

WSPÓŁCZESNE NOŚNIKI ENERGII WTÓRNYCH OBIEGÓW CHŁODNICZYCH

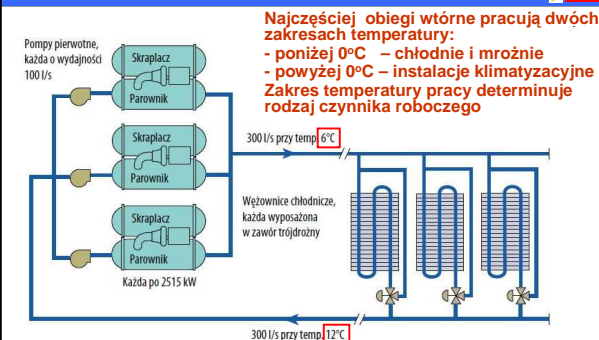
- Wstęp – o pierwotnych i wtórnych obiegach chłodziarczych
- Klasyczne czynniki obiegowe wtórnych obiegów chłodziarczych
- Zawiesiny lodowe
- Wodne zawiesiny hydratów soli i klatratów
- Zawiesiny cząstek PCM i nanopłynny
- Podsumowanie i wnioski

Obieg pierwotny – obieg będący "źródłem chłodu". Najczęściej jest to obieg, w którym czynnik transportujący energię jest równocześnie czynnikiem roboczym urządzenia chłodziarczego i przechodzi wszystkie przemiany termodynamiczne zachodzące w tym urządzeniu (skraplanie, parowanie, sprężanie itp.)

W wielu przypadkach z różnych powodów, szczególnie w układach klimatyzacji, niemożliwe jest bezpośrednie wykorzystanie pierwotnego obiegu chłodziarczego w obiektach chłodzianych. W takich przypadkach pomocne jest wprowadzenie obiegu wtórnego, który odbiera energię od chłodzianych obiektów i przekazuje ją do obiegu pierwotnego.

W najprostszyc instalacjach elementem sprzęgającym obiegi pierwotny z wtórnym jest parownik urządzenia chłodziarczego, jakkolwiek mogą to być też odpowiednie wymienniki ciepła.

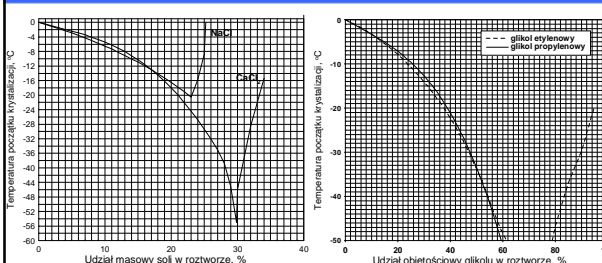
We wtórnym obiegu chłodziarczym powinien cyrkulować czynnik, który zapewni możliwość odbioru i przetransportowania do urządzenia chłodziarczego odpowiedniego strumienia energii przy zadanej temperaturze chłodziwania.



Rysunek: <http://www.chlodnictwoiklimatyzacja.pl/artykuly/213-wydanie-05-2013/2731-porownanie-ukladow-hydraulicznych-instalacji-wody-lodowej.html>

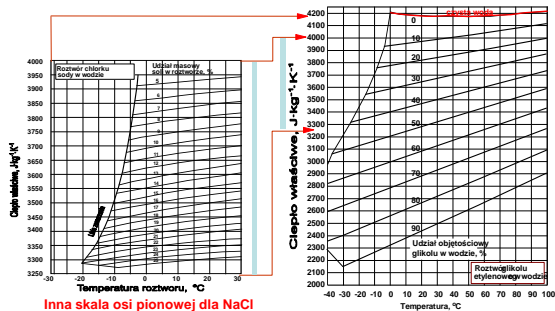
Czynnikiem roboczym w obiegu wtórnym może być:

1. Woda - można wykorzystywać jedynie w zakresie temperatury powyżej temperatury krzepnięcia wody;
2. Jednofazowe roztwory chłodziarcze, najczęściej wodne roztwory soli lub niektórych związków organicznych – możliwe przekazywanie energii w bardzo szerokim zakresie temperatury, od ujemnych do temperatury wrzenia w zadanych warunkach (funkcja ciśnienia);
3. Zawiesiny lodowe – kryształki lodu (H₂O) zawieszony w roztworze niskokrzepnącym, praca tylko w temperaturach poniżej 0°C;
4. Wodne zawiesiny klatratów (hydratów klatratowych) niektórych substancji, z reguły soli metali – praca w zakresie temperatur typowych dla układów free cooling (klimatyzacja);
5. Wodne zawiesiny mikrocząstek PCM (phase change material), inaczej nanopłynny, zakres temperatury pracy jak wyżej.



Temperatura początku krzepnięcia wodnych roztworów chlorków wapnia i sodu oraz wodnych roztworów glikoli etylenowego i propylenowego

DLACZEGO TE KONWENCJONALNE SĄ NIEDOBRE?



Ciepłota właściwa roztworu wodnego chlorku sodu oraz glikolu etylenowego – małe ciepło właściwe wymusza duże strumienie masy czynnika w obiegach wtórnych

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

7

MOŻLIWE ROZWIĄZANIA PROBLEMU



WNIOSEK:

Dla uzyskania niskiej temperatury chłodziwa musimy stosować duże stężenia składnika niskokrzepnącego w roztworze wodnym, ale im większe jego stężenie, tym **mniej** ciepło właściwe roztworu. Małe zatem gęstość strumienia "chłodu", który może być transportowany. Dodatkowo, rośnie lepkość roztworu, zaś jego przewodność cieplna maleje. Pogarszają się warunki wymiany ciepła (mniejsze wartości współczynników przejmowania ciepła).

