

## **Основы создания и выбора хладоносителей с оптимальными свойствами для систем косвенного охлаждения**

К.х.н. Кириллов В.В., аспирант Сивачёв А.Е. Talrush@mail.ru

Санкт-Петербургский государственный университет  
низкотемпературных и пищевых технологий

*Основана и сформулирована концепция системного научно подхода к выбору хладоносителей, базирующаяся на использовании межчастичных взаимодействий в растворах и построении математических моделей, связывающих факторы и параметры оптимизации. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что по комплексу физико-химических, теплофизических и эксплуатационных свойств (вязкости, температура замерзания, коррозионной активности, коэффициент теплоотдачи) разработанные электролитсодержащие ВПГ хладоносители превосходят ныне используемые ВПГ хладоносители, не содержащие электролит.*

Ключевые слова: хладоноситель, электролит, водно-пропиленгликолевый растворитель, математическая модель, коррозионная активность.

Холод широко используется во многих отраслях промышленности, на транспорте, в научных исследованиях и в быту. В настоящее время на российских предприятиях для создания искусственного холода широко используются аммиачные холодильные установки (ХУ). Но, так как аммиак токсичен, образует взрывоопасные смеси с воздухом, предприятия стремятся максимально снизить аммиакоёмкость ХУ.

Один из основных путей снижения аммиакоёмкости – это создание систем косвенного охлаждения, при которых перенос тепла от охлаждаемого объекта к хладагенту холодильной машины (ХМ) осуществляется посредством промежуточной среды – хладоносителя (ХН).

ХУ с промежуточным ХН требуют дополнительных финансовых и энергетических затрат на создание контура циркуляции. Эти затраты можно существенно уменьшить за счёт оптимального выбора хладоносителя с наилучшей со-

вокупностью теплофизических, физико-химических и эксплуатационных свойств.

Практика и анализ литературных данных показывают, что для широкого использования в качестве поставщика холода температура замерзания промежуточного ХН должна быть не выше  $-30 \div -40^{\circ}\text{C}$ , при этом нижний предел фактически не ограничен. По нашей оценке при  $t = -20^{\circ}\text{C}$  ХН с наилучшими свойствами должен иметь: динамическую вязкость не более  $20 - 22 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ , теплоёмкость не менее  $2850 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ ; теплопроводность не менее  $0,280 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$  [4].

В качестве хладоносителя используются, как правило, водные растворы неорганических и органических солей и спиртов. Развитие науки, тенденции к повышению эффективности систем хладоснабжения привели к необходимости использования растворов электролитов в смешанных растворителях, в частности, водно-пропиленгликолевых (ВПГ) растворителях [2,3]. Эти системы характеризуются широким набором разнообразных свойств, связанных с различным характером внутри- и межмолекулярных взаимодействий, в частности, процессов ассоциации, комплексообразования, сольватации.

Научно-техническую проблему выбора ХН во многих научно-производственных центрах как у нас в стране, так и за рубежом пытаются решить эмпирически – путём выбора рецептур, предположительно способных обеспечить раствору хладоносителя комплекс свойств по указанным параметрам. Цель настоящей работы – обобщить исследования, проведённые по оптимизации свойств ХН для контуров промежуточного охлаждения, по снижению энергетических затрат на их эксплуатацию и наметить пути создания системного подхода к выбору хладоносителей. Разработка теории выбора ХН с комплексом оптимальных свойств, основанная на учёте взаимодействия между компонентами раствора, на использовании математико-аналитических методов, призвана решить важную для народного хозяйства научно-техническую проблему по повышению эффективности работы систем хладоснабжения.

