

ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗ ΨΥΚΤΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΝ ΜΕ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΝΕΡΟ/ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ

Κ. Καλλίτσης*, Γ. Παππά, Ε. Βουτσάς
Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα
(*kkallitsis@yahoo.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση αποτελεί μια από τις καλύτερες εναλλακτικές της ψύξης με συμπίεση ατμών. Ωστόσο, το εργαζόμενο ζεύγος νερού/LiBr, ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα, εμφανίζει μειονεκτήματα όπως διαβρωτικότητα και κίνδυνος κρυστάλλωσης. Η χρήση ιοντικών υγρών ως μέσα απορρόφησης νερού παρουσιάζεται ως μια ελπιδοφόρα λύση. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με τον εμπορικό προσομοιωτή Aspen Plus, χρησιμοποιώντας ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά ως απορροφητικά μέσα. Διαπιστώθηκε ότι ιοντικά υγρά με μικρό μήκος ανθρακικής αλυσίδας στο κατιόν και ανιόντα [Cl] και [DMP] παρουσιάζουν τις καλύτερες προοπτικές, καθώς, οι ψυκτικοί τους κύκλοι εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές συντελεστή λειτουργίας με τον κύκλο με LiBr και σχετικά μικρές τιμές λόγου ανακυκλοφορίας. Επιπλέον, διατυπώθηκε ένα κριτήριο, το οποίο λαμβάνει υπόψη τόσο την ισορροπία φάσεων, όσο και την ειδική θερμοχωρητικότητα του εργαζόμενου συστήματος, για την αξιολόγηση των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση, καθώς και η ζήτηση για ψύξη αυξάνονται με γρήγορο ρυθμό. Τα συμβατικά συστήματα ψύξης με συμπίεση ατμών καταναλώνουν μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας ή μηχανικού έργου. Για το λόγο αυτό, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στους ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση, οι οποίοι χρησιμοποιούν θερμότητα, σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας και αμελητέο μηχανικό έργο^[1]. Ένα από τα εργαζόμενα ζεύγη ψυκτικού/απορροφητικού μέσου που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι το νερό/LiBr^[1]. Ωστόσο, το υδατικό διάλυμα LiBr είναι επιρρεπές σε κρυστάλλωση και έχει έντονα διαβρωτικό χαρακτήρα^[2], με αποτέλεσμα, η αναζήτηση νέων εργαζόμενων ζευγών να αποτελεί τομέα σημαντικής έρευνας. Στα πλαίσια αυτά, τα τελευταία χρόνια, η ακαδημαϊκή κοινότητα διερευνά τη χρήση ιοντικών υγρών ως μέσα απορρόφησης νερού ή αμμωνίας^[3] σε ψυκτικούς κύκλους με απορρόφηση.

Τα ιοντικά υγρά είναι ουσίες που αποτελούνται από ιόντα, συνήθως, ένα οργανικό κατιόν, που περιέχει άζωτο ή φώσφορο και ένα οργανικό ή ανόργανο ανιόν. Εξαιτίας των σχετικά ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων, οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε υγρή κατάσταση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ή χαμηλότερα^[3]. Τα ιοντικά υγρά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες, όπως αμελητέα τάση ατμών, μη ευφλεκτότητα, υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που βρίσκονται στην υγρή κατάσταση. Επομένως, παρουσιάζουν την προοπτική να αντικαταστήσουν τα συμβατικά μέσα απορρόφησης στους ψυκτικούς κύκλους^[3].

