

УДК 621.564.3

Свойства водно-органических хладоносителей с высоким содержанием пропиленгликоля

Д-р техн. наук **В.В. КИРИЛЛОВ,**
А.Е. СИВАЧЕВ
СПбГУНиПТ, e-mail: talrush@mail.ru

Разработаны хладоносители на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов с высоким (40–55 % мас.) содержанием пропиленгликоля. Хладоносители имеют низкие температуры замерзания (–40...–45 °С), обладают удовлетворительными теплофизическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Одно из достоинств разработанных систем – низкая коррозионная активность, что позволяет использовать их без ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: хладоноситель, водно-пропиленгликолевые растворы, теплофизические свойства, коррозионная активность.

PROPERTIES OF WATER-ORGANIC COOLANTS AT HIGH PROPYLENE GLYCOL CONTENT

Dr. of Science **V.V. KIRILLOV,**
A.E. SIVACHEV, St. Petersburg State University for Low Temperature and Food Technology,
e-mail: talrush@mail.ru

Coolants were developed on the basis of electrolytic water-propylene-glycol solutions at high propylene glycol content (40-55% mass.). Coolants are characterized by low temperatures of freezing (–40...–45 °С), and satisfactory thermal and physical, physicochemical and exploitation properties as well. One of the advantages of the systems elaborated is low corrosiveness that allows using them without corrosion inhibitors.

Key words: coolant, water-propylene-glycol solutions, thermal and physical properties, corrosiveness.

В настоящее время на предприятиях, использующих искусственный холод, в качестве промежуточных хладоносителей (ХН) широко применяются водно-пропиленгликолевые растворы (ВПГ-растворы) с массовой долей пропиленгликоля (ПГ) до 20 %. Такие растворы имеют удовлетворительные показатели по теплофизическим и физико-химическим свойствам: удельной теплоемкости c_p , теплопроводности λ , вязкости μ , плотности ρ , а также по коррозионной активности.

С увеличением массовой доли пропиленгликоля и понижением температуры теплопередающие свойства растворов этих хладоносителей ухудшаются [8].

Удельная теплоемкость и теплопроводность являются одними из важнейших характеристик ХН, работающих при низких температурах. Высокая теплоемкость позволяет снизить объем перекачиваемой жидкости для обеспечения холодопроизводи-

тельности системы и, таким образом, уменьшить габаритные размеры холодильной установки, в частности снизить мощность и размеры циркуляционных насосов, уменьшить диаметры труб контура промежуточного хладоносителя.

Характер изменения температуры замерзания t_3 (точнее, начала кристаллизации) ВПГ-растворов в широком диапазоне объемных долей пропиленгликоля φ^* приведен на диаграмме состояния, на которой ясно видна точка эвтектики при объемной доле ПГ 60 % (рис. 1).

Растворы с содержанием ПГ более 50 % имеют низкие t_3 , однако их использование лимитируется высокой вязкостью, достигающей при –50 °С значений около 300 мПа·с (рис. 2).

* Объемная доля пропиленгликоля φ связана с его массовой долей ω соотношением: $\varphi = \omega \rho_{\text{ПГ}} / \rho_{\text{ВПГ}}$, где $\rho_{\text{ПГ}}$ – плотность пропиленгликоля, $\rho_{\text{ВПГ}}$ – плотность водно-пропиленгликолевого раствора.