Основные физико-химические свойства хладоносителя – вязкость, температура замерзания, водородный показатель рН, способность оказывать коррозирующее действие – так называемые вторичные свойства обусловлены его составом, уровнем ассоциации и сольватации молекул и наличием активных функциональных групп, т.е. его так называемыми первичными свойствами, вытекающими из природы ХН и его строения. Если направленно, с учётом известных (и предполагаемых) закономерностей воздействовать на хладоноситель

так, чтобы изменить определённым образом его первичные свойства, то соответствующим образом, в нужном направлении, в соответствии с закономерностями физической химии растворов изменятся и его вторичные свойства, те, которые в целом и определяют эффективность использования ХН.

Такое воздействие может быть осуществлено с помощью одного или нескольких компонентов, причём они не должны отрицательно влиять на другие свойства хладоносителя (токсичность, устойчивость, стоимость). Выбор компонентов, их влияние на первичные свойства, изменения в нужном направлении вторичных свойств ХН должны оставаться на функциональных зависимостях (качественных и количественных) одних свойств от других. Такой подход, как показали теоретические и экспериментальные исследования, целесообразно применять на растворах электролитов в смешанном ВПГ растворителе.

Варьируя с помощью метода планирования эксперимента качественный и количественный состав хладоносителя с учётом закономерностей комплексообразования и сольватации в растворах, можно получить композиции с улучшенными прогнозируемыми свойствами по вязкости и температуре замерзания, по способности оказывать коррозионное действие.

Вязкость, важная характеристика ХН, определяющая эффективность его использования, особенно при низких температурах. Проведённые нами исследования позволили научно обосновать и экспериментально подтвердить связь между характером изменения вязкости водно-пропиленгликолевых растворов и природой электролитов. В частности, установлено, что определяющим фактором является тип гидратации ионов электролитов, который количественно выражается посредством В-коэффициентов, принимающих положительные или отрицательные значения:

- если  $\mu/\mu_0 < 1$ , то  $B < 0$  (так называемая отрицательная вязкость);

- если  $\mu/\mu_0 < 1$ , то  $B > 0$ , где  $\mu, \mu_0$  - динамическая вязкость раствора и растворителя;  $B$  – коэффициент вязкости, характеризующий взаимодействие ионов с растворителем.

Впервые дана интерпретация относительной динамической вязкости ВПГ электролитных растворов через величину, всесторонне характеризующую взаимодействие между ионами и молекулами электролита – энтальпию сольватации. Это открывает большие возможности для выбора электролита с прогнозируемым эффективным действием по снижению вязкости ВПГ – растворителя являются электролиты  $KBr, KJ$ .

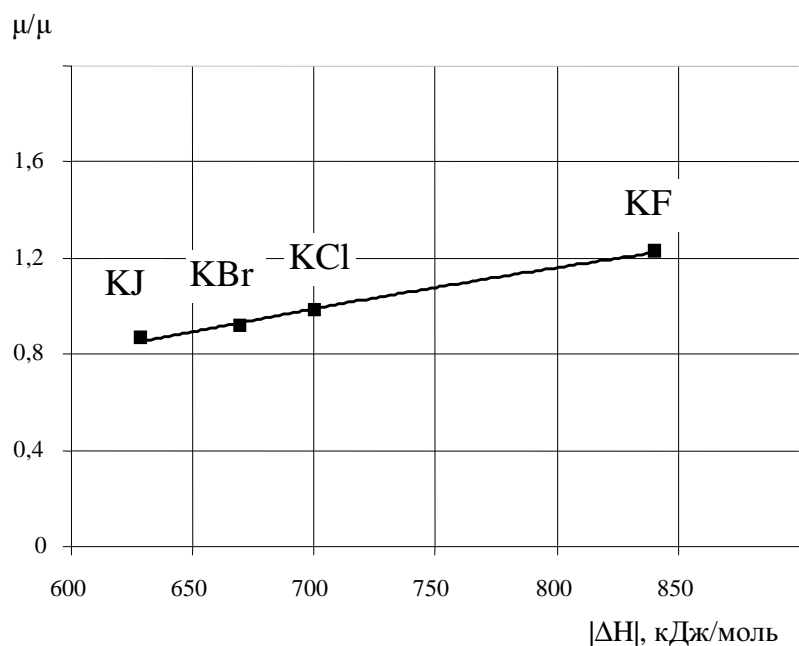


Рис. 1. Зависимость относительной динамической вязкости растворов галогенидов калия в водно-пропиленгликолевом растворителе от энтальпии гидратации галогенидов ( $\xi_{\text{ПГ}} = 26\%$ ;  $c_m = 2,0$  моль/кг).