W efekcie trzeba stosować duże strumienie masy czynnika, duże średnice rurociągów, duże powierzchnie wymiany ciepła, rosną koszty pompowania.

MOŻLIWE ROZWIĄZANIE PROBLEMU

- wykorzystanie zawiesin lodowych;
- wykorzystanie zawiesin hydratów klatratowych, w szczególności zawierających sole niektórych metali;
- wykorzystanie zawiesin dwufazowych z PCM.

W zasadzie wszystkie w/w rozwiązania dotyczą cieczy dwufazowych.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

8

ZAWIESINY LODOWE (ang. ICE SLURRIES)



Dystrybucja "chłodu" za pośrednictwem nośnika energii w wtórnym obiegu chłodniczym może być znacznie bardziej efektywna, jeżeli zamiast płynu jednofazowego wykorzystamy mieszaninę dwufazową, w której faza ciekła przenosi cząstki stałe ulegające przemianie fazowej związanej z pochłanianiem / oddawaniem znacznych ilości energii.

W technice chłodniczej najczęściej stosowane są roztwory wody z substancjami obniżającymi temperaturę krzepnięcia, w których fazę stałą stanowią cząsteczki lodu. Czynniki takie zwane są **zawiesinami lodowymi**. W naszym kraju spotyka się też niezbyt trafne określenie **lód binarny**.

Kryształki lodu w zawieszinie mają wymiary w granicach od 0,1 mm do 1 mm, ale najczęściej wykorzystywane zawiesiny mają średnice drobin lodu poniżej 0,5 mm. Zazwyczaj wykorzystujemy zawiesiny lodowe o udziale masowym lodu 5-30%.

Dodatkową zaletą zawiesin lodowych jest **możliwość magazynowania chłodu** w zbiornikach o niewielkiej pojemności i praktycznie stałej temperaturze w okresie magazynowania.

Zawiesiny lodowe są **płynami nienuetonowskimi**, o skomplikowanym opisie parametrów reologicznych i procesów wymiany ciepła. Z tego względu informacje podawane przez różnych autorów są często rozbieżne.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

9

ZAWIESINY LODOWE – informacje ogólne



Substancje obniżające temperaturę krzepnięcia dodawane do wody to **alkohole** (etylowy, metylowy), **glikole** (glikol etylenowy i propylenowy), **sole** (chlorki sodu, magnezu, potasu) oraz **woda amoniakalna** i **gliceryna**. W ostatnich latach do grupy nośników lodowych dołączono roztwory wodne mrówczanu potasu KCOOH. Jego główne zalety to brak właściwości korodujących, nietoksyczność (konserwant żywności) i możliwość uzyskiwania zawiesin o temperaturach nawet poniżej -50°C .

Z uwagi na duży efekt cieplny krzepnięcia wody ($333,7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), zawiesiny lodowe mają wielokrotnie większe możliwości transportu energii, niż jakkolwiek jednofazowy nośnik energii. W konsekwencji do zapewnienia określonej mocy chłodniczej mogą być stosowane **mniej** strumienie masy (objętości) chłodziwa, a co za tym idzie – **mniej** średnice rurociągów i **mniej** moce pompowania. Wówczas moc chłodzenia przy tym samym strumieniu masy chłodziwa może być **5-6 razy** większa w porównaniu z chłodzeniem wodnym, zaś współczynniki przejmowania ciepła w kontakcie z cieplą ścianką naczyń mogą sięgać wartości rzędu od 3000 (przepływ laminarny) do 4500 (przepływ turbulentny) $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Dodatkowo, występują **mniej** wahania temperatury czynnika przy pobieraniu energii z powierzchni wymiany ciepła w porównaniu z czynnikami jednofazowymi.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

10

ZASTOSOWANIA ZAWIESIN LODOWYCH

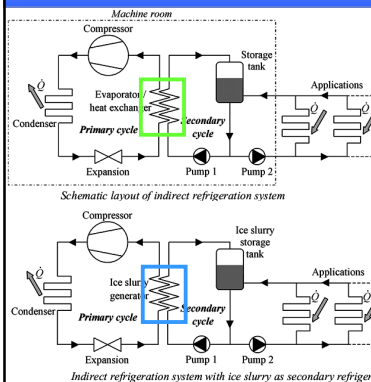


1. Chłodzenie żywności, zwłaszcza ryb, owoców i mleka (krótkie czasy chłodzenia, chłodzenie zanurzeniowe) jako alternatywa dla lodu łuskowego;
2. Gaszenie pożarów;
3. Czyszczenie rurociągów i wymienników z kamienia kotłowego (wykruszanie wskutek różnych rozszerzalności liniowych kamienia i materiałów rury);
4. Medycyna (miejscowa hipotermia i chirurgia) – bardzo szybkie schładzanie tkanek, zwłaszcza mózgu przy zawałach serca;
5. Magazyny chłodu w zastosowaniach przemysłowych
6. Układy klimatyzacyjne (jako nośniki energii i magazyny chłodu);
7. Chłodzenie szybów kopalnianych na dużej głębokości (mały spadek temperatury przy transporcie nośnika "chłodu" na duże odległości, tu - głębokości);

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

11

SCHEMATY INSTALACJI Z ZAWIESINAMI LODOWYMI



Różnica w budowie instalacji z zawiesiną lodową w porównaniu do zwykłej instalacji z chłodzeniem pośrednim polega na zastąpieniu **wymienika ciepła generatorem zawiesiny lodowej**.

W klasycznej instalacji w obiegu wtórnym najczęściej cyrkuluje wodny roztwór glikolu, zaś w tych z zawiesinami lodowymi zawiesina jest wtórnym czynnikiem obiegowym.