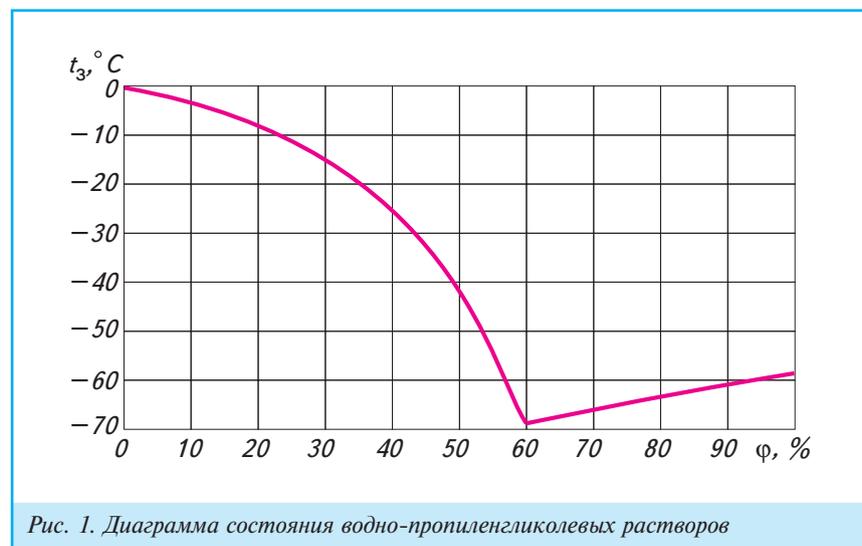


Рис. 1. Диаграмма состояния водно-пропиленгликолевых растворов

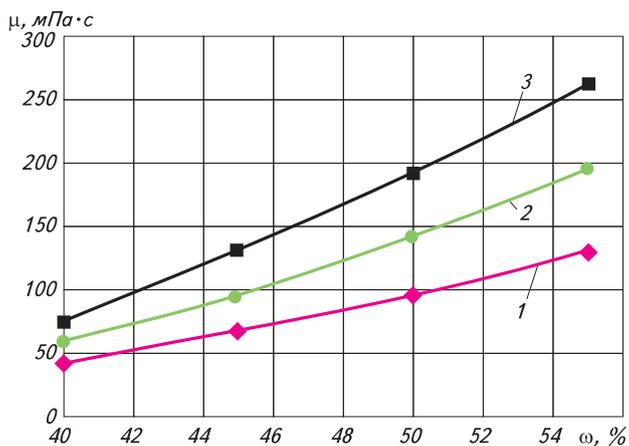


Рис. 2. Значения динамической вязкости μ ВПГ-растворителя в зависимости от массовой доли ω ПГ при различных температурах: 1 – температура $t = -30^\circ\text{C}$; 2 – $t = -40^\circ\text{C}$; 3 – $t = -50^\circ\text{C}$

Из рис. 2 видно также, что значения динамической вязкости линейно растут с увеличением концентрации пропиленгликоля, причем угол наклона кривых к оси абсцисс возрастает из-за увеличения степени структурированности растворителя за счет разветвленной сетки водородных связей (Н-связей) между молекулами воды и пропиленгликоля.

Возможность и область применения ХН определяются совокупностью его теплофизических и физико-химических свойств. В табл. 1 представлены

значения теплофизических характеристик ВПГ-растворов, вычисленные по формулам, приведенным в [3]. Кроме того, в табл. 1 приведены значения теплофизического критерия K , который отражает гидравлические и тепловые характеристики, а также температуру замерзания ХН. Чем выше значения теплофизического критерия, тем в большей степени выражена совокупность свойств данного хладоносителя, определяющих энергозатраты на его транспортировку по трубопроводу [4].

Таблица 1
Теплофизические характеристики водных растворов пропиленгликоля при различных температурах

