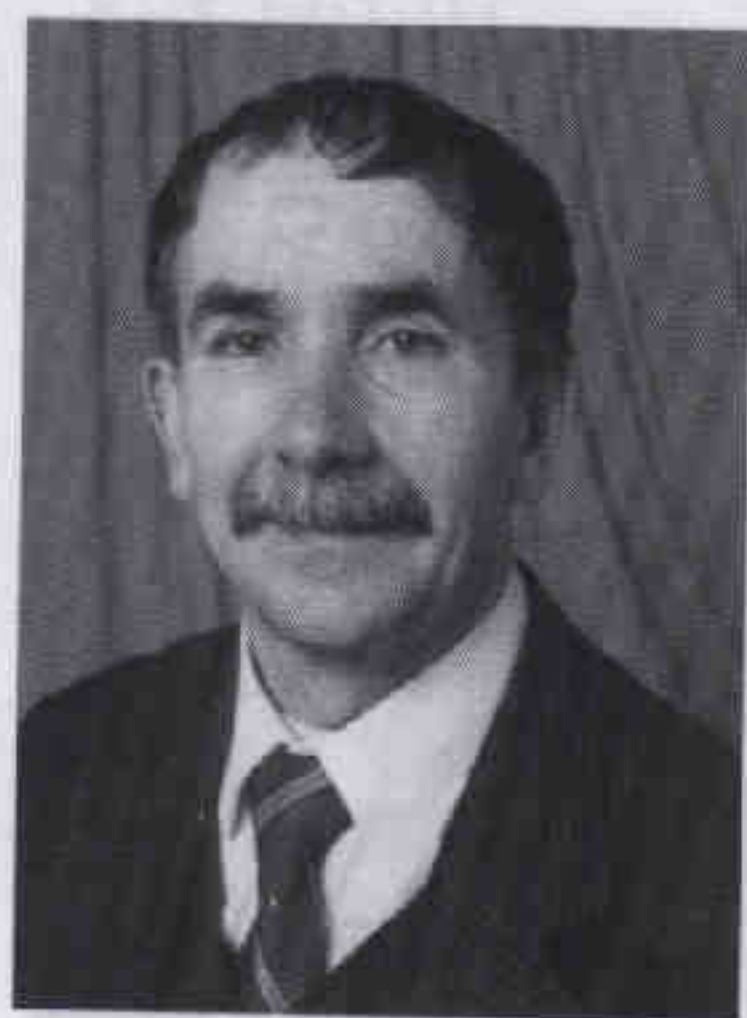




УДК 661.97

Диоксид углерода: природный экологически безопасный хладагент

Д-р техн. наук, проф. **О.Б.ЦВЕТКОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

Впервые диоксид углерода был получен в твердой фазе в 1834 г. французским ученым Тилорье и использован как средство для замораживания ртути. До этого твердая ртуть наблюдалась только при сильном морозе в Иркутске в 1736 г. [3].

В 1867 г. американец Ло запатентовал CO_2 для получения искусственного холода. В 1882 г. Карл Линде изготовил холодильную машину на диоксиде углерода для одного из заводов Крупна в Эссене, а семь лет спустя английская компания «Халл» освоила промышленное производство двухступенчатых углекислотных компрессоров, что послужило началом широкого применения CO_2 в холодильной технике. Так, в 1904 г. на 27 из 57 судов-рефрижераторов, перевозивших мясо из Австралии, Новой Зеландии и Латинской Америки в Англию, были установлены углекислотные холодильные машины.

В мире к 1910 г. насчитывалось на судах-рефрижераторах, судах военноморского флота (для охлаждения пороховых погребов), в производстве искусственного льда, пива, на молочных заводах и т.д. 1800 углекислотных холодильных машин.

В 1898 г. в России производство углекислотных холодильных машин было освоено на заводе Фельзера (г. Рига). С 1904 г. такие же холодильные машины начал выпускать завод Крулля в Ревеле. С 1912 г. завод Фельзера прекратил производство холодильного оборудования, а завод Крулля в начале 1917 г. был эвакуирован в Москву. Здесь на базе завода «Котлоаппарат» был создан первенец советского холодильного машиностроения — московский завод «Компрессор».