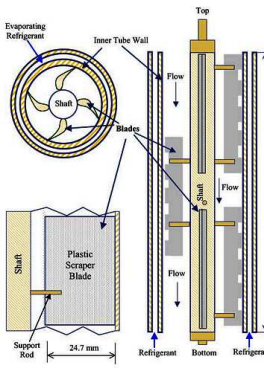
Są też konstrukcje, gdzie zawiesina jest tylko magazynem chłodu, w którym chłodzimy roztwór glikolu.

Rysunki: Fluidized Bed Heat Exchangers to Prevent Fouling in Ice Slurry Systems and Industrial Crystallizers, ISBN 90-9020923-9. Copyright © 2006 by P. Fronk

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

12

WYGLĄD I WYTWARZANIE ZAWIESIN LODOWYCH

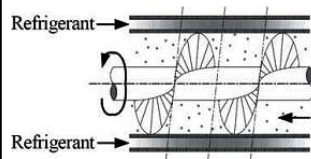
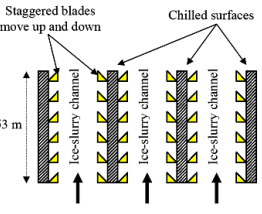



Szybkie schłodzenie ryb po połowie za pomocą zawiesiny lodowej, szczególnie wytwornicy zawiesiny ze skrobakiem rurowym

ZDJĘCIE I OBRAZEK:
Kirby P., Nelson, P.E.: ICE SLURRY GENERATOR, IDEA Conference San Antonio, Texas, June, 1998
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sunwell_fish_chilling_pumpable_slurry_ice.JPG

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 13

WYGLĄD I WYTWARZANIE ZAWIESIN LODOWYCH


Szkrobak rurowy

Szkrobak płytowy

RYSUNKI:
Fluidized Bed Heat Exchangers to Prevent Fouling in Ice Slurry Systems and Industrial Crystallizers, ISBN 90-9020923-9. Copyright © 2006 by P. Pronk

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 14

KRZYWE RÓWNOWAGI ZAWIESIN LODOWYCH



Krzywe równowagi (krzywe krzepnięcia) dla najczęściej stosowanych dodatków obniżających temperaturę krystalizacji w funkcji ich udziału masowego w roztworze

Gdy temperatura spadnie poniżej punktu krzepnięcia roztworu wodnego o określonym składzie, zaczynają tworzyć się kryształy lodu, zaś stężenie dodatków przeciw krzepnięciu w fazie ciekłej wzrasta obniżając tym samym temperaturę krzepnięcia roztworu.

Obszar powyżej każdej linii odpowiada parametrom, dla których roztwór jest układem jednofazowym

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 15

WŁAŚCIWOŚCI ZAWIESIN LODOWYCH I ICH PODSTAWOWE PARAMETRY TERMOFIZYCZNE

Zawiesiny lodowe w zakresie temperatury ich pracy składają się z trzech składników, których wzajemne proporcje zależą od aktualnej temperatury i początkowego składu masowego roztworu w wodzie składnika niskokrzepnącego

Woda m_{wk}	Składnik niskokrzepnący m_a	Lód m_{Lk}
Faza ciekła m_{Rk}		Faza stała
Faza ciekła m_z		

Całkowita masa zawiesiny lodowej w temperaturze t_k jest równa sumie mas wszystkich trzech składników tworzących zawiesinę

$$m_z = m_{wk} + m_a + m_{Lk}$$

Większość parametrów termofizycznych zawiesiny można wyprowadzić bazując na jej składzie masowym

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 16

ENTALPIA WŁAŚCIWA I POZORNE CIEPŁO WŁAŚCIWE ZAWIESIN LODOWYCH

Entalpię właściwą zawiesiny lodowej i_z o temperaturze t_k i udziale masowym lodu g_L można określić za pomocą zależności:

$$i_{zk} = i_{Lk} g_{Lk} + i_R(g_{AR}, t_k)(1 - g_{Lk})$$

gdzie i_{Lk} jest entalpią właściwą lodu w temperaturze t_k , zaś $i_R(g_{AR}, t_k)$ entalpią właściwą roztworu o określonym udziale masowym dodatku niskokrzepnącego w roztworze g_{AR} (nie w całej zawiesinie), także w temperaturze t_k .

Entalpię właściwą roztworu i_R (fazy ciekłej w zawiesinie) możemy oszacować ze wzoru

$$i_R(g_{AR}, t_k) = (1 - g_{AR})i_{w0} + g_{AR} \Delta i_{mix} + \int_{t_0}^{t_k} c_R dt$$

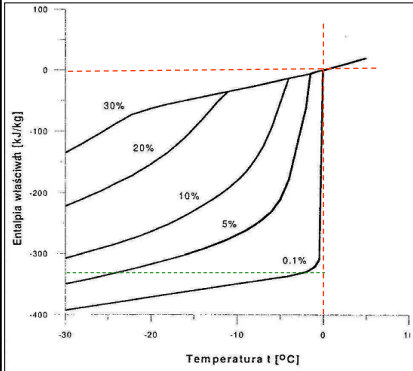
gdzie i_{w0} – entalpia właściwa wody w 0°C, c_R ciepło właściwe roztworu zależne od temperatury (gdyż skład fazy ciekłej zależy od temperatury), zaś Δi_{mix} – efekt cieplny rozpuszczenia. Dla większości zawiesin lodowych można ten człon pominąć, jedynie alkohole mają znaczące ciepło rozpuszczenia.