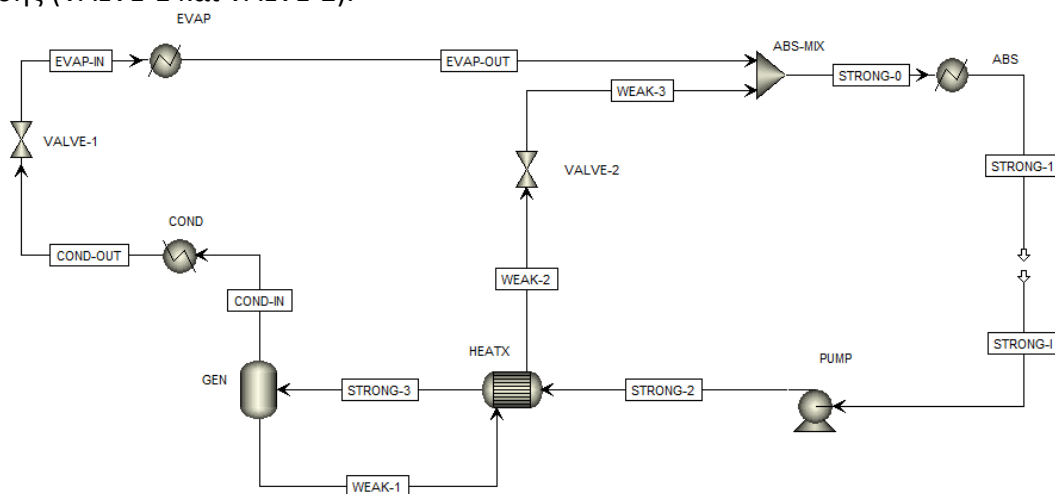
Ένα κριτήριο, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για την αξιολόγηση των απορροφητικών μέσων είναι αυτό της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E ^[2,3]. Σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η G^E είναι συνάρτηση της σύστασης του μίγματος και σε συστήματα με υψηλή χημική συγγένεια, όπως τα ζεύγη ψυκτικού/απορροφητικού μέσου, παρουσιάζει τιμές μικρότερες του μηδενός^[3]. Η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης (G^E_{min}) αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του μίγματος και έχει χρησιμοποιηθεί για την προκαταρκτική επιλογή των ιοντικών υγρών^[2,3].

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση της καταλληλότητας ιοντικών υγρών για χρήση ως απορροφητικά μέσα σε ψυκτικούς κύκλους και η συσχέτιση της απόδοσης με τη μοριακή δομή του ιοντικού υγρού και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του εργαζόμενου συστήματος. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με χρήση του εμπορικού προσομοιωτή Aspen Plus. Μελετήθηκαν ιμιδαζολικά ιοντικά υγρά ως απορροφητικά μέσα νερού, με διάφορα ανιόντα, καθώς και κατιόντα με διαφορετικό μήκος ανθρακικής αλυσίδας.

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

Ο ψυκτικός κύκλος με απορρόφηση μελετήθηκε με τον εμπορικό προσομοιωτή Aspen Plus V8.8. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση, ο οποίος, όπως και ο συμβατικός, περιλαμβάνει έναν εξατμιστήρα (EVAP) για την απορρόφηση θερμότητας από το ψυχόμενο χώρο και ένα συμπυκνωτήρα (COND) για την απομάκρυνση θερμότητας στο περιβάλλον. Επιπρόσθετα, το σύστημα αποτελείται από τον απορροφητή (ABS και ABS-MIX), τη γεννήτρια (GEN), μία αντλία (PUMP), έναν εναλλάκτη θερμότητας (HEATX) και δύο βαλβίδες εκτόνωσης (VALVE-1 και VALVE-2).



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση στο Aspen Plus.

Το εργαζόμενο σύστημα ενός κύκλου με απορρόφηση αποτελείται από το ψυκτικό μέσο, το οποίο, κατά την εξάτμισή του, παράγει το ψυκτικό φορτίο και το απορροφητικό μέσο, του οποίου ο ρόλος του είναι να απορροφάει τους αμούς του ψυκτικού σε χαμηλή πίεση στον απορροφητή και να τους απελευθερώνει σε υψηλότερη πίεση στη γεννήτρια, μέσω πρόσδοσης θερμότητας. Το ρεύμα εξόδου του απορροφητή, που είναι πλούσιο σε ψυκτικό μέσο, ονομάζεται ισχυρό διάλυμα (strong solution), ενώ το υγρό ρεύμα εξόδου της γεννήτριας, που είναι φτωχό σε ψυκτικό μέσο, αποτελεί το ασθενές διάλυμα (weak solution).

