącego wartość nieizotermiczności dla poszczególnych izobar. Ułożono następujący układ równań:

Dane:

skład fazy ciekłej $x_1, x_2, \dots$

ciśnienie p

Szukane:

skład fazy parowej $y_1, y_2, \dots$

temperatura T

objętości właściwej fazy ciekłej v^L i parowej v^V

Ilość szukanych: $n+2$

Układ równań:

n -równań sprawdzających warunek $f_i^V = f_i^L$

gdzie: f_i^V - fugatywność fazy gazowej składnika "i"

f_i^L - fugatywność fazy ciekłej składnika "i"

równanie stanu dla fazy ciekłej $p = f(T, v^L, x_i, \dots)$

równanie stanu dla fazy gazowej $p = f(T, v^V, y_i, \dots)$

Ilość niezależnych równań: $n+2$

Wynikiem rozwiązania powyższego układu równań jest zależność T - x dla zadanych ciśnień lub p - x dla zadanych temperatur. Jest to uzależnione od zapisu równania i danych początkowych. Przykładowe zależności p - x i T - x dla roztworu R290-R600 przedstawiono na rysunkach 6 i 7.

Znając wartości nieizotermiczności dla poszczególnych ciśnień i dowolnie wybranego składu mieszaniny, konstruuje się diagram p - v (rys. 8) dla poszczególnych izoterm [76, 80, 82, 83, 84].

Uzyskiwane rezultaty obliczeń oraz porównanie z danymi literaturowymi w pełni potwierdziły przydatność wybranego równania stanu do modelowania własności mieszanin węglowodorów nasyconych [103, 112].

Obliczenia sporządzono dla mieszanin propan – n -butan i propan – izobutan, przy czym błędy, po porównaniu z rezultatami otrzymanymi z programu komputerowego REFPROP 4.0, nie przekraczały 10%.

Jeżeli znane są :

- ciśnienia i temperatury krytyczne czynników,
- współczynniki do równania na ciepło właściwe dla poszczególnych czynników,
- wartości S_{298}^0 poszczególnych czynników,
- współczynniki acentryczności czynników,

to wybrane równanie stanu może być wykorzystane do modelowania własności innych mieszanin węglowodorów z tej grupy. Należy zauważyć, że zaprezentowany algorytm stwarza możliwość modelowania innych roztworów binarnych, jak również mieszanin wieloskładnikowych.

Po wybraniu składu roztworu, wyznaczeniu wartości nieizotermiczności dla poszczególnych izobar i własności p - v - T na liniach nasycenia, co zostało zaprezentowane w [76, 80, 82, 83, 84], można przystąpić do obliczeń odchylenia entalpii i entropii od stanu gazu idealnego.

Odchylenie energii swobodnej Helmholtza:

$$A - A^0 = - \int_{\infty}^v \left(p - \frac{NRT}{v} \right) dv - NRT \ln \frac{v}{v^0}. \quad (53)$$

Po wprowadzeniu modyfikacji dla mieszanin i odpowiednich przekształceniach:

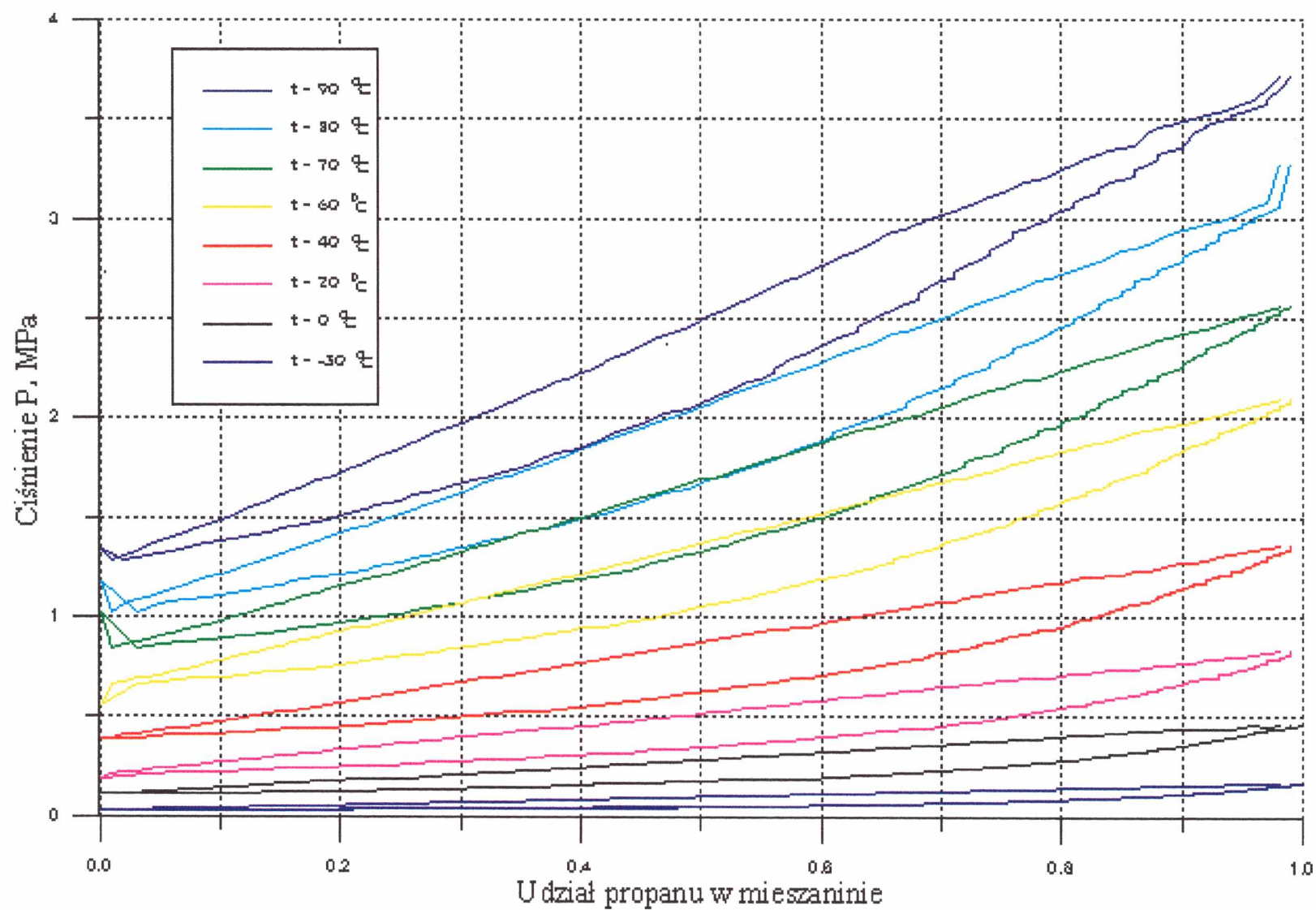
$$A - A^0 = RT \left(- \ln \frac{v-b}{v} - \frac{\beta}{b} \ln \frac{v+b}{v} - \ln \frac{v}{v^0} \right), \quad (54)$$

gdzie:

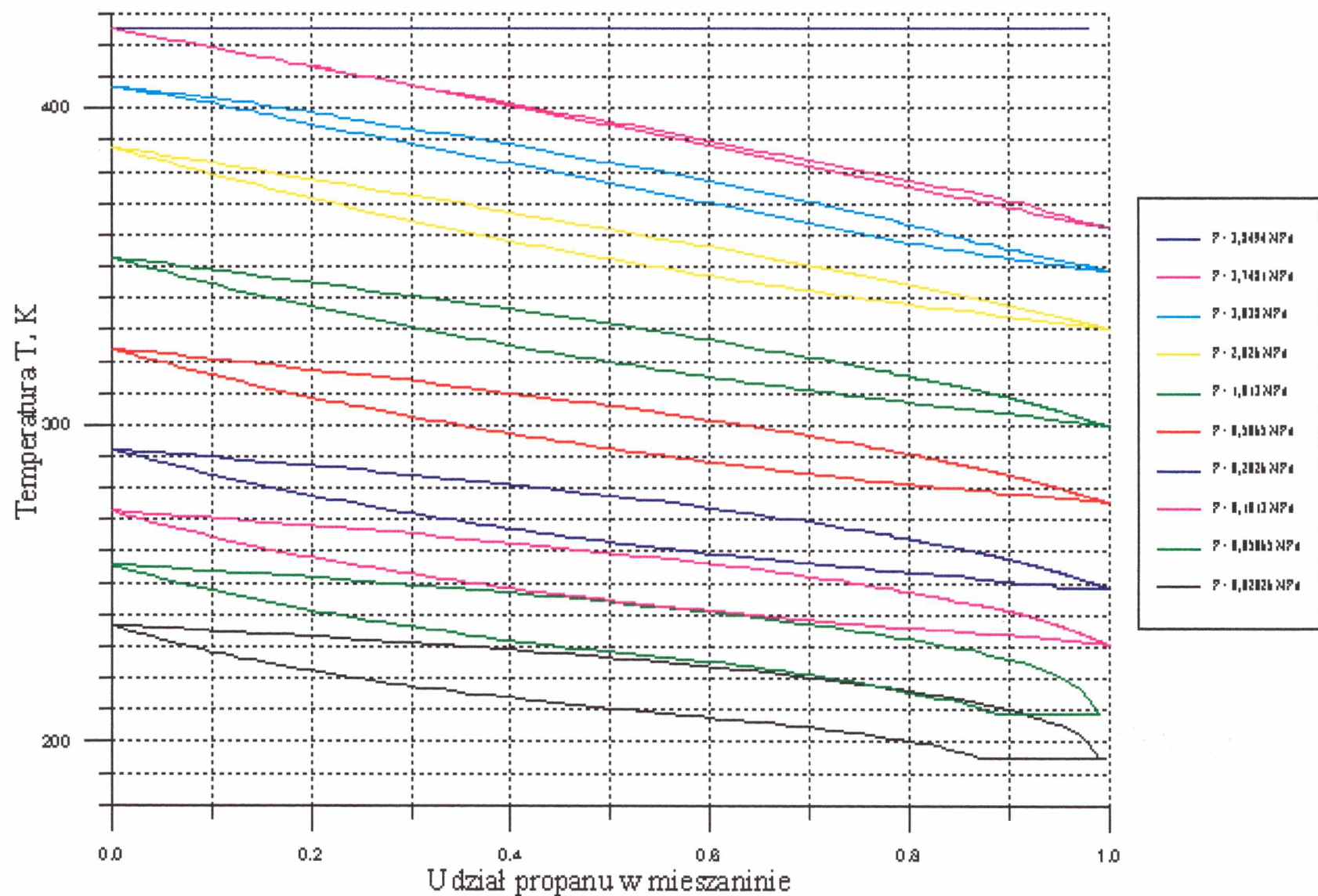
$$\beta = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \frac{\Omega_a}{\Omega_b} (b_i b_j F_i F_j)^{1/2}. \quad (55)$$

Odchylenie entropii:

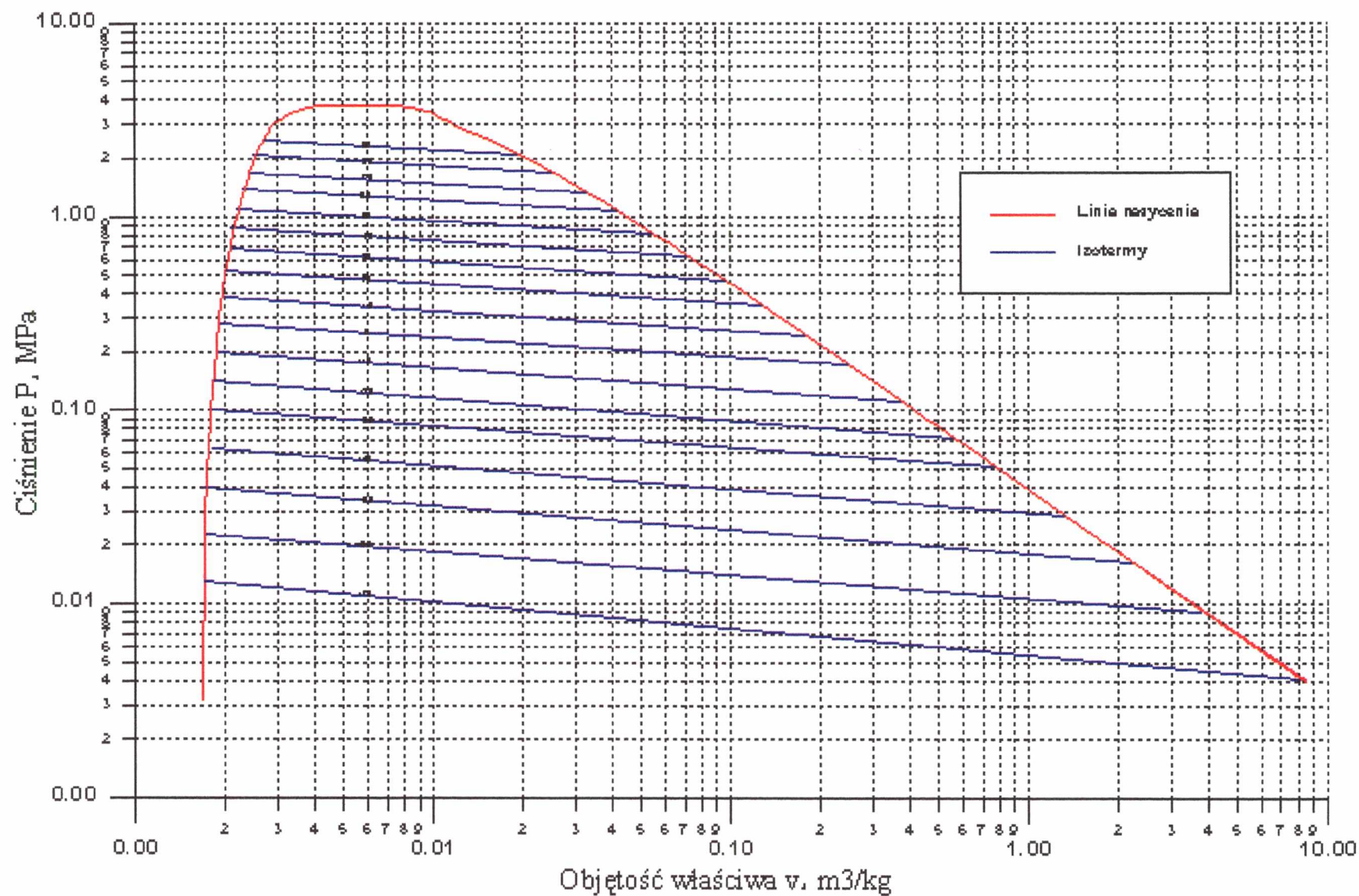
$$S - S^0 = \frac{-\partial}{\partial T} (A - A^0) = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v^0}. \quad (56)$$



Rys. 6. Zależność p-x roztworu propan n-butan dla wybranych temperatur



Rys. 7. Zależność T-x roztworu propan n-butan dla wybranych ciśnień



Rys. 8. Zależność p-v dla roztworu R290-R600 50%-50%

Po wprowadzeniu modyfikacji dla mieszanin i odpowiednich przekształceniach:

$$S - S^0 = R \left(\ln \frac{v-b}{v} - \frac{\gamma}{b} \ln \frac{v+b}{v} + \ln \frac{v}{v^0} \right), \quad (57)$$

gdzie:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \frac{\Omega_a}{\Omega_b} (b_i b_j F_i F_j)^{1/2} \left(\frac{f\omega_i}{F_i^{1/2}} + \frac{f\omega_j}{F_j^{1/2}} \right). \quad (58)$$

Odchylenie entalpii można obliczyć z zależności:

$$H - H^0 = (A - A^0) + T(S - S^0) + RT(Z - 1). \quad (59)$$

Entalpię gazu idealnego obliczono z zależności :

$$H_m^0 = \sum H_i^0 \cdot c_{pi}^0 \cdot x_i, \quad (60)$$

przy czym c_{pm}^0 dla mieszaniny:

$$c_{pm}^0 = \sum c_{pi}^0 \cdot x_i, \quad (61)$$

gdzie:

$$c_{pi}^0 = B_i + C_i T + D_i T^2 + E_i T^3. \quad (62)$$

Wartości współczynników B, C, D, E dla węglowodorów zaczerpnięto z [86].

Entropię gazu doskonałego wyznaczono z zależności:

$$S_m^0 = \sum (C_{pi}^0 \cdot \ln T + S_{298i}^0) \cdot x_i, \quad (63)$$

przy czym S_{298}^0 dla poszczególnych czynników zaczerpnięto z [86].

Wielkość S_{298}^0 jest entropią gazu idealnego w temperaturze 298,15 K i pod ciśnieniem 101,3 kPa. Dla propanu i n-butanu wartości współczynników B, C, D, E oraz wartość S_{298}^0 zostały zamieszczone w tabeli 5. W tabeli 6 i 7 podano wartości wielkości termodynamicznych uzyskane na podstawie obliczeń z wykorzystaniem autorskiego programu komputerowego opartego o opisany sposób postępowania.

Tabela 5. Wartości współczynników i wartości S_{298}^0 dla propanu i n-butanu

	M $\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	p_c MPa	T_c K	ω -	S_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	c_{pm}^0			
						A	$B \cdot 10^{-2}$	$C \cdot 10^{-5}$	$D \cdot 10^{-9}$
Propan	44,097	4,2475	369,85	0,152	6,130	-1,009	7,315	-3,789	7,678
n-butan	58,124	3,8437	425,20	0,193	5,342	2,266	7,913	-2,647	-0,674

3.4.2. Wykres lgp-h

Dla odwzorowania własności p-v-T na diagramie lgp-h należy na podstawie algorytmu opisanego w pracy [76, 80, 82, 83, 84] wyznaczyć nieizotermiczność dla poszczególnych izobar, następnie wybrać skład roztworu (korzystając z zależności T-x lub p-x) i rozwiązując układ równań 54 – 63, odwzorować linie graniczne na diagramie lgp-h (rys. 9, 10 i 11).

Prezentowana metoda modelowania w oparciu o wybrane równanie stanu i proponowany algorytm postępowania może być z powodzeniem wykorzystana przy projektowaniu obiegów i obliczeniach termodynamicznych systemów napełnionych mieszaninami węglowodorów nasyconych. Może także stanowić podstawę do zawężenia obszaru poszukiwań optymalnego składu roztworu, a co za tym idzie obniżyć koszty eksperymentu.

Tabela 6. Wartości wybranych punktów na linii nasycenia dla roztworu R290-R600 50%-50%

p MPa	T' K	T'' K	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r=h''-h'
0,10	243,5	259,5	0,0018	0,40363	439,19	893,32	454,13
0,21	262,5	277,0	0,0018	0,21062	494,09	917,64	423,55
0,41	283,5	298,0	0,0019	0,10900	543,04	944,83	401,79
0,51	292,0	305,5	0,0020	0,08783	562,82	953,82	391,00
0,62	299,0	312,0	0,0020	0,07348	580,92	961,29	380,37
0,82	310,0	322,5	0,0021	0,05509	609,51	972,32	362,81
1,00	319,0	332,0	0,0022	0,04393	634,54	981,90	347,36
1,50	337,0	349,0	0,0023	0,02837	681,51	994,69	313,18
2,10	351,5	361,5	0,0025	0,02020	724,57	999,28	274,71
2,50	360,5	372,5	0,0026	0,01512	750,00	999,95	249,95
3,00	372,5	382,0	0,0029	0,01148	792,22	995,10	202,88
3,50	387,0	391,0	0,0034	0,00969	847,74	995,45	147,71
3,60	389,5	392,5	0,0036	0,00915	861,95	992,46	130,51
3,70	391,5	393,5	0,0037	0,00845	870,33	986,14	115,81
3,90	396,0	396,0	0,0044	0,00702	906,19	969,86	63,67

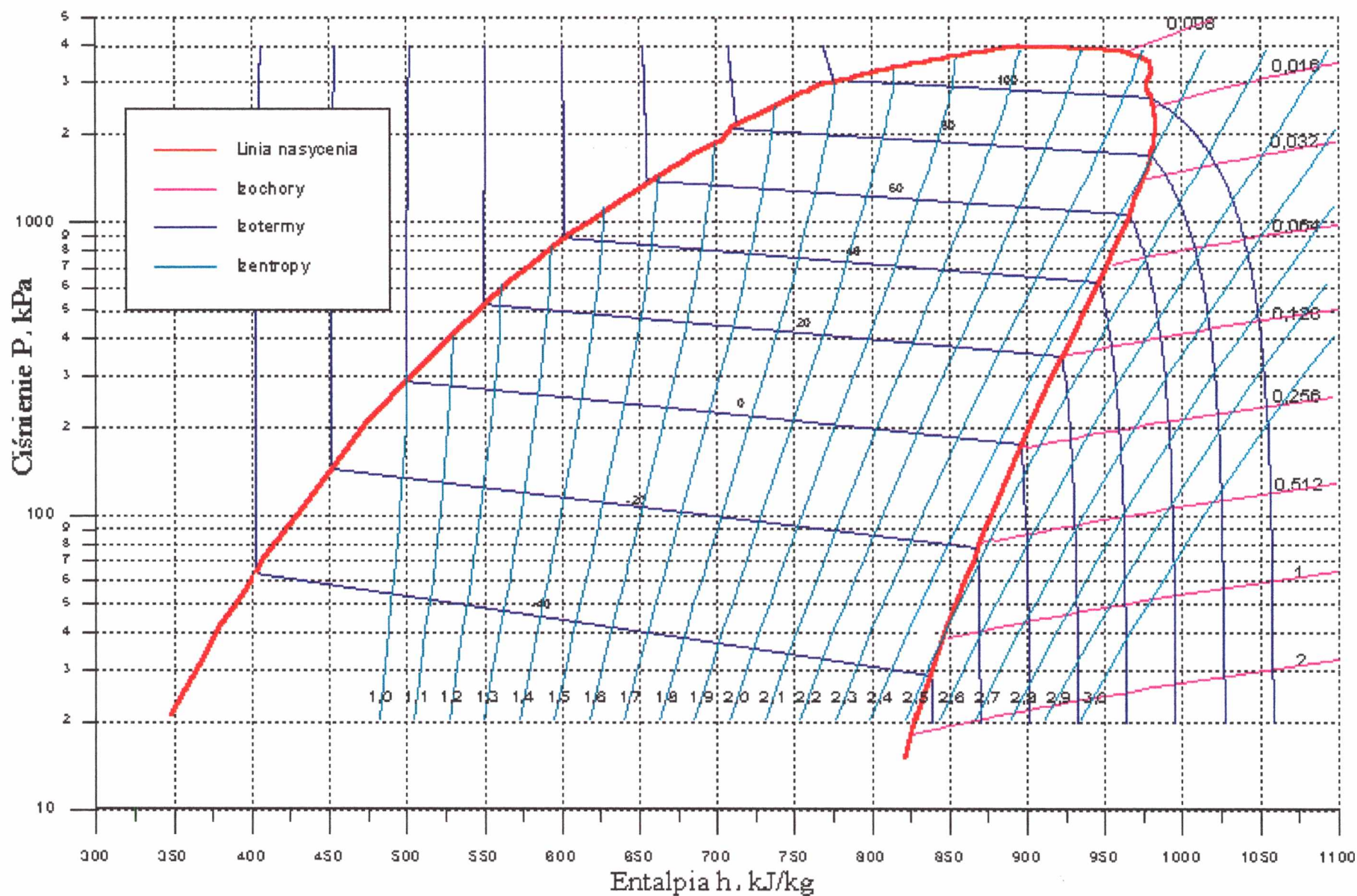
Tabela 7. Wartości wybranych punktów na linii nasycenia dla roztworu R290-R600 70%-30%

p MPa	T' K	T'' K	v' m ³ /kg	v'' m ³ /kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r=h''-h'
0,10	237,5	252,0	0,0018	0,41506	422,47	878,37	455,90
0,21	255,5	269,0	0,0019	0,21673	466,05	901,83	435,78
0,41	276,0	289,0	0,0019	0,11209	522,85	927,33	404,48
0,51	284,0	296,0	0,0020	0,09023	540,82	935,49	394,67
0,62	290,0	302,5	0,0020	0,07560	556,61	942,95	386,34
0,82	300,5	312,5	0,0021	0,05667	583,93	953,14	369,21
1,00	309,5	321,0	0,0022	0,04511	609,05	961,03	351,98
1,50	327,5	337,0	0,0023	0,02910	656,45	972,05	315,60
2,10	339,5	349,0	0,0025	0,02067	694,04	975,54	281,50
2,50	346,5	359,5	0,0026	0,01543	715,26	975,03	259,77
3,00	360,0	370,0	0,0028	0,01198	756,02	973,51	217,49
3,50	374,0	379,0	0,0033	0,01021	811,84	974,81	162,97
3,60	376,5	380,5	0,0035	0,00968	826,57	972,35	145,78
3,70	378,5	381,5	0,0036	0,00902	835,23	967,10	131,87
3,80	381,5	383,0	0,0039	0,00829	854,21	960,77	106,56
3,90	383,0	383,5	0,0040	0,00755	861,25	951,20	89,95

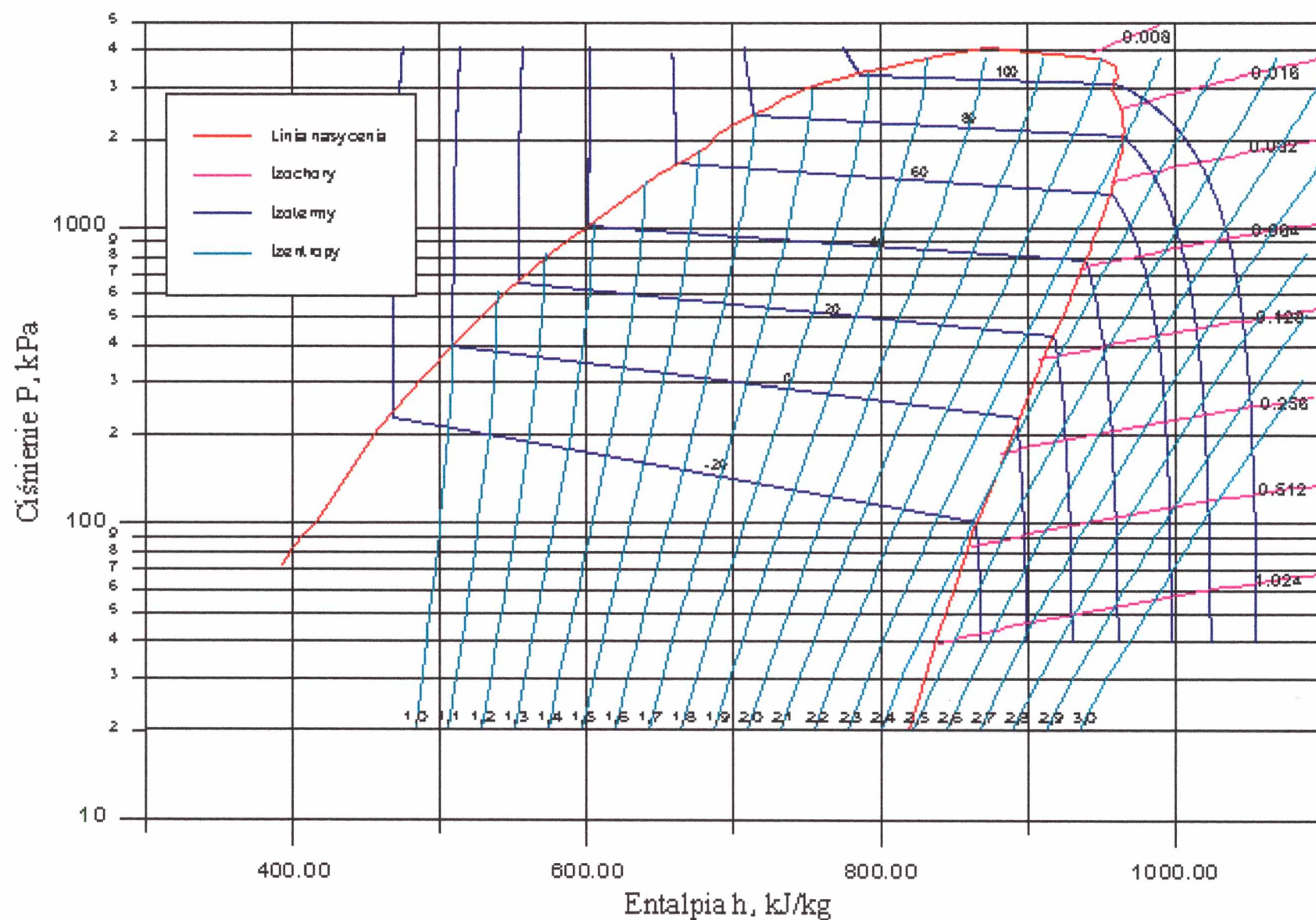
Aby modelować własności termodynamiczne mieszanin węglowodorów nasyconych opisaną metodą, należy dysponować następującymi danymi doświadczalnymi:

- ciśnienia i temperatury krytyczne czynników,
- współczynniki do równania na ciepło właściwe dla poszczególnych czynników,
- wartości S_{298}^0 poszczególnych czynników,
- współczynniki acentryczności czynników.

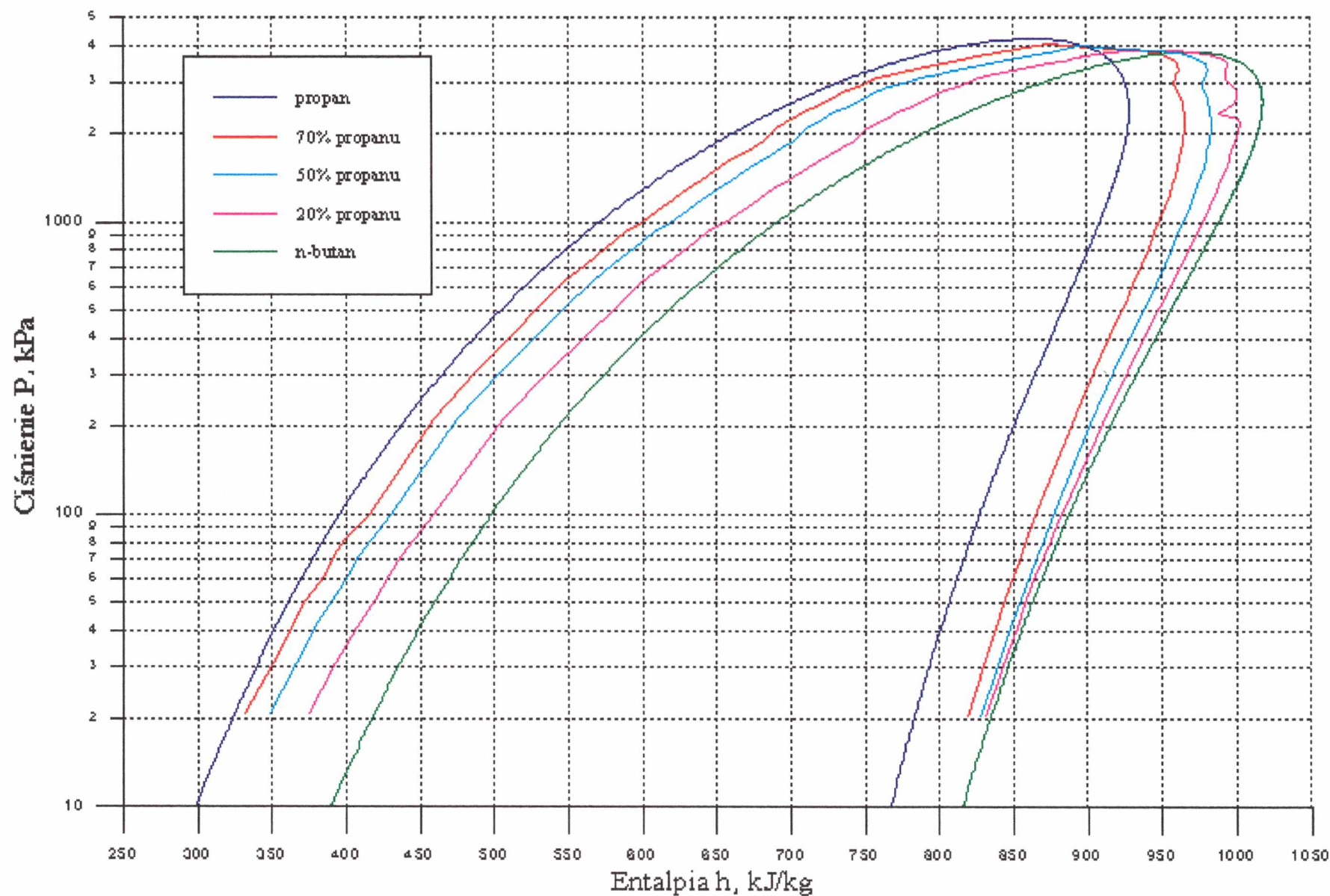
Pewną trudność stanowić może fakt, że ze względu na wysokie koszty eksperymentów w literaturze rzadko publikuje się dane doświadczalne dotyczące roztworów węglowodorów nasyconych. Wyniki prac [80, 82] nie zostały jeszcze sprawdzone doświadczalnie przez autorów. Można polegać jedynie na zaleceniach zamieszczonych w pracy [86], zapewniających, że błąd względny nie powinien przekraczać 2%, wyłączając obszar podkrytyczny. Po zapoznaniu się z pracami [24, 25, 96, 97] uznano, że równanie Riedlicha-Kwonga z modyfikacją Soave z dostateczną dokładnością opisuje własności termodynamiczne roztworów z udziałem węglowodorów nasyconych. Opisany algorytm postępowania jest uniwersalny i nadaje się do modelowania mieszanin wieloskładnikowych. Trudności, jakie mogą pojawić się przy jego wykorzystaniu, mogą być spowodowane doбором odpowiedniego równania stanu gwarantującego dobrą dokładność w szerokim zakresie zmienności parametrów oraz rozwiązywanie silnie nieliniowego układu równań.