Pozorne ciepło właściwe zawiesiny lodowej w temperaturze t_k jest pochodną entalpii względem temperatury i jest także silnie zależne od składu zawiesiny, a tym samym od jej temperatury.

$$c_{zk} = \left. \frac{di_{zk}}{dt} \right|_{t=t_k}$$

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 17

ENTALPIA WŁAŚCIWA ZAWIESIN LODOWYCH



Typowa zależność entalpii właściwej zawiesiny lodowej w funkcji temperatury zależnie od udziału masowego składnika niskokrzepnącego w zawiesinie. Udział masowy 0.1 % odpowiada prawie czystej wodzie.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 18

PRZEWODNOŚĆ CIEPŁA I LEPKOŚĆ DYNAMICZNA ZAWIESIN LODOWYCH

Opracowano szereg pół empirycznych zależności na określenie pozornej przewodności cieplnej zawiesin lodowych¹⁾. Najczęściej wykorzystywana jest zależność Jeffreya o postaci:

$$\lambda_z = \lambda_R (1 + 3\Phi_L \beta + 3\Phi_L^2 \beta^2 \gamma)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_L}{\lambda_R}$$

$$\beta = \frac{\alpha - 1}{2\alpha + 3} \leftarrow \text{z parametrami zależnymi od stosunku przewodności cieplnych lodu i roztworu:}$$

$$\gamma = 1 + \frac{\beta}{4} + \frac{3\beta}{16} \frac{\alpha + 2}{2\alpha + 3}$$

Lepkość dynamiczną zawiesiny lodowej można określić z zależności Thomasa²⁾ ważnej dla $0 < g_L < 0.625$ i średnic drobin lodu $0,1 < d_L < 425 \mu\text{m}$:

$$\mu_z = \mu_R [1 + 2,5\Phi_L + 10,05\Phi_L^2 + 0,00273 \exp(16,6\Phi_L)]$$

1) Peter W. Egolf, Andrej Kitanovski, Derrick Ata-Caesar, Evangelos Stamiatiou, Masahiro Kawaji, Jean-Pierre Bedecarrats, Francoise Strub: *Thermodynamics and heat transfer of ice slurries*, International Journal of Refrigeration 28 (2005) 51-59
 2) *Ice Slurry as Secondary Fluid in Refrigeration Systems. Fundamentals and Applications in Supermarkets*, Cecilia Hägg, Stockholm, November 2005

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 19

WYMIANA CIEPŁA PRZY PRZEPLYWIE ZAWIESIN LODOWYCH

W literaturze można znaleźć dwa podejścia do zagadnień wymiany ciepła pomiędzy zawiesiną lodową, a ścianką chłodzoną. W pierwszym z nich operuje się liczbami podobieństwa zdefiniowanymi na bazie parametrów termofizycznych zawiesiny, indeks Z, w drugim zaś liczby podobieństwa bazują na parametrach roztworu (nośnika) ciekłego, indeks R.

Liczba podobieństwa	Definicja bazująca na parametrach zawiesiny	Definicja bazująca na parametrach roztworu
Liczba Nusselta	$Nu_z = \frac{h_z D_h}{\lambda_z}$	$Nu_R = \frac{h_R D_h}{\lambda_R}$
Liczba Prandtla	$Pr_z = \frac{c_z \mu_z}{\lambda_z}$	$Pr_R = \frac{c_R \mu_R}{\lambda_R}$
Liczba Reynoldsa	$Re_z = \frac{V_z \rho_z D_h}{\mu_z}$	$Re_R = \frac{V_R \rho_R D_h}{\mu_R}$
Liczba Groota	$Gz_z = \frac{\dot{m}_z c_z}{\lambda_z x}$	$Gz_R = \frac{\dot{m}_R c_R}{\lambda_R x}$
Współczynnik przejmowania ciepła	$h_z = \frac{Nu_z \lambda_z}{D_h}$	$h_R = \frac{Nu_R \lambda_R}{D_h}$

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 20

WYMIANA CIEPŁA PRZY PRZEPLYWIE ZAWIESIN LODOWYCH

Różni autorzy zgodnie stwierdzają, że generalnie zwiększenie udziału lodu w zawieszynie zwiększa wartość współczynnika przejmowania ciepła. Efekt ten uwzględnia najpowszechniej stosowana zależność Christensena-Kauffelda:

$$\phi_L < 0,05 \quad Nu_z = Nu_R$$

$$\phi_L \geq 0,05 \quad Nu_z = Nu_R \left(1 + 0,103 \phi_L - 2,003 Re_z^{-0,192} \phi_L^{30} - \phi_L^{0,339} \frac{Re_z}{10000} \right)$$

ważna dla $0 < \phi_L < 0,3$ gdzie ϕ_L jest udziałem objętościowym lodu w zawieszynie, indeks R oznacza roztwór, zaś Z zawieszinę. Liczbę Reynoldsa Re_z zawiesziny określamy zgodnie ze wzorem z tabelki na poprzednim slajdzie, zaś Nu_R dla fazy ciekłej liczymy z powszechnie dostępnych wzorów kryteriálních. W pracy:

Peter W. Egolf, Andrej Kitanovski, Derrick Ata-Caesar, Evangelos Stamiatiou, Masahiro Kawaji, Jean-Pierre Bedecarrats, Francoise Strub: *Thermodynamics and heat transfer of ice slurries*, International Journal of Refrigeration 28 (2005) 51-59

podano inne jeszcze wzory kryteriálne na liczby Nusselta dla szczególnych przypadków zawiesin lodowych.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 21

WYMIENNIKI CIEPŁA Z ZAWIESINAMI LODOWYMI

Spadek ciśnienia
 Moc cieplna

Przykładowe wyniki badań wymiennika płytowego

A Tassou, I Chaer and I Bellas: *Studies into the thermal and transport properties of ice slurries for low energy cooling applications in buildings*, <http://www.brunel.ac.uk/about/acad/ses/tesdes/lee/ee/belchr>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 22