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε το νερό ως ψυκτικό μέσο και μια σειρά από ιοντικά υγρά ως απορροφητικά μέσα. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν αποτελούνται από ιμιδαζολικά κατιόντα, $[C_nMIM]$, με $n=1-6$ και από τα ακόλουθα ανιόντα: $[DMP]$, $[Cl]$, $[EtSO_4]$, $[Br]$, $[BF_4]$ και $[OTf]$. Εκτός από τα ιοντικά υγρά, εξετάστηκε και το συμβατικό μέσο απορρόφησης, $LiBr$. Για την αξιολόγηση των απορροφητικών μέσων θεωρήθηκε το σενάριο διαθέσιμης θερμότητας στους $100^\circ C$ και επιθυμητού επιπέδου ψύξης στους $10^\circ C$ και υπολογίστηκαν ο συντελεστής λειτουργίας (COP) και ο λόγος ανακυκλοφορίας (f), δείκτες που ορίζονται από τις εξισώσεις (1) και (2), αντίστοιχα:

$$COP = \frac{\text{Παραγόμενο ψυκτικό φορτίο}}{\text{Απαίτηση σε θερμότητα}} \quad (1)$$

$$f = \frac{\text{Μαζική παροχή ρεύματος εισόδου στη γεννήτρια}}{\text{Μαζική παροχή αερίου ρεύματος εξόδου από τη γεννήτρια}} \quad (2)$$

Σε ένα ψυκτικό κύκλο, είναι επιθυμητές μεγάλες τιμές COP και μικρές τιμές f . Στην περίπτωση που η ποσότητα του απορροφητικού μέσου στο αέριο ρεύμα εξόδου της γεννήτριας είναι αμελητέα σε σχέση με αυτή του ψυκτικού, ο λόγος ανακυκλοφορίας μπορεί να υπολογιστεί από τις μαζικές συγκεντρώσεις του απορροφητικού μέσου σε ισχυρό και ασθενές διάλυμα, W_{strong} και W_{weak} (όπου $W_{strong} < W_{weak}$), σύμφωνα με την εξίσωση (3):

$$f = \frac{W_{weak}}{W_{weak} - W_{strong}} \quad (3)$$

Για το εργαζόμενο σύστημα του κύκλου, η ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, μέσω της μεθοδολογίας γ-Φ, για ένα συστατικό i , εκφράζεται από την εξίσωση (4):

$$y_i \cdot \Phi_i^V \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^S \cdot \Phi_i^S \cdot (Pe)_i \quad (4)$$

Λόγω της αμελητέας τάσης ατμών του απορροφητικού μέσου, η συγκέντρωσή του στην αέρια φάση θεωρείται μηδενική. Επιπλέον, εξαιτίας των χαμηλών πιέσεων που επικρατούν σε ένα ψυκτικό κύκλο, η αέρια φάση μπορεί να θεωρηθεί ιδανική και ο όρος $\Phi_i^S \cdot (Pe)_i$ προσεγγιστικά ίσος με τη μονάδα. Με τις παραδοχές αυτές, η εξίσωση (4) για το νερό απλοποιείται στην εξίσωση (5):