Rys. 9. Diagram lgp-h roztworu R290-R600 50%-50%



Rys. 10. Diagram lgp-h roztworu R290-R600 70%-30%

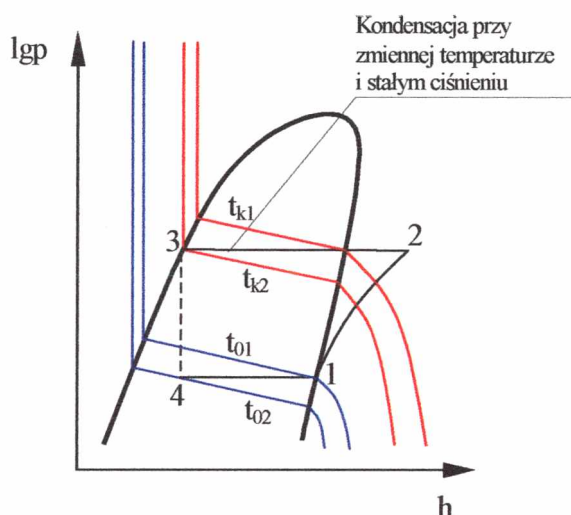


Rys. 11. Porównanie krzywych nasycenia roztworów R290-R600 o zawartości 70%, 50% i 20% propanu z krzywymi nasycenia czystych R290 i R600

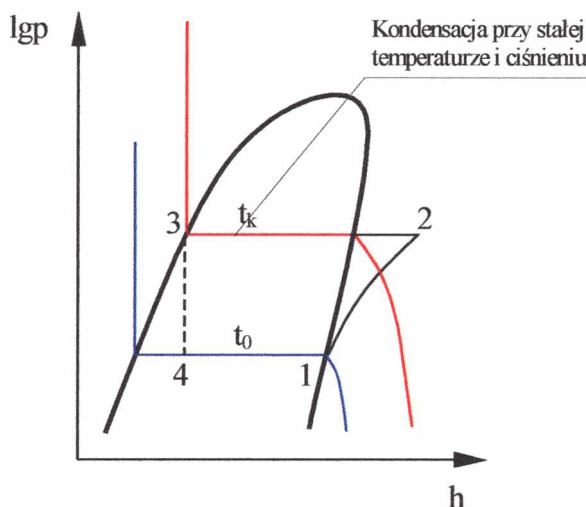
4. Proces kondensacji mieszaniny węglowodorów nasyconych na wewnętrznej powierzchni rury w skraplaczach węzownicowych

Zgodnie z termodynamiką procesów przemiana kondensacji ziębnika w obiegu lewobieżnym przebiega w następujący sposób [52]. Para po sprężeniu przez sprężarkę znajduje się w stanie przegrzanym i w takim stanie kierowana jest do skraplacza, gdzie następuje ochłodzenie jej przy stałym ciśnieniu aż do stanu nasycenia. Następnie rozpoczyna się kondensacja przebiegająca przy stałym ciśnieniu aż do stanu cieczy nasyconej, kiedy to znika ostatni z pęcherzyków pary. W przypadku kondensacji czynników jednorodnych (rys. 12b) i roztworów azeotropowych (rys. 12a) proces skraplania przebiega izotermicznie i izobarycznie, natomiast kondensacji przy stałym ciśnieniu roztworów zeotropowych towarzyszy nieizotermiczność opisywanego procesu [52].

a)



b)



Rys. 12. Odwzorowanie obiegu lewo bieżnego na diagramie lgp-h w przypadku pracy urządzenia chłodniczego z:

a) roztworem zeotropowym; b) ziębnikiem jednorodnym

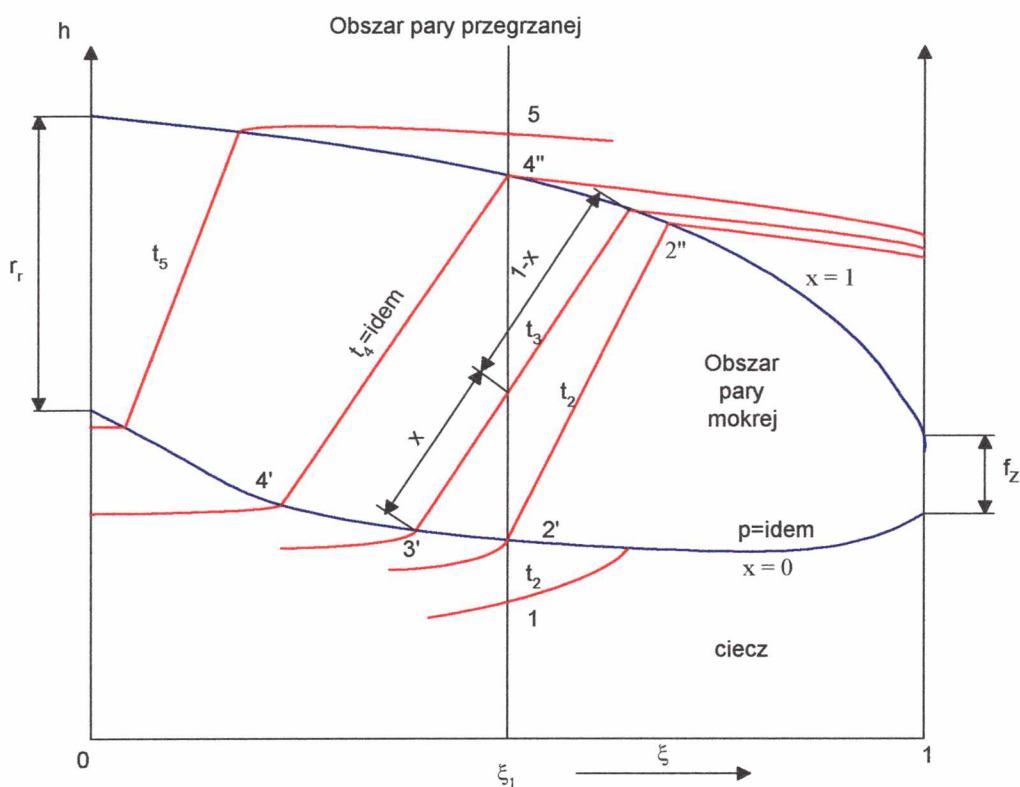
W przypadku kondensacji roztworu zeotropowego ziębników można przyjąć, że proces przebiega podobnie, jak w przypadku urządzeń absorpcyjnych [52]. Uwzględniając parametry pary opuszczającej sprężarkę, w pierwszych odcinkach skraplacza odbywa się przepływ

jednofazowy pary przegrzanej i jej schłodzenie do stanu nasycenia na skutek wymiany ciepła ze ścianką skraplacza. Proces skraplania parowego roztworu zachodzi wówczas, gdy przy stałym ciśnieniu odprowadza się ciepło skraplania od roztworu do źródła zewnętrznego o niższej temperaturze. Przy obniżeniu temperatury roztworu od stanu np. 5 (rys. 13), proces skraplania rozpoczyna się począwszy od temperatury t_4 . Skład wytrąconych kropli rosy zmienia się wzdłuż krzywej $x=0$ od punktu 4' do 2', a udział czynnika bardziej lotnego wyrównuje się do stanu 2' dzięki dyfuzji. Skład skraplanej pary zmienia się wzdłuż krzywej granicznej punktów rosy od punktu 4'' do 2''. W przedziale temperatur t_2 do t_4 , ilościowy udział faz roztworu pozostających w równowadze określa się, wyznaczając stopień suchości pary x :

$$x + (1 - x) = 1, \quad (64)$$

$$\xi_1 = \xi_3 = x \cdot \xi_{3''} - (1 - x) \cdot \xi_{3'}, \quad (65)$$

$$x = \frac{\xi_3 - \xi_{3'}}{\xi_{3''} - \xi_{3'}}. \quad (66)$$



Rys. 13. Interpretacja graficzna procesu kondensacji roztworu zeotropowego na diagramie h - ξ

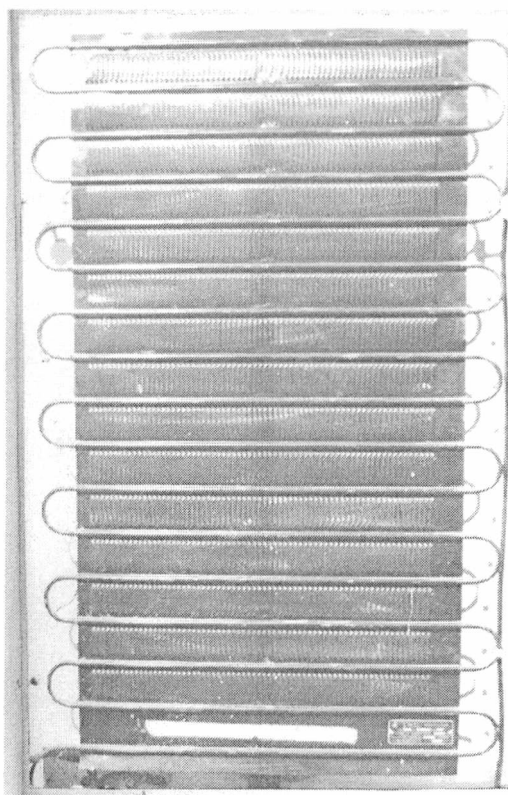
W urządzeniach absorpcyjnych następuje separacja kondensatu, który jest bogaty w składnik mniej lotny, co systematycznie zubaża parę roztworu w ten właśnie składnik. Stąd też bierze się nieizotermiczność procesu kondensacji roztworu przy stałym ciśnieniu. W końcowej fazie kondensuje para, która jest uboga w mniej lotny składnik.

Jeżeli porównać wizualnie przebieg procesu kondensacji roztworu zeotropowego ziębników i ziębnika jednorodnego na stanowisku szklanym okaże się, że nie ma widocznych różnic. Czy w skraplaczu znajduje się roztwór, czy gaz jednorodny można odróżnić, nie dysponując spektrometrem, tylko w jeden sposób – mierząc rozkład temperatury wzdłuż skraplacza [78].

4.1. Charakterystyka procesu kondensacji zachodzącego w skraplaczu chłodziarki domowej

Przedmiotem analizy jest adiabatyczny proces przepływowy czynnika dwufazowego zachodzący w przewodzie o stałym polu przekroju poprzecznego. Cechą charakterystyczną przepływu jest niewielki strumień masy wahający się w granicach $q_m = 0,5 - 30 \text{ kg/s}$ oraz duży stosunek długości przewodu do jego średnicy. Skraplacz najczęściej zbudowany jest z rury stalowej o średnicy około 4 mm uformowanej w postaci wężownicy poziomej lub pionowej o kilku odcinkach prostych długości 500 – 700 mm oraz kolan, w których czynnik zmienia kierunek przepływu. Wężownica ożebrowana jest w całości żebrami płytowymi lub żebrami drutowymi. W literaturze [22, 40, 64, 66, 88, 98] opisywane są pewne „modele pracy” tego typu skraplaczy będące wynikiem analiz eksperymentalnych, przy czym procesy skraplania w wężownicy poziomej są nieco odmienne od skraplania w wężownicy pionowej.

Uwzględniając parametry pary opuszczającej sprężarkę, można założyć, że w pierwszych odcinkach skraplacza odbywa się przepływ jednofazowy pary przegrzanej i jej schłodzenie na skutek wymiany ciepła ze ścianką skraplacza do stanu nasycenia. Gdy temperatura ścianki przewodu jest niższa od temperatury nasycenia, to po osiągnięciu stanu nasycenia rozpoczyna się proces kondensacji filmu cieczowego na ściankach rurki. Przepływ skroplonego czynnika odbywa się ruchem laminarnym w formie struktury pierścieniowej (film kondensatu na ściankach, środkiem para) [22, 40, 64, 66, 79, 88, 93, 98]. Wymiana ciepła pomiędzy ścianką skraplacza a parą ziębnika odbywa się poprzez przewodzenie tej właśnie warstewki. Ze względu na utrudniony spływ kropli w rurze poziomej udział cieczy w przepływie dwufazowym wzrasta. Rośnie grubość filmu cieczowego szczególnie u dołu przekroju rury, maleje pole przekroju przewodu zajmowane przez parę, pojawia się struktura przepływu falowego [79, 93, 98].

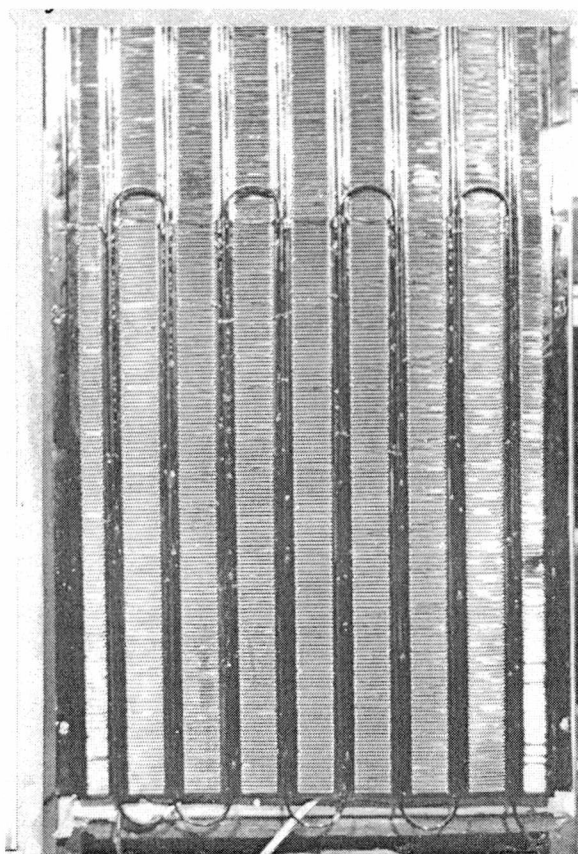


Rys. 14. Skraplacz poziomy [64]

Na pewnym etapie procesu udział cieczy jest tak duży, że okresowo zamyka cały przekrój rury i pojawia się przepływ pulsacyjny i korkowy. Począwszy od pewnej długości skraplacza warstewka filmu cieczowego może przejść z laminarnej w turbulentną. Część cieczy porywana jest przy tym do obszaru pary płynącej środkiem rury. Para i ciecz oddziałują na siebie na skutek tarcia międzyfazowego, co wpływa na zmniejszenie grubości błonki kondensatu i turbulizację przepływu. Jest to czynnik intensyfikujący proces wymiany ciepła, a wpływ tarcia międzyfazowego na intensyfikację wymiany ciepła szczególnie silnie zaznacza się przy kondensacji związków chlorowcopochodnych [22], których przewodność cieplna w stanie ciekłym jest stosunkowo mała, a kondensat tworzy swego rodzaju izolację na powierzchni rury.

W końcowych sekcjach skraplacza pojawia się jednorodny przepływ cieczy. Odcinki te są praktycznie niesprawne, gdyż ostatnie sekcje skraplacza pracują jako zalane w całości cieczą, stanowiąc swoisty zbiornik ciekłego czynnika [64, 66].

Współczynniki wnikania ciepła są najczęściej określane z teorii Nusselta [35, 36, 59], przy czym najintensywniejsza wymiana ciepła zachodzi w początkowych sekcjach skraplacza. W miarę przemieszczania się czynnika wzdłuż rury wymieniana ilość ciepła silnie maleje. Przewodność cieplna ciekłych związków jest stosunkowo mała, dlatego też niewielkie nawet zmniejszenie grubości błonki kondensatu, czy też zwiększenie turbulencji przepływu powoduje wyraźny wzrost wartości współczynnika przejmowania ciepła [22, 79].



Rys. 15. Skraplacz pionowy [64]

Aby zwiększyć sprawność skraplaczy zmodyfikowano konstrukcję skraplacza i w zmodyfikowanym skraplaczu zastosowano pionową rurę, co pozwoliło zwiększyć turbulencję przepływu. W literaturze prezentowany jest najczęściej następujący model pracy skraplaczy [64, 66, 88, 98].

W skraplaczach z węzownicą pionową spływ skroplin jest ułatwiony, ale tylko w tych sekcjach pionowych, w których kierunek przepływu pary i cieczy jest z góry w dół. Następuje

wtedy wzrost prędkości przepływu kroplin i intensyfikacja procesu wymiany ciepła. Struktura przepływu jest wyraźnie pierścieniowa. W sekcjach, w których para płynie w przeciwnym kierunku do spływającej cieczy, następuje wzrost naprężeń stycznych na granicy rozdziału faz, zahamowanie, odrywanie a nawet odwrócenie przepływu filmu cieczowego. Towarzyszy temu odrywanie się kropli z pierścienia cieczowego do rdzenia gazowego. Pojawia się struktura smugowa, a nawet korkowa [78, 100]. Prędkość pary jest parametrem decydującym o wymianie ciepła. Gdy jest zbyt mała, hamuje to spływ kondensatu, jego grubość rośnie, a wymiana ze ścianką skraplacza maleje. Gdy prędkość pary osiągnie wartości, przy której siła tarcia jest większa od siły ciężkości, para unosi film do góry, zrywa jego, a współczynnik wnikania ciepła rośnie. Para unosi skropliny do góry oraz przetłacza korki ziębnika z dolnych kolan węzownicy do jej górnych odcinków. Ostatnie sekcje skraplacza pionowego również pracują jako zalane. Skroplony i przechłodzony ziębnik dopływa poprzez filtr – osuszacz do rurki kapilarnej stanowiącej w tego typu urządzeniach element dławiący.

Spadek ciśnienia w skraplaczu pionowym chłodziarki domowej jest stosunkowo niewielki i wynosi $\Delta p = 0,01 - 0,02$ MPa [43, 45, 46]. W skraplaczach poziomych jest jeszcze mniejszy [46].

5. Model matematyczny skraplacza węzowniczowego

5.1. Struktury przepływu

Punktem wyjścia do modelowania matematycznego wymienników i projektowania rzeczywistych dwufazowych procesów przepływowych może być przyjęcie modelu struktury przepływu. Wymaga to analizy wartości parametrów przepływowych oraz warunków kształtujących formę struktury przepływu: sił bezwładności, ciężkości, wyporu, ciśnienia, lepkości i napięcia powierzchniowego. O charakterze dwufazowego przepływu mieszaniny cieczo-para decyduje wiele czynników, z których najistotniejszymi są [94, 95, 98]:

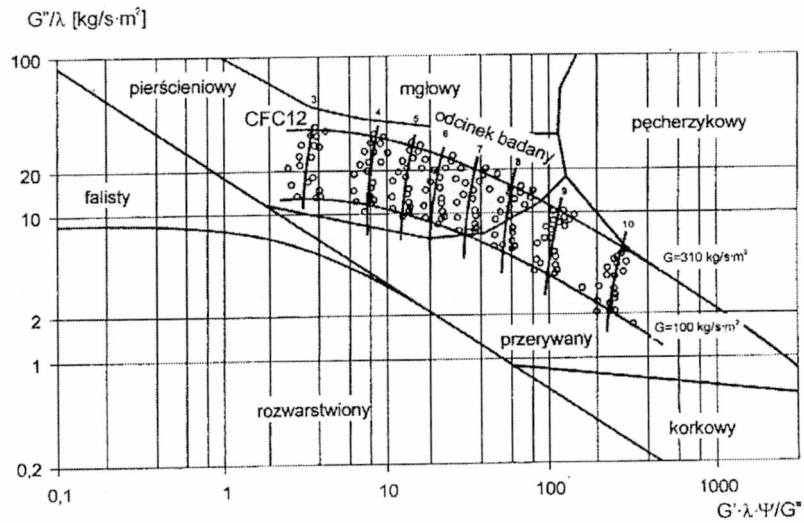
- warunki wymiany ciepła, a więc:
 - a) różnica temperatur pomiędzy ścianką przewodu a mieszaniną,
 - b) kierunki przepływu każdej z faz mieszaniny (współprąd lub przeciwpład),
 - c) współczynnik przewodzenia ciepła fazy ciekłej mieszaniny,
 - d) sposób doprowadzenia lub odprowadzenia oraz wielkość strumienia ciepła,
- skład mieszaniny,
- strumienie objętości i masy każdej z faz mieszaniny,
- lepkość i gęstość każdej z faz mieszaniny,
- napięcie powierzchniowe cieczy,
- kąt nachylenia przewodu,
- geometria przewodu (średnica i ukształtowanie wzdłużne),
- ciśnienie.

Wraz ze zmianą parametrów przepływowych struktura rzeczywistego dwufazowego przepływu najczęściej zmienia się wraz z długością przewodu [4, 33, 34, 89, 98].

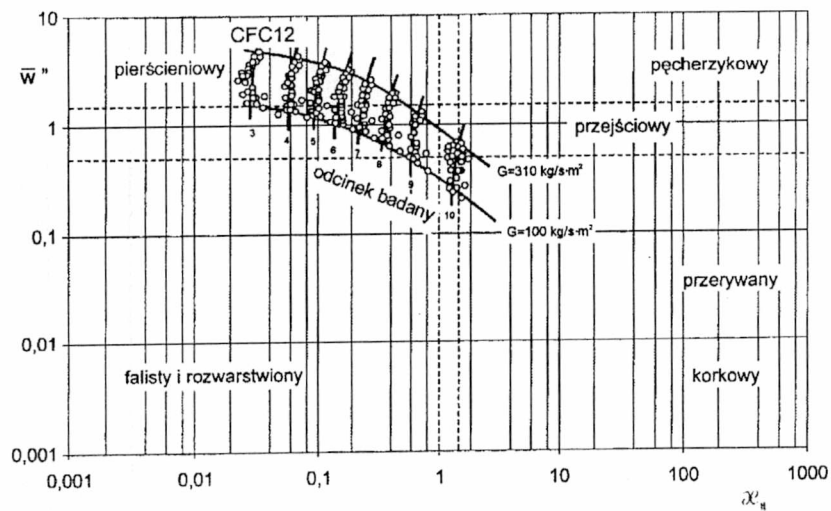
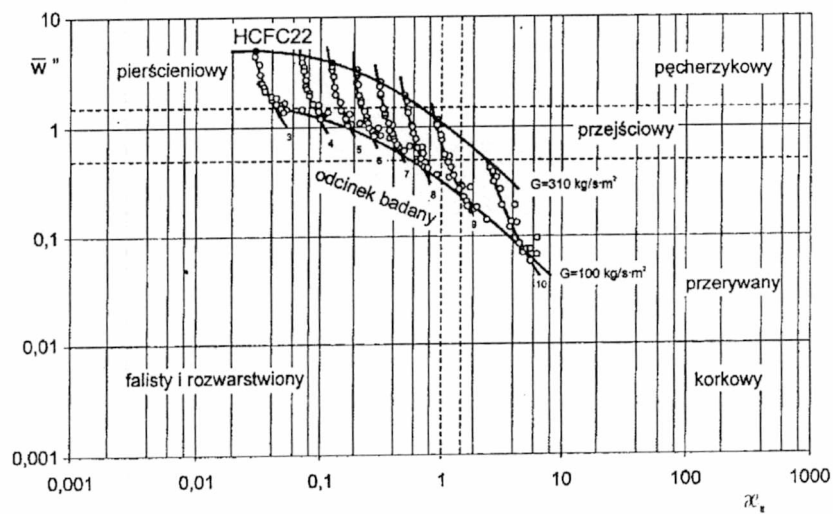
Drogą do poznania struktur przepływów dwufazowych jest prowadzenie badań wizualizacyjnych lub analiza wykresów zwanych mapami przepływu [4, 23, 89, 93]. Mapy przepływów są układami dwóch współrzędnych, w których danej strukturze, scharakteryzowanej wartościami określonych parametrów, odpowiada pewien umowny obszar. Współrzędne są empiryczną funkcją strumienia przepływu, stopnia suchości, stopnia zapełnienia przekroju, parametrów fizycznych i termodynamicznych, a także warunków geometrycznych przepływu i warunków wymiany ciepła [4, 33, 34, 89, 98]. Mapy sporządzane są najczęściej dla przepływu powietrza i wody, a niekiedy też dla warunków specjalnych i przypadków szczególnych, np. proces kondensacji CFC12 w rurze poziomej o średnicy $d = 11$ mm [4, 89]. Próby wykreślania map przepływów uogólniających dany proces były również podejmowane, ale nie zawsze kończyły się powodzeniem, a ich przydatność praktyczna była kwestionowana [22, 23, 40, 89].

Szczegółowa analiza map przepływów, jak również obserwacja procesu kondensacji czynników HCFC w szklanym skraplaczu małego urządzenia chłodniczego wykazała, że w przypadku procesu skraplania tych ziębników mogą wystąpić następujące struktury przepływów:

- pociskowy,
- pienisty,
- pęcherzykowy.



Rys. 16. Dane doświadczalne naniesione na mapę przepływu wg Bakera dla CFC 12 [5]



Rys. 17. Dane doświadczalne naniesione na mapę przepływu Brebera dla HCFC 22 i CFC 12 [94]

5.2. Wybór modelu przepływu

Występowanie wielu struktur przepływu w procesie kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury pociąga za sobą konieczność przyjęcia założeń upraszczających. Wynikają one z faktu, że:

1. Brak jest dostatecznie dokładnych zależności określających warunki przechodzenia jednej struktury w drugą.
2. Brak jest informacji dotyczących rozkładu prędkości liniowej, składu roztworu, gęstości, oraz dynamicznych współczynników lepkości i współczynników przewodzenia ciepła oraz innych własności termodynamicznych i fizycznych wzdłuż osi rury.
3. Parametry przepływowe zależą od stopnia suchości x , geometrii przewodu oraz własności fizycznych obu faz roztworu.

Wobec powyższych trudności do realizacji założonego celu pracy zdecydowano się posłużyć modelem homogenicznym (jednorodnym) przepływu dwufazowego.

W modelu homogenicznym (jednorodnym) zakłada się termodynamiczną i mechaniczną równowagę między fazami, która nie zostaje naruszana podczas dowolnych oddziaływań. Model homogeniczny zakłada, że obie fazy stanowią jednorodną mieszaninę pary i cieczy w całym przedziale zmienności stopnia suchości x , a tym samym, że płyną one z jednakową prędkością [67]. Model homogeniczny sprowadza zatem rzeczywisty przepływ dwufazowy do przepływu pseudojednofazowego, w którym jednostkowy spacek ciśnienia jest opisany równaniem Darcy-Weisbacha w postaci:

$$\frac{\Delta p}{\Delta l} = \lambda \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{w^2}{2\nu}. \quad (67)$$

Własności i parametry termodynamiczne, stałe w przekroju poprzecznym przewodu, mogą się zmieniać wzdłuż drogi przepływu. Zmiany te mogą być opisywane równaniami typowymi dla roztworów. Model homogeniczny w odniesieniu do rzeczywistej struktury przepływu jest uproszczeniem, ale dokładność modelu jest tym większa, im mniejsza jest wartość stopnia suchości mieszaniny oraz większe wzajemne wymieszanie faz [47, 67]. Największa zgodność modelu jednorodnego z rzeczywistymi przepływami została uzyskana przy rozwiniętych przepływach turbulentnych dla: $Re > 10000$, średnic $d_w < 3$ mm oraz stopnia suchości $x < 0,4$ [47, 67, 109].

Decydując o wyborze modelu uwzględniono również, że:

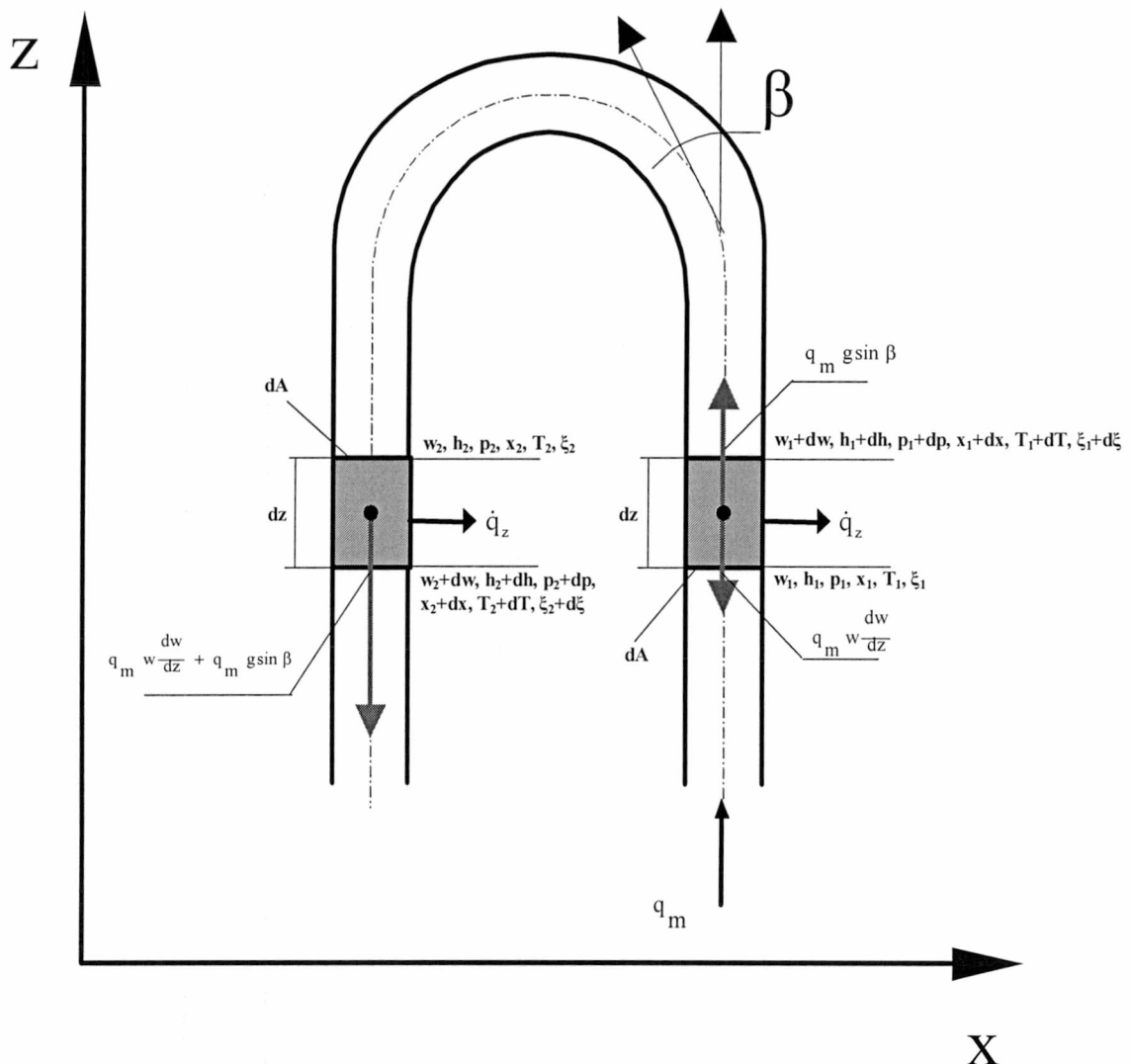
- model homogeniczny można zastosować do wieloskładnikowych przepływów dwufazowych [38],
- przy pomocy modelu homogenicznego z powodzeniem modelowano proces kondensacji czynnika chłodniczego R12 w skraplaczach chłodziarek domowych [100],
- w pracy [67] podkreślone zostały zalety modelu homogenicznego. Autor w pracach [66, 67] powołuje się na pracę [30], w której wykazano, że pod względem dokładności model homogeniczny nie ustępuje związkom o bardziej złożonym zapisie matematycznym,
- średnice skraplaczy stosowanych w chłodziarkach ($d_w = 3 - 4$ mm) obejmują zakres, dla którego uzyskano największą zgodność modelu homogenicznego z rzeczywistymi przepływami [47, 67].