Со временем конкурентом диоксида углерода становится аммиак, постепенно завоевывавший основные позиции в промышленном холоде. Однако на транспорте, особенно морском, приоритет диоксида углерода сохраняется еще долгое время. Даже перед второй мировой войной 80 % судовых холодильных установок работали на диоксиде углерода.

Конкуренции с фреонами углекислотные паровые холодильные машины не выдержали. К началу 80-х годов они были вытеснены фреоновыми холодильными машинами, работающими на R12, R22.

«Трудные» годы диоксид углерода «пережил» в основном в качестве сухого льда, найдя широкое применение в пищевых отраслях промышленности.

Проблемы с озоном и особенно с глобальным потеплением атмосферы Земли практически в одночасье изменили ситуацию. «Изгоями» оказались в первую очередь R12 и даже R22. Наконец вспомнили о диоксиде углерода как о рабочем веществе для холодильной техники, систем кондиционирования воздуха и тепловых насосов. В 1993 г. появились статьи известного норвежского ученого Г. Лорентцена, предложившего не просто использовать после многих лет забвения диоксид углерода в качестве хладагента, но и срочно заменить им фреоны, например, в кондиционерах легковых автомобилей [6]. Идея Г. Лорентцена представлялась весьма проблематичной.

Достаточно вспомнить оценки известного российского ученого-холодильщика А.А.Саткевича, опубликованные еще в 1925 г. [4]: «Из числа сравниваемых нами тел наименее экономичным для работы холодильной машины является углекислота» (сравнивались вода, аммиак, диоксид углерода, хлористый метил и сернистый ангидрид при температурах кипения -10 и -20 °C и температуре конденсации 20 °C).

Более того, свойства диоксида углерода противоречат многим рекомендациям, относящимся к выбору хладагента. В книге И.С.Бадилькеса [2] показано, что рациональное использование хладагентов возможно при достаточном удалении температур конденсации от критической точки: $T_k/T_{кр} \leq 0,85$. У диоксида углерода критическая температура составляет всего лишь $t_{кр} = 31,05$ °C, т.е. отношение $T_k/T_{кр}$ приближается к единице и степень термодинамического со-

вершенства уменьшается почти вдвое по сравнению с R12 и R22.

В общем, о диоксиде углерода не вспомнили бы, если бы не ситуация, сложившаяся после принятия протокола Киото, когда свойства этого хладагента оказались в центре внимания.

Свойства диоксида углерода (R744)

Химическая формула	CO_2
Молекулярная масса, кг/кмоль	44,011
Газовая постоянная, кДж/(кг·К)	0,188915
Критическая температура, К	304,20±0,02 [1]
Критическое давление, МПа	7,383±0,005 [1]
Критическая плотность, кг/м³	468±3 [1]
Температура тройной точки, К	216,58±0,01 [1]
Давление в тройной точке, МПа	0,6179±0,0005 [1]
Нормальная точка сублимации при давлении $p = 101\,325$ Па	194,680±0,005 [1]
Теплота парообразования при -15 °C, кДж/кг	268
Коэффициент динамической вязкости при -15 °C:	
кипящая жидкость, 10^6 Па·с	127,7
сухой насыщенный пар, 10^6 Па·с	13,65
Коэффициент теплопроводности при -15 °C:	
кипящая жидкость, 10^3 Вт/(м·К)	127,1
сухой насыщенный пар, 10^3 Вт/(м·К)	16,9
Теплоемкость при -15 °C:	
кипящая жидкость, кДж/(кг·К)	2,19
сухой насыщенный пар, кДж/(кг·К)	1,39
Удельная объемная холодопроизводительность при 0 °C, кДж/м³	22600
Пожароопасность	Нет
Потенциал разрушения озонового слоя (ODP)	0
Потенциал глобального потепления (GWP)	1

Имея низкую критическую температуру, диоксид углерода обладает высоким критическим давлением, превышающим почти в 2 раза критическое давление фреонов. У диоксида углерода сравнительно высокая ($-56,57$ °C)

температура тройной точки. Давление в ней значительно выше атмосферного — более 6 бар. При атмосферном давлении диоксид углерода сублимирует. Теплота парообразования его сравнительно невелика — одного порядка с фреонами — и почти в 5 раз ниже, чем у аммиака. К особенностям диоксида углерода можно отнести его высокую объемную холодопроизводительность.