Массовая доля ПГ ω , %	Температура замерзания t_3 , °C	Рабочая температура t , °C	Плотность ρ , г/см ³	Удельная теплоемкость c_p , кДж/(кг·K)	Теплопроводность λ , Вт/(м·K)	Динамическая вязкость μ , мПа·с	Теплофизический критерий K
30	-13,5	-5	1037	3,89	0,341	32,05	0,103
		-10	1061	4,28	0,322	43,45	0,059
40	-21,8	-15	1067	4,25	0,298	59,82	0,051
		-20	1073	4,22	0,275	74,72	0,047
45	-26,5	-15	1066	4,28	0,302	66,21	0,038
		-20	1073	4,23	0,278	95,32	0,031
		-25	1079	4,20	0,253	131,62	0,024
50	-31,8	-20	1071	4,24	0,282	94,95	0,019
		-25	1077	4,21	0,257	140,73	0,014
		-30	1084	4,18	0,232	199,26	0,006
55	-37,6	-25	1074	4,23	0,262	129,67	0,002
		-30	1080	4,19	0,237	196,05	0,0009
		-35	1087	4,18	0,211	282,12	0,0005

Из табл. 1 следует, что при одной и той же массовой доле пропиленгликоля в растворе с уменьшением температуры значения всех теплофизических параметров, кроме динамической вязкости, уменьшаются, тогда как последняя увеличивается, причем в значительной степени. Значения K уменьшаются с уменьшением температуры и увеличением массовой доли ПГ.

Проведенная комплексная оценка эффективности водно-органических хладоносителей с содержанием пропиленгликоля 40–55 % показала, что водно-пропиленгликолевые хладоносители при рабочих температурах -20°C и ниже являются малопригодными для использования в качестве промежуточного хладоносителя вследствие их высокой вязкости (74,72...282,12 мПа·с) и малых значений теплофизического критерия (0,047...0,0005). Для сравнения: вязкость 20%-ного ВПГ-раствора ($t_3 = -7,1^\circ\text{C}$) при температуре -5°C составляет 5,25 мПа·с, а значение теплофизического критерия – 0,196. Таким образом, по количественным показателям, характеризующим возможность использования ВПГ-растворов в качестве хладоносителей, 20%-ные растворы имеют преимущества по сравнению с растворами с более высокой массовой долей пропиленгликоля.

На сегодняшний день при использовании водно-пропиленгликолевого раствора в качестве хладоносителя достижимы рабочие температуры до -10°C , что не всегда соответствует современным температурным требованиям к ХН, когда их рабочая температура должна быть ниже -30°C (например, при быстром замораживании пищевых продуктов).

Для этих целей могут подойти электролитные растворы ВПГ с высоким содержанием ПГ (40 % по массе и выше), обладающие удовлетворительными теплофи-

зическими свойствами, а также невысокой коррозионной активностью и рабочими температурами ниже $-40...-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ранее было показано [1], что для модернизации свойств хладоносителя по вязкости, температуре замерзания и по теплофизическим характеристикам целесообразно использовать растворы электролитов в ВПГ-растворителе, которые по совокупности показателей превосходят хладоносители на основе водно-пропиленгликолевых растворов в отсутствие электролитов. Роль электролита в растворах заключается в изменении (увеличении или уменьшении) вязкости, происходящем из-за разрыва водородных связей между молекулами смешанного растворителя и образования сольватированных ионов. Научно обоснованный выбор электролита, основанный на учете энергии и характера сольватации ионов [6], позволяет получать трехкомпонентные электролитные растворы ХН с благоприятными теплофизическими и технико-эксплуатационными свойствами. В частности, благоприятными факторами являются увеличение холодопроизводительности и холодильного коэффициента на 20 и 13 % соответственно и возрастание эксергетического КПД испарителя [5].

Наличие электролита в ВПГ-растворителе обеспечивает высокую концентрацию ионов, между которыми происходит электростатическое взаимодействие (ассоциация), приводящее к образованию ионных пар и более крупных ассоциатов. Ассоциации подвергаются сольватированные ионы, связывающие определенное количество молекул растворителя в сольватные комплексы.

При ассоциации ионов и сольватации уменьшается общее число частиц, в том числе и молекул растворителя. Концентрация, точнее, активность раство-

рителя уменьшается, и в соответствии с законом Рауля снижается давление пара над раствором, что приводит к понижению температуры замерзания раствора, а значит, к увеличению Δt_3 .