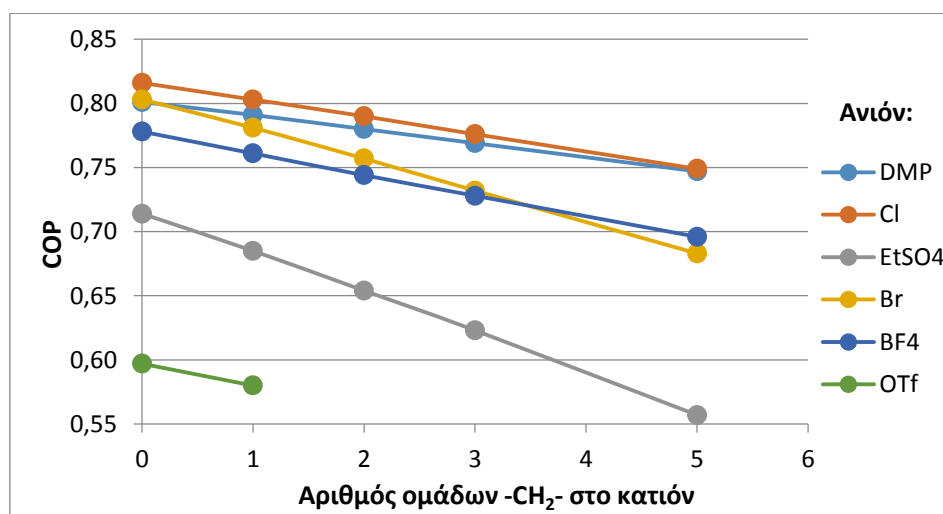
$$P = x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^S \quad (5)$$

Επομένως, για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων απαιτείται η χρήση ενός θερμοδυναμικού μοντέλου συντελεστή ενεργότητας. Στην περίπτωση των συστημάτων νερού/ιοντικού υγρού χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UNIFAC [2], ενώ στην περίπτωση του συστήματος νερού/LiBr η εξίσωση NRTL. Οι παράμετροι της εξίσωσης NRTL προέκυψαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα [4].

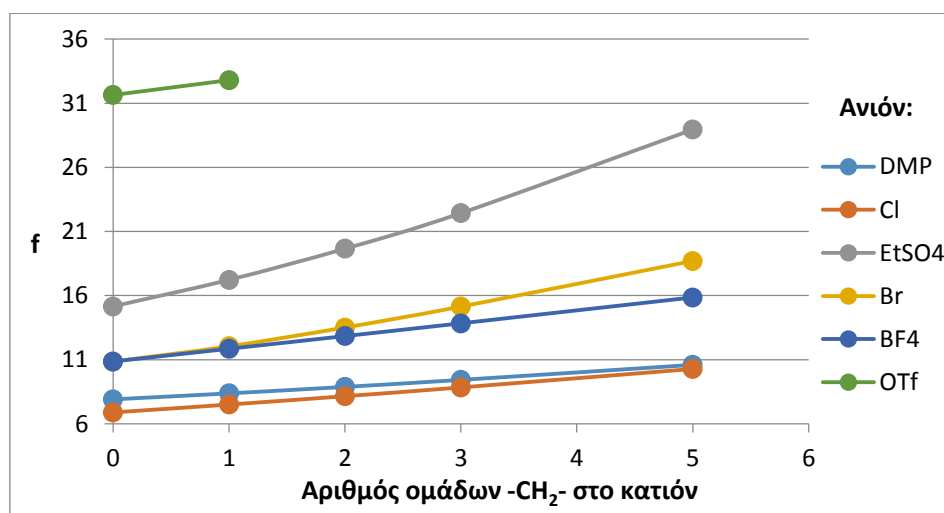
Επίσης, απαραίτητη για τους ενεργειακούς υπολογισμούς είναι η γνώση της ειδικής ενθαλπίας του εργαζόμενου μίγματος. Στην περίπτωση των ιοντικών υγρών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συνεισφοράς ομάδων [5] για την πρόρρηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας, ενώ τα αποτελέσματά της διορθώθηκαν κατάλληλα, με στόχο την περιγραφή των, διαθέσιμων στη βιβλιογραφία, πειραματικών δεδομένων.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η σύγκριση της καταλληλότητας των ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα πραγματοποιήθηκε μέσω του υπολογισμού των δεικτών απόδοσης του αντίστοιχου ψυκτικού κύκλου. Στα Σχήματα 2 και 3 φαίνονται οι υπολογιζόμενες τιμές COP και f .