Для сравнения ниже приведены значения объемной холодопроизводительности q_v при 0 °С для других хладагентов:

Хладагент	q_v , кДж/м ³
R12	2740
R134a	2860
R22 (при 15 °С)	2052
R404 A	5100
R290	4100
R717	4360

Высокая объемная холодопроизводительность диоксида углерода позволяет снизить объем цилиндра компрессора, уменьшить количество циркулирующего хладагента, иметь незначительное проходное сечение трубопроводов, существенно повысить компактность системы. По мнению Лорентцена [6], опасность в случае внезапного разрыва системы представляет не просто высокое давление в ней, а произведение давления на объем хладагента в системе (pV). Для систем с малым объемом хладагента (как, например, при использовании диоксида углерода) эта величина может оказаться даже меньшей, чем у распространенных рабочих веществ.

В пользу диоксида углерода говорит и незначительная величина отношения давлений в испарителе и конденсаторе в сравнении с обычно реализуемыми циклами, а также высокие значения коэффициентов теплоотдачи при кипении и конденсации. Экологическая безопасность диоксида углерода (так называемая «double zero») позволяет полностью исключить проблемы рециклирования хладагента. Кроме того, диоксид углерода, как природный хладагент, доступен, дешев, его производство не монополизировано. Это вещество без запаха, пожаро- и взрывобезопасно, нетоксично. С учетом всех этих обстоятельств более понятна рекомендация диоксида углерода в качестве хладагента для систем кондиционирования воздуха и тепловых насосов.

Исследования по применению диоксида углерода для кондиционирования воздуха в автомобилях в 1994–1997 гг. спонсировали такие известные фирмы, как «Вольво», «Даймлер-Бенц», «БМВ», «Фольксваген», «Лэндровер».

В табл. 1 сравниваются показатели циклов холодильных машин для транспортных кондиционеров на R134a и R744 [5].

Таблица 1

Показатель	Хладагент	
	R134a	R744
Максимальное давление p_1 , МПа	1,3	9,0
Давление в испарителе p_2 , МПа	0,3	3,5
Отношение давлений p_1/p_2	4,3	2,6
Соотношение объемов, описываемых поршнями компрессоров	1,0	0,13
Теоретический холодильный коэффициент	4,1	3,2

Температура конденсации в цикле с R134a составила 50 °С. Цикл на диоксиде углерода — транскритический, т.е. конденсатор заменен охладителем газа. В анализируемом цикле температура газообразного диоксида углерода, выходящего из газоохладителя, была на уровне 37 °С. Энергетические преимущества на стороне цикла с R134a, хотя коэффициенты теплопередачи в теплообменных аппаратах с диоксидом углерода значительно лучше. Например, в охладителе газа коэффициент теплопередачи почти в 2 раза выше по сравнению с циклом на R134a.

Современный подход к оценке циклов, основанный на анализе не только энергетических, но и экологических факторов на базе так называемого полного эквивалента глобального потепления (TEWI), показывает, что углекислотный цикл для автомобильных кондиционеров конкурентоспособен.

В табл. 2 приведено, по данным Даймлер-Бенц [7], сопоставление полученных на основе эколого-энергетического анализа показателей годового пробега и дополнительного потребления топлива кондиционерами легковых автомобилей среднего класса для условий Германии (Франкфурт) и США (Майямы).

Таблица 2

Город	Годовой пробег, км	Дополнительное потребление топлива кондиционером, л/год	
		R134a	R744
Франкфурт	6100	38,4	33,1
Майямы	21900	164,8	139,1

Косвенные оценки TEWI для обоих хладагентов довольно близки и составили (в пересчете на килограммы CO₂) во Франкфурте 93 и 80 кг соответственно для циклов на R134a и R744, а в Майямы — 398 и 338 кг.