Одним из главных факторов, определяющим свойства ХН, является природа электролита. Значительными факторами являются массовая доля пропиленгликоля в смешанном растворителе, концентрация электролита и температура замерзания.

С одной стороны, опытные данные подтвердили теоретические предположения о возможности целенаправленного изменения некоторых свойств хладоносителя в лучшую сторону (уменьшение вязкости, снижение температуры замерзания, уменьшение коррозионного воздействия на металл) посредством введения электролита в ВПГ растворитель. С другой стороны, в силу недостаточного развития теории сильных электролитов, вообще, и в смешанных растворителях, в частности, всесторонний учёт влияния факторов на физико-химические свойства ХН трудно поддаются детерминированному описанию с помощью термодинамических и критериальных уравнений. Поэтому представляется целесообразным осуществить математико-статистический подход к исследованию водно-ограниченных электролитных систем, т.е. перейти к изучению формальной связи между параметрами трехкомпонентного раствора.

Для исследования концентрации электролита (использовался электролит *KJ*), массовой доли ПГ в водно-пропиленгликолевом растворителе и температуры ( $x_1 - x_3$ -факторы оптимизации) на физико-химические ( $y_1 - y_5$ ) свойства

ХН (параметры оптимизации) использовали метод планирования эксперимента. Введём обозначения: массовая доля пропиленгликоля  $\xi, \% - x_3$ ; концентрация электролита  $C_m, \text{моль/кг} - x_1$ ; температура проведения эксперимента  $t, ^\circ\text{C} - x_2$ ; температура замерзания ХН  $t_3, ^\circ\text{C} - y_1$ ; плотность хладоносителя  $\rho, \text{кг/м}^3 - y_2$ ; теплоёмкость ХН  $C_p, \text{Дж/кг} \cdot \text{K} - y_3$ ; теплопроводность ХН  $\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{K)} - y_4$ ; динамическая вязкость ХН  $\mu, \text{мПа} \cdot \text{с} - y_5$ .

Факторы являются входными параметрами, а  $(y_1 - y_5)$  – параметрами или функциями отклика. С математической точки зрения задачей исследования является построение адекватной математической модели в виде уравнения регрессии, описывающей взаимосвязь между функциями отклика  $y_i$  и выходными параметрами:  $y_i = f(x_1, x_2, x_3)$

Наиболее распространённой моделью в задачах исследования является полином. В большинстве задач оказывается достаточным использование полинома второй степени:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + \dots$$

Коэффициенты уравнения, как правило, определяются с помощью компьютерных программ, реализующих метод наименьших квадратов.

Адекватность уравнения регрессии определяется мерой рассеяния экспериментальных значений функций отклика  $y_i$  относительно сглаженной кривой уравнения, характеризуемой, как правило, остаточной дисперсией:

$$S^2 = \frac{1}{(N - k)} \sum (y_n - y_{расч.н})^2 \quad \text{или} \quad S^2_{ост} = \frac{1}{(N - k)} \sum_{n=1}^N (y_n - f(x_{1n}, x_{2n}, x_{3n}))^2, \quad \text{где } N - \text{число}$$

экспериментальных точек,  $K$  – число оцениваемых коэффициентов регрессии,  $n$  – текущая точка,  $y_{расч.н}$  – текущее значение функции отклика, рассчитанное по уравнению регрессии в  $n$ -й точке.