NOWE CZYNNIKI WE WTÓRNYCH OBIEGACH UKŁADÓW KLIMATYZACJI

Niektóre z substancji możliwych do wykorzystania w układach magazynowania chłodu i wytworzenia zawiesin w czynnikach wtórnych obiegów chłodniczych na potrzeby klimatyzacji (mające temperaturę przejścia fazowego w zakresie niskich temperatur dodatnich)

Rysunek wykonany na podstawie: Gang Li, Yunho Hwang, Reinhard Radermacher: *Review of cold storage materials for air conditioning application*, International Journal of Refrigeration 35 (2012) 2053 - 2077

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 23

NOWE CZYNNIKI WE WTÓRNYCH OBIEGACH UKŁADÓW KLIMATYZACJI

Na rysunku na poprzednim slajdzie *Kwas K-D* oznacza mieszaninę kwasu kaprynowego $C_{10}H_{20}O_2$ oraz kwasu dodekanowego $C_{12}H_{24}O_2$ zmieszanych w proporcjach molowych 65:35

Pojęcia *hydratu* i *klatratu* pojawiające się na rysunku oraz symbole *TBAC* i substancje oznaczone przez *Typ* zostaną wyjaśnione w dalszej części prezentacji.

Analizując rysunek z poprzedniego slajdu można wyciągnąć fałszywy wniosek, że hydraty wielu czynników chłodniczych i zawiesziny ich klatratów z grup chlorofluorowęglowodorów CFC i wodorochlorofluorowęglowodorów HCFC mogą być idealnymi substancjami do tworzenia zawiesin do wtórnych obiegów chłodniczych. Mają duże efekty cieplne tworzenia klatratów i odpowiedni zakres temperatury "przemiany fazowej". Tak jednak nie jest, gdyż w zakresie ciśnień zbliżonych do ciśnienia otoczenia ich klatraty są w równowadze termodynamicznej z formą gazową tych czynników, a nie ciekłą. Po rozpadzie klatratu wydziela się gazowy czynnik chłodniczy. Z tego względu mogą być ewentualnie wykorzystane jedynie w zamkniętych zbiornikach pełniących funkcję magazynu chłodu

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 24

HYDRATY I KLATRATY ITC

Hydrat jest związkiem chemicznym który zawiera w swojej strukturze cząsteczki wody. Mogą one być względnie trwale połączone wiązaniami wodorowymi z cząsteczkami substancji tworzących hydrat (substancje organiczne), względnie tworzyć "klatkę", wewnątrz której zamknięta jest cząsteczka substancji (zwykle nieorganicznej). Ten ostatni związek zwany jest hydratami klatratowymi i wyglądem przypomina lód.

W przyrodzie występują w dużej ilości **klatraty metanu** zalegające pod szelfem kontynentalnym w oceanach oraz w wiecznej zmarzlinie na lądzie stałym. Wg niektórych szacunków ilość metanu zalegającego w klatratkach może do 10 razy przewyższać rozpoznane już złoża gazu ziemnego i ropkowego łącznie.

Do zastosowań w chłodnictwie typuje się szereg soli uwodnionych tworzących związki klatratowe. Są one zwykle nietrwałe termicznie. W określonej temperaturze i ciśnieniu przechodzą samorzutnie w formę bezwodną, lub formę mniej uwodnioną. Proces ten związany jest z efektem cieplnym "zmiany fazy" – rozpad klatratu wymaga dostarczenia energii, zaś jego utworzenie – odebrania ciepła, analogicznie, jak w przypadku zawiesin lodowych.

KLATRATY METANU
patrz dodatek na końcu pliku

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 25

ZAWIESINY HYDRATÓW KLATRATOWYCH JAKO NOŚNIKI ENERGII WE WTÓRNYCH OBIEGACH CHŁODNICZYCH ITC

Jedną z substancji typowanych do przyszłych zastosowań w klimatyzacji jest Tetra-N-Butylammonium Bromide (bromek tetra-n-butyloamoni, w skrócie **TBAB**) o wzorze chemicznym:

$$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$$

i jego wodna zawiesina (clathrate hydrate slurry, w skrócie **CHS**), łącznie w skrócie **TBAB CHS**. Zawiesina ta zachowuje się podobnie, jak zawiesina lodowa, ma cząsteczki o wymiarach 10 + 100 μm, które "topią się" pobierając ciepło topnienia w granicach 193 + 199 kJ/kg. Są dwa rodzaje tego klatratu różniące się liczbą hydratacyjną [liczba cząsteczek wody przypadająca na jeden jon (cząstkę) "gościa" tworzącego klatrat, nazwane odpowiednio w literaturze jako **Typ A** z liczbą hydratacyjną 26 oraz **Typ B**, liczba hydratacyjna 36/38]. Kryształy tego hydratu można generować w dodatnich temperaturach i utrzymywać temperaturę równowagi fazowej w zakresie wymaganym np. przy free cooling (+5°C + +12°C). Pojemność cieplna w tym zakresie temperatury jest 2 do 4 razy większa, niż pojemność cieplna wody.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 26

ZAWIESINY HYDRATÓW KLATRATOWYCH JAKO NOŚNIKI ENERGII WE WTÓRNYCH OBIEGACH CHŁODNICZYCH ITC

Wykres fazowy rozтворów wodnych hydratu TBAB – temperatura równowagi w zależności od stężenia masowego klatratu w zawieszynie.