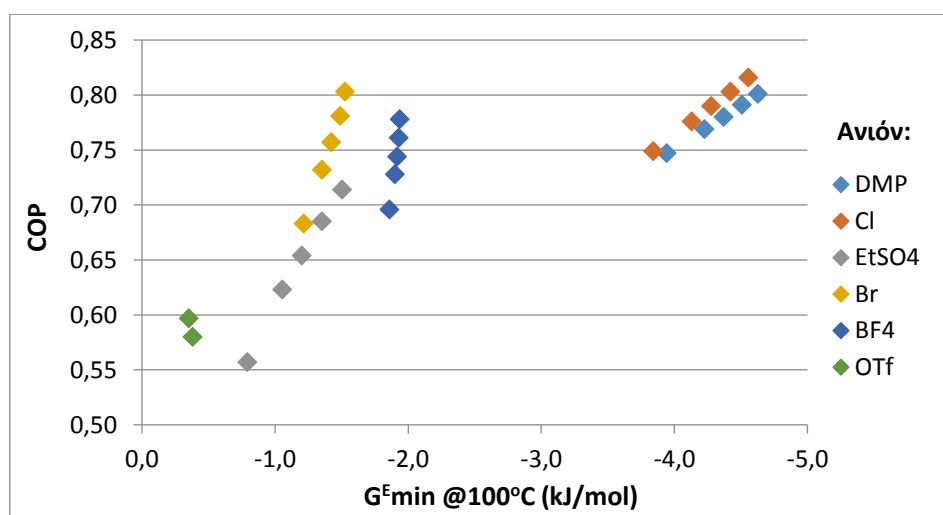
Σχήμα 2. Συντελεστής λειτουργίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου.



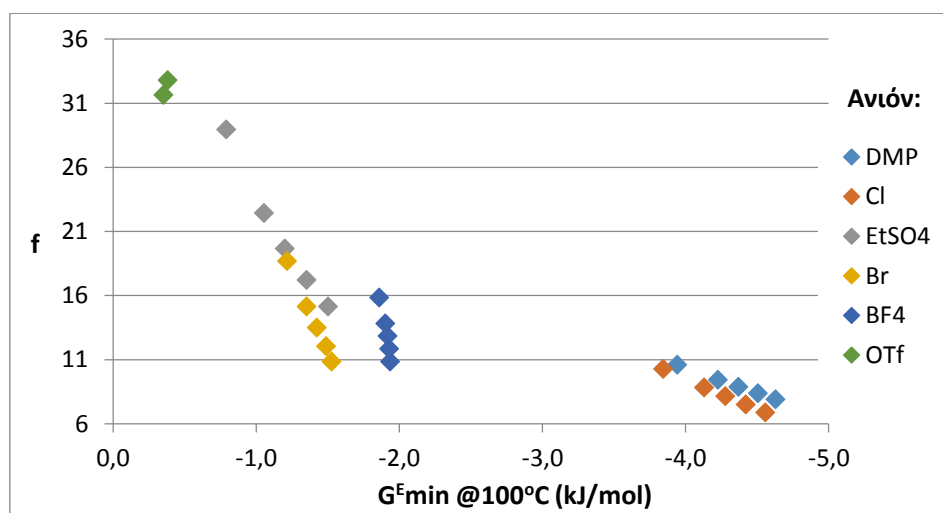
Σχήμα 3. Λόγος ανακυκλοφορίας ψυκτικών κύκλων με ιοντικά υγρά συναρτήσει του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου.