Метод позволяет определить значения входных параметров эксперимента для получения адекватной математической модели, позволяющей, с одной стороны, оценить направление и степень влияния каждой входной переменной на выходной параметр, и с другой стороны – исследовать построение уравнений регрессии при решении задачи оптимизации. Кроме того, при минимальном числе опытов может быть осуществлено крутое восхождение к области с экстремальными значениями функций.

Для этого на первом этапе был выбран ортогональный полный факторный двухуровневый эксперимент (ПФЭ) типа  $2^3$ . При таком планировании каждый анализируемый фактор заменяется своим кодированным значением:

$X_i = (x_i - x_{0i}) / \Delta x_i$ , где  $x_{0i}$  - основной уровень варьирования;  $\Delta x_i$  - шаг варьирования.

После проведения замены переменных каждый входной параметр принимает только два значения «-1» и «+1», т.е. варьируется на двух уровнях – верхнем и нижнем.

Основной, верхний и нижний уровни, а также шаг варьирования переменных  $\Delta X_i$  определялись исходя из априорных теоретических предпосылок, согласно которым выходные параметры раствора чувствительны к содержанию его компонентов, в частности, электролита. Кроме того, прогнозируемые значения функций отклика, например по вязкости, могут быть обеспечены только в том случае, когда достигнута определенная (часто максимальная) концентрация растворенного вещества в ВПГ растворителе при той или иной температуре. Совокупность этих обстоятельств, а также отсутствие необходимости понижать вязкость растворов с  $\xi$  ПГ меньше 25%, обусловили выбор рациональной области варьирования:  $0,5 < x_1 < 2,5$ ;  $25 < x_3 < 45$ .

Для построения модели более высокого порядка, включающей коэффициенты при квадратичных членах  $b_{ii}$  полный факторный эксперимент ПФЭ  $2^3$  был дополнен до многоуровневого плана, который был обработан с использованием стандартных компьютерных программ, реализующих методы регрессионного анализа. При этом необходимость одновременного удовлетворения комплекса свойств в заданной области изменения входных параметров требует рассмотрения задачи оптимизации состава раствора как задачи отыскания условного экстремума функции при ограничениях, накладываемых другими выходными параметрами.

Параметры оптимизации при заданных ограничениях рассчитывают по уравнению второй степени, коэффициенты которого определены методом шаговой регрессии. Полученные с помощью компьютерной программы полиномиальные уравнения регрессии для температуры замерзания ( $t_3$ ), вязкости ( $\mu$ ), теплоемкости ( $c_p$ ), плотности ( $\rho$ ) и теплопроводности ( $\lambda$ ) имеют вид:

$$t_3 = 21,453 - 10,160x_1 - 1,092x_3 + 0,203x_1x_3 - 0,420x_1^2$$

$$\mu = -9,202 + 0,299x_2 + 0,507x_3 + 0,086x_1x_2 - 0,048x_1x_3 - 0,022x_2x_3 + 0,0072x_2^2$$

$$c_p = 4483 - 776,6x_1 + 3,400x_2 - 12,96x_3 + 74,35x_1^2$$

$$\rho = 995,8 + 140,1x_1 - 1,936x_2 + 0,902x_3 - 0,592x_1x_2 + 0,039x_2x_3 - 6,670x_1^2 + 0,0135x_2^2$$

$$\lambda = 0,591 - 0,076x_1 + 0,0020x_2 - 0,0054x_3 + 0,00052x_1x_3 - 0,000015x_2x_3 + 0,0100x_1^2$$

С помощью этих уравнений можно выбрать оптимальный состав ХН, который при определенной температуре, зависящей от температуры замерзания, обеспечивает физико-химические свойства, количественные показатели которых укладываются в область указанных ограничений.