Wykres wykonany na podstawie pracy:
Z.W.Ma, P.Zhang: Pressure drop and heat transfer characteristics of clathrate hydrate slurry in a plate heat exchanger, International Journal of Refrigeration 34 (2011) 796 – 806.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 27

ZAWIESINY HYDRATÓW KLATRATOWYCH JAKO NOŚNIKI ENERGII WE WTÓRNYCH OBIEGACH CHŁODNICZYCH ITC

Współczynniki przejmowania ciepła zawiesiny TBAB CHS w płytowym wymienniku ciepła

Z.W. Ma, P. Zhang: Pressure drop and heat transfer characteristics of clathrate hydrate slurry in a plate heat exchanger, International Journal of Refrigeration 34 (2011) 796-806

Variation of h_{overall} with ϕ_{in} at different mass flow rates of TBAB CHS, when $Q_w = 0.4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $T_{w,\text{in}} = 20^\circ \text{C}$

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 28

ZAWIESINY PCM Z HYDRATÓW SOLI JAKO NOŚNIKI ENERGII WE WTÓRNYCH OBIEGACH CHŁODNICZYCH ITC

Przebadano wiele hydratów różnych soli oraz ich mieszanin eutektycznych, spełniających bardzo dobrze wymogi zawiesiny wtórnego obiegu chłodniczego (zakres temperatury przemiany, efekt cieplny przemiany), jednak większość z nich jest niestabilna i ma silne właściwości korozyjne. Te stabilne i nie korozyjne można już spotkać w ofertach handlowych.

Tabela: Właściwości nowych soli eutektycznych i hydratów soli do sporządzania zawiesin PCM na potrzeby klimatyzacji (wg literatury ze slajdu 12)

Składnik/składniki	Temperatura przemiany, °C	Efekt cieplny przemiany, kJ·kg ⁻¹
Na ₂ SO ₄ , H ₂ O, NaCl, NH ₄ Cl	7,5	121
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O, NaCl	9,5+10 topnienie, 8,0 krzepnięcie	179
NH ₄ Cl, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, NH ₄ Br	9,5+10 topnienie, 8,0 krzepnięcie	122
Typ 41	5,0+5,5	123,3
Typ 47	8,0+9,0	95,4
S7	7,0	150
S8	8,0	150
S10	10,0	155

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 29

ZAWIESINY ELEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MATERIAŁY PCM DO ZASTOSOWAŃ W KLIMATYZACJI ITC

W chwili obecnej materiały PCM powszechnie wykorzystywane są w układach magazynowania energii, także do magazynowania chłodu. Można jednak wykorzystywać niektóre z nich w formie zawiesiny we wtórnych obiegach chłodniczych.

Z uwagi na duży stosunek powierzchni międzyfazowej zawiesiny do objętości materiałów PCM w zawiesinach, mają one pozorne znacznie lepsze właściwości cieplne (pozorną przewodność cieplną, ciepło właściwe, współczynniki przejmowania ciepła) niż sam materiał PCM.

Elementy tworzące zawiesinę wytworzą się z niektórych wosków, parafin i kwasów tłuszczowych, także pokazanych na slajdzie nr 23. Materiały PCM wykorzystywane w nośnikach energii powinny spełniać dwa zasadnicze warunki:

- muszą mieć przemianę fazową w pożądanym dla systemów klimatyzacji przedziale temperaturowym, czyli w granicach 5 + 12°C;
- objętości właściwe fazy ciekłej i stałej muszą w przybliżeniu być takie same i niezbyt różnić się od objętości właściwej wody, będącej nośnikiem zawiesiny.

Dodatkowo, pożądanym jest w miarę duży efekt cieplny przemiany fazowej oraz jej stabilność w długich okresach użytkowania, jak również duża przewodność cieplna samego materiału PCM i brak negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015 30

ZAWIESINY ELEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MATERIAŁY PCM DO ZASTOSOWAŃ W KLIMATYZACJI ITC

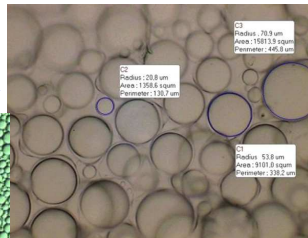
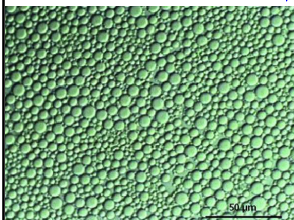
Rozważane są dwa sposoby dystrybucji materiałów PCM w nośniku energii wtórnego obiegu chłodniczego:

1. Materiał ulegający przemianom fazowym zamknięty jest w mikrokapsułkach tworzących zawiesinę w wodzie. W literaturze anglosaskiej układ ten jest zwany **MPCM (Microencapsulated PCM slurries - zawiesiny MPCM)**;
2. Rozdrobnienie materiału PCM do postaci emulsji tworzącej fazę ciągłą z nośnikiem zawiesiny. Materiał PCM dodawany jest w tym przypadku bezpośrednio do wody, bez żadnej osłony oddzielającej materiał PCM od wody. Zawieszony wcześniej w wodzie odpowiednio dobrane drobiny będące zalążkami nukleacji powodują narastanie ziaren z roztopionego materiału PCM. W efekcie powstaje emulsja PCM mająca charakter fazy ciągłej (**PCM slurries – zawiesiny PCM**).

Średnice mikrokapsulek mogą być zawarte w granicach od 1 μm do 1000 μm, zaś w przypadku emulsji drobiny PCM mają wymiary rzędu do kilku μm. Odpowiedni środek powierzchniowo czynny dodany do fazy nośnej zapobiega agregacji mikrodrobin.