Расчетные и опытные данные показали, что на величину Δt_3 в большей степени влияют числа сольватации катиона и аниона, чем ассоциация ионов, которая невелика в используемых растворителях с высоким значением диэлектрической проницаемости. Поскольку числа сольватации определенным образом зависят от природы ионов и растворителя, можно выбрать электролит, присутствие которого в водно-пропиленгликолевом растворителе приводит к значительному понижению температуры замерзания. Следует иметь в виду тот факт, что электролиты, значительно понижающие вязкость раствора, мало способствуют понижению его t_3 и наоборот. Это обстоятельство вызывает определенные трудности при оптимизации свойств ХН.

Необходимые свойства таких трехкомпонентных растворов можно обеспечить путем варьирования природы и concentra-

ции самого электролита, а также массовой доли пропиленгликоля в растворе.

В последнее время в СПбГУ-НиПТ, в частности на кафедре ОНиАХ, ведутся работы по усовершенствованию свойств ХН с массовой долей основного компонента в растворе более 40 %. Одним из важных направлений является разработка хладоносителей с низкой (ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурой замерзания, относительно невысокой вязкостью и малой коррозионной активностью на основе электролитных ВПГ-растворов, в которых в качестве электролитов используются галогениды щелочных металлов.

На рис. 3 представлено сравнение зависимостей вязкости водно-солевых, водно-пропиленгликолевых и водно-пропиленгликолевых электролитных (ВПГЭ) растворов от температуры.

Во всем интервале рассмотренных температур вязкость ВПГЭ-хладоносителей ниже, чем у раствора CaCl_2 и ВПГ. Анализ теплофизических и эксплуатационных свойств ВПГ и ВПГЭ выявил преимущество последних и по этим показателям, что отражено в [5]. Значения теплофизическо-

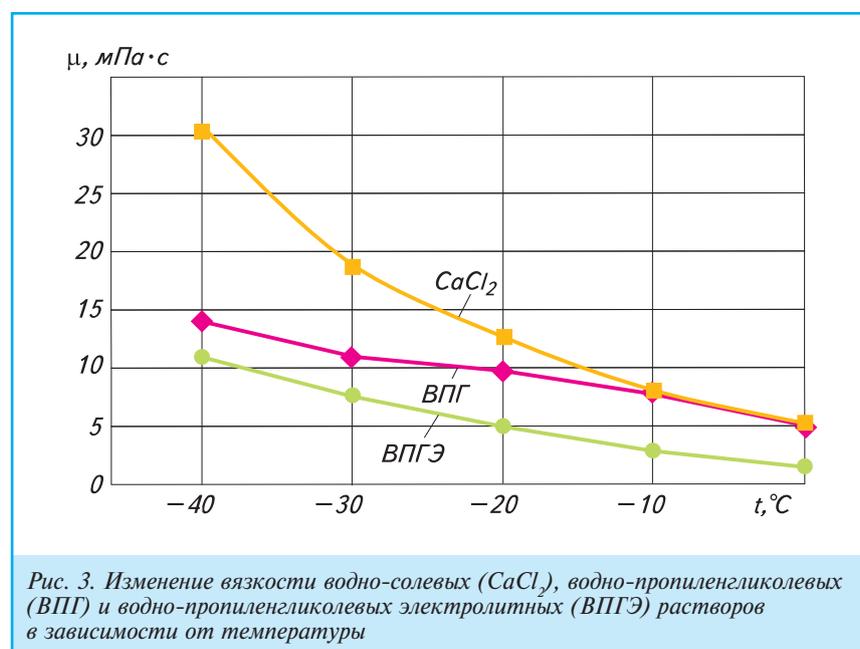


Рис. 3. Изменение вязкости водно-солевых (CaCl_2), водно-пропиленгликолевых (ВПГ) и водно-пропиленгликолевых электролитных (ВПГЭ) растворов в зависимости от температуры

го критерия для ВПГЭ-хладоносителей в зависимости от ω и концентрации электролита находятся в интервале от 0,21 до 0,033. Поэтому для достижения необходимых энергетических и эксплуатационных характеристик работы холодильной машины авторами рекомендуется использовать в качестве промежуточного хладоносителя водно-пропиленгликолевые растворы, содержащие электролит.