5.3. Założenia do modelu matematycznego

Rozpatrując przepływ ziębnika przez rurę o małej średnicy w stosunku do długości ($l/d > 50$) można dokonać następujących założeń:

1. Pole przekroju poprzecznego przewodu jest stały $A = \text{const.}$
2. Strumień masy ziębnika jest stały $q_m = \text{const.}$
3. Rozpatrywany jest przepływ jednowymiarowy, a wektor prędkości przepływu jest zgodny z osią przewodu.
4. Ciepło przekazywane przez przewodzenie płynu i ścianki rury wzdłuż jej osi jest pomijalnie małe.
5. Parametry fizyczne i termodynamiczne zależą od długości rury i są stałe w przekroju.
6. Rozpatrywany jest przypadek kondensacji mieszaniny bez uwzględniania efektów zachodzących w obszarach jednofazowych przy warunku brzegowym zakończenia iteracji dla $x = 0$.
7. Ziębnik zachowuje stały skład substancji wzdłuż osi przepływu $\zeta_m = \text{const.}$
8. Rozpatrywany jest homogeniczny model przepływu płynu $w' = w''$.

Rys. 18 przedstawia elementarny odcinek skraplacza pionowego. Zaznaczono na nim kąt β reprezentujący zmianę kierunku przepływu elementarnej cząstki ziębnika w rurce skraplacza.



Rys. 18. Elementarny odcinek skraplacza pionowego. Przepływ jednowymiarowy –schemat bilansu pędu i energii

W przypadku, gdy cząstka elementarna porusza się w górę rurki, $\sin\beta = 1$, a zatem człony zawierające to wyrażenie w równaniach zachowania pędu i energii będą miały znak ujemny, ponieważ siła ciężkości działa w przeciwnym kierunku. Gdy cząstka porusza się w dół, człony zawierające $\sin\beta$ będą miały znak dodatni.

5.4. Ogólna postać modelu

Podstawą do opisu matematycznego procesu kondensacji mieszaniny węglowodorów mogą być następujące równania [75]:

1. Równanie ruchu płynu – zasada zachowania pędu:

$$q_m \frac{dw}{dz} + A \frac{dp}{dz} = -\frac{1}{8} \pi \lambda d p w^2 \pm A p g \sin \beta. \quad (68)$$

2. Równanie zachowania energii:

$$q_m \frac{dh}{dz} + q_m w \frac{dw}{dz} = q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \dot{q}. \quad (69)$$

Równaniami uzupełniającymi są:

- równanie zachowania masy:

$$\frac{\partial(\rho \cdot w \cdot A)}{\partial z} = 0, \quad (70)$$

- równanie zachowania i-tego składnika roztworu binarnego:

$$x = \frac{\xi_{mi} - \xi_{ci}}{\xi_{pi} - \xi_{ci}}, \quad (71)$$

przy czym x – stopień suchości pary [52].

W przedziale nieizotermiczności od t_2 do t_4 ilościowy udział faz roztworu określa się, wyznaczając stopień suchości pary x (rys. 13).

5.5. Wybór zmiennych niezależnych

Spośród zmiennych niezależnych, za pomocą których można opisać proces skraplania, zdecydowano się na zmienne T-x. Pod uwagę były brane układy zmiennych niezależnych: p-x; p-T; h-x; h- ξ .

Uznano, że w przypadku zmiennych niezależnych T-x rozwiązanie będzie najkorzystniejszym zarówno pod względem modelowania matematycznego, jak i sprawdzenia eksperymentalnego. Rozkład temperatury wzdłuż skraplacza można najłatwiej wyznaczyć eksperymentalnie, natomiast stopień suchości pary jednoznacznie określa proces kondensacji.

5.6. Układ równań różniczkowych

Model matematyczny procesu kondensacji mieszaniny zeotropowej w układzie zmiennych T-x.

Równania podstawowe (68), (69) można zapisać w postaci:

$$q_m \frac{dw}{dz} + A \frac{dp}{dz} = c_{pe}, \quad (72)$$

$$c_{pe} = -\frac{1}{8}\pi\lambda d\rho w^2 - A\rho g \sin \beta, \quad (73)$$

$$q_m \frac{dh}{dz} + q_m w \frac{dw}{dz} = c_{en}, \quad (74)$$

$$c_{en} = q_m g \sin \beta + \pi d q. \quad (75)$$

Równania uzupełniające wprowadzające do modelu matematycznego własności fizyczne i termodynamiczne roztworów:

$$\rho \frac{dw}{dz} + w \frac{d\rho}{dz} = 0, \quad (76)$$

$$x = \frac{\xi_{mi} - \xi_{ci}}{\xi_{pi} - \xi_{ci}}. \quad (77)$$

Po uwzględnieniu założenia, że modelowanie procesu obejmuje pełną kondensację mieszaniny możliwe jest wyrażenie zmiany entalpii w następujący sposób:

$$q_m \frac{dh}{dz} = q_m (h'' - h') \frac{dx}{dz}. \quad (78)$$

Następne równania uzupełniające, które zostały zastosowane w modelu, mają na celu sprowadzenie układu dwóch głównych równań do żądanych zmiennych niezależnych:

$$\frac{dw}{dz} = \frac{q_m}{A} \frac{dv}{dz}, \quad (79)$$

$$w = \frac{q_m}{\rho A}. \quad (80)$$

Po podstawieniu równań (78), (79), (80) do równania (74) i odpowiednich przekształceniach otrzymuje się prawą stronę równania zachowania energii w postaci:

$$q_m (h'' - h') \frac{dx}{dz} + \frac{v \cdot q_m^3}{A^2} \frac{dv}{dz} = c_{en}. \quad (81)$$

Zmianę objętości wzdłuż przewodu w zmiennych niezależnych T-x można przedstawić:

$$\frac{dv}{dz} = \frac{dv(T,x)}{dz} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz}. \quad (82)$$

Po wprowadzeniu zależności (82) do równania (81) i uwzględnieniu, że funkcja objętości podlega regułom addytywności, otrzymano:

$$q_m (h'' - h') \frac{dx}{dz} + [v'x + (1-x)v''] \frac{q_m^3}{A^2} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] = c_{en}. \quad (83)$$

Ponieważ w procesie kondensacji przy stałym stopniu suchości objętość nie zależy od temperatury, równanie (83) przyjmuje postać:

$$q_m (h'' - h') \frac{dx}{dz} + [v'x + (1-x)v''] \frac{q_m^3}{A^2} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] = c_{en}. \quad (84)$$

Po uporządkowaniu i uwzględnieniu równania (75) lewa strona równania zachowania energii ma postać:

$$\frac{dx}{dz} \left[q_m (h'' - h') + \left[v' \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + v'' \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \right] \frac{q_v^3}{A^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \right] = c_{en}. \quad (85)$$

Chcąc ją modyfikować, wprowadza się równanie Clapeyrona w postaci:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{T \cdot (v'' - v')}{h'' - h'} \cdot \frac{dp}{dz}. \quad (86)$$

Po jego uwzględnieniu:

$$q_m \frac{dw}{dz} + \frac{A(h'' - h')}{T(v'' - v')} \frac{dT}{dz} = c_{pe}. \quad (87)$$

Następnie, podstawiając (79), (80), (82), otrzymamy:

$$\frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] + \frac{A(h'' - h')}{T(v'' - v')} \frac{dT}{dz} = c_{pe}, \quad (88)$$

a po uporządkowaniu wyrazów:

$$\frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_x + \frac{A(h'' - h')}{T(v'' - v')} \right] \frac{dT}{dz} = c_{pe}. \quad (89)$$

Uwzględniając, że w procesie skraplania przy stałym stopniu suchości objętość nie zależy od temperaturze lewa strona równania ruchu płynu upraszcza się do postaci:

$$\frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] + \frac{A(h'' - h')}{T(v'' - v')} \frac{dT}{dz} = c_{pe}. \quad (90)$$

Następnym krokiem rozważań jest określenie prawych stron równań (68) i (69):

$$c_{pe} = -\frac{1}{8} \pi \lambda d p w^2 - A \rho g \sin \beta, \quad (91)$$

$$c_{en} = q_m g \sin \beta + \pi d q. \quad (92)$$

Korzystając z równań (77) i (80), równanie (91) można doprowadzić do postaci:

$$c_{pe} = - \frac{\pi \cdot \lambda \cdot d \cdot q_m}{8 \cdot A^2} \frac{1}{\left[\frac{(\xi_m - \xi_c)}{(\xi_p - \xi_c)} \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) v'' \right]} - \frac{A \cdot g \cdot \sin \beta}{\left[\frac{(\xi_m - \xi_c)}{(\xi_p - \xi_c)} \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) v'' \right]} \quad (93)$$

gdzie zgodnie z formułą Blasiusa [75] dla rury gładkiej:

$$\lambda = 0,3164 \text{Re}^{-0,25}, \quad (94)$$

$$\text{Re} = \frac{4 \cdot q_m}{\pi \cdot d \cdot \eta} = \frac{4 \cdot q_m}{\pi \cdot d} \cdot \frac{1}{\eta' \cdot \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot \eta''} \quad (95)$$

Zależność Blasiusa obowiązuje dla liczb Reynoldsa $3 \cdot 10^3 \leq \text{Re} \leq 1 \cdot 10^6$, które występują w przypadku przepływów przez skraplacz chłodziarki domowej. Można założyć, że chropowatość przewodu w tym zakresie nie uwidacznia się, ponieważ nierówności na ścianie pokryte są przez podwarstwę laminarną. Wówczas opór w rurce chropowatej jest taki sam jak w rurce gładkiej.

Po uwzględnieniu powyższych zależności i podstawieniu do (93):

$$c_{pe} = - \frac{0,3164 \cdot q_m}{2A^2} \frac{1}{\left[\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \eta' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \eta'' \right] \cdot \left[\frac{(\xi_m - \xi_c)}{(\xi_p - \xi_c)} \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right]} - \frac{A}{\left[\frac{(\xi_m - \xi_c)}{(\xi_p - \xi_c)} \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) v'' \right]} g \sin \beta \quad (96)$$

Do określenia dynamicznego współczynnika lepkości mieszaniny gazowej w stanie pary nasyconej suchej można posłużyć się metodą Wilke'go [86], którą w odniesieniu do mieszaniny binarnej można zapisać w postaci:

$$\eta_m'' = \frac{y_1 \eta_1''}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_2''}{y_2 + y_1 \Phi_{21}}, \quad (97)$$

a współczynniki określone są odpowiednio:

$$\Phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_1''}{\eta_{21}''} \right)^{0,5} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0,25} \right]}{\left\{ 8 \left[1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \right] \right\}^{0,5}}, \quad (98)$$

$$\Phi_{21} = \Phi_{12} \frac{\eta_2''}{\eta_1''} \frac{M_1}{M_2}. \quad (99)$$

Wartości dynamicznych współczynników lepkości dla propanu i n-butanu w stanie pary nasyconej suchej zaczerpnięto z [86].

Dla określenia dynamicznego współczynnika lepkości cieczy czystych komponentów w stanie nasycenia skorzystano z metody Letzou i Stiel [20, 86], która obejmuje interesujący dla chłodnictwa zakres ciśnień i temperatur. Dynamiczny współczynnik lepkości mieszaniny w stanie cieczy nasyconej określono z zależności:

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i. \quad (100)$$

Zależność ta gwarantuje, że błąd przy określeniu dynamicznego współczynnika lepkości nie przekroczy 15% [86].

Po prawej stronie równania zachowania energii (92) otrzymamy zatem:

$$c_{en} = q_m g \sin \beta + \pi d \dot{q}. \quad (101)$$

Jedynym wyrazem, który wymaga rozpisania, jest gęstość strumienia ciepła $\dot{q}$. Wartość strumienia ciepła tylko w szczególnych przypadkach jest wartością stałą ($\dot{q} = \text{const}$), dlatego też do pełnego opisu procesu wymiany ciepła należy określić:

$$\dot{Q}_k = \int_{z1}^{z2} d\dot{Q}_k dz = \int_{z1}^{z2} d\dot{q}_k(z) dz. \quad (102)$$

Profil rozkładu strumienia ciepła ma podstawowe znaczenie przy określaniu zmian wartości parametrów przepływającego czynnika, a zwłaszcza $\varphi = \varphi(z)$, $x = x(z)$. Znając rozkład temperatury wzdłuż skraplacza i wartość współczynnika wnikania ciepła k , można określić gęstość strumienia ciepła z zależności:

$$\dot{q}_z = k \cdot [T_k(z) - T_{ot}(z)]. \quad (103)$$

Współczynnik przenikania ciepła k definiowany jest jako [35]:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{sc}} + \frac{1}{\alpha_p}}. \quad (104)$$

W przypadku pomiaru temperatury ścianki wymiennika, współczynnik α_p wnikania ciepła od strony powietrza chłodzącego skraplacz nie jest brany pod uwagę, wobec czego zależność (104) ulega uproszczeniu do postaci:

$$k_{sc} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{sc}}}. \quad (105)$$

Wobec powyższego dla skraplacza bilansowanego od strony ścianki wewnętrznej wymiennika gęstość strumienia ciepła można określić następująco:

$$\dot{q}_z = k_{sc} \cdot [T_k(z) - T_{scz}(z)]. \quad (106)$$

Współczynnik wnikania ciepła α_z od strony kondensującego roztworu zostanie obliczony według zależności przedstawionych w tabeli 8 (rozdział 5.7). Po podstawieniu (106) do (101):

$$\begin{aligned}
c_{en} &= q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot k_{\dot{\xi}c} \cdot [T_k(z) - T_{\dot{\xi}cz}(z)] = \\
&= q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{\dot{\xi}c}}} \cdot [T_k(z) - T_{\dot{\xi}cz}(z)],
\end{aligned} \quad (107)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dz} &\left[q_m (h'' - h') + \left[v' \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + v'' \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \right] \frac{q_m^3}{A^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \right] = \\
&= q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{\dot{\xi}c}}} \cdot [T_k(z) - T_{\dot{\xi}cz}(z)]
\end{aligned} \quad (108a)$$

$$\begin{aligned}
\frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] + \frac{A(h'' - h')}{T(v'' - v')} \frac{dT}{dz} &= - \frac{0,3164 \cdot q_m^3}{2A^2} \cdot \\
&\cdot \frac{1}{\left[\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \eta' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \eta'' \right] \cdot \left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right]} \cdot \\
&- \frac{A}{\left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) v'' \right]} g \sin \beta
\end{aligned} \quad (109a)$$

Ostatecznie, opracowany model matematyczny procesu kondensacji roztworu zeotropowego na wewnętrznej powierzchni rury przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
& q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{\dot{\xi}c}}} \cdot [T_k(z) - T_{\dot{\xi}cz}(z)] \\
\frac{dx}{dz} &= \frac{1}{\left[q_m (h'' - h') + \left[v' \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + v'' \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \right] \frac{q_m^3}{A^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \right]},
\end{aligned} \quad (108b)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dT}{dz} &= - \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} \cdot \frac{0,3164 \cdot q_m^3}{\left[\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \eta' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \eta'' \right] \cdot \left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right] 2A^2} \cdot \\
&- \frac{A g \sin \beta}{\left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) v'' \right]} \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} - \frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')}
\end{aligned} \quad (109b)$$

Przedstawiony układ równań można rozwiązać przy pomocy całkowania numerycznego po wprowadzeniu zależności określających współczynnik wnikania ciepła α od strony kondensującego roztworu ziębników.

Uzyskane rezultaty rozwiązania numerycznego zostaną przedstawione i skonfrontowane z rezultatami eksperymentów w rozdziale 8.6.

5.7. Wnikanie ciepła od powierzchni zewnętrznej skraplacza do otoczenia

Skraplacze chłodziarek domowych chłodzone są powietrzem w warunkach konwekcji swobodnej [35]. W literaturze dotyczącej wymiany ciepła [35, 59] zagadnienie to zostało dogłębnie opisane. Zostały również przedstawione wyniki badań z różnymi płynami i wymiennikami o rozmaitym kształcie [35, 59]. Istnieją również publikacje poświęcone warunkom wymiany ciepła w omawianych typach skraplaczy węzownicowych z żebrami drutowymi lub płytowymi [54, 55, 56, 64]. Proces wymiany ciepła opisywany jest zależnościami dotyczącymi konwekcji swobodnej. Mają one następującą ogólną postać:

$$Nu = C \cdot Gr^i \cdot Pr^i, \quad (110)$$

lub po wprowadzeniu zastępczego wymiaru poprzecznego ϑ_z oraz parametru V zamiast liczby Gr :

$$Nu_z = C \cdot V^i \cdot Pr^i \cdot \left(\frac{\vartheta_z}{n} \right)^{1-3i}. \quad (111)$$

Przy obliczaniu współczynnika wnikania ciepła od powierzchni skraplacza do powietrza należy również uwzględnić wpływ promieniowania płyty skraplacza. Łączny współczynnik wnikania ciepła uwzględniający konwekcję swobodną i promieniowanie można opisać następująco:

$$\alpha^* = \alpha_p + \alpha_r, \quad (112)$$

przy czym:

- α_p -współczynnik wnikania ciepła przy konwekcji swobodnej,
- α_r - zastępczy współczynnik wnikania ciepła przy promieniowaniu.

5.8. Współczynnik wnikania ciepła podczas skraplania roztworu ziębników

W przypadku procesu kondensacji wewnątrz rury wartość współczynnika wnikania ciepła zmienia się wraz z długością rury [3, 5, 35, 36, 49, 59, 88, 106]. Na jego wartość mają wpływ następujące czynniki:

- rodzaj ziębnika,
- rodzaj i struktura przepływu,
- prędkość pary,
- wymiary charakterystyczne rury,
- kierunek przepływu pary i skroplin,
- własności termodynamiczne i fizyczne pary i kondensatu,
- ciśnienie,
- zawartość domieszek nie skraplających się.

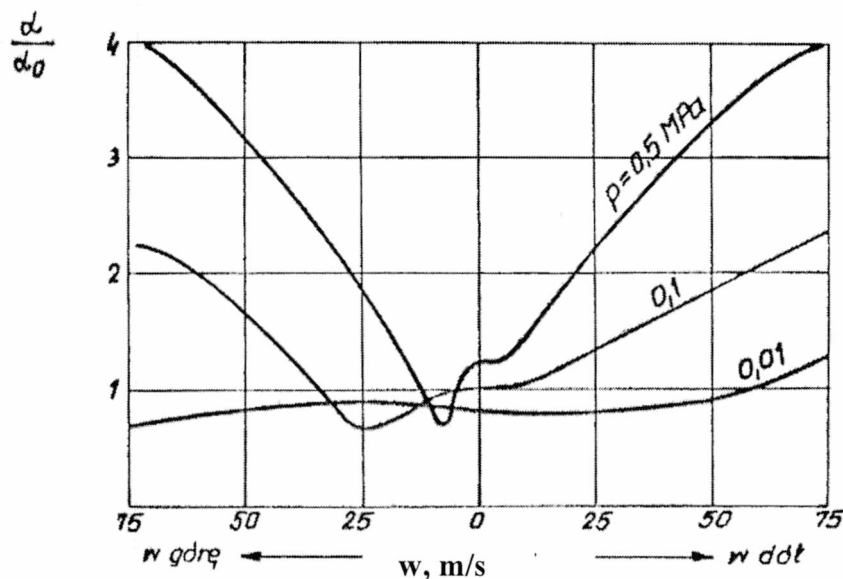
W przypadku rozpatrywania kondensacji roztworu ziębników należy uwzględnić dodatkowo [1, 21, 26, 40, 72, 94, 95, 101]:

- charakter roztworu: zeo lub azeotropowy,
- wartość nieizotermiczności dla odpowiedniego ciśnienia,

- skład roztworu.

Rys. 19 przedstawia zmiany współczynnika wnikanie ciepła podczas kondensacji czynnika jednorodnego w zależności od prędkości i kierunku przepływu pary [31, 88].

W tabeli 8 zostały zaprezentowane zależności, które są rekomendowane do obliczeń wartości średniego współczynnika wnikanie ciepła w rurach dla roztworów ziębników [7, 14, 18, 92, 95, 107].



Rys. 19. Zmiany współczynnika wnikanie ciepła podczas kondensacji czynnika jednorodnego w zależności od prędkości i kierunku przepływu pary

Zależność Akersa –Adamsa została sprawdzona i opisana pod względem przydatności w pracy [7] do obliczeń współczynnika wnikanie ciepła dla roztworu R23/R134a w zakresie stężeń od 7% – 14% R23 w mieszaninie. Autorzy badali proces kondensacji mieszaniny w rurce o średnicy 8,92 mm, w zakresie wartości strumienia ciepła od 2000 do 50000 W/m² i wartości strumienia masy 5 – 30 g/s i proponują zastosowanie różnych wartości współczynnika w zależności od liczby Reynoldsa.

Cavallini i Zecchin na podstawie własnych badań [18] uogólnili zależność Akersa i Adamsa dopuszczając jej stosowanie w całym zakresie wartości liczby Reynoldsa. Zaprezentowana przez nich zależność była sporządzona dla roztworu R23/R134a.

Zależność Shaha [92] została sporządzona na podstawie eksperymentu z kilkunastoma różnymi czystymi czynnikami w bardzo szerokim zakresie temperatur, ciśnień, strumieni masy i ciepła. Zależność jest zalecana dla poziomego usytuowania rury w przestrzeni. Błąd średni współczynnika wnikanie ciepła dla analizowanych 474 punktów wyniósł 15,4%. Ta sama zależność została z powodzeniem wykorzystana przez Berradę do obliczeń współczynnika wnikanie ciepła podczas kondensacji roztworu R23/R134a na wewnętrznej powierzchni poziomej rury [7].

Tabela 8. Zależności zalecane do obliczeń współczynnika wnikania ciepła w rurach
dla roztworów czynników chłodniczych

Lp	Postać wzoru	Zależności uzupełniające	Zakres stosowania	Uwagi
1.	Zależność Akersa - Adamsa [7]: $Nu = C Re_{eq}^n Pr_l^m \quad (113)$	gdzie: $Re_{eq} = \frac{4M_{eq}}{\pi D \mu_l}$ $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda_l}$ $Pr_l = \frac{\eta c_{pl}}{\lambda_l}$ $M_{eq} = M \left[(1-x) + x \left(\frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0,5} \right]$	dla $Re_{eq} \geq 5 \cdot 10^4$ dla $Re_{eq} \leq 5 \cdot 10^4$	$C=0,0265$ $n=0,8$ $m=1/3$ $C=5,03$ $n=1/3$ $m=1/3;$
2.	Zależność Cavallini-Zecchin [18]: $Nu = C Re_{eq}^n Pr_l^m \quad (114)$	Liczby Re, Nu, Pr, M są definiowane tak jak w przypadku zależności Akersa-Adamsa		$C=5,03$ $n=1/3$ $m=1/3;$
3.	Zależność Shaha [92]: $\alpha = \alpha_{lo} \left[(1-x)^{0,8} + 3,87x^{0,76} \frac{(1-x)^{0,04}}{\left(\frac{p}{p_{cri}} \right)^{0,38}} \right] \quad (115)$	Zależność Dittusa-Boeltera: $\alpha_{lo} = 0,023 Re_L^{0,8} \cdot Pr_L^{0,4} \frac{\lambda_l}{d}$		przy czym do obliczeń α_{lo} rekomendowany jest wzór Dittusa-Boeltera
4.	Zależność Tandon [107]: $Nu = 2,82 Pr^{1/3} \cdot \left(\frac{h_{fg}}{c_p \Delta T} \right)^{0,365} \cdot Re_v^{0,146} \quad (116)$	przy czym liczbę kryterialną Re wyznacza się z zależności: $Re_v = \left(\frac{G_v d}{\mu_l} \right) \left(\frac{\rho_l}{\rho_v} \right)^{0,5}$		

5.	Zależność Shao–Granryda [95]: $\frac{\alpha_{\text{mix}}}{\alpha_{\text{pure}}} = \frac{1}{1 + A_1 + A_2} \quad (117)$	$A_1 = x Z_1 \left(\frac{c_{pg}}{c_{pw}} \right)_x \left(\frac{\alpha_{\text{pure}}}{\alpha_g} \right)_x$ $A_2 = (1 - x) Z_2 \cdot \left(\frac{c_{pl}}{c_{pw}} \right)_x \left(\frac{\alpha_{\text{pure}}}{\alpha_l} \right)_x$ $Z_1 = 1,1x[1 - \exp\{-1(1 - x)\}] \quad Z_2 = 0,9(1 - x)$ $\alpha_g = \left(\frac{\lambda_g}{d} \right) 0,023 \text{Re}_g^{0,8} \text{Pr}_g^{0,3} \quad \alpha_L = \left(\frac{\lambda_L}{d} \right) 0,023 \text{Re}_L^{0,8} \text{Pr}_L^{0,3}$	
6.	Zależność Boyko–Križulina [14]: $\text{Nu} = 0,024 \text{Re}_l^{0,8} \text{Pr}_l^{0,43} \left(\frac{\rho_m'}{\rho_m} \right)^{0,5} \quad (118)$		

Zależność Tandoni (116) została sformułowana dla roztworu R12/R22 25%-75% [105, 107]. Przedział temperatur kondensacji, który został objęty badaniami to 20 – 40 °C, przegrzanie par 21 – 36 K. Strumień masy, dla którego był badany, obejmował zakres 13,7 – 44 g/s, a średni strumień ciepła osiągał 26600 W/m². Na podstawie badań autor określił dokładność zależności na poziomie ±15% od danych eksperymentalnych dla badanego zakresu stężenia R22 w mieszaninie [105, 107]. Autor wcześniej próbował bez powodzenia zastosować do obliczeń współczynnika wnikania ciepła podczas kondensacji mieszaniny zależności, które określił dla czystych R12 i R22.

Zależność Shao–Granryda jest jedną z najnowszych korelacji służących do obliczeń współczynnika wnikania ciepła podczas kondensacji roztworów [95]. Powstała na bazie danych eksperymentalnych otrzymanych podczas kondensacji roztworu R32/R134a. Obiektem badań była rurka miedziana o średnicy wewnętrznej 6 mm i długości 10 m. Badania prowadzono dla przedziału średniej temperatury skraplania 23 – 40 °C. Podobnie jak w przypadku relacji Shaha do obliczeń współczynnika wnikania ciepła fazy ciekłej wykorzystywana jest zależność Dittusa–Boeltera. Zależność Shao–Granryda została również z powodzeniem zastosowana dla czynników R404a i R407c. Autorzy określili dokładność na poziomie ±20% od danych otrzymanych w wyniku eksperymentu i zalecają tę zależność do obliczeń inżynierskich, a w szczególności do obliczeń płytowych wymienników ciepła. Autorzy polecają zależność Tandoni do obliczeń współczynnika wnikania ciepła podczas kondensacji czystych czynników. Relacje stosowane przez Tandoni dla czynników R12 i R22 z powodzeniem sprawdziły się w przypadku R32 i R134a [95].

Współczynnik wnikania ciepła w procesie kondensacji mieszanin można również określać z wzoru Boyko–Križulina [14]. Ta nieskomplikowana zależność dała zadowalające wyniki w przypadku obliczeń współczynnika wnikania ciepła podczas kondensacji roztworu R23/R134a [7]. Wymieniona zależność została z powodzeniem zastosowana do obliczeń płytowych wymienników ciepła przez firmę Alfa-Laval.

Jak wynika z powyższej analizy, niektóre zależności są przeznaczone do prowadzenia obliczeń w przypadku kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury poziomej. Właściwie tylko zależności Boyko–Križulina, Cavalliniego–Zecchina i Akersa–Adamsa mają postać

matematyczną wskazującą na możliwość zastosowania dla kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury bez względu na jej usytuowanie w przestrzeni. Jednak ze względu na fakt, że producenci wymienników płytowych, jak również „rura w rurze”, często stosują do obliczeń zależność Shaha i Shao–Granryda, postanowiono również sprawdzić ich w odniesieniu do skraplaczy chłodziarek domowych.

W literaturze nie znaleziono żadnych zależności, które byłyby przeznaczone do wyznaczania współczynników wnikania ciepła od strony kondensującego roztworu węglowodorów nasyconych w przypadku kondensacji na wewnętrznej powierzchni rury. Napotkano jedynie pracę [40], w której autor opisał analitycznie proces kondensacji roztworu propan – butan na zewnętrznej powierzchni rury.

6. Rozwiązanie układu równań różniczkowych

6.1. Metoda rozwiązania

Układ równań różniczkowych rozwiązano metodą Rungego–Kutty [10] w obszarze od $x = 1$ do $x = 0$, przy czym z zmieniano od wartości $z = 0$ do $z = 4706$ mm, wykorzystując zależności przedstawione w tabeli 8 (rozdział 5.8). Metoda ta jest odmianą metody różnic skończonych, przy czym polega ona na obliczeniu wartości $f(x, y)$ w pewnych dobranych punktach leżących w pobliżu krzywej rozwiązania ($x_n, x_n + \Delta x$) i na utworzeniu takiej kombinacji tych wartości, która z dobrą dokładnością daje przyrost $y_{n+1} - y_n$. Dokładność metody zależy odwrotnie proporcjonalnie do kroku całkowania. Zastosowany krok całkowania $\Delta x = 3$ mm zapewnił odpowiednią dokładność obliczeń.

$$\frac{dx}{dz} = \frac{q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \frac{1}{\frac{1}{\alpha_z} + \frac{\delta}{\lambda_{sc}}}}{\left[q_m (h'' - h') + \left[v' \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + v'' \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \right] \frac{q_m^3}{A^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \right]}, \quad (119)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} = & - \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} \cdot \frac{0,3164 \cdot q_m^3}{\left[\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \eta' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \eta'' \right] \cdot \left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right] 2A^2} - \\ & - \frac{Ag \sin \beta}{\left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right]} \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} - \frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} \end{aligned} \quad (120)$$

Wyniki numeryczne rozwiązania równań (119) i (120) opisaną metodą będą porównane z rezultatami eksperymentu. Na tej podstawie zostanie oceniona przydatność stosowanych zależności pozwalających obliczyć α_z (zamieszczonych w tabeli 8) do opisu kondensacji mieszaniny propan – n-butan na wewnętrznej powierzchni rury w skraplaczach chłodziarek domowych.