Παρατηρείται ότι αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου οδηγεί σε χειρότερη συμπεριφορά, ενώ από τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν, αυτά με ανιόν [Cl] και [DMP] εμφανίζουν τους καλύτερους δείκτες απόδοσης. Το συμβατικό εργαζόμενο σύστημα νερού/LiBr, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, παρουσιάζει COP=0,78, τιμή παραπλήσια εκείνης των καλύτερων ιοντικών υγρών. Αντίθετα, το ίδιο σύστημα εμφανίζει μικρότερη τιμή λόγου ανακυκλοφορίας ($f=4,5$) από όλα τα συστήματα με ιοντικά υγρά.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η συσχέτιση της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου με τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του εργαζόμενου συστήματος. Η ύπαρξη ενός δείκτη ο οποίος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα και αξιόπιστα για την πρόρρηση της συμπεριφοράς ενός απορροφητικού μέσου είναι πολύτιμη. Σε πρώτη φάση, εξετάστηκε το κριτήριο της G^E . Στα Σχήματα 4 και 5 φαίνεται η εξάρτηση των δεικτών COP και f από την τιμή G^E_{min} του συστήματος νερού/ιοντικού υγρού.



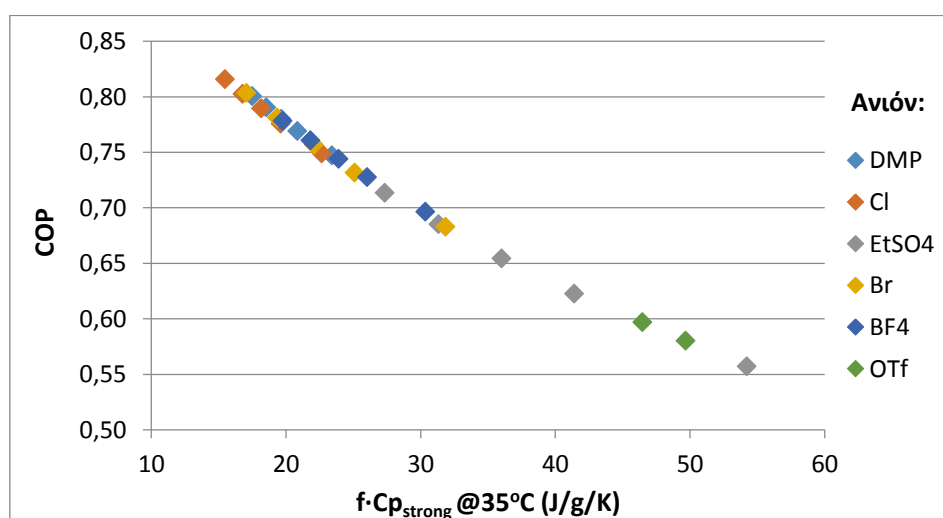
Σχήμα 4. Εξάρτηση συντελεστή λειτουργίας από την τιμή G^E_{min} του εργαζόμενου συστήματος στους 100°C.



Σχήμα 5. Εξάρτηση λόγου ανακυκλοφορίας από την τιμή G^E_{min} του εργαζόμενου συστήματος στους 100°C .

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4 και 5, δεν παρατηρείται σαφής συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του ψυκτικού κύκλου και της G^E_{min} του εργαζόμενου συστήματος. Συγκεκριμένα, το κριτήριο της G^E μπορεί, γενικά, να εφαρμοστεί σε ιοντικά υγρά με το ίδιο ανιόν, αλλά δύσκολα μπορεί να γενικευτεί σε ιοντικά υγρά με διαφορετικά ανιόντα. Στην τελευταία περίπτωση, συστήματα με πολύ διαφορετικές τιμές G^E_{min} ενδέχεται να οδηγούν στις ίδιες ή παραπλήσιες τιμές COP. Επιπλέον, η ισορροπία φάσεων, που εκφράζεται μέσω της G^E , δεν είναι η μόνη παράμετρος που επιδρά στην απόδοση του ψυκτικού κύκλου.