Ситуацию в пользу диоксида углерода

да изменил TEWI, характеризующий прямое воздействие хладагента на атмосферу Земли. Для R134a утечки хладагента оценивались в 0,598 кг по оптимистическому и 1,695 кг — по пессимистическому варианту. В первом варианте прямое воздействие (в пересчете на килограммы CO₂) составило 777 кг, во втором — 2203 кг. Справедливости ради к этим значениям необходимо добавить еще одну составляющую побочного TEWI, связанную с производством R134a, его поставкой, с организацией сбора, рециклированием и возможным химическим разрушением. В других ситуациях преимущества диоксида углерода могут оказаться менее очевидными.

Сегодня особенно интенсивно идут исследования, связанные с применением диоксида углерода в тепловых насосах. Так, одна из предложенных в Норвегии схем теплового насоса для бытового применения обеспечивает нагрев воды от 9 до 60 °С, температуру в испарителе 0 °С, отопительный коэффициент 4,3. Для сушки термолабильных пищевых продуктов и для других технологических процессов с помощью теплового насоса на диоксиде углерода можно одновременно получать холод на уровне 0 °С и теплоту (горячую воду) до 90 °С с отопительным коэффициентом около 5.

Традиционно, еще со времен Линде, диоксид углерода продолжают использовать в каскадных циклах. Особый интерес в наши дни представляет каскад аммиак—диоксид углерода. В Голландии исследовали возможность применения диоксида углерода в качестве хладоносителя в схемах косвенного охлаждения, совместив в одном из случаев каскадную схему с диоксидом углерода.

Применение диоксида углерода в качестве хладоносителя заманчиво. Вязкость его в жидком состоянии при –15 °С составляет 127,7·10⁻⁶ Па·с. Для сравнения: вязкость воды при 20 °С — 1002·10⁻⁶ Па·с, спирта при 0 °С — 1799·10⁻⁶, водного раствора этиленгликоля при –10 °С — 9610·10⁻⁶, раствора поваренной соли в воде (21,2 мас. %) при –15 °С — 5280·10⁻⁶, раствора хлористого кальция при –10 °С (23,85 мас. %) — 5920·10⁻⁶ Па·с.

Применение диоксида углерода снижает затраты на теплообменные аппараты, системы трубопроводов, их изоляцию, уменьшает потери от необратимости процессов теплообмена, снижает эксплуатационные затраты. Подобная, скажем откровенно, непростая схема была успешно реализована в Швеции в супермаркете «ИСА-

ФОКУС», причем на ее основе были разработаны аналогичные схемы еще для четырех супермаркетов.

Диоксид углерода позволяет реализовать принципиально новую энергосберегающую технологию очистки — так называемую сверхкритическую флюидную экстракцию. Такие технологии обеспечивают высокую степень очистки исходного сырья, в частности разделение жирных кислот и многоатомных спиртов, получение глицерина высокой чистоты, очистку высоконагруженных углеводородами сточных вод и др. Процесс флюидной экстракции протекает при значительных давлениях — до 100 МПа и температурах — от 293 К и выше. Диоксид углерода барботирует, к примеру, через слой исходной смеси, а в сепараторе за счет падения давления и температуры ниже критических значений происходит отделение растворенных в диоксиде углерода компонентов. Подобная схема перспективна для экстракции масел и других полезных компонентов пищевых продуктов.

Нельзя сказать, что в возрождении диоксида углерода наметился коренной перелом. Велика еще инерция сознания, привычек и былых страхов. Тем не менее нарастающий темп исследований и разработок опытных и промышленных образцов техники на основе CO_2 свидетельствует о том, что не в столь отдаленной перспективе использование диоксида углерода станет массовым. Уже сегодня Норвегия заявляет, что к 2010 г. переведет 850 тыс. автомобильных кондиционеров с HFC на CO_2 .

Думаю, что настало время и нашим ученым и специалистам определить реальные перспективы применения диоксида углерода и приступить к реализации их уже сегодня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. — М.: Изд-во. стандартов, 1975.
2. Бадильес И.С. Рабочие вещества и процессы холодильных машин. — М.: Госторгиздат, 1962.
3. Бродянский В.М. От твердой воды до жидкого гелия (история холода). — М.: Энергоатомиздат, 1995.
4. Саткевич А.А. Основной курс термодинамики — 3-е изд. — Л.: Изд. Академии РККА, 1925.
5. Hirata T., Fujiwara K., Gyorog T. Verbesserung von Fahrzeug — Klimaanlage// Luft und Kältetechnik. 1999. № 12.
6. Lorentzen G. The use of natural refrigerants. A complete Solution to the CFC/HCFC Predicament// Proceedings of the 1994 IIR Conference. — Hannover, Germany, 1994.
7. Wertenbach J., Caesar R. Proceedings of 1998 IIR Conference — Oslo, Norway, 1998.