Dla przykładu przedstawiono rozwiązanie równań modelu z zastosowaniem zależności Boyko–Kriżulina (118). Współczynnik przenikania ciepła w procesie kondensacji mieszanin określony z wzoru Boyko–Kriżulina:

$$Nu = 0,024 Re_l^{0,8} Pr_l^{0,43} \left(\frac{\rho_m'}{\rho_m''} \right)^{0,5}, \quad (121)$$

gdzie:

$$Re_l = \frac{4 \cdot q_m}{\pi d \eta_m}, \quad (122)$$

$$Pr_l = \frac{\eta_m' \cdot c_{pm}'}{\lambda_m'}. \quad (123)$$

Po podstawieniu do równania (121) i uwzględnieniu, że $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$, otrzymuje się:

$$\alpha_{ur} = \frac{\lambda_m}{d} \cdot \left[0,024 \cdot \left(\frac{4 \cdot q_m}{\pi \cdot d \cdot \eta_m'} \right)^{0,8} \cdot \left(\frac{\eta_m' \cdot c_{pm}'}{\lambda_m'} \right)^{0,43} \cdot \left(\frac{\rho_m'}{\rho_m''} \right)^{0,5} \right]. \quad (124)$$

Współczynnik przewodzenia ciepła dla mieszaniny w stanie cieczy nasyconej i pary nasyconej obliczany jest z równań addytywności. W przypadku braku danych doświadczalnych współczynników przewodzenia ciepła czystych czynników można w celu ich określenia skorzystać z empirycznej metody Misika i Todosa [86].

Po podstawieniu 124 do 119 równanie zachowania energii przyjmuje postać:

$$\frac{dx}{dz} = \frac{q_m g \sin \beta + \pi \cdot d \cdot \frac{1}{\frac{1}{\delta} \cdot [T_k(z) - T_{scz}(z)] + \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_m \cdot \left[0,024 \left(\frac{4q_m}{\pi d \eta_m'} \right)^{0,8} \left(\frac{\eta_m' c_{pm}'}{\lambda_m'} \right)^{0,43} \left(\frac{\rho'}{\rho_m''} \right)^{0,5} \right]}}}{\left[q_m (h'' - h') + \left[v' \cdot \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} + v'' \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \right] \frac{q_m^3}{A^2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \right]}, \quad (125)$$

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} \cdot \frac{0,3164 \cdot q_m^3}{\left[\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \eta' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \eta'' \right] \cdot \left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right] 2A^2} - \frac{Ag \sin \beta}{\left[\left(\frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v' + \left(1 - \frac{\xi_m - \xi_c}{\xi_p - \xi_c} \right) \cdot v'' \right]} \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')} - \frac{q_m^2}{A} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_T \frac{dx}{dz} \right] \cdot \frac{T(v'' - v')}{A(h'' - h')}. \quad (126)$$

Otrzymany układ równań (125) i (126) stanowi ędzie podstawę dalszych obliczeń numerycznych.

6.2. Wyniki modelowania numerycznego

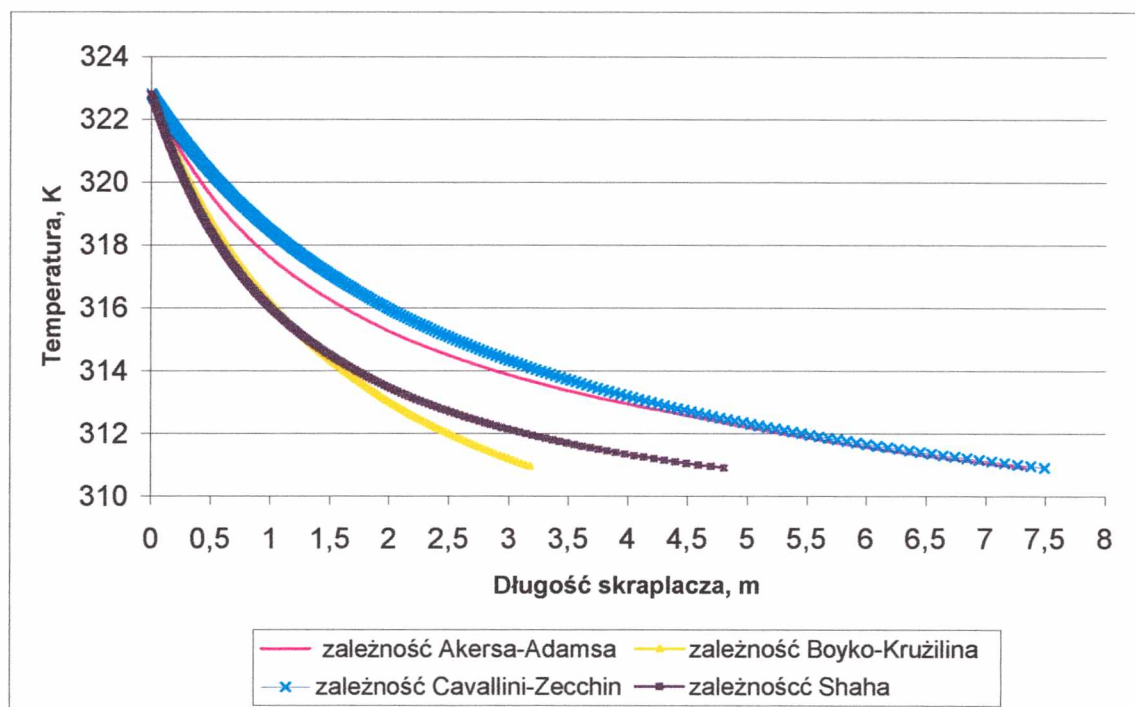
Wynikiem rozwiązania układu równań jest używanie rozkładu temperatury T wzdłuż skraplacza (rys. 20). Rozwiązano je, podstawiając do modelu zależności (113), (114), (115), (118) z tabeli 8. Poniżej przedstawion rozwiązanie modelu dla następujących danych wejściowych:

Wielkości zadane

Skład roztworu ξ :
 propan 40%–n-butan 60%
 Temperatura otoczenia $T_{ot}=301,15$ K
 Ciśnienie kondensacji $p_k=0,84$ MPa
 Temperatura roztworu na wlocie skraplacza $T_{s1}=331,07$ K
 Temperatura roztworu na wylocie skraplacza $T_{s2}=316,1$ K
 Strumień masy
 $q_m = 4,575$ g/s

Wartości własności termodynamicznych

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu
 $c_{pl} = 80 / 293,15$ kJ/kgK
 Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu
 $c_{pl} = 208 / 343,65$ kJ/kgK
 Temperatura propanu dla ciśnienia
 $p = 0,84$ MPa: $T = 293,15$ K
 Temperatura n-butanu dla ciśnienia
 $p = 0,84$ MPa: $T = 343,65$ K
 Temperatura roztworu na linii nasycenia
 $x = 0$: $T' = 316,6$ K
 Temperatura roztworu na linii nasycenia
 $x = 1$: $T'' = 328,7$ K
 Ciepło kondensacji: $r = 354,97$ kJ/kg



Rys. 20. Rozkład temperatury wzdłuż skraplacza z zastosowaniem różnych zależności do obliczania α

7. Eksperymentalna weryfikacja obliczeń

7.1. Cel i zakres badań eksperymentalnych

Głównym celem przeprowadzonych badań eksperymentalnych była weryfikacja zaproponowanego modelu procesu kondensacji.

Uzyskane wyniki eksperymentu pozwoliły na:

- uściślenie i weryfikację założeń w modelu analitycznym,
- ustalenie warunków brzegowych,
- określenie wartości parametrów charakteryzujących proces rzeczywistej kondensacji oraz zakres ich zmian,
- określenie rozkładu temperatury wzdłuż rury skraplacza,
- określenie nieizotermiczności procesu kondensacji badanego roztworu węglowodorów nasyconych.

Badania przeprowadzono na dwóch obiektach:

- stanowisko do badań wstępnych i wizualizacyjnych,
- stanowisko do zasadniczych badań cieplno-przepływowych.

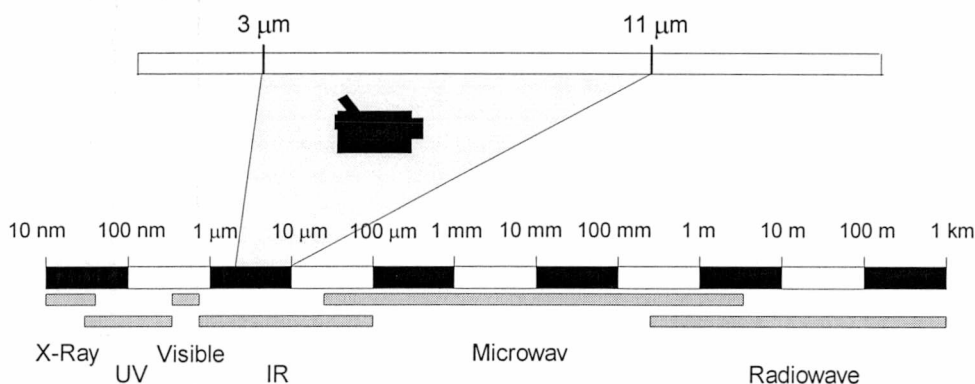
Podczas badań wizualizacyjnych korzystano również z dwóch stanowisk pomocniczych specjalnie zbudowanych do tego celu [78].

Badania porównawcze przeprowadzono z roztworem technicznym propan–butan i żelaznikiem R134a, a badania zasadnicze dla roztworu propan–n–butan 50%-50% i 40%-60%. Przepływ w skraplaczu zbadano dla zakresu temperatury kondensacji $T_k = 323 - 335$ K.

7.2. Opis techniki termografii wykorzystanej do eksperymentów

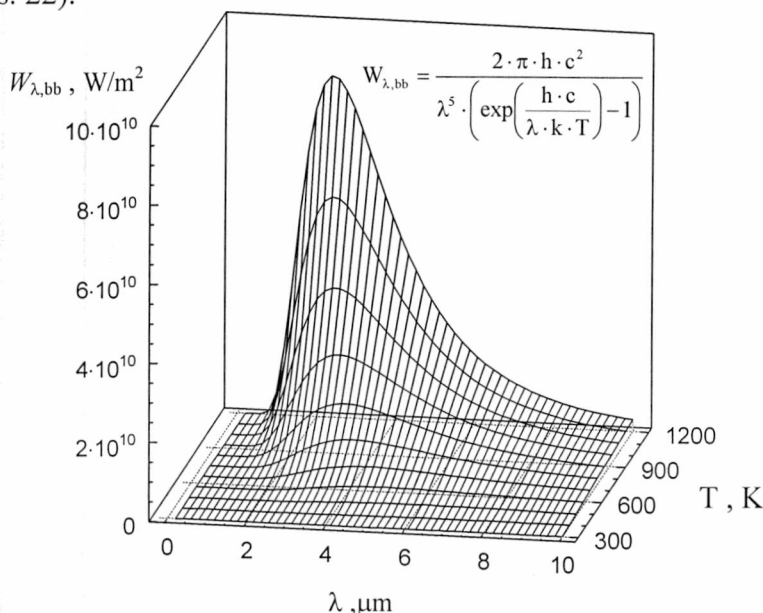
W celu określenia rozkładu temperatur wzdłuż skraplacza wykorzystano metodę termografii [27, 31, 32].

Terminem termografia określa się metodę detekcji, akwizycji i wizualizacji temperatury powierzchni obiektów (o temperaturze wyższej niż $-273,16^{\circ}\text{C}$) na podstawie pomiaru intensywności emitowanego przez nie promieniowania elektromagnetycznego. Większość emitowanej w ten sposób energii cieplnej przypada na promieniowanie podczerwone, przy czym dla termografii wykorzystuje się jedynie wąski jej zakres [27, 31, 32].



Rys. 21. Położenie promieniowania podczerwonego w widmie elektromagnetycznym

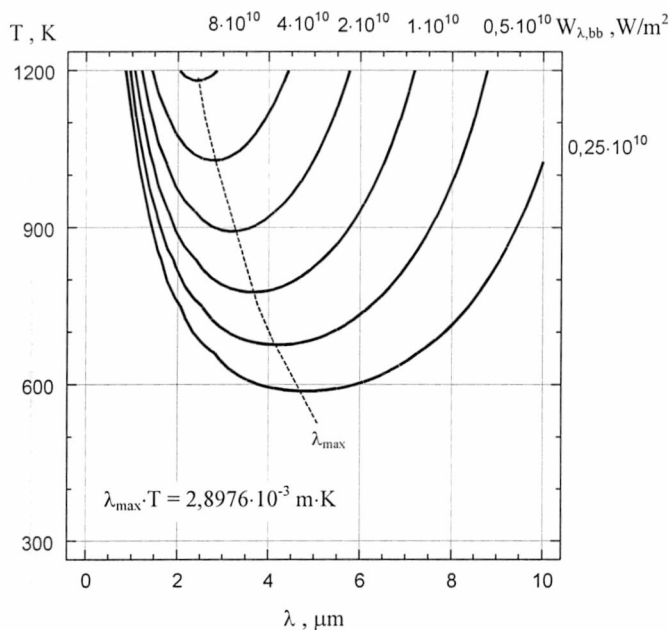
Związek między temperaturą a rozkładem widmowym gęstości energii promieniowania opisuje prawo Plancka (rys. 22).



Rys. 22. Zależność gęstości strumienia emisji monochromatycznej ciała doskonale czarnego $W_{\lambda,bb}$ od długości fali λ i temperatury T w zakresie stosowanym w termografii wg prawa Plancka, gdzie:

h - stała Plancka, c - prędkość światła, k - stała Boltzmanna

Jak widać (rys. 22), zgodnie z prawem Wiena, maksimum gęstości strumienia emisji monochromatycznej ze wzrostem temperatury przesuną się w kierunku krótszych długości fal. Słońce o temperaturze około 6000 K wykazuje maksimum promieniowania dla długości fali około $0,5 \mu\text{m}$ (zakres widzialny), a ciała o temperaturach około 300 K dla długości fali około $10 \mu\text{m}$ (podczerwień).

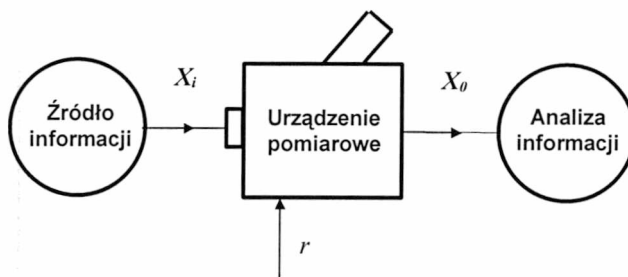


Rys. 23. Zależność maksimum gęstości strumienia emisji monochromatycznej ciała doskonale czarnego od temperatury (ilustracja prawa przesunięć Wiena)

Emisja energii temperaturowej obejmuje cały zakres długości fal, w związku z czym dla ciała doskonale czarnego o określonej temperaturze T emitancję całkowitą W_{bb} określa wzór

Stefana–Boltzmanna, który jest wynikiem całkowania (w zakresie od $\lambda = 0$ do $\lambda = \infty$) wzoru Plancka.

Temperaturę można traktować jako jedną z cech wejściowych X_i pochodzącą od obiektu, będącą źródłem informacji (sygnałem diagnostycznym), przetwarzaną za pomocą kamery termowizyjnej na zbiór cech wyjściowych X_o , odbiorcą których może być człowiek lub inny system.



Rys. 24. Kamera termowizyjna jako cyfrowy system pomiarowy w trybie bezpośrednim

Sumaryczne promieniowanie trafiające do kamery termowizyjnej, padając na detektor fotonów wykonany z krzemku platyny (PtSi), generuje sygnał elektryczny, a wychodzące z kamery sygnały elektryczne są proporcjonalne do natężenia promieniowania podczerwonego emitowanego przez poszczególne punkty badanego obiektu.

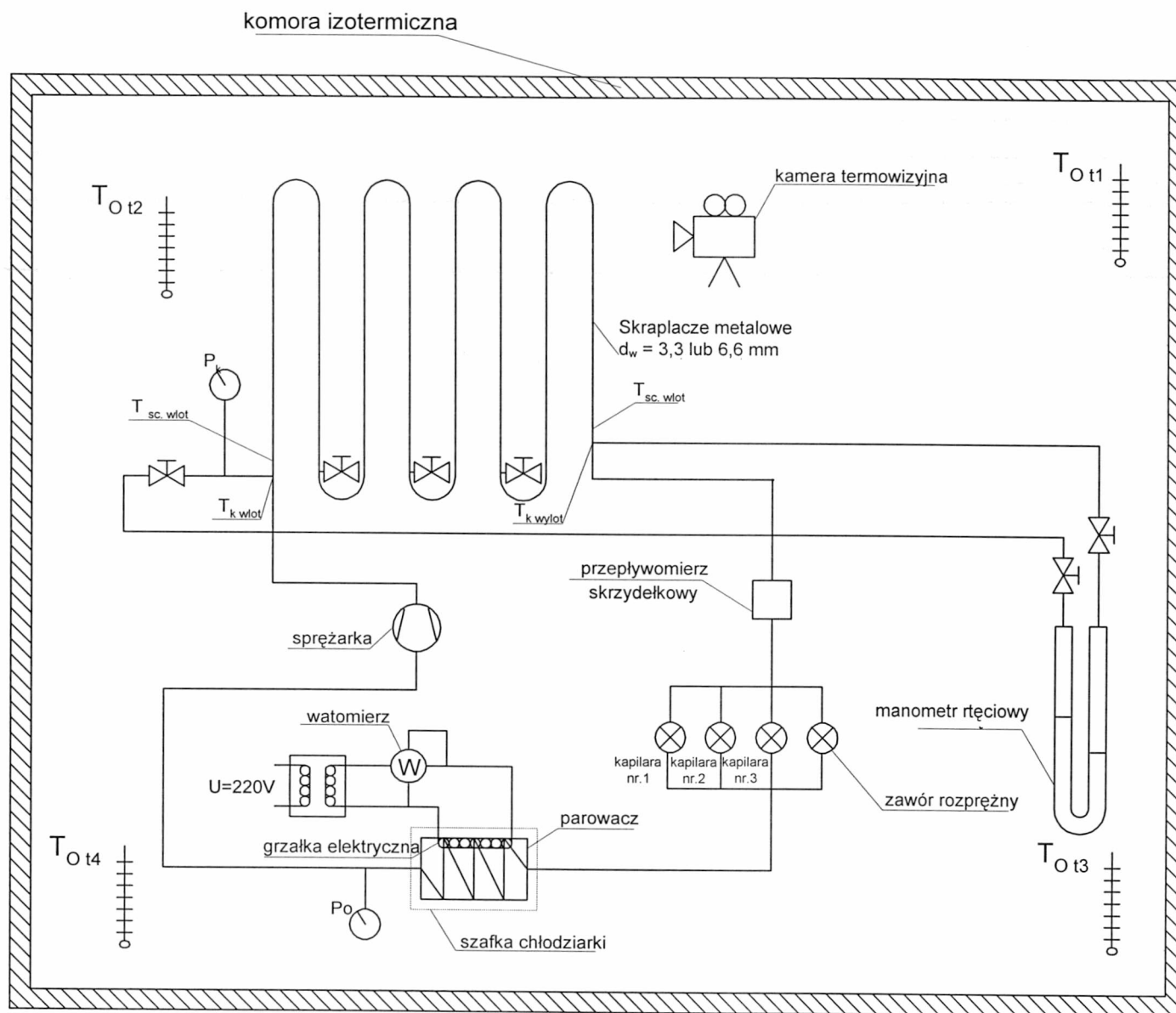
7.3. Zasadnicze stanowisko badawcze

Przystępując do części badawczej pracy, rozpatrywano różne koncepcje prowadzenia badań [40, 60, 61, 72, 95, 100, 114] i w związku z tym różne konstrukcje stanowisk badawczych. Analizując poszczególne rozwiązania stwierdzono, że nie można skorzystać z przedstawionych koncepcji. Zdecydowała o tym specyfika procesu kondensacji roztworu, który ma miejsce w skraplaczu chłodziarki domowej. W przypadku takich skraplaczy nie ma możliwości bilansowania skraplacza chłodziarki za pomocą wody, czy innych płynów, bez zmiany warunków przenikania ciepła, co skomplikowałoby weryfikację eksperymentalną.

Podstawą konstrukcyjną stanowiska (rys. 25) jest chłodziarka domowa wyposażona w badany skraplacz o geometrii i konfiguracji identycznej, jak powszechnie stosowane. Skraplacz wyposażony został w króćce do pomiaru ciśnienia statycznego na wlocie i wylocie. Pozwala to na określenie spadku ciśnienia wzdłuż skraplacza. Poza tym w pierwszej fazie badań na całej długości rozmieszczono termopary, za pomocą których uzyskano informacje o rozkładzie temperatury wzdłuż skraplacza.

Po zapoznaniu się z techniką termografii i uzyskaniu informacji na temat dokładności pomiarów za pomocą kamery termowizyjnej postanowiono zrezygnować z pomiaru rozkładu temperatury za pomocą termopar, pozostawiając jedną, stanowiącą odniesienie dla obrazu termowizyjnego. Poza nią pozostawiono termopary mierzące temperaturę czynnika na wlocie i wylocie ze skraplacza.

Instalację wyposażono w równoległy układ elementów rozprężnych, na który składają się trzy kapilary o średnicach wewnętrznych 1,0; 1,1; 1,2 mm i zawór rozprężny z ręczną regulacją. Zawór ten uzyskano po usunięciu sprężyny z zaworu typu AZR. Użycie poszczególnych elementów rozprężnych możliwe jest poprzez otwarcie ręcznych zaworów odcinających, w które wyposażono stanowisko. Przed wlotem do skraplacza wbudowano przepływomierz skrzydełkowy mierzący wartości strumienia objętości przepływającego roztworu. Ze względu na możliwość osiągnięcia niskich temperatur odparowania zdecydowano się zastosować w komorze chłodziarki standardowy parownik aluminiowy. Aby uniknąć pracy sprężarki na podciśnieniu, co w rezultacie mogłoby doprowadzić do jej uszkodzenia, obciążono parownik chłodziarki stałym obciążeniem termicznym w postaci grzałki o mocy 35W.



Rys. 25. Schemat stanowiska do badań podstawowych

8. Badania doświadczalne

8.1. Cel badań podstawowych

Badania eksperymentalne miały na celu w zasadniczej części dać odpowiedź na pytanie: „Czy zależności empiryczne zamieszczone w tabeli 8, które zostały wykorzystane w modelu matematycznym, nadają się do zastosowania w przypadku, gdy istnieje konieczność zaprojektowania skraplacza chłodziarki domowej pracującej z roztworem węglowodorów nasyconych w odpowiedniej proporcji?”

Prowadzone pod tym kątem badania skraplaczy małych urządzeń chłodniczych pracujących na roztworze propan –n-butan podzielono na dwa etapy:

- badania wstępne połączone z badaniami wizualizacyjnymi,
- badania podstawowe.

8.2. Badania wstępne i wizualizacyjne

Celem badań wstępnych było uzyskanie informacji dotyczących rzeczywistego przebiegu procesu kondensacji roztworu propan–n-butan w węzownicy skraplacza chłodziarki domowej, potwierdzenie słuszności założeń przyjętych do modelu matematycznego, ustalenie zakresu parametrów pracy, wniesienia ewentualnych zmian w konstrukcji stanowiska badawczego, ustalenie struktury modelu i zjawisk towarzyszących.

8.2.1. Przebieg badań wstępnych i wizualizacyjnych w skraplaczach pionowych

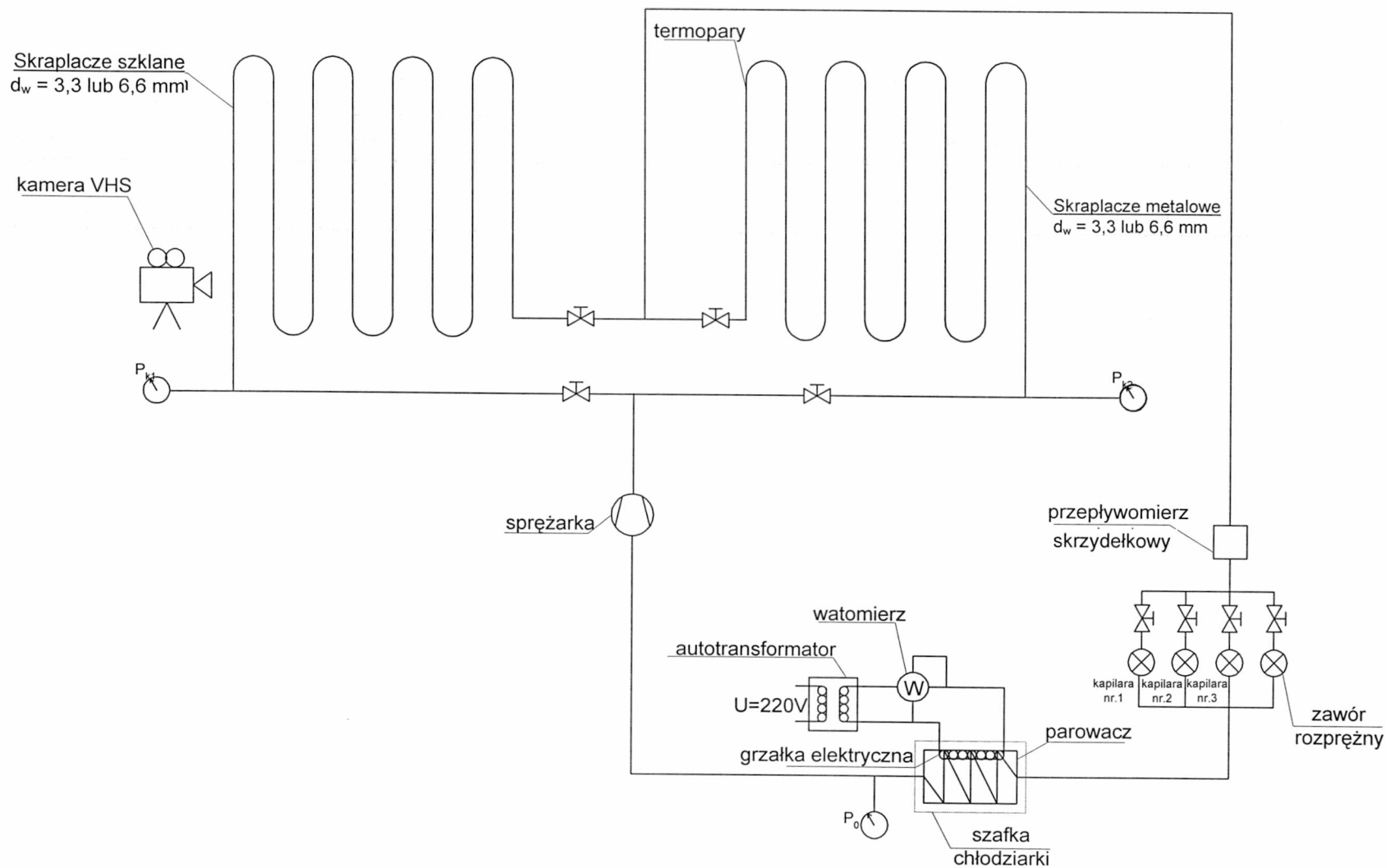
Badania wizualizacyjne przeprowadzono na stanowisku badawczym, którego schemat przedstawiono na rysunek 26. Badania prowadzono dla ustalonego stanu pracy chłodziarki, z wykorzystaniem różnych elementów rozprężnych. Badano skraplacze o średnicach wewnętrznych $d_w = 3,3$ mm i 6,6 mm.

1. Przeprowadzone badania wizualizacyjne z wykorzystaniem skraplaczy pionowych potwierdziły występowanie struktur przepływu, opisanych w pracach [22, 79, 93, 100]. We wznosnych rurkach skraplacza szklanego wyraźnie dało się zauważyć barbotaż pary przez kondensat spływający po ściankach w przeciwnym kierunku. W tych sekcjach następuje wzrost naprężeń stycznych na granicy rozdziału faz, co prowadzi do zahamowania, odrywania, a nawet odwrócenia ruchu filmu cieczowego. Towarzyszy temu odrywanie kropelek z pierścienia cieczowego do rdzenia gazowego. Pojawia się struktura smugowa, a nawet korkowa. Opisany efekt najbardziej uwidocznił się w przypadku skraplacza o średnicy wewnętrznej rurek 6,6 mm.

Rysunki 27 i 28 przedstawiają struktury przepływu, które wystąpiły w trakcie badań wizualizacyjnych.

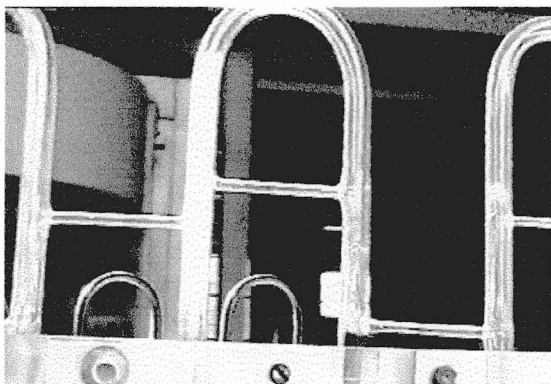
Podczas badań skraplacza o średnicy 6,6 mm wystąpiły następujące struktury przepływu (rys. 27). W dolnych częściach rurek wznosnych dało się zaobserwować strukturę pęcherzykową, która w części środkowej przechodziła w strukturę pociskową i korkową. W górnym kolanie można było zauważyć przejście ze struktury pociskowej w strukturę pierścieniową, która występowała na całej długości rurek opadowych. Struktura w rurkach opadowych zaburzana była przez porcje kondensatu przetłaczane przez korki pary (rys. 27a i b). W kolanach dolnych widoczne było rozwarstwienie kondensatu i pary (rys. 27d), przy czym para roztworu przemieszczała się górną częścią przekroju rurki skraplacza.

Dla skraplacza o średnicy wewnętrznej 3,3 mm tego efektu nie można było zaobserwować. Na rysunku 28 przedstawiono struktury przepływu, które wystąpiły w skraplaczach o średnicy wewnętrznej rurek 3,3 mm. W rurkach opadowych uwidoczniła się pierścieniowa struktura przepływu. W rurkach wznosnych obserwowano strukturę pęcherzykową, która bez cyklicznej zależności przechodziła w strukturę korkową (rys. 28e), lub smugową (rys. 28d).



Rys. 26. Schemat stanowiska do badań wizualizacyjnych

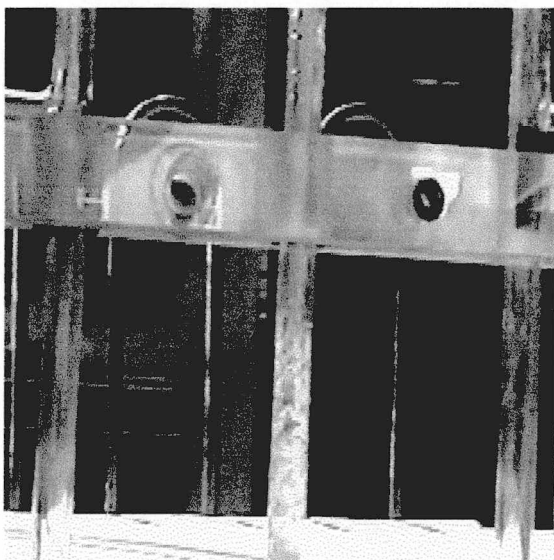
Przeważającą jednak w rurkach wznosnych była struktura pęcherzykowa, a w rurkach opadowych pierścieniowa, w której kondensat płynął po ścianie, a para zajmowała środkową część przekroju rury.