ZAWIESINY ELEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MATERIAŁY PCM ITC

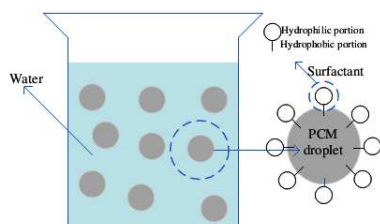
Emulsja PCM zawierająca 30% vol. RT10 (dostępna w handlu parafina będąca mieszaniną tetradekanu, pentadekanu i hexadekanu)



Zawiesina MPCM (n-tetradekan w osłonie żelatynowej)

Zdjęcia: Gang Li, Yunho Hwang, Reinhard Rademacher: Review of cold storage materials for air conditioning application, International Journal of Refrigeration 35 (2012) 2053 – 2077

ZAWIESINY ELEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MATERIAŁY PCM ITC

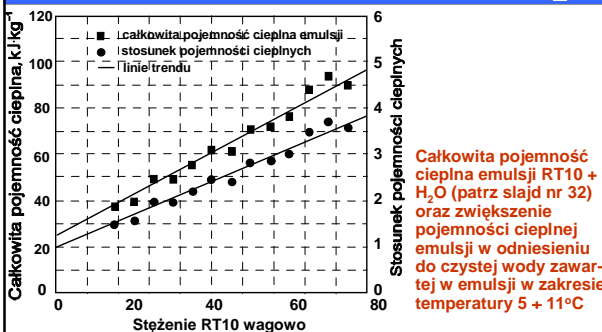


Działanie środka powierzchniowo czynnego zapobiegającego agregacji mikrocząstek PCM, a tym samym zapewniającego ich równomierną dyspersję w całej objętości fazy nośnej.

Rysunek:

Gang Li, Yunho Hwang*, Reinhard Rademacher: Review of cold storage materials for air conditioning application, International Journal of Refrigeration 35 (2012) 2053-2077

ZAWIESINY ELEMENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MATERIAŁY PCM DO ZASTOSOWAŃ W KLIMATYZACJI ITC



Rysunek na podstawie pracy: Li Huang, Marcus Petermann, Christian Doetsch: Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications, Energy 34 (2009) 1145 – 115

PODSUMOWANIE I WNIOSKI ITC

Z przedstawionych "niekonwencjonalnych" czynników wtórnych obiegów chłodniczych jedynie zawiesiny lodowe stosowane są już na większą skalę. Przed pozostałymi ciągle jeszcze przyszłość.

W chwili obecnej jest już szereg firm, które produkują przedstawione i omówione w niniejszym przeglądzie materiały, na razie w ilościach pozwalających na ich wykorzystanie w analitycznych pracach laboratoryjnych. Jednak ciągle jeszcze nie są poznane ich pełne właściwości termofizyczne i reologiczne. Przed ich zastosowaniem w praktyce trzeba uzupełnić wiedzę na ten temat.

Dziękuję za uwagę

WSTAWKA DO PREZENTACJI POŚWIECONEJ NOWYM CZYNNIKOM WTORNYCH OBIEGÓW CHŁODNICZYCH ITC

KLATRYMATY METANU

KLATRATY I HYDRATY (WODZIANY, ZWIĄZKI UWODNIONE)



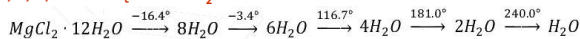
W chemii nieorganicznej **hydrat** jest związkiem chemicznym lub układem supramolekularnym (**klatratowym**), który zawiera w swojej strukturze cząsteczki wody zaokludowane^{*)} w jego sieci krystalicznej lub względnie trwałe połączone wiązaniami wodorowymi.

Hydraty związków nieorganicznych (sole uwodnione) - w uwodnionych solach woda nie tworzy wiązań kowalencyjnych z cząsteczkami soli, lecz jest wbudowana w ich sieć krystaliczną.

Sole uwodnione są zwykle nietrwałe termicznie. W określonej temperaturze przechodzą często spontanicznie w formę bezwodną, lub formę mniej uwodnioną.

Hydraty w większości dobrze rozpuszczają się w wodzie, przy czym proces rozpuszczania powoduje uwolnienie wody z sieci krystalicznej nawet, jeśli sama sól nie ulega dysocjacji.

Przykładem takiej soli jest **uwodniony chlorek magnezu MgCl₂**, który tworzy przezroczyste kryształy. Znane jej hydraty zawierają odpowiednio 2, 4, 6, 8 i 12 cząsteczek H₂O



Wells, A.F.: *Strukturalna chemia nieorganiczna*, Rozdz. 16. Woda i hydraty, WNT, Warszawa 1993

*) okludować: chem. zatrzymywanie substancji obcych

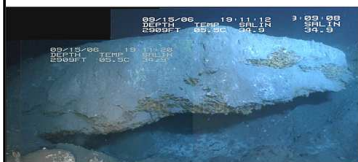
Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

37

KLATRAT METANU – BUDOWA KRYSZALICZNA



Hydrat klatratowy jest hydratem, w którym cząsteczki jednego związku są zamknięte w "klatce" utworzonej z cząsteczek wody. Wyglądem hydrat klatratowy przypomina lód.



Wielka (6x2x1,5 m) bryła klatratu metanu znaleziona na dnie Zatoki Meksykańskiej, http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/futuresupply/methanehydrates/projects/doeprojects/PrintFriendlyHTML_1_22593_22593.html

Zamknięta w klatce hydratu cząstka metanu - żółty węgiel i 4 białe atomy wodoru

<http://blogs.britannica.com/2013/11/melting-methane-new-thermometer-for-ancient-ocean>

Japończycy poinformowali o przeprowadzeniu udanego eksperymentu pozyskania gazu z klatratów metanu znajdujących się na głębokości około kilometra pod powierzchnią oceanu.