УДК 661.97

Состояние производства и применения жидкого диоксида углерода и сухого льда в России

В.Б.ТИТОВ ООО «Сухой лед плюс»

Анализ состояния производства и применения диоксида углерода (CO_2) в России затруднен из-за отсутствия официальных статистических данных. Тем не менее некоторые выводы можно сделать на основании результатов работы, проводимой ООО «Сухой лед плюс».

Как известно, производство диоксида углерода в нашей стране осуществляется по трем технологиям: на основе использования отходов химических производств (аммиака, метанола и т.д.), отходов спиртовых и гидролизных производств (в результате процессов брожения) и дымовых газов.

Наилучший по всем показателям — диоксид углерода, получаемый из отходящих газов при производстве аммиака. А по энергозатратам, металлоемкости и капитальным вложениям его производство обходится в 10...15 раз дешевле, чем жидкого CO_2 , получаемого из дымовых газов.

Наша страна располагает практически неограниченными ресурсами газа-сырья для изготовления CO_2 . Только на аммиачных заводах выбросы диоксида углерода в атмосферу достигают 10 млн т в год. Сегодня доля его производства из отходов химических производств значительно выше по сравнению с объемом выпуска по другим технологиям.

На всех, без исключения, предприятиях, производящих диоксид углерода, оборудование морально и физически изношено. Большинство компрессоров, отработало по 30–40 лет. Новые предприятия не строятся.

К числу современных негативных тенденций можно отнести неоправданное завышение цен на CO_2 естественными монополистами — предприятиями химической промышленности. Высокие цены делают невыгодным использование жидкого CO_2 для замораживания пищевых продуктов.

По сравнению с советским периодом* значительно сократилось применение диоксида углерода в технических целях, в первую очередь в качестве защитной атмосферы при электросварке. Напротив, возросло его использование для газирования напитков.

*Пименова Т.Ф., Титов В.Б., Королев В.А. Состояние и перспективы развития производства сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода//Холодильная техника, 1986, № 5.

Для транспортировки диоксида углерода в России производятся 40-тонные железнодорожные цистерны, а также контейнеры-цистерны с «плечом» доставки продукта до 3000 км. К сожалению, не выпускается оборудование для прессования сухого льда.

Сухой лед по-прежнему используется в основном для транспортировки мороженого и быстрозамороженных продуктов. В то же время появились новые, очень интересные и перспективные области его применения. Например, при распылении с самолета гранул сухого льда можно вызвать эффект выпадения осадков в результате создания дополнительных центров кристаллизации в пересыщенных облаках. Этот способ неоднократно успешно применялся в Москве для улучшения погодных условий в дни массовых мероприятий и праздников.

В Москве при строительстве третьего транспортного кольца сухой лед применяют для замораживания грунта. На первом этапе его использовали как дополнительное средство к рассольному охлаждению. Например, сухой лед обеспечивает замораживание грунта даже при наличии движущейся воды. Засыпка гранул сухого льда в скважины позволила замораживать грунт в течение 5–6 сут. В настоящее время сухой лед успешно применяют как основное средство замораживания грунта. Это дало возможность в несколько раз сократить время замораживания и обеспечить удобство работы в стесненных городских условиях.

Очень мелкие гранулы сухого льда (2...3 мм) можно использовать в качестве эффективного средства для очистки поверхности крыльев самолетов от загрязнений, пресс-форм в шинной промышленности, типографского оборудования и т.д. Поток воздуха гранулы сухого льда с большой скоростью направляются на очищаемую поверхность. Эффективность очистки значительно повышается при сочетании абразивного и термического воздействия.

Для производства гранул сухого льда применяются специальные прессы.

Несомненно, жидкий диоксид углерода и сухой лед могли бы найти гораздо более широкое применение при увеличении выпуска этой продукции на основе современных энергосберегающих технологий при полном перевооружении ее производства.