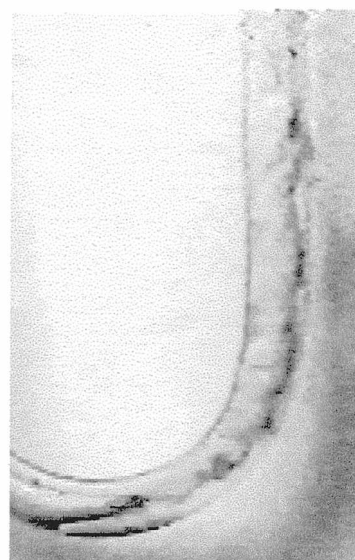
a) rurka wznosna i opadowa
w skraplaczu o $d_w = 6,6$ mm



b) rurka wznosna i opadowa
w skraplaczu o $d_w = 6,6$ mm



c) rurka wznosna i opadowa w skraplaczu o $d_w = 6,6$ mm
(środkowa część skraplacza)



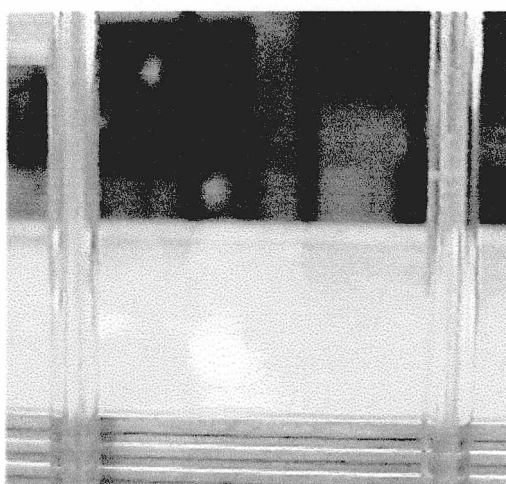
d) kolano dolne

Rys. 27. Struktury przepływu występujące podczas badań wizualizacyjnych w skraplaczu o $d_w = 6,6$ mm

2. Podczas badań mierzono rozkład temperatury wzdłuż skraplacza, otrzymując rezultaty częściowo potwierdzające prawdziwość stwierdzeń zamieszczonych w rozdziale 4.1 i dotyczących badanego typu skraplacza. Tuż za sprężarką temperatura ścianki skraplacza jest zdecydowanie wyższa od spodziewanej temperatury kondensacji. Zanotowana temperatura jest jednak niższa od temperatury pary przegrzanej teoretycznej wynikającej z obiegu Lindego. W następnej rurce wznosnej, w której można zaobserwować kondensację rozwiniętą, temperatura ścianki zewnętrznej odpowiada w przybliżeniu temperaturze kondensacji wynikającej z identyfikacji obiegu na wykresie lgp-h.

Zgodnie z oczekiwaniami w przypadku roztworu zanotowano nieizotermiczność procesu kondensacji, a w przypadku R134a temperatura ścianki skraplacza zmieniała się w granicach błędu pomiaru pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi na węzownicy wymiennika.

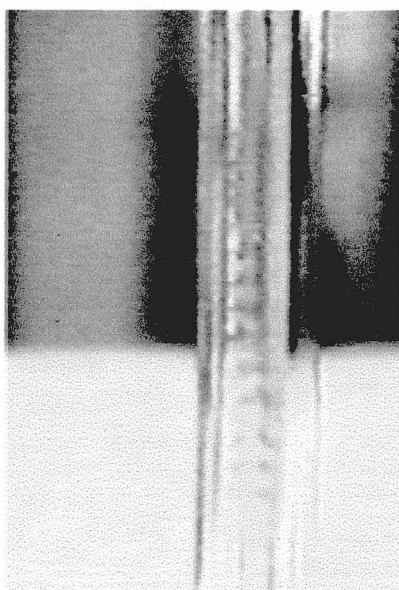
a)



b) rurka wznosna i opadowa
w skraplaczu o $d_w = 3,3$ mm



c) rurka wznosna i opadowa
w skraplaczu o $d_w = 3,3$ mm



d) rurka wznosna w skraplaczu o $d_w = 3,3$ mm



e) kolano górne w skraplaczu o $d_w = 3,3$ mm

Rys. 28. Struktury przepływu, występujące podczas badań wizualizacyjnych w skraplaczu o $d_w = 3,3$ mm

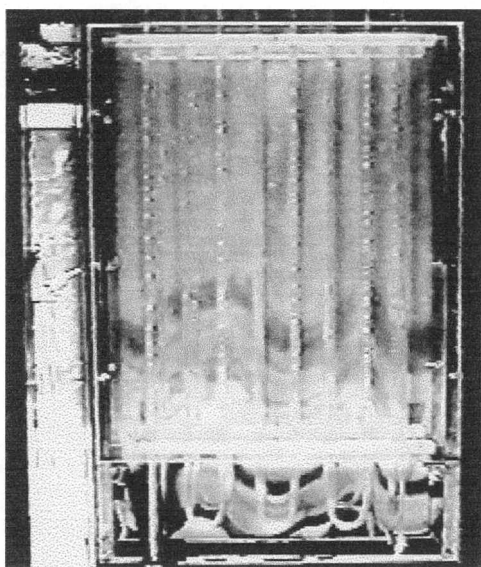
Z obserwacji i pomiarów temperatury ścianki badanych skraplaczy można stwierdzić, że czynnikiem decydującym o wymianie ciepła jest prędkość pary, która determinuje strukturę przepływu.

3. Podczas eksperymentu z roztworem technicznym propan–butan, jak i jednorodnym czynnikiem R 134a, w pionowych skraplaczach szklanych nie zaobserwowano procesu pełnej kondensacji czynnika. Badania przeprowadzano przy wykorzystaniu różnych elementów dławiających $d_{wkap} = 1,0; 1,1; 1,2$ mm, różnych strumieniach masy $q_m = 3,271-8,612$ g/s różnych temperaturach otoczenia $T_{ot} = 295 - 303$ K i średnicach wewnętrznych skraplaczy szklanych $d_w = 3,3$ mm i 6,6 mm.

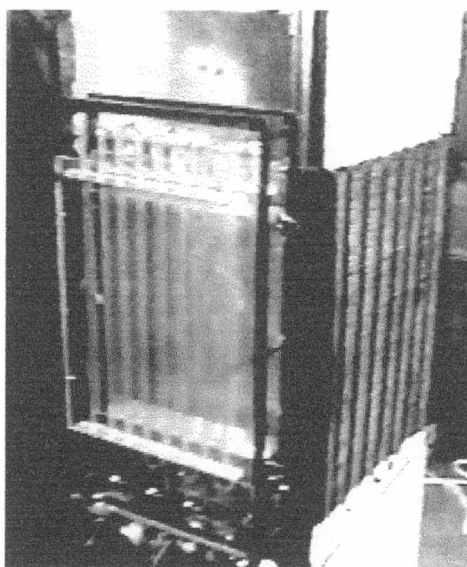
Obserwując proces kondensacji stwierdzono, że nie można wydzielić odcinka skraplacza, w którym miałyby następować ochłodzenie pary przegrzanej oraz nie można stwierdzić jednoznacznie, kiedy rozpoczyna się proces kondensacji, ponieważ krople kondensatu pojawiają się tuż za sprężarką. W dolnych kolanach węzownicy zbiera się kondensat, który okresowo zamyka drogę mieszaninie parowo - cieczowej. Następnie taka porcja kondensatu przetłaczana jest do następnego kolana. Z tego powodu również wskazanie przekroj rurki skraplacza, w którym nie ma już pary i płynie tylko ciekły czynnik, sprawia trudności.

W trakcie badań okazało się, że podczas przepływu przez skraplacze pionowe, jak i poziome, roztworu technicznego propan-butan o składzie około 50%-50% nie wystąpiło zjawisko pełnej kondensacji, mimo podwojenia powierzchni wymiany ciepła, zmian q_m i obniżenia temperatury otoczenia. Mimo czynionych w tym kierunku wysiłków, nie udało się uzyskać stanu, w którym jednoznacznie można by było stwierdzić, że roztwór znajduje się w stanie ciekłym. O tym, że do elementów rozprężnych dopływa mieszanina parowo-cieczowa, świadczyły również charakterystyczne efekty akustyczne towarzyszące przepływowi przez elementy rozprężne.

Aby wykluczyć wpływ materiału rury na zaobserwowane zjawisko, skorzystano z pomocniczego stanowiska badawczego nr 1 wyposażonego w skraplacz składający się z dwóch metalowych skraplaczy standardowych połączonych szeregowo i szeregowo przyłączonego do nich skraplacza szklanego (rys. 29). Takie stanowisko badawcze było wykorzystywane podczas wizualizacji procesów zachodzących w sprężarkowym urządzeniu chłodniczym [54, 55, 56] i posłużyło jako stanowisko do badań wstępnych również w prezentowanej pracy.



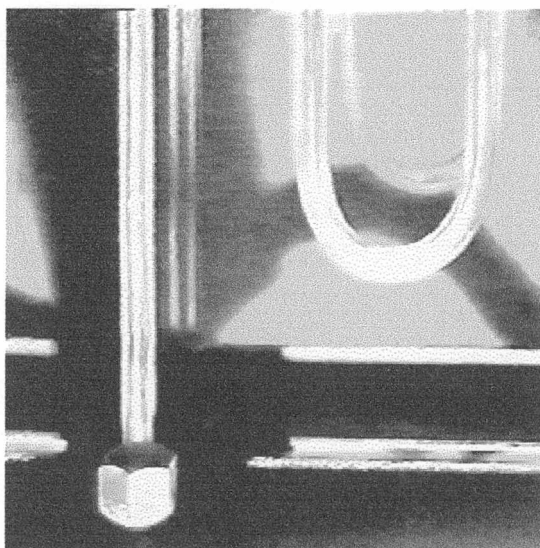
a) widok ogólny skraplacza szklanego stanowiska pomocniczego nr 1



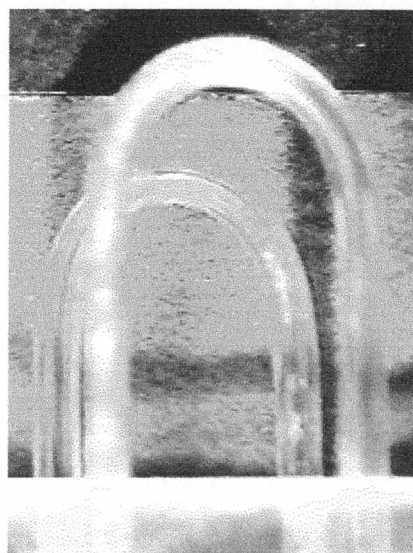
a) widok ogólny stanowiska pomocniczego nr 1

Stanowisko wyposażone było w szklany element rozprężny i szklany parownik. Po osiągnięciu ustalonych warunków pracy zaobserwowano procesy bardzo podobne do opisanych rezultatów osiągniętych na stanowisku głównym do badań wizualizacyjnych.

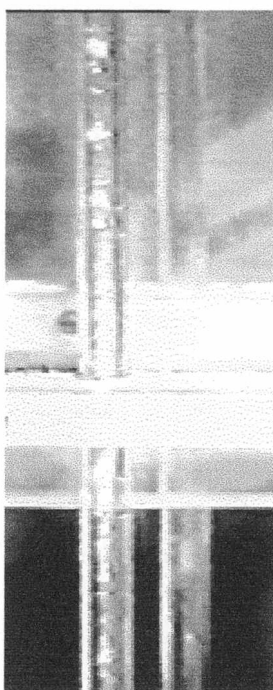
Rys. 30 prezentuje struktury przepływu, które wystąpiły podczas eksperymentu na stanowisku pomocniczym nr 1.



a) korkowa struktura przepływu



b) korkowa struktura przepływu



c) korkowa struktura przepływu

Rys. 30. Struktury przepływu występujące podczas eksperymentu na stanowisku pomocniczym nr 1

Przeprowadzono również badania porównawcze z czynnikiem chłodniczym R134a, osiągając podobne rezultaty.

W celu sprawdzenia, czy w przypadku skraplaczy przeznaczonych do badań podstawowych wystąpi zjawisko pełnej kondensacji, zdecydowano się zmodyfikować stanowisko do badań wizualizacyjnych. W tym celu, na końcu skraplacza umieszczono poziomy szklany odcinek pomiarowy o tej samej średnicy, co skraplacz metalowy (rys. 31). Po

uruchomieniu chłodziarki i ustaleniu się warunków okazało się, że w przypadku skraplacza o średnicy 3,3 mm można obserwować przepływ kondensatu w dolnej części rurki (rys. 33). Wyraźnie widać było granicę rozdziału faz, co w konsekwencji dawało możliwość określenia stopnia zapelnienia przekroju. Obserwacje prowadzono w odległości około 30 średnic od kolana łączącego skraplacz z elementem pomiarowym, aby uniknąć zafałszowania wyników przez jego wpływ. Badania przeprowadzono dla różnych strumieni masy poprzez zmianę elementów dławiących. Schemat zmodyfikowanego stanowiska prezentuje rys. 32. Badania przeprowadzono dla ziębnika R134a i roztworu technicznego propanu i butanu.

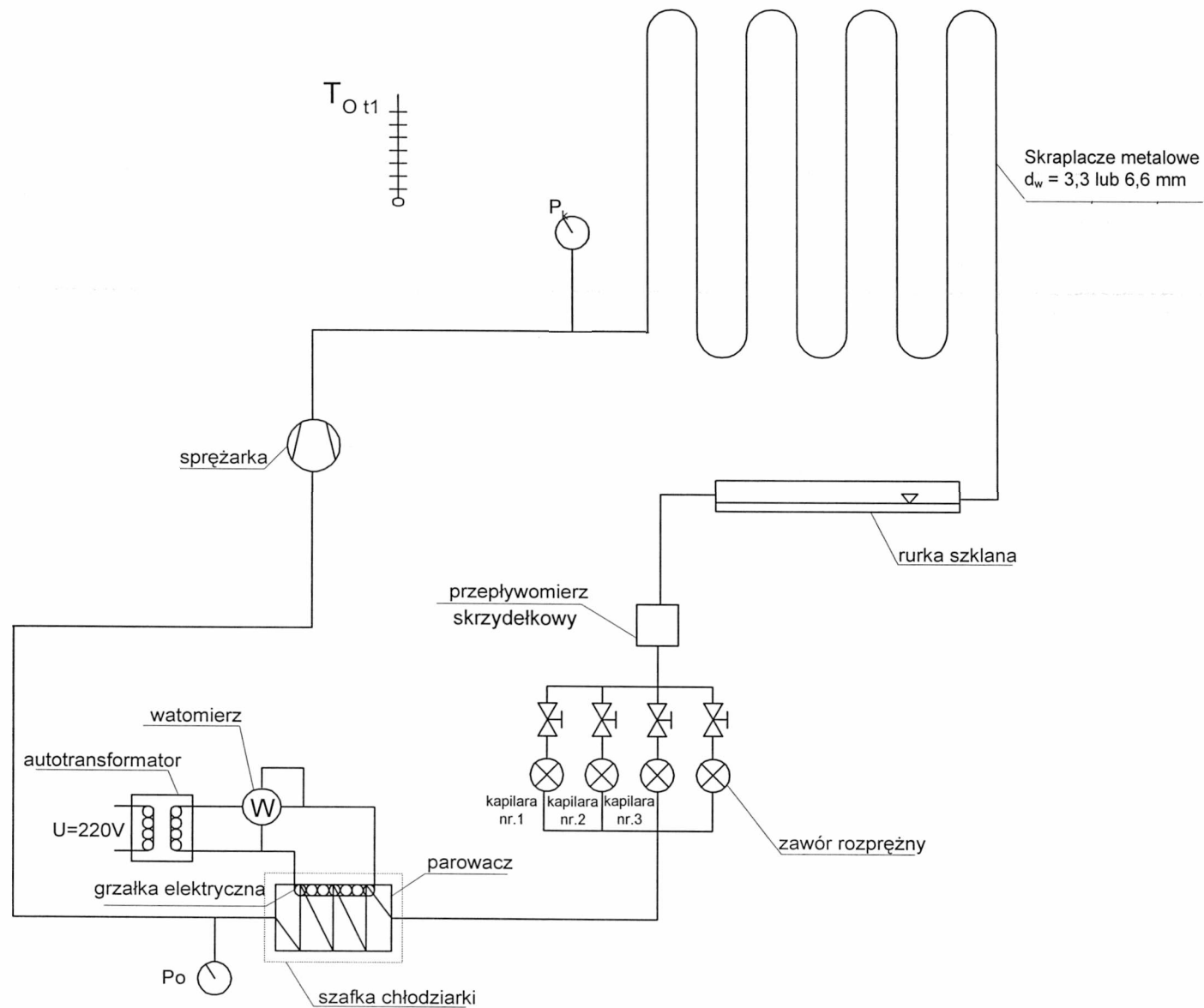


Rys. 31. Szklany odcinek pomiarowy stanowiska pomocniczego nr 2

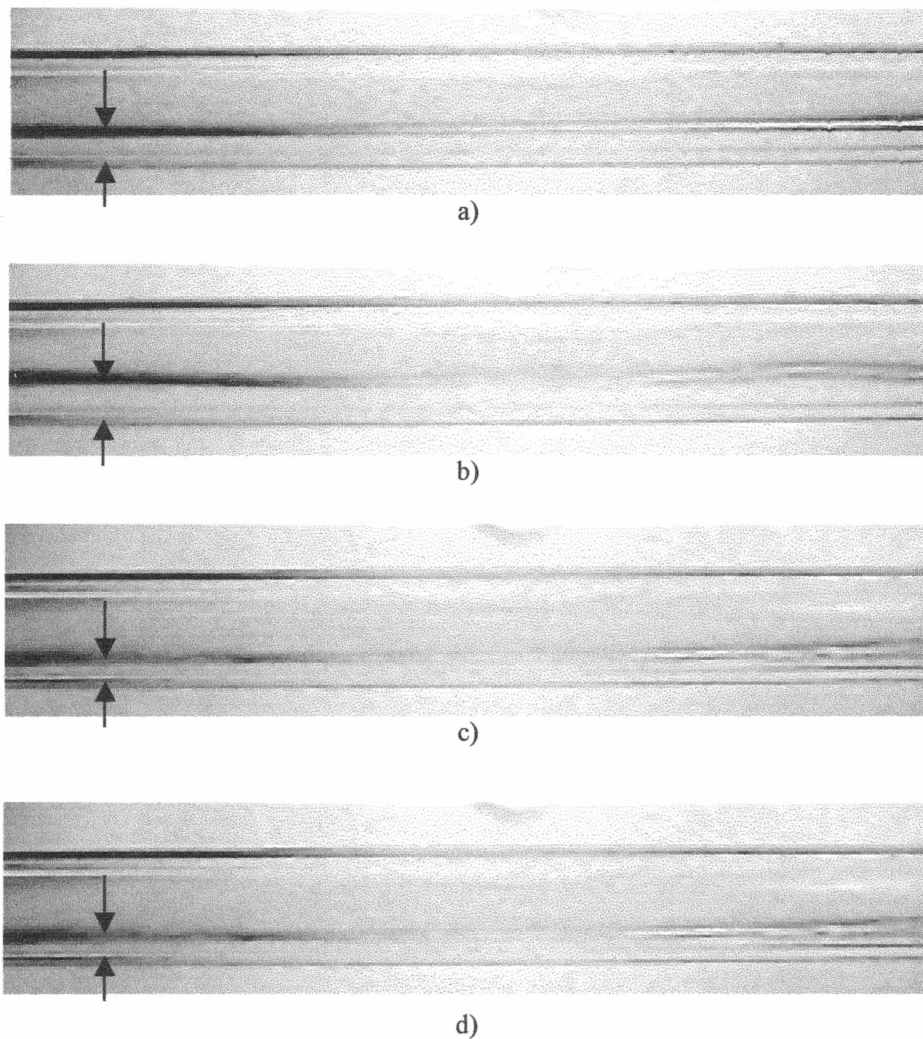
Następnym etapem badań było zbadanie przepływu w skraplaczu pionowym o średnicy rurek 6,6 mm. Podobnie jak poprzednio badania prowadzono z R134a i technicznym roztworem propanu i butanu z zastosowaniem różnych elementów dławiących. Okazało się jednak, że nie można ustalić granicy rozdziału faz w odcinku pomiarowym, co było spowodowane przepływem korkowym i pociskowym charakterystycznym dla większych średnic. Cały cykl przetłoczenia porcji kondensatu przedstawiony został na rysunku 34.

Przetłaczanie kolejnych porcji czynnika nie odbywało się regularnie, co nie dawało możliwości zastosowania techniki video do określenia stopnia zapelnienia przekroju. Przebieg badań wstępnych przeprowadzonych ze skraplaczem o średnicy 6,6 mm jednoznacznie wskazuje na brak możliwości wykorzystania modelu homogenicznego, ponieważ dla takich średnic występuje korkowa i pociskowa struktura przepływu. Natomiast zastosowanie modelu homogenicznego jest uzasadnione w przypadku przepływu przez skraplacz o średnicy 3,3 mm. Podobne spostrzeżenia sformułowano w pracy [26].

Aby wykluczyć wpływ różnicy w chropowatościach powierzchni wewnętrznej rur stalowych i szklanych skraplaczy na przebieg procesu kondensacji, przeprowadzono dodatkowe obliczenia grubości podwarstwy laminarnej czynników chłodniczych użytych do badań wizualizacyjnych i wstępnych.



Rys. 32. Stanowisko pomocnicze nr 2 ze szklanym odcinkiem pomiarowym



Rys. 33. Przepływ kondensatu roztworu propan - butan przez odcinek pomiarowy w stanowisku pomocniczym nr 2 dla różnych wartości strumienia przepływu podczas eksperymentu ze skraplaczem o $d_w = 3,3 \text{ mm}$

Obliczenia według zależności (127) i (128) wykazały, że grubość podwarstwy laminarnej δ już po kilku milimetrach długości skraplacza jest większa od chropowatości bezwzględnej dla materiału używanego powszechnie do produkcji skraplaczy. Grubość tworzącej się warstwy przyściennej wynosi bowiem:

$$\delta = \frac{\beta \cdot d \cdot 2\sqrt{2}}{\text{Re} \cdot \sqrt{\lambda}}, \quad (127)$$

gdzie $\beta = 11,5$, a współczynnik oporu liniowego [2]:

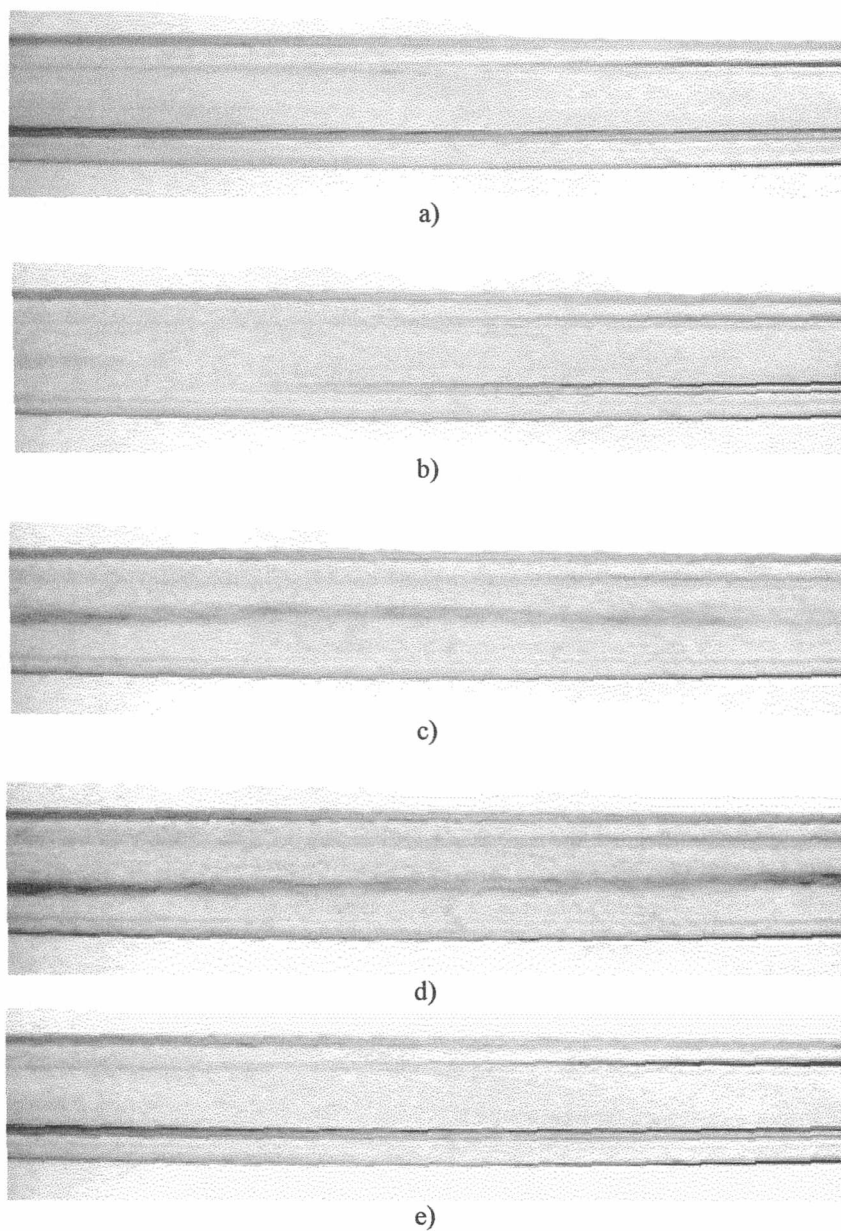
$$\lambda = 0,11 \left(\frac{k}{d} + \frac{68}{\text{Re}} \right)^{0,25}, \quad (128)$$

k - chropowatość bezwzględna (dla rur ciągnionych miedzianych: $k = 0,8 - 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ [35, 110].

Wobec tego można sądzić, że proces kondensacji pod względem przepływowym w skraplaczach szklanych i metalowych będzie przebiegał podobnie.

W przypadku eksperymentów przeprowadzonych na stanowisku pomocniczym nr 2 do badań wizualizacyjnych zarówno z R134a, jak i roztworem technicznym propanu i butanu zauważono przypadki niepełnej kondensacji.

Zdaniem autora wynika to z faktu, że eksperymenty zostały przeprowadzone z wykorzystaniem skraplaczy standardowych, przeznaczonych do pracy z R12 i pod kątem tego zbiornika były projektowane.



Rys. 34. Przepływ kondensatu roztworu propan - butan przez odcinek pomiarowy w stanowisku pomocniczym nr 2 podczas eksperymentu ze skraplaczem o $d_w = 6,6$ mm

Tabela 8. Uzyskany stopień zapelnienia przekroju w eksperymentach ze szklanym odcinkiem pomiarowym dla roztworu propan-butan techniczny

Stopień zapelnienia przekroju ϕ	Średnica skraplacza 3,3mm; roztwór propan-butan techniczny			
	$T_{ot} = 295 \text{ K}$		$T_{ot} = 303 \text{ K}$	
	$p_k = 0,88 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,07 \text{ MPa}$	$p_k = 0,92 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,06 \text{ MPa}$	$p_k = 0,9 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,08 \text{ MPa}$	$p_k = 0,95 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,07 \text{ MPa}$
	$q_v = 11,33 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 7,33 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 12,8 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 9,26 \text{ cm}^3/\text{s}$
	~0,3 (rys. 33c)	~0,45 (rys. 33b)	~0,2 (rys. 33d)	~0,4 (rys. 33a)

Tabela 9. Uzyskany stopień zapelnienia przekroju w eksperymentach ze szklanym odcinkiem pomiarowym dla R134a

Stopień zapelnienia przekroju ϕ	Średnica skraplacza 3,3mm; R134a			
	$T_{ot} = 295 \text{ K}$		$T_{ot} = 303 \text{ K}$	
	$p_k = 0,72 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,02 \text{ MPa}$	$p_k = 0,84 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,02 \text{ MPa}$	$p_k = 0,78 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,04 \text{ MPa}$	$p_k = 0,89 \text{ MPa}$ $p_0 = 0,03 \text{ MPa}$
	$q_v = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 6,33 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 10,5 \text{ cm}^3/\text{s}$	$q_v = 7,86 \text{ cm}^3/\text{s}$
	~0,35	~0,55	~0,25	~0,45

8.3. Opis przyjętej zasadniczej metody badań

Wybór i koncepcję zasadniczej metody badań poprzedzono przeglądem i szczegółową analizą metod eksperymentalnych stosowanych w badaniach procesu kondensacji roztworów [40, 72, 73, 90, 95, 100, 104, 114]. Na podstawie analizy stosowanych metod planowania eksperymentu zdecydowano się zrezygnować z eksperymentu czynnego. Prowadzono eksperyment bierny, wyznaczając rozkłady temperatur wzdłuż skraplacza i stopień suchości na wyjściu skraplacza dla najczęściej stosowanej średnicy skraplacza, różnych wartości strumienia masy q_m , składów roztworu i temperatur otoczenia, starając się w miarę możliwości zbadać interesujący dla chłodnictwa zakres tych wielkości.

Stanowisko badawcze na bazie chłodziarki TS 135 umieszczono w komorze izotermicznej, w której za pomocą termostatu ze stałą histerezą 1K ustalano temperaturę na zadanym poziomie. Do realizacji obiegu zastosowano sprężarkę firmy PZL - Hydral na licencji firmy Sharfenstein typ KV063 N05-6 przeznaczoną do pracy z węglowodorami.

Na wejściu i wyjściu skraplacza zamontowano trójniki z wbudowanymi termoparami Cu-Konst pozwalające na pomiar temperatury ziębniaka wewnątrz rury skraplacza. Na wlocie do skraplacza umieszczono termoparę, która mierzy temperaturę ścianki i jest jednocześnie punktem odniesienia dla kamery termowizyjnej.

W chwili, gdy ustaliły się warunki pracy, zarejestrowano:

- rozkład temperatury wzdłuż skraplacza za pomocą kamery termowizyjnej firmy AGEMA Infrared Systems firmy, typ Thermovision 550[®] rejestrującej różnice temperatury ścianki z dokładnością do 0,1 K;

- temperaturę czynnika na wlocie do skraplacza $T_{zwł.}$ - pomiaru dokonywano za pomocą termopary Cu-Konst umieszczonej w trójniku na wlocie do skraplacza;
- temperaturę czynnika na wylocie ze skraplacza $T_{zwyl.}$ - pomiaru dokonywano za pomocą termopary Cu-Konst umieszczonej w trójniku na wylocie ze skraplacza;
- temperaturę ścianki na wlocie do skraplacza $T_{ścwł.}$ - pomiaru dokonywano za pomocą termopary Cu-Konst umieszczonej w trójniku na wlocie do skraplacza;
- temperaturę ścianki na wylocie ze skraplacza $T_{ścwyl.}$ - pomiaru dokonywano za pomocą termopary Cu-Konst umieszczonej w trójniku na wylocie ze skraplacza;
- spadek ciśnienia na skraplaczu Δp - pomiaru dokonywano za pomocą manometru rtęciowego;
- ciśnienie parowania p_o - pomiaru dokonywano za pomocą manometru sprężystego kl. 1,5 firmy Mera KFM o zakresie pomiarowym – 0,1 - 1,5 MPa;
- ciśnienie skraplania p_k - pomiaru dokonywano za pomocą manometru wskazówkowego kl. 1,5 firmy Mera KFM Elektronik o zakresie pomiarowym 0 - 1,6 MPa;
- temperaturę otoczenia – pomiaru dokonywano za pomocą pięciu termometrów alkoholowych;
- strumień masy ziębniaka – pomiaru dokonywano za pomocą przepływomierza mechanicznego firmy Aquametro, typ VZ04 Sonder o zakresie pracy $q_v = 0,139 - 11,1 \text{ cm}^3/\text{s}$ pozwalającego na odczyt z dokładnością do $0,1 \text{ cm}^3$. Pomiaru czasu dokonywano sekundomierzem.