<http://kopalniawiedzy.pl/gaz-energia-klatrat-metanu,17698,12-marca-2013>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

38

PŁONĄCY KLATRAT METANU



Japan's Methane Hydrates and the Future of Global Energy (Posted March 19, 2013)

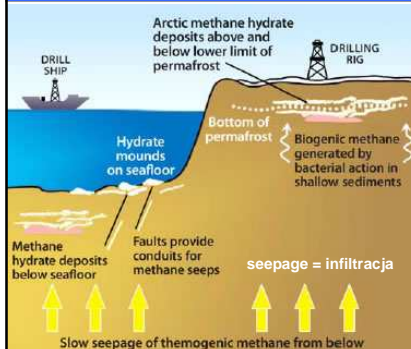


<http://theenergycollective.com/sbattaglia/200361/methane-hydrate-future-of-energy>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

39

ZŁOŻA KLATRATÓW METANU



Jeden m³ klatratu metanu uwalnia w warunkach normalnych 164 m³ metanu.

Topnienie wiecznej zmarzliny może uwolnić gigantyczne ilości metanu. Jest to jeden z czarniejszych scenariuszy efektów globalnego ocieplenia.

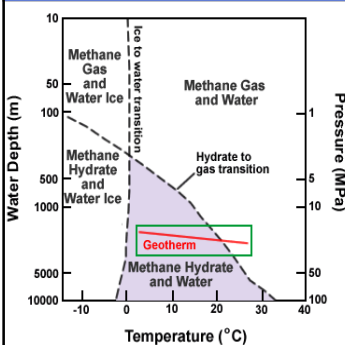
Także nierozważna eksploatacja podmorskich złóż gazu ziemnego/ropy może doprowadzić do uwolnienia metanu z klatratów.

<http://geology.com/articles/methane-hydrates/>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

40

KLATRATY METANU – STABILNOŚĆ STRUKTURY



This phase diagram shows water depth (pressure) on the vertical axis and temperature on the horizontal axis. The dashed lines separate stability fields of water, water ice, gas and gas hydrate. The line labeled "hydrate to gas transition" is significant. Conditions for the formation of methane hydrate occur below this line. Above this line methane hydrate will not form. The red line traces a geotherm (the change of temperature with depth at a specific location). Note how, as depth increases, the geotherm crosses the hydrate to gas transition line. This means that gas hydrate in sediments usually overlies free gas.

<http://geology.com/articles/methane-hydrates/>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

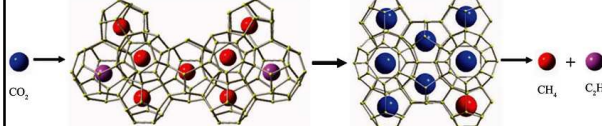
41

PROPOZYCJA ROZWIĄZANIA PROBLEMU OCHRONY ATMOSFERY (CH₄ i CO₂)



Potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (ang. global warming potential) dla metanu GWP_{CH₄} = 23, zaś dla CO₂ GWP_{CO₂} = 1
Dla porównania GWP_{R22} = 1700; GWP_{R23} = 12100

Powstała więc koncepcja podmiany cząsteczek metanu w klatratkach przez cząsteczki dwutlenku węgla, która teoretycznie pozwala połączyć procesy sekwestracji CO₂ z pozyskiwaniem metanu CH₄ z jego klatratów (produktem "ubocznym" jest etan C₂H₆, będący składnikiem gazu ziemnego, także palny):



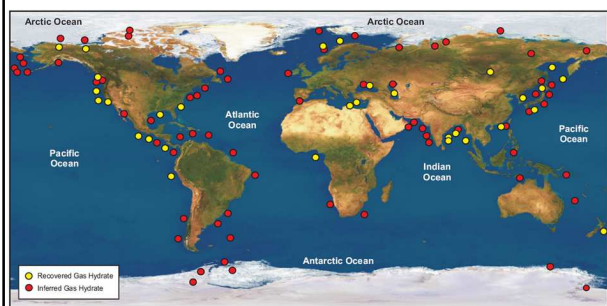
Źródło: Proceedings of the National Academy of Sciences
Youngjune Park, Do-Youn Kim, Jong-Won Lee, Dae-Gee Huh, Keun-Pil Park, Jaehyoung Lee and Huen Lee: *Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates*

Edited by James P. Kennett, University of California, Santa Barbara, CA, July 3, 2006

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChIEB, wtorek, 12 maja 2015

42

ROZPOZNANE I PERSPEKTYWICZNE ZASOBY KLATRATÓW METANU



<http://www.utexas.edu/news/files/Map-hydrates-canada1.jpg>

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChiEB, wtorek, 12 maja 2015

43

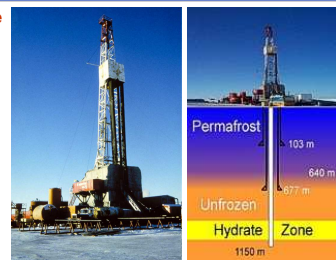
THE MALLIK METHANE HYDRATE SITE



The Mallik Methane Hydrate Site (or Mallik Gas Hydrate Production Research Well, Mallik test well) is located in the Beaufort Sea, Canada.

Mallik, nazwa indiańska, - mała niezamieszkała wyspa 50 km za kołem polarnym. W roku 1977 przy okazji poszukiwań ropy naftowej odkryto tam bogate złoża hydratów metanu.

Since 1998 an international consortium involving Canada, the US, Japan, India, and Germany realizes a research project led by the Geological Survey of Canada and the former Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JNOC), with participation by the United States Geological Survey (USGS), the United States Department of Energy (DOE)



http://en.wikipedia.org/wiki/Mallik_gas_hydrate_site

Dr hab. inż. Zbysław Pluta, prof. PW, ZChiEB, wtorek, 12 maja 2015

44