Одним из требований, предъявляемых к хладоносителям, является их невысокая коррозионная активность по отношению к металлам.

Используемые на практике водно-солевые и водно-пропиленгликолевые хладоносители обладают значительной коррозионной активностью. В частности, скорость коррозии (мм/год) углеродистой стали при 20 °С и длительности испытаний 720–760 ч составляет: в 20%-ном растворе NaCl – 0,025; в 10%-ном растворе CaCl₂ – 0,032; в 20%-ном растворе CaCl₂ – 0,017; в 20%-ном ВПГ-растворе – 0,018.

Для сравнительной характеристики коррозионного поведения металлов в различных средах существует шкала коррозионной устойчивости [7]. По этой шкале металлы, используемые в холодильной промышленности, например сталь Ст20, должны иметь категорию «повышенная устойчивость». Скорость их коррозии по данной шкале составляет 0,001–0,01 мм/год. Коррозионная активность среды в этом случае характеризуется как низкая. Все названные выше хладоносители не попадают под эту категорию коррозионной среды, так как скорость коррозии стали Ст20 в этих ХН выше 0,01 мм/год. Поэтому их, как правило, используют вместе с ингибитором коррозии.

Ингибиторы избирательны по отношению к металлам и коррозионной среде, часто требуют соблюдения точной дозировки, т.е.

подбор ингибитора для защиты холодильного оборудования представляет сложную задачу. Кроме того, некоторые ингибиторы дороги и дефицитны, что еще в большей степени затрудняет их использование. Создание ХН, для которых не нужен ингибитор коррозии, приведет к снижению энергетических и эксплуатационных затрат в системах с промежуточными хладоносителями.

Стандартные методики испытаний позволяют достаточно просто и быстро оценить скорость коррозии образцов металлов и при этом получить сопоставимые данные [2]. При проведении коррозионных испытаний металла в разработанных ПВГЭ-хладоносителях в качестве основной характеристики скорости общей коррозии принимали показатель *ЛМ* [г/(ч·м²)] – потерю массы образца металла за определенный промежуток времени, отнесенную к единице площади. Использовали также показатель *КП* (мм/год) – глубину коррозионного проникновения за единицу времени. Зависимость между этими показателями скорости коррозии выражали формулой

$$КП = 8,76ЛМ/\gamma,$$

где γ – плотность металла, г/см³.

Коррозионные испытания стали Ст20 в двух- и трехкомпонентных растворах проводили в соответствии с ГОСТ 28084–89 на плоских шлифовальных пластинах в состоянии поставки металла, т.е. после оптимальной термической обработки. Опыты проводили при температуре 20 °С в течение 500 ч; их результаты сведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что скорость коррозии стали Ст20 в 17 из 21 приведенного раствора меньше 0,01 мм/год. Это позволяет констатировать, что коррозионная активность среды, представляющей собой водно-пропиленгликолевый электролитный раствор, может быть охарактери-

Таблица 2
Результаты коррозионных испытаний стали Ст20 в водно-органических электролитных растворах

Концентрация электролита, моль/кг	Скорость коррозии (мм/год) при массовой доле пропиленгликоля в растворе, %		
	30	40	45
0	0,0109	0,0094	0,0090
0,7	0,0139	0,0095	0,0085
1,2	0,0100	0,0088	0,0079
2	0,0136	0,0107	0,0074
2,2	0,0090	0,0084	0,0066
2,4	0,0084	0,0041	0,0044
2,5	0,0079	0,0039	0,0042

зована как низкая, а хладоносители на основе ВПГЭ-растворов могут быть использованы без ингибиторов коррозии. Уменьшение скорости коррозии металла в среде трехкомпонентного ХН, содержащего ПГ, воду и электролит, по сравнению с двухкомпонентными ХН, содержащими воду и соль или пропиленгликоль и воду, можно объяснить следующим образом.