Zespół zaworów odcinających pozwolił na szybkie zmiany stosowanych elementów rozprężnych. Podczas eksperymentów kontrolowano moc elektryczną pobieraną przez grzałkę będącą stałym termicznym obciążeniem komory chłodziarki i moc pobieraną przez sprężarkę za pomocą watomierzy o kl. 1,6.

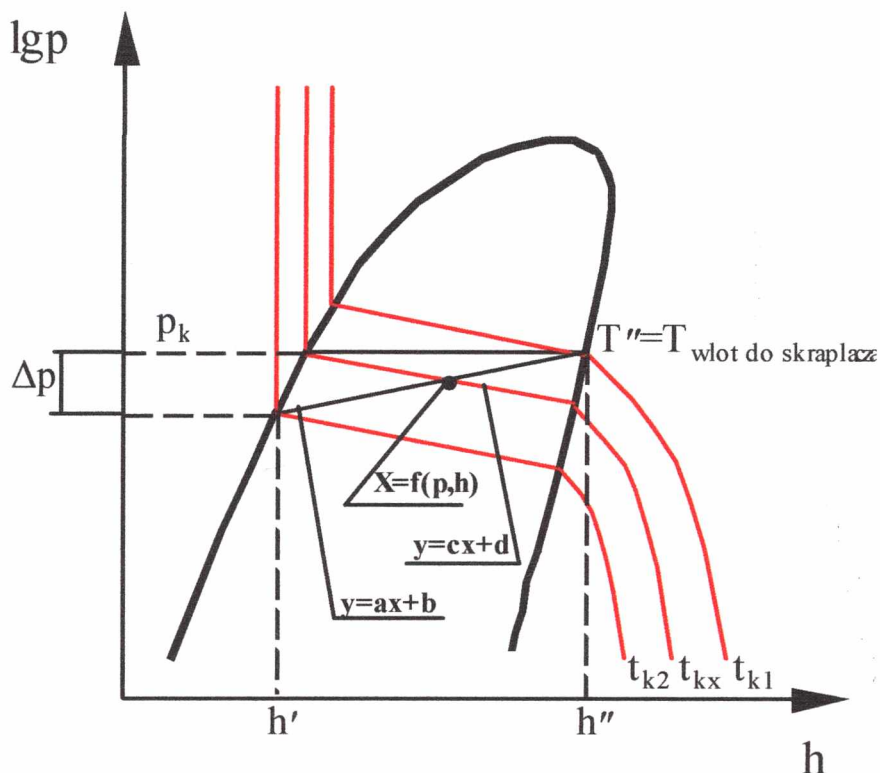
Eksperymenty zostały przeprowadzone przy zastosowaniu:

- skraplacza pionowego metalowego o średnicy 3,3 mm (ponieważ taka średnica jest powszechnie stosowana w skraplaczach chłodziarek domowych) bez ożebrowania, o długości całkowitej $l = 4,8 \text{ m}$, długości rurek prostych 530 mm, ilość rurek prostych $n = 8$;
- dwóch różnych elementów dławiących o średnicach $d_w = 1,0$ i $1,2 \text{ mm}$, dla których uzyskano parametry zbliżone do tych, które w rzeczywistości występują w pracujących chłodziarkach domowych.

Zmieniano następujące parametry:

- temperaturę otoczenia $T_{ot} = 295,85 - 303,25 \text{ K}$,
- skład roztworu. Przeprowadzono eksperymenty dla dwóch składów roztworu propan-n-butan 50%-50% i 40%-60%, przy czym przygotowanie porcji roztworu o zaplanowanym składzie przebiegało w następujący sposób. Do opróżnionej butli przetaczano odpowiednią dla żadanego składu porcję n-butanu. Różnicę pomiędzy obliczoną masą roztworu o założonym składzie a masą n-butanu w butli uzupełniano propanem. Pomiaru masy dokonywano za pomocą wagi elektronicznej firmy PPU AXIS, typ A4000, klasy 3, o zakresie 20-4000 g i działką odczytową 0,1g. Początkowo planowano przeprowadzenie eksperymentów dla trzech składów i trzech temperatur otoczenia, jednak względy finansowe zadecydowały o skróceniu badań.

Ten sposób przeprowadzenia pomiarów pozwolił określić stopień suchości, jak również temperaturę roztworu opuszczającego skraplacz. Do interpretacji rezultatów otrzymanych na drodze eksperymentu posłużono się niżej opisaną procedurą pomocniczą (rys. 35).



Rys. 35. Interpretacja graficzna procedury pomocniczej do określenia stopnia suchości

Zmierzone ciśnienie kondensacji określa początkową temperaturę kondensacji roztworu. Na diagramie $\lg p$ - h spadek ciśnienia na długości skraplacza oznaczano linią prostą o równaniu $y = ax + b$. Punkt przecięcia z linią nasycenia $x = 1$ określano jako początek kondensacji i odwzorowywano temperaturę roztworu zmierzoną na wlocie skraplacza i odpowiadającą temu punktowi entalpię. Punkt przecięcia z linią nasycenia $x = 0$ określano jako koniec procesu kondensacji – odwzorowywano punkt, przypisując mu odpowiednią temperaturę i entalpię, korzystając z programu obliczającego własności termodynamiczne. Następnie poszukiwano izotermy o temperaturze odpowiadającej temperaturze roztworu na wylocie ze skraplacza o równaniu $y = cx + d$ i przecinającej prostą $y = ax + b$ w obszarze pary mokrej $0 < x < 1$. Po określeniu współrzędnych punktu przecięcia na diagramie $\lg p$ - h określano stopień suchości roztworu opuszczającego skraplacz.

W przypadku, gdy punkt przecięcia prostych leżał w obszarze cieczy, świadczyło to o pełnej kondensacji i przechłodzeniu roztworu. W takiej sytuacji należało znaleźć miejsce na długości skraplacza, w którym proces kondensacji uznaje się za zakończony. Do tego celu wykorzystano opisaną w rozdziale 7.2 technikę termografii, która z dużą dokładnością może określić rozkład temperatur.

8.4. Wyniki badań podstawowych skraplaczy pionowych

Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki badań przeprowadzonych na zasadniczym stanowisku badawczym. Dla każdego z pomiarów przedstawiono uzyskany z obrazu termowizyjnego rozkład temperatury wzdłuż skraplacza.

Pomiar 1

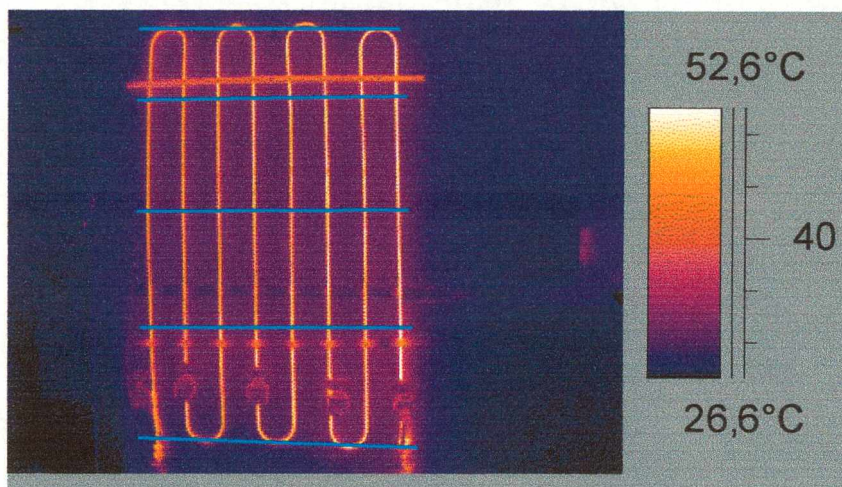
Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 50%-n-butan 50%
 Temperatura otoczenia $T_{ot} = 303 \text{ K}$
 Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,97 \text{ MPa}$
 Ciśnienie parowania $p_0 = 0,08 \text{ MPa}$
 Spadek ciśnienia na skraplaczu $\Delta p = 68 \text{ kPa}$
 Temperatura roztworu na wlocie skraplacza
 $T_{s1} = 336,39 \text{ K}$
 Temperatura roztworu na wylocie skraplacza
 $T_{s2} = 323,45 \text{ K}$
 Strumień objętości żiębnika
 $q_v = 12,16 \text{ cm}^3/\text{s}$
 Strumień masy żiębnika:
 $q_m = 5,603 \text{ g/s}$
 Obciążenie cieplne parownika $Q = 35 \text{ W}$
 Temperatura ścianki na wlocie skraplacza
 $T_{s3} = 335,29 \text{ K}$
 Temperatura ścianki na wylocie skraplacza
 $T_{s4} = 322,35 \text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu
 $c_{pl} = 95,08 / 298,5 \text{ kJ/kg K}$
 Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu
 $c_{pl} = 225,33 / 350,15 \text{ kJ/kg K}$
 Temperatura propanu dla ciśnienia
 $p = 0,98 \text{ MPa}$: $T = 298,5 \text{ K}$
 Temperatura n-butanu dla ciśnienia
 $p = 0,97 \text{ MPa}$: $T = 350,15 \text{ K}$
 Temperatura roztworu na linii
 nasycenia
 $x = 0$: $T' = 317,6 \text{ K}$
 Temperatura roztworu na linii
 nasycenia
 $x = 1$: $T'' = 339,5 \text{ K}$
 Ciepło kondensacji: $r = 348,9 \text{ kJ/kg}$

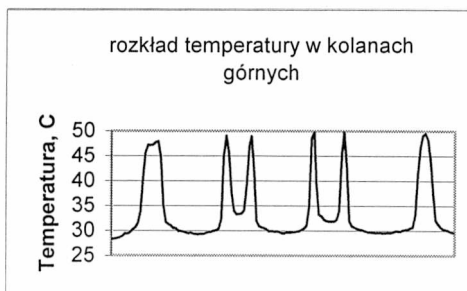
Niebieskie linie widoczne na rys. 36 wyznaczają poziomy skraplacz, dla których wyznaczono termogramy przedstawione na rys. 37a, b, c, d, e. Piki na termogramach oznaczają temperaturę ścianki skraplacza w miejscach przecięcia poziomów z rurkami. Pomiedzy pikami można zauważyć miejsca o niższej stałej temperaturze panującej pomiędzy poszczególnymi rurkami. Porównując temperaturę pomiędzy rurką wlotową (prawa strona termogramu) a wylotową, można zaobserwować nieizotermiczność procesu kondensacji roztworu.



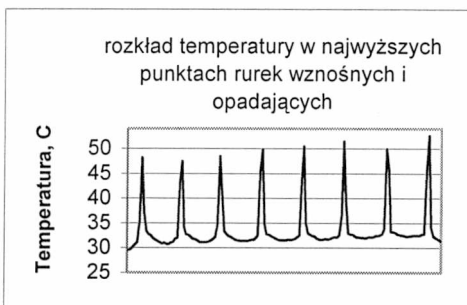
Rys. 36. Zdjęcie skraplacza chłodziarki pracującej na roztworze propan –n-butan wykonane kamerą termowizyjną

Na kolejnych rysunkach został przedstawiony rozkład temperatury wzdłuż skraplacza.

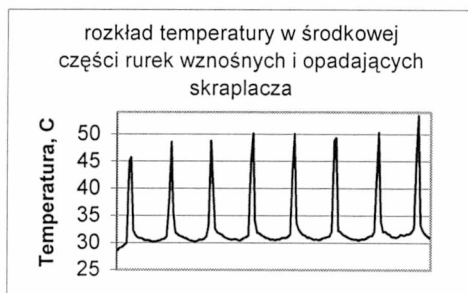
a)



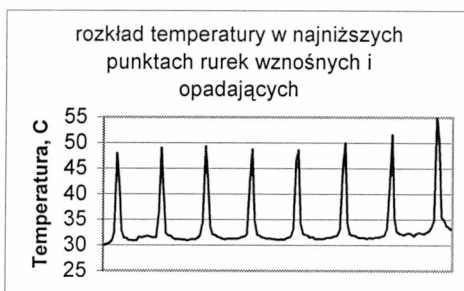
b)



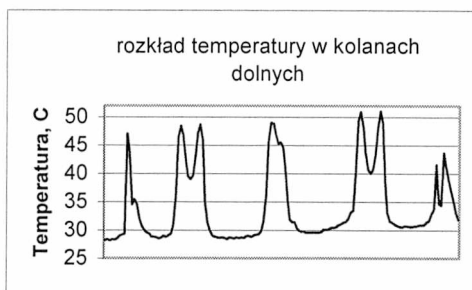
c)



d)

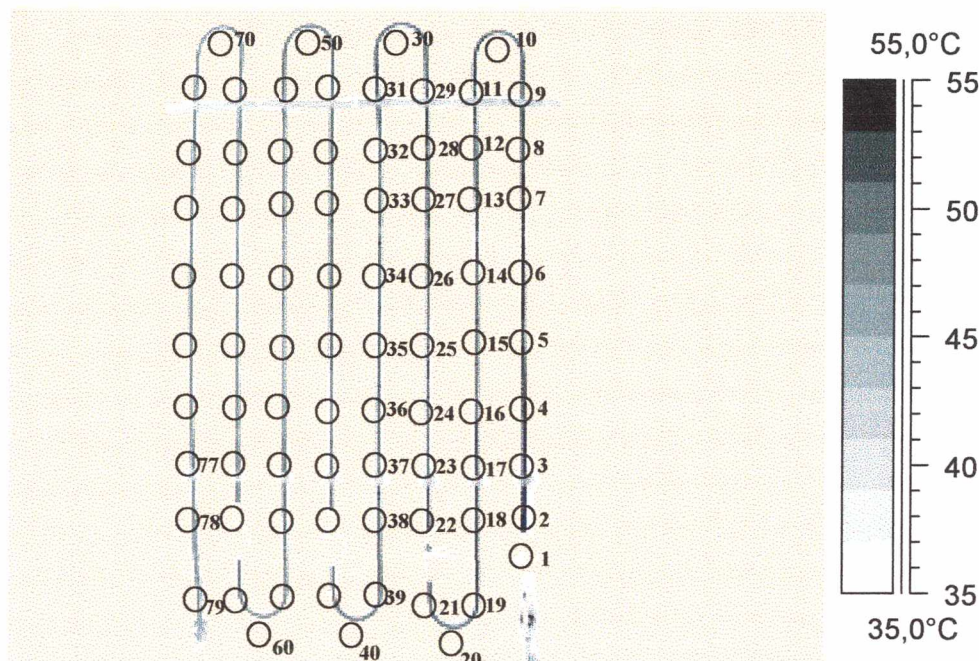


e)

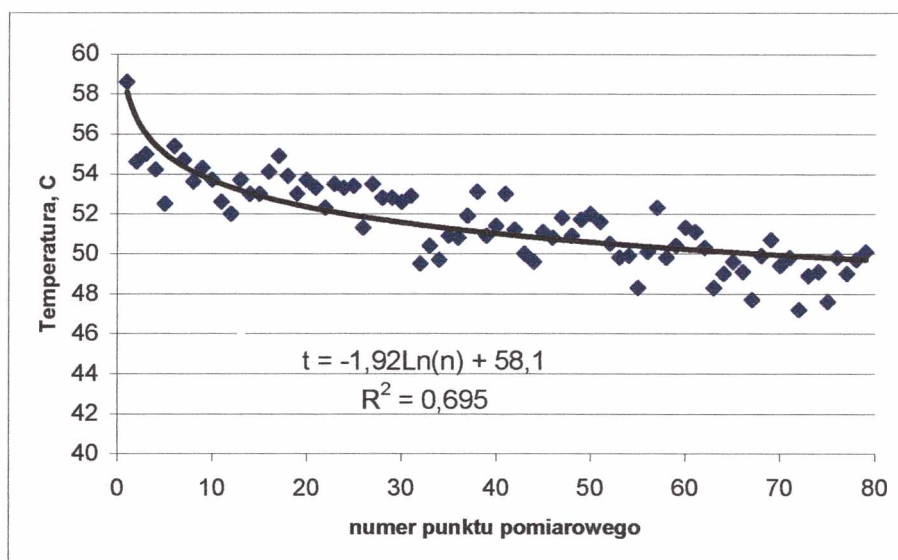


Rys. 37. Rozkłady temperatury dla poszczególnych osi widocznych na rysunku 36

Rys. 38 wyjaśnia sposób pomiaru temperatury skraplacza i rozkład punktów pomiarowych. W przypadku korzystania z kamery termowizyjnej istnieje możliwość wprowadzenia dowolnej liczby punktów pomiarowych. Aby otrzymać wiarygodną informację, zdecydowano się na wyselekcjonowanie z termogramu 80 punktów charakterystycznych, które zostały rozłożone w równych odległościach 0,059 mm wzdłuż całego skraplacza.



Rys. 38. Rozkład punktów pomiarowych wzdłuż skraplacza



Rys. 39. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 1

Rys. 39 przedstawia wartości temperatur uzyskanych podczas pomiaru oraz krzywą, która przybliża rzeczywisty rozkład temperatury wzdłuż badanego skraplacza.

Pomiar 2

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 50%-n-butan 50%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 303 \text{ K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,9 \text{ MPa}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,04 \text{ MPa}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 34,7 \text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 331,17 \text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza

$T_{s2} = 320,43 \text{ K}$

Strumień objętości ziębnika $q_v = 7,0 \text{ cm}^3/\text{s}$

Strumień masy ziębnika:

$q_m = 3,2710 \text{ g/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q=35\text{W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 329,97 \text{ K}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s4} = 319,47 \text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 86,82 / 295,65 \text{ kJ/kg K}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 216,22 / 346,65 \text{ kJ/kg K}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,9 \text{ MPa}: T = 295,65 \text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,9 \text{ MPa}: T = 346,65 \text{ K}$

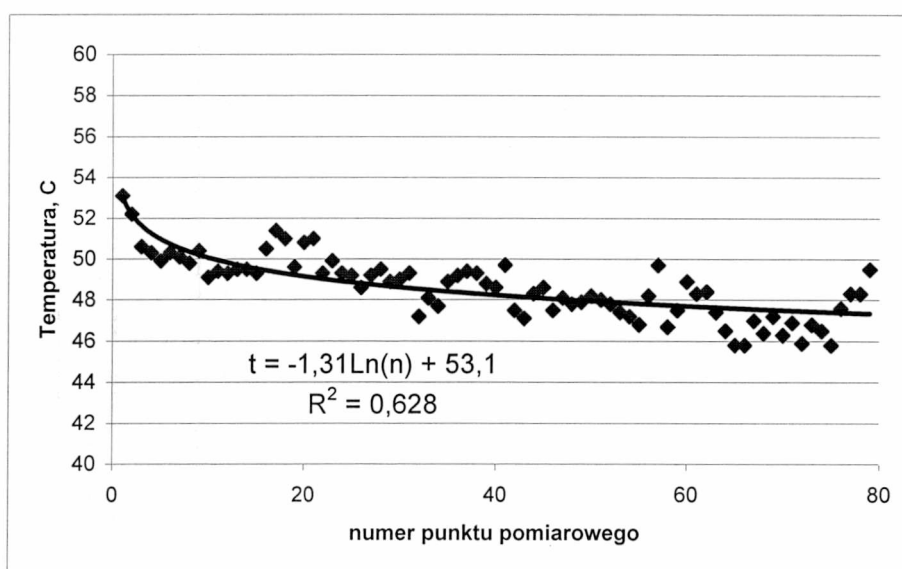
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0: T' = 314,6 \text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1: T'' = 327,42 \text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 355,42 \text{ kJ/kg}$



Rys. 40. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 2

Pomiar 3

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 50%-n-butan 50%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 298,15 \text{ K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,76 \text{ MPa}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,015 \text{ MPa}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 26,7 \text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 325,85 \text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza

$T_{s2} = 317,41 \text{ K}$

Strumień objętości ziębnika $q_v = 7,0 \text{ cm}^3/\text{s}$

Strumień masy ziębnika:

$q_m = 3,3492 \text{ g/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35 \text{ W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 324,65 \text{ K}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s4} = 316,45 \text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 69,2 / 289,15 \text{ kJ/kgK}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 198,25 / 339,65 \text{ kJ/kgK}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,76 \text{ MPa}$: $T = 289,15 \text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,76 \text{ MPa}$: $T = 339,65 \text{ K}$

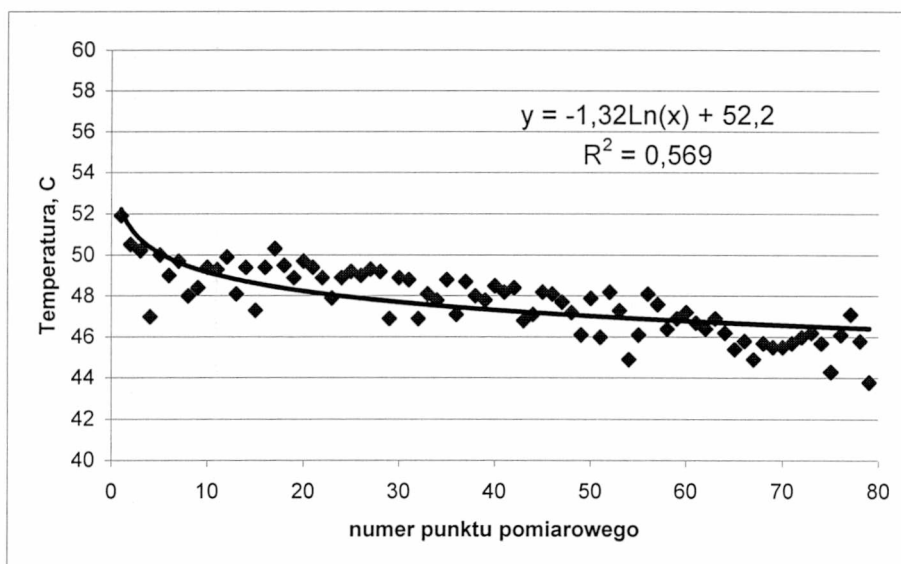
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0$: $T' = 307,1 \text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1$: $T'' = 320,7 \text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 371,59 \text{ kJ/kg}$



Rys. 41. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 3

Pomiar 4

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 40%-n-butan 60%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 295,85 \text{ K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 1,02 \text{ MPa}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,115 \text{ MPa}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 44,0 \text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 335,91 \text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza $T_{s2} = 319,09 \text{ K}$

Strumień objętości żiębnika

$q_v = 16,3 \text{ m}^3/\text{s}$

Strumień masy żiębnika

$q_m = 7,477 \text{ g/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35 \text{ W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 334,47 \text{ K}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s4} = 318,17 \text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 100,64 / 300,65 \text{ kJ/kgK}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 231,9 / 352,65 \text{ kJ/kgK}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 1,02 \text{ MPa}: T = 300,65 \text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 1,02 \text{ MPa}: T = 352,65 \text{ K}$

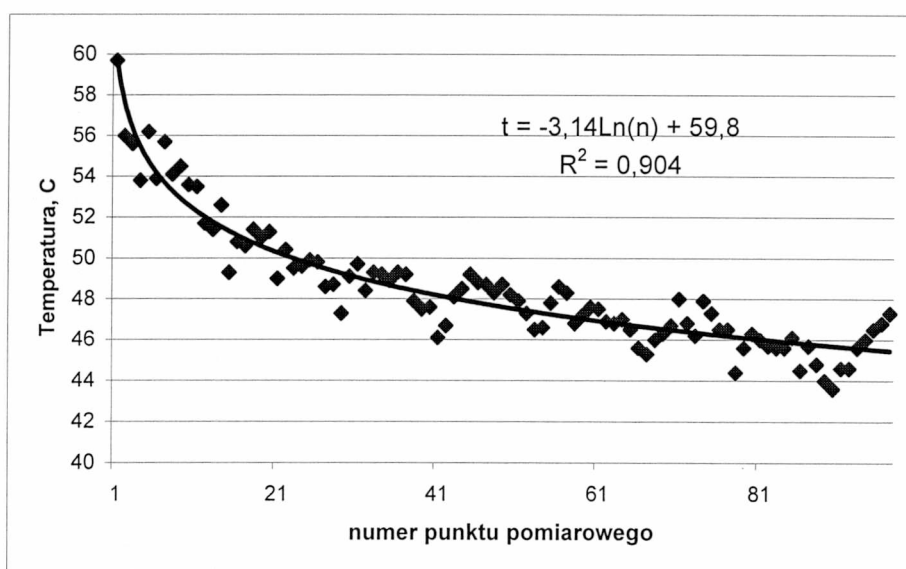
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0: T' = 324,7 \text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1: T'' = 336,4 \text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 340,91 \text{ kJ/kg}$



Rys. 42. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 4

Pomiar 5

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 40%-n-butan 60%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 298,15\text{K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,73\text{ MPa}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,05\text{ MPa}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 45,4\text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 331,17\text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie

skraplacza $T_{s2} = 310,69\text{ K}$

Strumień objętości ziębnika

$q_v = 17,3\text{ cm}^3/\text{s}$

Strumień masy ziębnika:

$q_m = 8,3173\text{ g/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35\text{ W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 329,01\text{ K}$

Temperatura ścianki na wylocie skraplacza

$T_{s4} = 310,45\text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 65,18 / 287,65\text{ kJ/kgK}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 193,17 / 337,65\text{ kJ/kgK}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,73\text{ MPa}$: $T = 287,65\text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,73\text{ MPa}$: $T = 337,65\text{ K}$

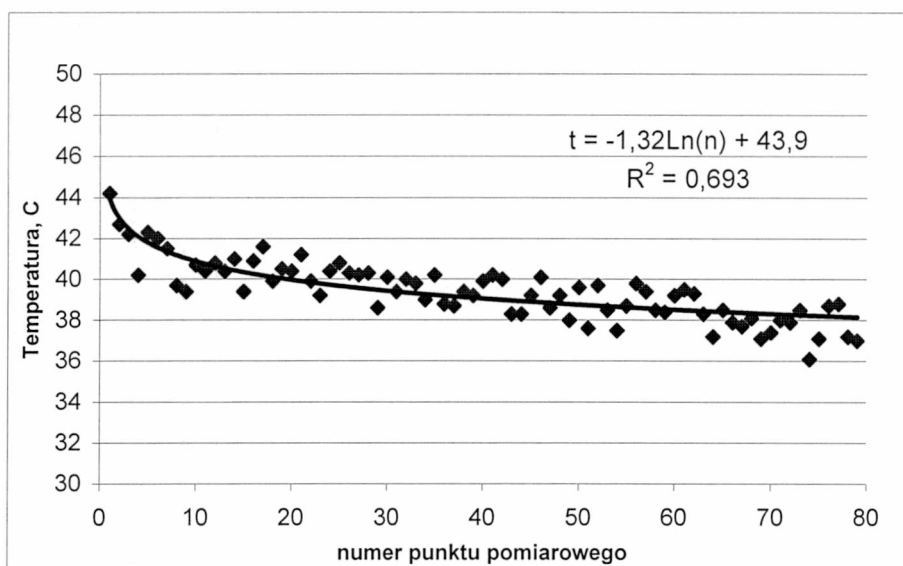
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0$: $T' = 310,9\text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1$: $T'' = 322,8\text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 363,47\text{ kJ/kg}$



Rys. 43. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 5

Pomiar 6

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 40%-n-butan 60%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 297,15 \text{ K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 7,3 \text{ bar}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,1 \text{ bar}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 37,4 \text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 323,07 \text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza

$T_{s2} = 310,45 \text{ K}$

Strumień objętości żiębnika

$q_v = 9,3 \text{ cm}^3/\text{s}$

Strumień masy żiębnika:

$q_m = 4,471 \text{ kg/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35 \text{ W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 322,11 \text{ K}$

Temperatura ścianki na wylocie skraplacza

$T_{s4} = 310,21 \text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 65,18 / 287,65 \text{ kJ/kgK}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 193,17 / 337,65 \text{ kJ/kgK}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,73 \text{ MPa}: T = 287,65 \text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,73 \text{ MPa}: T = 337,65 \text{ K}$

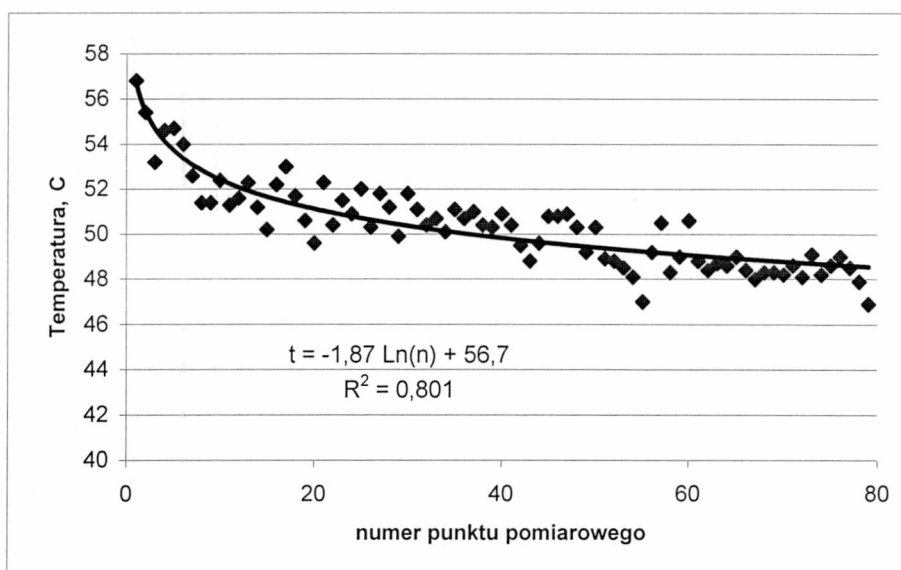
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0: T' = 310,9 \text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1: T'' = 322,8 \text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 363,47 \text{ kJ/kg}$



Rys. 44. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 6

Pomiar 7

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 40%-n-butan 60%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 301,15\text{K}$

Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,84\text{ MPa}$

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,02\text{ MPa}$

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 36, \text{ kPa}$

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 331,07\text{ K}$

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza

$T_{s2} = 316,1\text{ K}$

Strumień objętości ziębnika $q_v = 9,7\text{ cm}^3/\text{s}$

Strumień masy ziębnika:

$q_m = 4,575\text{ g/s}$

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35\text{ W}$

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 330,31\text{ K}$

Temperatura ścianki na wylocie skraplacza

$T_{s4} = 317,10\text{ K}$

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 80 / 293,15\text{ kJ/kgK}$

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 208 / 343,65\text{ kJ/kgK}$

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,84\text{ MPa}: T = 293,15\text{ K}$

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,84\text{ MPa}: T = 343,65\text{ K}$