Στην εργασία αυτή διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος $f \cdot C_{p_{strong}}$ (όπου $C_{p_{strong}}$ η ειδική θερμοχωρητικότητα του ισχυρού διαλύματος που εισέρχεται στη γεννήτρια) αποτελεί καλύτερο κριτήριο επιλογής του απορροφητικού μέσου, καθώς ο λόγος ανακυκλοφορίας συνδέεται άμεσα με την ισορροπία φάσεων του εργαζόμενου συστήματος, ενώ η ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος συνδέεται με τις απαιτήσεις σε θερμότητα του ψυκτικού κύκλου. Η εξάρτηση του συντελεστή λειτουργίας από το γινόμενο $f \cdot C_{p_{strong}}$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6. Εξάρτηση συντελεστή λειτουργίας από την τιμή $f \cdot C_{p_{strong}}$ στους 35°C .

Το παραπάνω κριτήριο φαίνεται να επιτρέπει την αξιόπιστη σύγκριση της καταλληλότητας των ιοντικών υγρών. Η εφαρμογή του περιλαμβάνει, αρχικά, την επίλυση της ισορροπίας φάσεων στις εκάστοτε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης της γεννήτριας και του απορροφητή, με στόχο την εύρεση των συστάσεων του ασθενούς και του ισχυρού διαλύματος και κατ' επέκταση, μέσω της εξίσωσης (3), του λόγου ανακυκλοφορίας. Στη συνέχεια, με γνωστή τη σύσταση του ισχυρού

διαλύματος, η ειδική θερμοχωρητικότητα του μπορεί να υπολογιστεί ως ο σταθμισμένος μέσος όρος της ειδικής θερμοχωρητικότητας του ψυκτικού και του απορροφητικού μέσου.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη του ψυκτικού κύκλου με απορρόφηση με χρήση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών ως απορροφητικά μέσα νερού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ιοντικά υγρά που αποτελούνται από κατιόν με μικρό μήκος ανθρακικής αλυσίδας και τα ανιόντα [Cl] και [DMP] εμφανίζουν τους καλύτερους δείκτες απόδοσης.

Όσον αφορά την προοπτική αντικατάστασης του συμβατικού απορροφητικού μέσου LiBr, διαπιστώθηκε ότι η χρήση ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών παρουσιάζει το πλεονέκτημα υψηλών τιμών συντελεστών λειτουργίας, αλλά υστερεί στην περίπτωση του λόγου ανακυκλοφορίας. Εξαιτίας της μεγάλης τους ποικιλίας, θεωρείται βέβαιο ότι στο μέλλον θα βρεθούν ακόμα πιο υποσχόμενα ιοντικά υγρά.

Τέλος, η χρήση του κριτηρίου της G^E του εργαζόμενου συστήματος μπορεί να αξιοποιηθεί για την προκαταρκτική επιλογή των απορροφητικών μέσων, δεν φαίνεται, όμως, να οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα, κατά τη σύγκριση ιοντικών υγρών με διαφορετικά ανιόντα. Αντίθετα, διαπιστώθηκε σαφής συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή λειτουργίας και του γινομένου του λόγου ανακυκλοφορίας με την ειδική θερμοχωρητικότητα του μίγματος εισόδου της γεννήτριας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Somers, A. Mortazavi, Y. Hwang, R. Radermacher, P. Rodgers, S. Al-Hashimi. *Applied Energy* 88 (2011) 4197-4205.
- [2] L. Dong, D. Zheng, J. Li, N. Nie, X. Wu. *Fluid Phase Equilibria* 348 (2013) 1-8.
- [3] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, N. Nie. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 37 (2014) 47-68.
- [4] D.A. Boryta, A.J. Maas, C.B. Grant. *Journal of Chemical and Engineering Data* 20 (1975) 316-319.
- [5] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2148-2153.