Введение пропиленгликоля в раствор, содержащий воду и электролит, способствует снижению концентрации ионов за счет уменьшения степени электролитической диссоциации в смешанном водно-органическом растворителе по сравнению с водным раствором.

А при введении электролита в раствор, содержащий ПГ и воду, имеет место образование сольваток комплексов с ионами электролита, вследствие чего уменьшается коррозионная активность водно-пропиленгликолевого растворителя. Таким образом, можно сказать, что трехкомпонентный раствор электролита в ВПГ-растворителе является средой, благоприятной в коррозионном отношении, т.е. с низкой коррозионной активностью.

Варьируя определенным образом качественный и количе-

ственный состав компонентов, можно получать хладоносители с прогнозируемыми теплофизическими свойствами и коррозионной активностью.

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

✓ Водно-пропиленгликолевые растворы электролитов могут использоваться в качестве хладоносителей при более низких рабочих температурах, чем водные растворы ПГ в отсутствие электролита;

✓ ВПГЭ-растворы удовлетворяют требованиям ГОСТ 28084–89 по коррозионной активности и могут быть использованы как хладоносители без ингибиторов коррозии.

✓ Устойчивость стали Ст20 в среде разработанных хладоносителей может быть отнесена к категории «повышенная устойчивость».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов // Холодильная техника. 2007. №3.

2. Галкин М.Л. Метод оценки коррозионной активности хладоносителей в процессе длительной эксплуатации холодильных установок // Холодильная техника. 2010. № 2.

3. Иванов А.А., Поляков Р.И., Семенов А.Л., Сабуров А.Г. Расчетные зависимости теплофизических свойств хладоносителей применительно к задачам управления процессами брожения и дображивания в цилиндрических танках // Известия СПбГУНиПТ. 2002. № 1.

4. Кириллов В.В. Теплофизические свойства и коррозионная активность хладоносителей на основе водно-пропиленгликолевых растворов, содержащих электролит // Холодильная техника. 2006. №12.

5. Кириллов В.В., Герасимов Е.Д. Энергетическая эффективность применения хладоносителей на основе водно-пропиленгликолевых растворов электролитов // Холодильная техника. 2008. №12.

6. Кириллов В.В., Польская Ю.В. Влияние сольватации на относительную вязкость растворов галогенидов щелочных металлов и аммония в водно-пропиленгликолевом растворителе // Известия СПбГУНиПТ. 2006. №1.

7. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справ. изд. /А.М. Сухотин, А.Ф. Богачев, В.Г. Пальмский и др; Под ред. А.М. Сухотина, В.М. Беренблит. – Л.: Химия, 1988.

8. Успенская Л. А. Хладоноситель «Нордвэй» – лучшее становится доступным // Холодильный бизнес. 2003. № 12.



**РУССКИЕ
МЕДНЫЕ
ТРУБЫ**

*Выгодно
Быстро
Удобно*

**МЕДНЫЕ ТРУБЫ
ДЛЯ ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКИ
И СИСТЕМ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ
ВОЗДУХА ПО ASTM B280 И EN 12735-1**

г. Екатеринбург, ул. Репина, 78
тел.: (343) 310-19-46, 310-19-47, 310-19-48
e-mail: sale@coppertubes.ru
www.coppertubes.ru



Комплект Айс

www.coldstore.ru

Найдется все для сервиса и монтажа
ХОЛОДИЛЬНЫХ СИСТЕМ

127591, Москва, ул. Дубнинская, 79 Б
Телефон: +7 (495) 510-58-12, E-mail: info@coldstore.ru