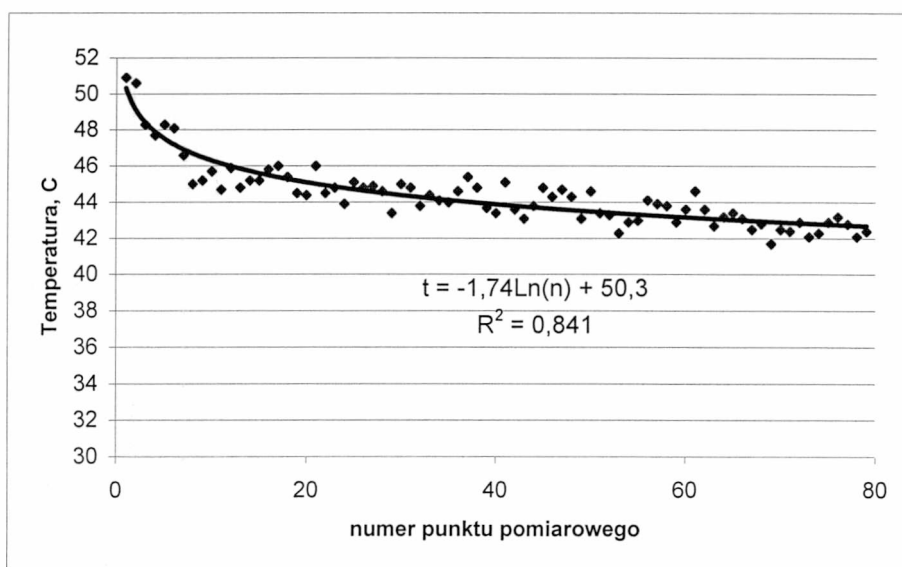
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0: T' = 316,6\text{ K}$

Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1: T'' = 328,7\text{ K}$

Ciepło kondensacji: $r = 354,97\text{ kJ/kg}$



Rys. 45. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 7

Pomiar 8

Wielkości mierzone

Skład roztworu ξ : propan 40%-n-butan 60%

Temperatura otoczenia $T_{ot} = 303,25$ K

Ciśnienie kondensacji $p_k = 0,76$ MPa

Ciśnienie parowania $p_0 = 0,02$ MPa

Spadek ciśnienia na skraplaczu

$\Delta p = 37,4$ kPa

Temperatura roztworu na wlocie skraplacza

$T_{s1} = 333,97$ K

Temperatura roztworu na wylocie skraplacza

$T_{s2} = 311,81$ K

Strumień objętości ziębnika

$q_v = 18,0$ cm³/s

Strumień masy ziębnika:

$q_m = 8,612$ g/s

Obciążenie cieplne parownika $Q = 35$ W

Temperatura ścianki na wlocie skraplacza

$T_{s3} = 333,45$ K

Temperatura ścianki na wylocie skraplacza

$T_{s4} = 311,1$ K

Wartości własności termodynamicznych uzyskanych z programu komputerowego

Ciepło właściwe fazy ciekłej propanu

$c_{pl} = 69,2 / 289,15$ kJ/kgK

Ciepło właściwe fazy ciekłej n-butanu

$c_{pl} = 198,25 / 339,65$ kJ/kgK

Temperatura propanu dla ciśnienia

$p = 0,76$ MPa: $T = 289,15$ K

Temperatura n-butanu dla ciśnienia

$p = 0,76$ MPa: $T = 339,65$ K

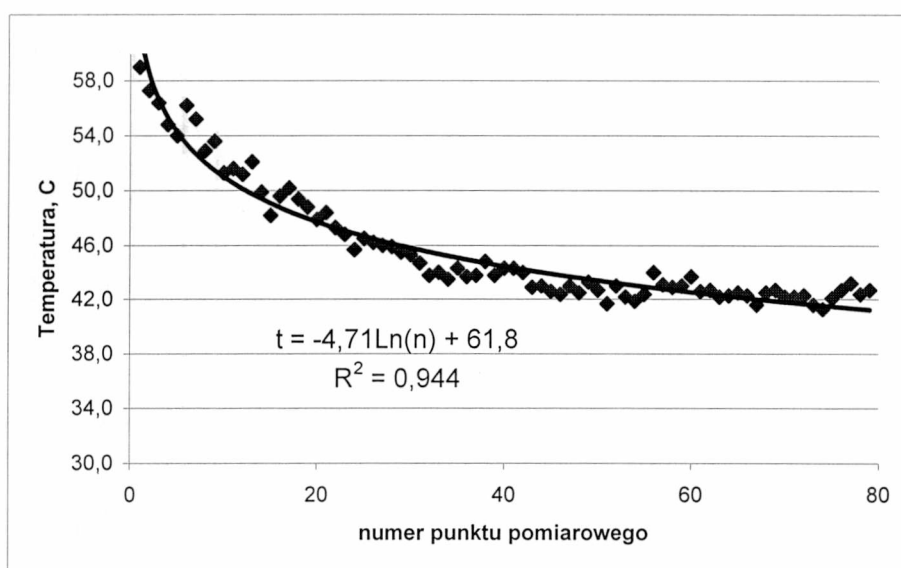
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 0$: $T' = 312,1$ K

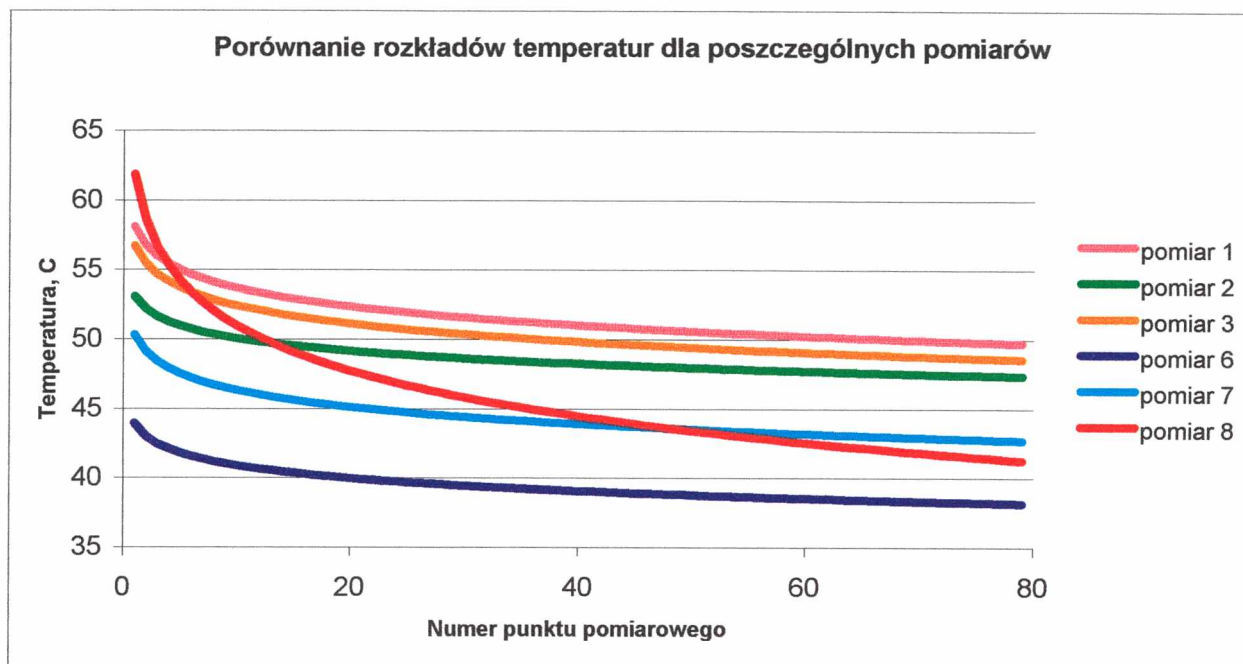
Temperatura roztworu na linii nasycenia

$x = 1$: $T'' = 324,2$ K

Ciepło kondensacji: $r = 361,72$ kJ/kg



Rys. 46. Temperatury w punktach pomiarowych dla pomiaru 8



Rys. 47. Krzywe przybliżające rozkłady temperatur wzdłuż badanego skraplacza

Tabela 11. Matematyczne rozkłady temperatury powierzchni skraplacza wzdłuż jego długości

Termogram	Stopień suchości pary uzyskany na wylocie ze skraplacza	Model matematyczny $t = a + b \cdot \ln(x)$	Współczynnik determinacji R^2
Pomiar 1	$x = 0,5112$	$t = 58,1 - 1,92 \cdot \ln(n)$	69,5%
Pomiar 2	$x = 0,5134$	$t = 53,1 - 1,31 \cdot \ln(n)$	62,8%
Pomiar 3	$x = 0,7649$	$t = 52,2 - 1,32 \cdot \ln(n)$	56,9%
Pomiar 4	Nastąpiła pełna kondensacja i przechłodzenie roztworu	$t = 59,8 - 3,14 \cdot \ln(n)$	90,4%
Pomiar 5	Nastąpiła pełna kondensacja i przechłodzenie roztworu	$t = 46,0 - 1,32 \cdot \ln(n)$	69,9%
Pomiar 6	Nastąpiła pełna kondensacja i przechłodzenie roztworu	$t = 56,7 - 1,87 \cdot \ln(n)$	80,1%
Pomiar 7	Nastąpiła pełna kondensacja i przechłodzenie roztworu	$t = 50,3 - 1,74 \cdot \ln(n)$	84,1%
Pomiar 8	Nastąpiła pełna kondensacja i przechłodzenie roztworu	$t = 61,8 - 4,71 \cdot \ln(n)$	94,4%

8.5. Uzupełniające wnioski z badań podstawowych

Analizując wyniki przeprowadzonych badań wstępnych, wizualizacyjnych i podstawowych, nasuwają się następujące wnioski dotyczące stosowania roztworów węglowodorów nasyconych jako ziębników.

W przypadku zastosowania roztworu 50%-50%, ani razu nie udało się uzyskać pełnej kondensacji roztworu, co potwierdza rezultaty wstępnych badań wizualizacyjnych. W przypadku pomiaru 3 uzyskano stopień suchości pary na wylocie ze skraplacza $x = 0,76$, co podważa słuszność stosowania tego roztworu w przypadku małych urządzeń chłodniczych.

Jednak w przypadku roztworu 40% propanu i 60% n-butanu podczas każdego z eksperymentów roztwór kondensował całkowicie, a nawet, w przypadku pomiaru 4, odnotowano przechłodzenie kondensatu. Potwierdza to wnioski zawarte w pracy [8] na temat optymalizacji składu roztworu propanu i butanu, który mógłby być wykorzystywany jako ziębnik.

8.6. Porównanie wyników modelowania z rezultatami badań eksperymentalnych

W tabeli 12 przedstawiono wyniki obliczeń długości skraplacza węzowniczego o średnicy wewnętrznej $d_w = 3,3$ mm małego urządzenia chłodniczego uzyskane na podstawie programu rozwiązującego przedstawiony w pracy model matematyczny procesu kondensacji.

Błąd względny obliczony został z zależności:

$$\delta_L = \frac{l - l_{rz}}{l_{rz}} \cdot 100\%, \quad (129)$$

przy czym: $l_{rz} = 4706$ mm - rzeczywista długość węzownicy skraplacza dla pomiarów 1, 2, 3, 5, 6, 7.

Tabela 12. Wyniki obliczeń długości skraplacza węzowniczego
otrzymane przy zastosowaniu zależności (113), (114), (115), (118)*

Nr pomiaru	Stopień Suchości x	Skład	Porównanie rezultatów uzyskanych z programu opartego na modelu matematycznym zamieszczonym w rozdziale z zastosowaniem wybranych zależności do określania współczynnika α od strony kondensującego roztworu propan - nbutan							
			Zależność Akersa-Adamsa		Zależność Cavallini-Zecchin		Zależność Boyko-Krużyłina		Zależność Shaha	
			l_{obl} m	Błąd wzgl.	l_{obl} m	Błąd wzgl.	l_{obl} m	Błąd wzgl.	l_{obl} m	Błąd wzgl.
1	0,5111	50%-50%	1,25	-73,4 %	1,26	-73,2%	0,87	-81,5%	0,76	-83,8%
2	0,5134	50%-50%	1,07	-77,2 %	1,03	-78,1%	0,91	-80,6%	0,81	-82,8%
3	0,7649	50%-50%	0,39	-91,7 %	0,36	-92,3%	0,30	-93,6%	0,26	-94,5%
4	0	40%-60%	3,17	+50,9%	3,15	+50,1%	1,65	-21,0%	2,37	+12,5%
5	0	40%-60%	7,33	+55,1%	7,49	+59,1%	3,20	-32,0%	4,80	+1,99%
6	0	40%-60%	4,71	+0,08%	4,62	-1,82%	2,65	-43,6%	3,95	-16,0%
7	0	40%-60%	4,38	- 6,9%	4,29	-8,8%	2,57	-45,0%	3,76	-20,1%
8	0	40%-60%	7,46	+58,5%	7,62	+61,9%	3,42	-27,3%	5,12	+8,8%

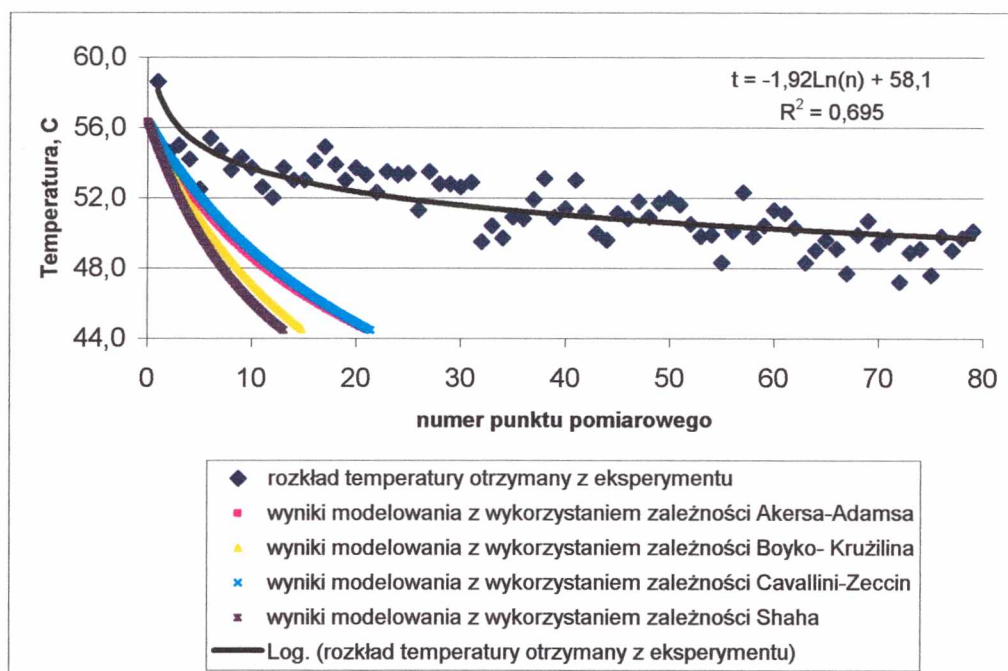
*Zrezygnowano z zamieszczania w tabeli rezultatów obliczeń z wykorzystaniem zależności Shao – Granryda (117), ponieważ wartości błędów względnego wskazują na możliwy błąd w druku, którego nie udało się zlokalizować

Dla pomiaru 4, ze względu na znaczne przechłodzenie (5,6 K), należało tę długość ustalić, posługując się krzywą aproksymującą rozkład temperatury wzdłuż skraplacza. Dla tego

pomiaru, po dokonaniu niezbędnych obliczeń temperatury ścianki zewnętrznej ustalono, że $l_{rz} = 2100$ mm.

Porównując wyniki obliczeń i eksperymentu, należy pominąć pierwsze trzy rezultaty, dla których błąd względny oscyluje w granicach od 70% do prawie 95%. Przyczyn może być kilka, z czego najważniejsze to:

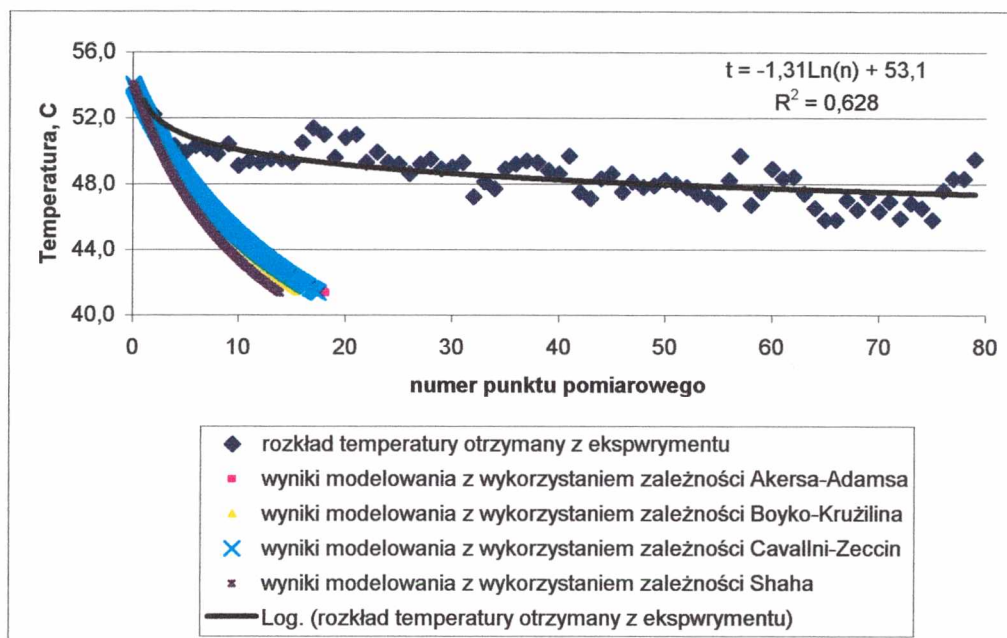
1. Zależności, na których zostały oparte obliczenia, uwzględniają jedynie przypadki pełnej kondensacji, a w pierwszych trzech pomiarach roztwór kondensował częściowo. We wszystkich zależnościach empirycznych, które zastosowano do obliczeń, zaleca się podstawienie do liczb kryterialnych Re i Pr wartości współczynników lepkości, przewodności cieplnej i ciepła właściwego dla fazy ciekłej.
2. W przypadku niepełnej kondensacji trudności sprawia dokładne określenie strumienia masy, ponieważ roztwór w dalszym ciągu kondensuje, ale przepływomierz jest w stanie określić jedynie objętość roztworu przepływającego, nie daje natomiast informacji na temat udziału faz. Powoduje to zafałszowanie wyniku pomiaru, a ponieważ strumień masy występuje w modelu matematycznym w kilku miejscach, rezultaty obliczeń będą błędne.



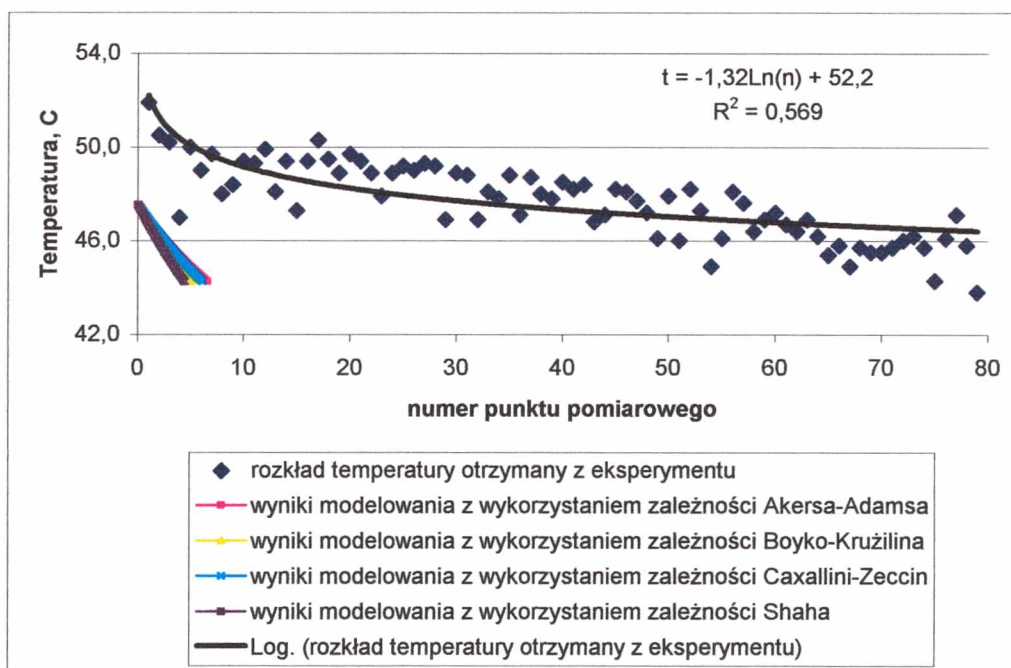
Rys. 48. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 1

W przypadku pomiaru 4 uzyskano znaczne przechłodzenie roztworu. Wobec powyższego należało znaleźć taki punkt na skraplaczu, w którym temperatura ścianki zewnętrznej będzie odpowiadała temperaturze roztworu na linii nasycenia $x = 0$. W tym przypadku należało znaleźć na skraplaczu temperaturę 322,6 K, która odpowiada temperaturze $T' = 324,7$ K. Dzięki technice termografii ustalono, że taką temperaturę ma skraplacz na długości $l = 2100$ mm i dla takiej przeprowadzono obliczenia. Błąd względny wprowadzany przez zależności Akersa-Adamsa i Cavallini-Zecchin oscyluje w granicach około 50%. Najlepszą zgodność uzyskano, stosując zależność Shaha, a mianowicie 12%. Wspomniane zależności wprowadzają przewymiarowanie skraplacza, natomiast zależność Boyko-Kružilina niedowymiarowanie wymiennika o wartości około 20%. Biorąc pod uwagę powyższe, można stwierdzić, że dla parametrów przedstawionych dla tego pomiaru najbardziej odpowiednią do stosowania w projektowaniu tego typu wymienników jest zależność Shaha.

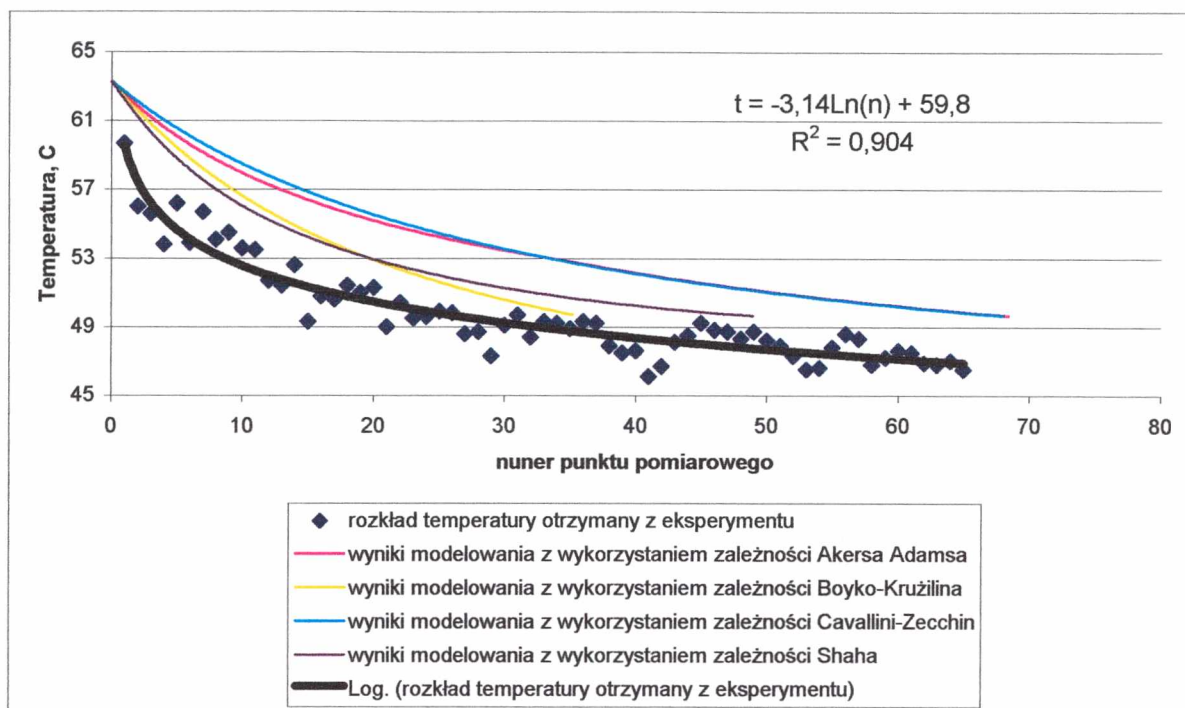
Rezultaty uzyskane dla pomiaru 5 i 8 pozwalają na podobne stwierdzenie, jak dla pomiaru 4 mimo, że przechłodzenie roztworu było bardzo nieznaczne. Porównując parametry, przy których były dokonywane pomiary, zauważa się, że wartość strumienia masy ziębnika dla pomiarów 4, 5 i 8 jest bardzo podobna. Można przypuszczać, że ta wielkość decyduje o zakresie stosowalności zależności, co potwierdzają kolejne pomiary.



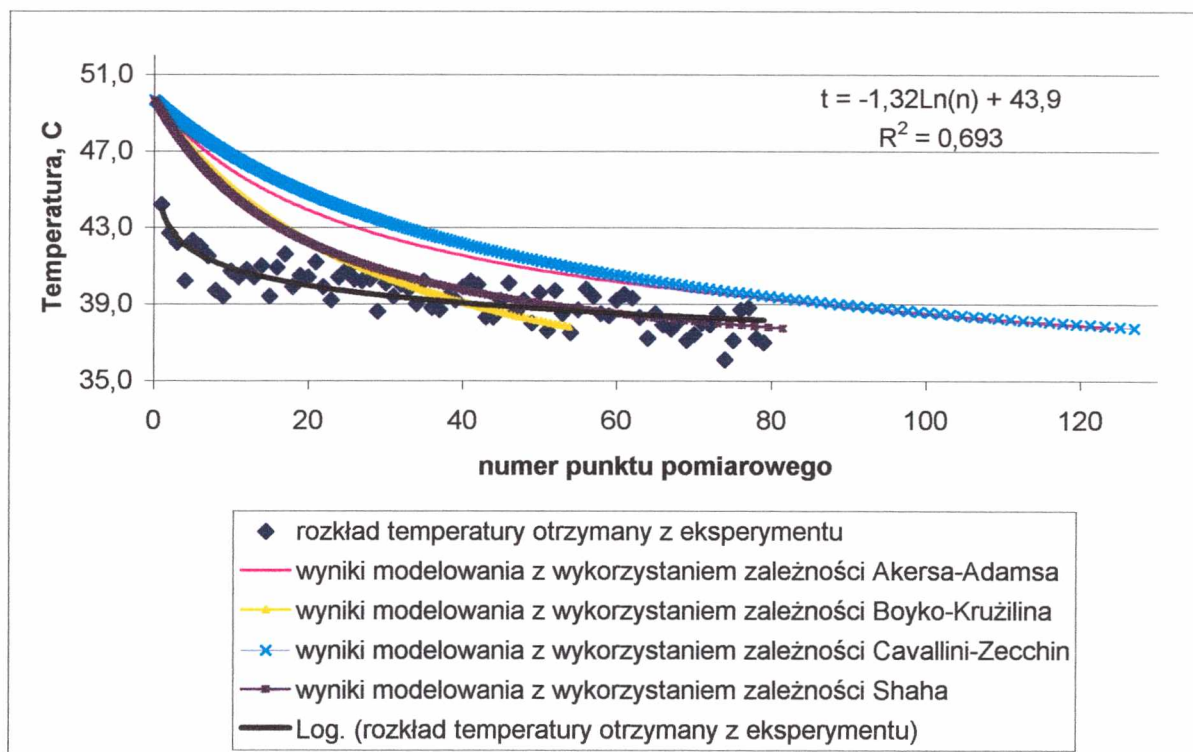
Rys. 49. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 2



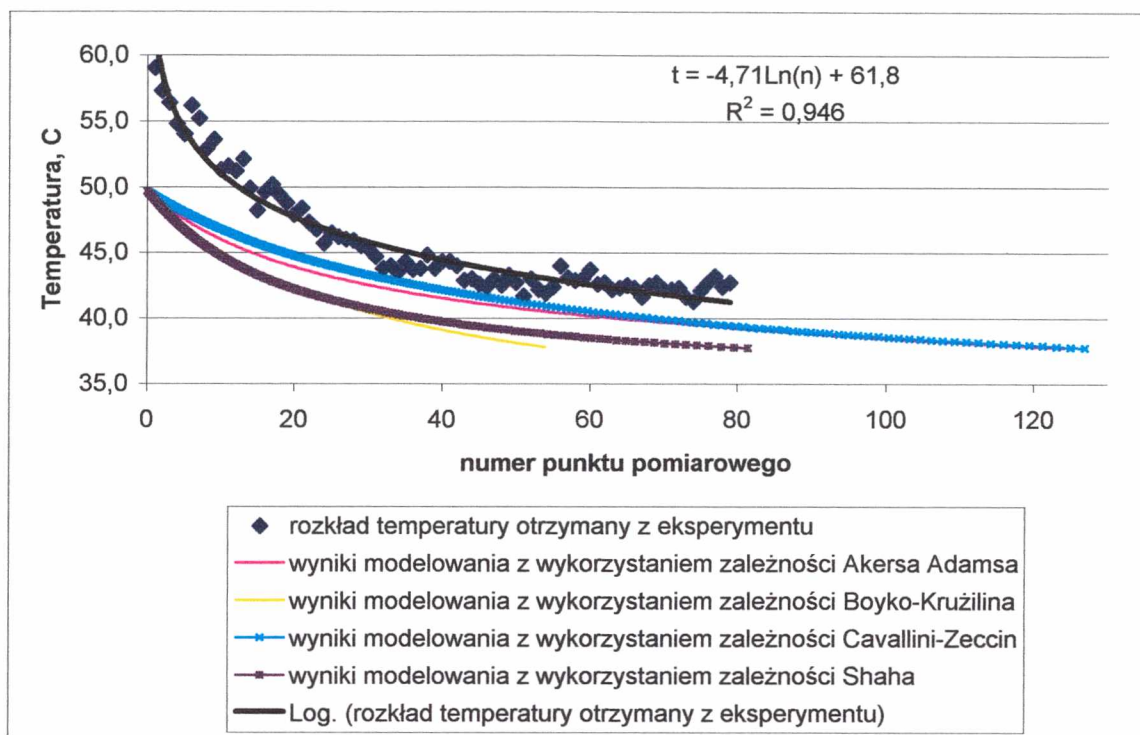
Rys. 50. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 3



Rys. 51. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 4

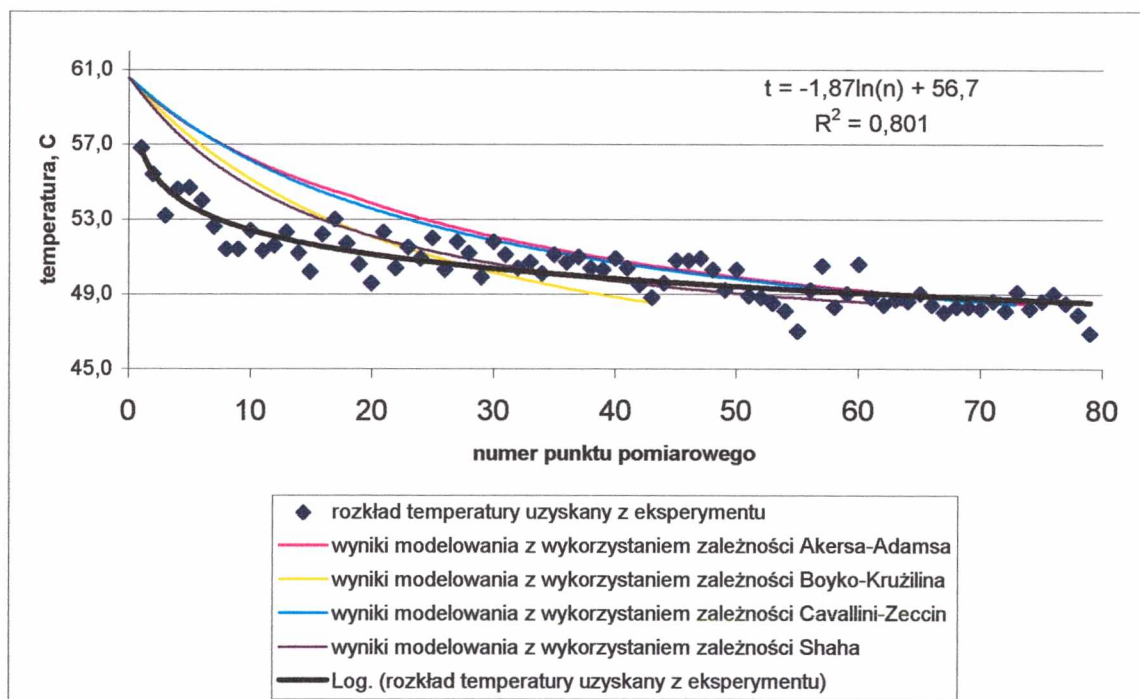


Rys. 52. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 5



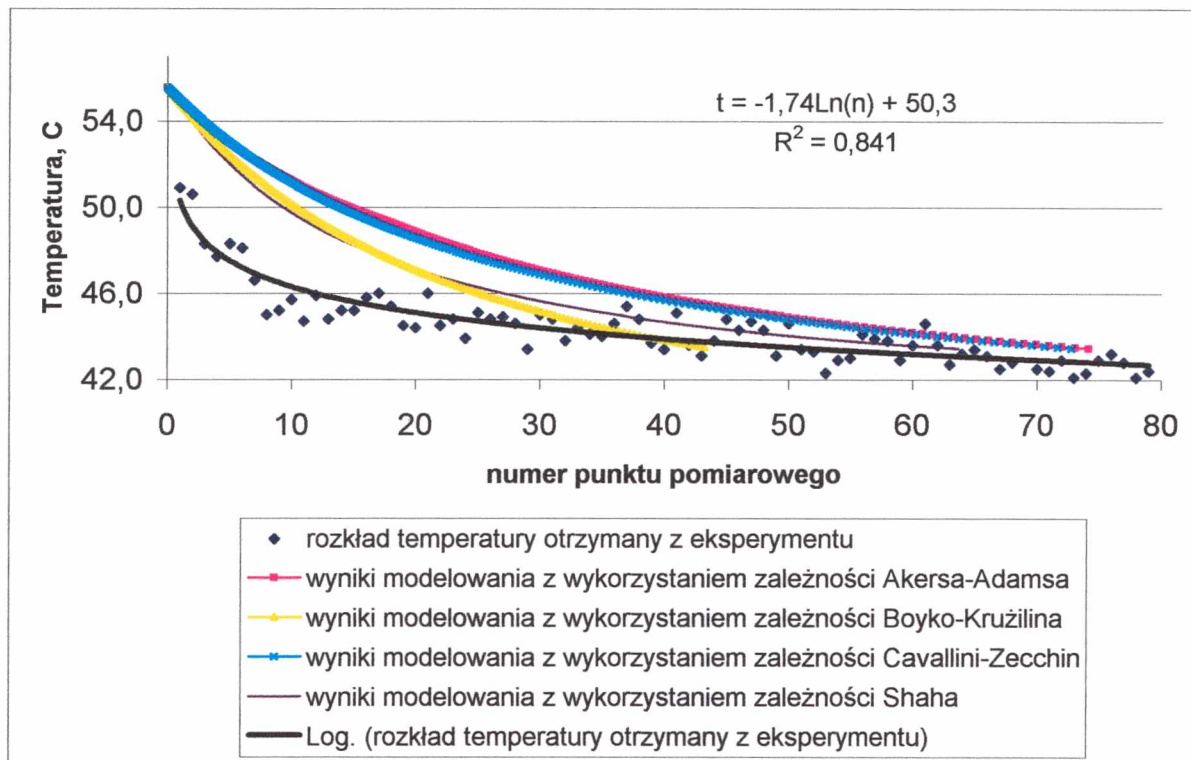
Rys. 53. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 8

Rezultaty uzyskane dla parametrów pomiaru 6 i 7 wskazują na możliwość zastosowania do projektowania zależności Akersa-Adamsa i Cavallini-Zecchin. W przypadku tych zależności uzyskano najmniejsze wartości błędu względnego. Zależność Shaha wprowadza natomiast niedowymiarowanie od 16 do 20%. Tak jak w przypadku pomiarów 4 i 5 można dostrzec, że strumień masy ziębniaka jest dla obu pomiarów porównywalny.



Rys. 54. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 6

Rezultaty otrzymane z programu rozwiązującego zaprezentowany w pracy model matematyczny z wykorzystaniem zależności Boyko-Kružilina sugerują, że zastosowanie tej formuły do obliczeń skraplaczy pionowych chłodziarek domowych z ziębnikami w postaci roztworów węglowodorów nasyconych może doprowadzić do znacznego niedowymiarowania wymiennika.



Rys. 55. Porównanie rezultatów eksperymentalnych z wynikami modelowania dla pomiaru 7

9. Wnioski

1. Badania doświadczalne wykazały, że do symulacji rzeczywistego przepływu kondensującego roztworu zeotropowego w skraplaczu węzownicowym małego urządzenia chłodniczego w przyjętym zakresie zmiennych wejściowych q_m , l , d , T_{ot} , ξ można skutecznie stosować model homogeniczny. Tym samym można przyjąć, że podstawowa teza pracy została udowodniona.
2. Celem użytkarnym pracy było stworzenie podstaw do projektowania skraplaczy, małych urządzeń chłodniczych pracujących na roztworach ziębników z grupy węglowodorów. Na podstawie porównania wyników eksperymentów z obliczonymi na podstawie opracowanego programu komputerowego, opartego na zaprezentowanym w pracy modelu matematycznym, proponuje się określać średni współczynnik wnikania ciepła od strony kondensującego roztworu węglowodorów z zależności Akersa–Adamsa, Cavallini–Zecchin lub Shaha. O zakresie ich zastosowania decyduje przede wszystkim wartość strumienia masy i temperatura otoczenia. W przypadku obliczeń projektowych skraplacza węzownicowego pionowego o $d_w = 3,3$ mm, małego urządzenia chłodniczego pracującego na roztworze propan – n-butan 40%-60%:
 - dla $q_m = 4,471 - 4,575$ g/s zastosowanie do obliczeń zależności Akersa–Adamsa daje wyniki, dla których błąd względny wynosi od +0,08% do -6,9%;
 - dla tego samego zakresu q_m zastosowanie zależności Cavallini - Zecchin zwiększa błąd względny (wynosi on od -1,82% do -8,8%);
 - dla $q_m = 7,477 - 8,3173$ g/s zastosowanie do obliczeń zależności Shaha daje wyniki z błędem względnym wynosi od +2% do +12,5%.

Konieczne jest jednak rozszerzenie badań w celu ustalenia dokładnej granicy stosowalności wymienionych zależności.

3. Analiza dostępnych danych literaturowych [103,112] na temat własności termodynamicznych na liniach nasycenia czystych węglowodorów nasyconych branych pod uwagę w pracy wykazała dobrą zgodność z rezultatami otrzymanymi z autorskiego programu opartego na algorytmie zamieszczonym w rozdziale 3.3.1. Wartości eksperymentalne różniły się od uzyskanych od 2 do 8%, wyłączając obszar podkrytyczny. W związku z tym można stwierdzić, że równanie Riedlicha- Kwonga z modyfikacją Soave z powodzeniem nadaje się do stosowania w modelowaniu własności mieszanin węglowodorów nasyconych.
4. Nie sposób było jednoznacznie ocenić jakości wartości własności termodynamicznych i fizycznych na liniach nasycenia dla roztworów propan–n-butan 50%-50% i 40%-60% otrzymanych z autorskiego programu komputerowego opartego na algorytmie zamieszczonym w rozdziale 3.4.1. Powodem jest brak danych literaturowych. Niemniej jednak porównanie wyników modelowania procesu kondensacji z eksperymentalnymi wskazuje, że przyjęty tok postępowania w przypadku wyznaczania własności termodynamicznych roztworów jest słuszny.

5. Do prowadzenia eksperymentu wykorzystano technikę termografii, co znacznie ułatwiło badania, skróciło czas, zwiększyło dokładność i ograniczyło koszt prowadzenia doświadczeń z zastosowaniem termopar. Wykorzystanie tej techniki pozwala na łatwe bilansowanie procesu kondensacji od strony skraplającego się ziębnika, co dla skraplaczy chłodziarek domowych chłodzonych konwekcyjnie jest jedyną możliwością nie powodującą zmiany warunków wymiany ciepła.
6. Przedstawiony w pracy tok postępowania jest uniwersalny i nadaje się do zastosowania dla dowolnych roztworów binarnych.

Literatura

- [1] Akers W.W., Deans H.A., Crosser O.K., *Condensing heat transfer within horizontal tubes*, Chemical Engineering Progress Symposium Series, Heat Transfer, vol 59, Chicago, 1958, s. 171-176.
- [2] Altsul A.D.M., *Gidrawličeskoe soprotivlenie*, Nedra, 1970.
- [3] Badylkes I.S., *Teploobmen pri kondensacji i kiplenii freonov*, Choolodilnaja Technika, nr 2, 1968.
- [4] Baker O., *Simultaneous flow of oil and gas*, Oil Gas J., vol.53, 1954, s. 185-196.
- [5] Barman L.D., *O teplootdače pri plenočnoj kondensacji dwižuščegosia para*, Teploenergetika, nr 7, 1966.
- [6] Barne F.J., *Systematic synthesis of mechanical refrigeration systems*, Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, 1974.
- [7] Berrada N., Marvillet Ch., Bontems A., Daoudi S., *Heat transfer in-tube condensation of a zeotropic mixture of HFC23/HFC134a in a horizontal smooth tube*, Int. Journal of Refrigeration, vol. 19, 1986, s.463-472.
- [8] Białko B., *Optymalizacja składu mieszanin związków niedestrukcyjnych dla ozonu w systemach realizujących obiegi lewobieżne*, Praca Doktorska, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, 2000.
- [9] Białko B., Królicki Z., *Rzeczywiste obiegi lewobieżne realizowane na mieszaninach związków niedestrukcyjnych dla ozonu*, Pr. Nauk. Inst. Techn. Ciepln. PWr., seria SPR nr 32, 1997, Wrocław.
- [10] Björck A., Dahlquist G., *Metody numeryczne*, PWN, 1987, Warszawa.
- [11] Bodio E., *Mieszaniny na bazie węglowodorów jako alternatywne czynniki robocze w sprężarkowych urządzeniach chłodniczych. Etap I*, Pr. Nauk. Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria SPR, nr 57, 1990, Wrocław.
- [12] Bodio E., Chorowski M., Wilczek M., *Working parameters of domestic refrigerators filled with propane-butane mixture*, Int. Journ. Refrig., vol 16, no.5, 1993, s.353-356.
- [13] Bonca Z., Butrymowicz D., Dambek D., Targański W., *Czynniki chłodnicze i nośniki ciepła. Własności cieplne, chemiczne i eksploatacyjne*, Praca zbiorowa pod redakcją Zenona Boncy, IPPU MASTA, 1997, Gdańsk.
- [14] Boyko L.D., Kruzhilin G.N., *Heat transfer and hydraulic resistance during condensation of steam in a horizontal tube*, Int. Journ Heat mass Transfer, vol. 10, 1967, s. 361-373.
- [15] Buko L., *Optymalizacja składu mieszanin freonów do sprężarkowych chłodziarek domowych*, Praca doktorska, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria PRE nr 53, 1981, Wrocław.
- [16] Butrymowicz D., *Z historii techniki cieplnej. Czynniki chłodnicze dla urządzeń sprężarkowych*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 9, 1996, s. 410-413.
- [17] Calm J.M., Didion D.A., *Trade-offs in refrigerant selections: past, present and future*, Int. Journ. Refrig., vol 21, no.4, 1998, s. 308-321.

- [18] Cavallini A., Zecchin R., *A dimensionless correlation for heat transfer in forced convection condensation*, 6th International Heat Transfer Conference, vol. 3, Tokyo, 1974, s. 309-313.
- [19] Cavallini A., Zecchin R., *High velocity condensation of organic refrigerants inside tubes*, Istituto di fisica dell' Università e Laboratorio per la Tecnica del Freddo, Padova, s. 193- 200.
- [20] Cooper H.W., Goldfrank J.C., *Hydrocarbon Process*, 1967, nr 46, s. 141.
- [21] Colburn A.P., Drew T.B., *The condensation of mixed vapors*, Trans. AIChE, vol. 33, 1937, s.197-215.
- [22] Chawla J.M., *Warmeubergang und Druckwerlust der Kaltemittelverdampfung in waagerechten Stromungsrohr*, Chemie Ingenieur Technik, vol. 5, 1968.
- [23] Daucher H.H., *Ein model zur Brechnung der Zweiphasenstromung in Drosselkapilaren*, Doktor Disertation, Universitat Karlsruhe, 1981.
- [24] Dąbrowska B., *Ocena przydatności równania Riedlicha – Kwonga – Soave do opisu równowagi ciecż-para w niskich temperaturach*, Chłodnictwo, nr 1, 2000, s. 48-54.
- [25] Dąbrowska B., *Równowagi fazowe w układach zawierających halogenowęglowodory w niskich temperaturach*, Monografia nr 299, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 1995, Kraków.
- [26] Doerr T.M., Eckels S.J., Pate M.B., *In-tube condensation heat transfer of refrigerant mixtures*, ASHRAE Trans. Symposia, vol. 100, No 2., 1994, s. 547-557.
- [27] Dudek K., Figiel A., Komar J., *Ocena możliwości zastosowania termowizji do diagnozowania stopnia zużycia czepaków koparek kołowych*, XII Konferencja Naukowa „Problemy rozwoju maszyn roboczych”, Zakopane, 1999.
- [28] Epstein G.J., Manwell S.P., *Enviromental tradeoffs between CFCs and alternative refrigerants*, ASHRAE Journal, 1992, s. 38-44.
- [29] Gnutek Z., *Termodynamiczne równania stanu ciał rzeczywistych*, komunikat nr 350, PWr., 1997, Wrocław.
- [30] Gronnerud R., *Undersokelse av resirkulasjonsfordamper*, Institutt for Kjoleteknikk, NTM, 1971, Trondheim.
- [31] Hackforth H. L., *Infrared radiation*, McGraw-Hill Book Company, 1960, New York, Toronto, London.
- [32] Harwood N., Cummings W. M., MacKenzie A. K., *Thermoelastic Stress Analysis*, IOP Publ. Ltd, 1991, London.
- [33] Hewitt G.F., *Measurmentof two-phase flow parameters*, Academic Press, 1976, New York.
- [34] Hewitt G.F., Hall-Taylor N.S., *Annular two-phase flow*, Chemical Engeneering Division, Pergamon Press, 1974.
- [35] Hobler T., *Ruch ciepła i wymienniki*, WNT, 1968, Warszawa.
- [36] Isačenko V.P., *Teploobmen pri kondensacji*, Energija, 1977, Moskva.
- [37] James R.W., Missednden J.F., *The use of propane in domestic refrigerators*, Int. Journ. Refrig., vol 15, no. 2, 1992, s. 95-100.

- [38] Kasperski J., *Przepływy dwufazowe roztworów czynników chłodniczych w elementach dławiących systemów sprężarkowych*, Praca Doktorska, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria PRE 28, 1994, Wrocław.
- [39] Khmel'nik M.G., Zmitrochenko J.V., Lavrenchenko G.K., *Energy characteristics of refrigerating machine working with mixture of natural fluids: carbon dioxide and hydrocarbons*, Proceedings Natural Working Fluids'98, IIR Gustav Lorentzen Conference, June 2-5, Oslo, Norway, s. 433-439.
- [40] Kozickij W.I., *Koeficienty teplootdači pri kondensacii propan-butanovykh smiesiej*, UDK 66.071.1.
- [41] Królicki Z., *Trotting process of two-phase refrigerant flow*, Pr. Nauk. Inst. Techn. Ciepln. PWr, Monografia 20, 1991, Wrocław.
- [42] Królicki Z., *Nieadiabatyczny przepływ dwufazowy w elemencie dławiącym ziębiarki sprężarkowej*, Praca Doktorska, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, 1980, Wrocław.
- [43] Królicki Z., *Opory przepływu w przewodach o małej średnicy zwiniętych w węzownice spiralne*, Chłodnictwo, nr 11, 1981, s. 17-18.
- [44] Królicki Z., Białko B., *Aspekt termodynamiczny stosowania mieszaniny propan-izobutan w systemach realizujących obiegi lewobieżne*, Chłodnictwo, nr 2, 2000, s. 6-12.
- [45] Królicki Z., Siatka J., *Wpływ wymiany ciepła na wartość stopnia suchości czynnika dwufazowego w rzeczywistym procesie przepływowym*, Chłodnictwo, nr 6, 1982, s. 7-9.
- [46] Królicki Z., Siatka J., *Spadki ciśnień w skraplaczach i parowaczach małych systemów sprężarkowych*, Chłodnictwo, nr 7, 1988, s. 6-8.
- [47] Kutepov A.M., *Gidrodinamika pri paroobrazovanii*, Energiya, 1978, Moskva.
- [48] Lampugnani G., Zgliczyński M., *Hydrocarbons as a R134a alternative in developing high efficiency compressors*, Proceedings Purdue Refrigeration and Compressor Conferences, vol. 1, July 14-17, W Lafayette, Indiana, USA, 1998, s. 441-446.
- [49] Levin A.B., *Teploobmen pri kondensacii chłodilnych agentov v vertikalnykh trubach*, Chłodilnaja Technika, nr 5, 1973.
- [50] Lorentzen G., *The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament*, Int. Journ. Refrig., vol 18, no. 3, 1995, s. 190-197.
- [51] Łazicki M., Bonca Z., *Próba nowego ujęcia równoważnika efektu cieplarnianego TEWI*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 3, 1998.
- [52] Maczek K., Mieczyski M., *Chłodnictwo*, PWr., 1981, Wrocław.
- [53] Maczek K., Kozień A., Warczak W., *Uwarunkowania zastosowań czynników ziębniczych w chłodnictwie, klimatyzacji i w pompach ciepła*, Referaty konferencji COCH, referat nr 1, 1995, Kraków.
- [54] Maczek K., Królicki Z., Stefanicki A., *Prace badawcze w celu opracowania metod i wzorów do projektowania małych chłodziarek sprężarkowych. Część I. Analiza obiegu ziębienia*, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria PRE nr 29, 1978, Wrocław.
- [55] Maczek K., Królicki Z., Stefanicki A., *Prace badawcze w celu opracowania metod i wzorów do projektowania małych chłodziarek sprężarkowych. Część II. Stanowisko badawcze*, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria PRE nr 30, 1978, Wrocław.

- [56] Maczek K., Królicki Z., Stefanicki A., *Prace badawcze w celu opracowania metod i wzorów do projektowania małych chłodziarek sprężarkowych. Część II. Pomiary i badania*, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria SPR nr 17, 1979, Wrocław.
- [57] Maczek K., Kozień A., Warczak W., *Uwarunkowania zastosowań czynników ziębicznych w chłodnictwie, klimatyzacji i pompach ciepła*, Referaty konferencji COCH, referat nr 1, 1995, Kraków.
- [58] Maczek K., Schnotale J., Wojtas K., *Odzysk ciepła za pomocą sprężarkowej ziębiarki resorpcyjnej*, Chłodnictwo, nr 7, 1982, s.6-9.
- [59] Michiejew M.A., Michiejewa I.M., *Osnovy teploperedaci*, Energija, 1977, Moskva.
- [60] Mikielawicz J., *Modelowanie procesów cieplno- przepływowych*, Maszyny Przepływowe, vol 17, Wydawnictwo PAN 1995, Wrocław.
- [61] Mikielawicz J., *Semi-empirical method of determining the heat transfer for coefficient for subcooled saturated boiling in a channel*, Int. Journ. Heat Mass Transfer, vol. 17, no. 10, 1974.
- [62] Mikielawicz J., Iwicki J., Mikielawicz D., *A general correlation for saturated freon flow boiling in a horizontal tube*, Recent Advances in Heat Transfer, Elsevier Science, 1992, Amsterdam.
- [63] Mitrowic J., *Condensation of binary mixtures on horizontal tubes*, DKV- Tagungsber 26, vol 26, 17-19.11.1999, Berlin, s. 70-87.
- [64] Merc W., Karpiński W., Żelazny J., *Wpływ konstrukcji na intensyfikację wymiany ciepła w skraplaczach chłodziarek domowych*, Chłodnictwo, nr 7, 1979, s. 28-32.
- [65] Morrison G. McLinden M.O., *Azeotropy in refrigerant mixtures*, Int. Journ. Refrig., vol 16, no. 2, 1993, s. 129-137.
- [66] Paliwoda A., *Obliczanie parowników i skraplaczy urządzeń chłodniczych. Cz.II Długość rur i opory przepływu czynników chłodniczych*, Chłodnictwo, nr 4, 1974, s. 6-10.
- [67] Paliwoda A., *O niektórych prawidłowościach diabatyicznych jednoskładnikowych przepływów zachodzących w przewodach poziomych*, Chłodnictwo, nr 7, 1973, s. 13-16.
- [68] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Podsumowanie i wnioski*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 2, 1998, s. 60-62.
- [69] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Własności termodynamiczne, użytkowe, zastosowania. Część I. Propan (R290)*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 9, 1996, s. 395-403.
- [70] Paliwoda A., *Naturalne czynniki chłodnicze. Własności termodynamiczne, użytkowe, zastosowania. Część II. Butan (R600a)*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 4, 1997, s. 169-174.
- [71] Pedersen P.H., Poulsen C.S., Gundtoft S., *Commercial refrigerators and freezers with isobutan*, Proceedings Natural Working Fluids'98, IIR-Gustaw Lorentzen Conference, June 2-5, Oslo, Norwegia, 1998, s. 627-635.
- [72] Pressburg B.S., Todd J.B., *Heat transfer coefficients for condensing organic vapors of pure components and binary mixtures*, A.I.Ch.E. Journal, vol 3, 1957, s. 348-352.
- [73] Polański Z., *Planowanie doświadczeń w technice*, PWN, 1984, Warszawa.

- [74] PN – ISO 5149, *Mechaniczne instalacje żiębnicze do oziębiania i ogrzewania. Wymagania bezpieczeństwa*, 1997.
- [75] Prosnak W., *Mechanika Płynów*, tom 1, WNT, 1970, Warszawa.
- [76] Reszewski S., Królicki Z., *Modelowanie własności termodynamicznych węglowodorów nasyconych i ich mieszanin*, Prace Naukowe Inst. Techn. Ciepl. I Mech. Pł. PWr, Seria SPR nr 22, 1997, Wrocław.
- [77] Reszewski S., Królicki Z., *Modelowanie wybranych własności termodynamicznych czystych czynników z grupy węglowodorów nasyconych*, Chłodnictwo, nr 9, 1997, s. 15-18.
- [78] Reszewski S., *Badanie procesu kondensacji*, Prace Naukowe Inst. Techn. Ciepl. I Mech. Pł. PWr, Seria PRE, 2000, Wrocław.
- [79] Reszewski S., Królicki Z., Białko B., *Struktury przepływów dwufazowych w procesach kondensacji i dławienia czynników chłodniczych zachodzących w małych systemach sprężarkowych*, Chłodnictwo, nr 6, 1999, s. 18-25.
- [80] Reszewski S., Królicki Z., *Modelowanie wybranych własności termodynamicznych oraz konstrukcja wykresu lgp-h mieszanin czynników z grupy węglowodorów nasyconych*, Technika Chłodnicza i Klimatyzacyjna, nr 1, 1999, s. 11-17.
- [81] Reszewski S., Królicki Z., *The modelling results and theoretical studies of thermodynamic properties hydrocarbon refrigerant*, Advances in the Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain, Sofia, 23-26 September 1998.
- [82] Reszewski S., Królicki Z., *Evaluation of thermodynamic properties and lgp-h diagram hydrocarbon mixtures for wide range proportion and composition*, Advances in the Refrigeration Systems, Food Technologies and Cold Chain, Sofia, 23-26 September 1998.
- [83] Reszewski S., Królicki Z., *Propan-butan – modelowanie matematyczne własności termodynamicznych i fizycznych oraz wykresy fazowe*, XVII Zjazd Termodynamików, Zakopane, 6-11 września 1999.
- [84] Reszewski S., Królicki Z., *Wybór równania stanu do modelowania własności termodynamicznych mieszanin węglowodorów nasyconych*, XVII Zjazd Termodynamików, Zakopane, 6-11 września 1999.
- [85] Richardson R.N., Butterworth J.S., *The performance of propane/ isobutane mixtures in a vapour-compression refrigeration system*, Int. Journ. Refrig, vol.18, no. 1, 1995, s. 58-62.
- [86] Ried R.C., Prausnitz J., Sherwood T., *The properties of gases and liquids*, 1982, Leningrad.
- [87] Roberts N.A., Jawad S.H., *Investigation of the vapour liquid equilibrium behaviour of blends comparing R125, R134a and R600 or R600a*, Proceedings 2000 Int. Refrig. Conference, Purdue University, 25-28.07.2000, s. 153-160.
- [88] Romanenko P.N., Levin A.B., *Issledovanie teplootdači pri kondensacji freona 12 vnutri truby*, Chłodnicza Technika, nr 6, 1959, s.22-26.
- [89] Sami S.M., D Wong T., *An improved model for prediction refrigerant flow characteristics in capillary tubes*, Ashrae Trans 93, 1987.

- [90] Schnotale J., *Model matematyczny węzownicowego parowacza mieszaniny zeotropowej freonów w pompie ciepła*, Praca Doktorska, Inst. Inż. Sanit. i Ochr. Śr., Politechnika Krakowska, 1986.
- [91] Schnotale J., Maczek K., *Mieszaniny wieloskładnikowe jako ziębniki do realizacji obiegu lewobieżnego*, XVII Zjazd Termodynamików, vol 3, Kraków, 1999, s. 1197-1206.
- [92] Shah M.M., *A general correlation for heat transfer during film condensation inside pipes*, Int. Journal of Heat and Mass Transsfer, vol 22, 1979, s. 547-556.
- [93] Shao W., *A discussion of flow patterns during condensation in horizontal tubes using available two-phase flow maps*, Proceedings of 14th Nordic refriger. Conf. Nadendal, 1993, Finland.
- [94] Shao W., *Flow condensation of refrigerants and refrigerants mixtures*, Ph. D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1996.
- [95] Shao D.W., Granryd E., *Experimental and theoretical study on flow condensation with non-azeotropic refrigerant mixtures of R32/R134a*, Int. Journ. Refrig., vol 21, no 3, 1998, s. 230-246.
- [96] Soave G., *Equilibrium constants from a modified Riedlich – Kwong equation of state*, Chem Eng Sci., vol 27, 1971, s. 1197-1203.
- [97] Soave G., *Rigorous and simplified procedures for determining the pure-component parameters in the Riedlich-Kwong equation*, Chem. Engn. Sci., vol 35, 1980, s. 1725-1729.
- [98] Soliman H.M., Azer N.Z., *Flow patterns during Condensation inside a horizontal tube*, ASHRAE Trans., no 2188, 1971, s. 210-244.
- [99] Staniszewski B., *Przegląd problematyki z zakresu wymiany ciepła w chłodniczych wymiennikach ciepła*, Chłodnictwo, nr 5, 1979, s. 1-3.
- [100] Stefanicki A., *Analiza efektywności stosowania skraplaczy węzownicowych pionowych i poziomych w ziębiarkach sprężarkowych chłodziarek domowych*, Praca Doktorska, Raporty Inst. Techn. Ciepln. PWr, seria PRE 42, 1981, Wrocław.
- [101] Stephan K., *Two-phase heat exchange for new refrigerants and their mixtures*, Int. Journall of Refrigeration, vol 18, no 3, 1995, s. 198-209.
- [102] Stradelli A., *Machines frigorifiques a compression a melanges non azeotropiques*, Proceedings International Congress of Refrigeration, Praga, Brno, 1965.
- [103] Syciev B.B., *Termodinamičeskije svojstva propana*, Moskva, 1989.
- [104] Sztusc E., *Modelowanie matematyczne w fizyce i technice*, WNT, 1977, Warszawa.
- [105] Tandon T.N., *Forced convection condensation of pure refrigerants and binary mixtures inside a horizontal tube*, PhD Thesis, Mechanical and Industrial Engineering Dept., University of Roorkee, 1983.
- [106] Tandon T.N., Varma H.K., Gupta C.P., *Heat transfer during forced convection condensation inside horizontal tube*, Int. Journ. Refrig., vol 18, no. 3, 1995, s. 210-214.
- [107] Tandon T.N., Varma H.K., Gupta C.P., *Generalized correlation for condensation of binary mixtures inside a horizontal tube*, Int. Journ. Refrig., vol. 9, no 5, 1986, s. 134-136.

- [108] *The 1987 Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, as adjusted and amended by the second Meeting of the Parties (London, 27-29 June 1990), and by the fourth Meeting of the Parties (Copenhagen, 23-25 November 1992), and further adjusted by the seventh Meeting of the Parties (Vienna, 5-7 December 1995), and further adjusted and amended by the ninth Meeting of the Parties (Montreal, 15-17 September 1997).*
- [109] Tong H., *Teplootdača pri kipienii i dwuchfaznoe tečenie*, MIR, 1969, Moskva.
- [110] *Trubki mednye kapilarnye*, GOST 2624-77.
- [111] Wilczek M., Chorowski M., Bodio E., *O możliwości wykorzystania węglowodorów i ich mieszanin jako czynników chłodniczych*, Chłodnictwo, nr 7, 1994, s. 8-11.
- [112] Webster B., Kay., *Vapour-Liquid Equilibrium Relations of Binary System. The Propane-n-Alkane Systems. N-Butane and n-Pentane*, Journal of Chem. and Engen. Data, vol. 15, no. 1, 1970, s. 46-53.
- [113] Winkelmann D., Auracher H., Thonon B., *Condensation of propane and butane in plate exchangers*, DKV- Tagungsber 26, vol 26, 17-19.11.1999, Berlin, s. 88-103.
- [114] Wojtas K., *Model matematyczny skraplacza mieszaniny zeotropowej freonów w pompach ciepła*, Praca Doktorska, Inst. Inż. Sanit. i Ochr. Śr., Politechnika Krakowska, 1988.
- [115] Wojtas K., Muller J., Maczek K. Domański P.A., *Ekologiczna mieszanina trójskładnikowa w sprężarkowej pompie ciepła*, Referaty konferencji COCH, referat nr 5, 1995, Kraków.
- [116] Wolfer M., *Flammable working fluids in Switzerland: risk assessment of natural working fluids*, IEA HPC, Paris Workshop Proc., 1999, s. 35-39.
- [117] Vaskov E. T., *Uravnenia sostojania i termodinamičeskije svojstva n-butana*, Moskva, 1968.

ZESPÓŁ BADAWCZY:

mgr inż. Stefan RESZEWSKI

ODBIORCY:

egz.

1. Rada Naukowa Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów PWr	5
2. Biblioteka I-20	1
3. Autor	1
Razem	7

Raport złożono
w Dziale Wydawnictw I-20
w listopadzie 2001

REDAKTOR NAUKOWY
Wydawnictw Instytutu

Prof. dr hab. inż. Krystyna Jeżowiecka-Kabsch