Выбор ХН в известной мере лимитируется растворимостью электролита ВПГ-растворителе при различных температурах. Растворимость электролитов в воде определяется величиной  $\Delta\mu^s$ , равной разности свободных энергий образования твёрдофазного электролита ( $\Delta G^0$ ) и составляющих его ионов ( $\Delta G_{ион}^0$ ) в стандартном состоянии, т. е.  $\Delta\mu^s = \Delta G^0 - \Delta G_{ион}^0$  [1]. Закономерности изменения растворимости электролитов в воде можно использовать и для неводных и смешанных растворителей. В этом случае нужно использовать разность свободных энергий образования водных, неводных и смешанных растворов электролитов, то есть энергию переноса из воды в другой растворитель. Экспериментальные исследования и расчётные данные свидетельствуют о том, что существует ограниченное число электролитов, растворимость которых в водно-пропиленгликолевом растворителе уменьшается незначительно при понижении температуры до  $-20^\circ\text{C}$  и ниже [2]. Среди них можно назвать йодиды и бромиды калия и цезия, нитрат калия и др.

В сказанном выше описан поиск оптимального состава ВПГЭ ХН с йодидом калия, основная роль которого заключалась в снижении вязкости, а комплекс оптимальных свойств по всем другим параметрам, в том числе и по температуре замерзания (до  $-28^\circ\text{C}$ ), обеспечивала высокая массовая доля пропиленгликоля (25-45%).

Оптимальный состав хладоносителя может быть достигнут и при исследовании другого электролита, основное значение которого будет заключаться в снижении температуры замерзания, при этом массовая доля ПГ в смешанном растворителе может быть уменьшена до 12%-30%.

Исследования показали, что электролитом, способным активно влиять на понижения температуры замерзания, может быть хлорид натрия. Кроме благоприятных физико-химических характеристик с точки зрения их влияния на  $t_3$  растворов, хлорид натрия обладает и потребительскими достоинствами – он доступен и недорогой.

Коррозионные испытания трехкомпонентных хладоносителей проводили на двух видах стали Ст20 и 09Г2С по методике основанной на определении потери массы образцов показали, что скорость коррозии стали Ст20 в ВПГ растворе электролита NaCl в 2 раза меньше, чем в водном растворе этого же элек-

тролита (0,0202 мм/год и 0,0093 мм/год соответственно). Для выявления роли органического компонента и природы электролита на скорость коррозии были изучены водные, водно-пропиленгликолевые растворы электролитов NaCl, KBr, KI, CsCl.

Коррозия сталей в ВПГ-растворах электролитов протекает с меньшей скоростью по сравнению с водными растворами. Коррозийная активность раствора зависит от концентрации ионов, которая определяется степенью диссоциации электролита в растворе. Электролиты в водных растворах ионизируют практически нацело ( $\alpha = 1$ ), в смешанном водно-органическом растворителе степень ионизации значительно меньше. Уменьшение величины  $\alpha$  - обусловлено меньшей диэлектрической проницаемостью -  $\epsilon$  ВПГ-растворителя по сравнению с водными.

Свойства хладоносителя оказывают влияние на коэффициент теплопередачи в испарителе, на размер потерь от внешней необратимости, зависящих от разности между температуры ХН и температуры кипения хладагента в испарителе. За счёт возрастания температуры кипения в режиме совместной работы испарителя и конденсатора возрастает холодопроизводительность холодильной машины -  $Q_0$ ; холодильный коэффициент -  $\epsilon_d$  и электрическая мощность компрессора -  $N$ .

Теплопередача при движении внутри труб и каналов в значительной степени зависит от режима движения хладоносителя. При скоростях ХН, применяемых в настоящее время, и сравнительно небольших диаметрах труб течение водных растворов происходит почти целиком в области ламинарного и переходного режимов. На рис.2 показана зависимость чисел Рейнольдса (Re) от скорости движения исследуемых растворов при температуре  $t_{s2} = -10^\circ\text{C}$ . Из рис. 2 видно, что присутствие электролитов в ВПГ растворах резко повышает значения чисел Re и в рабочей области скоростей хладоносителя переводит режим их движения из ламинарного в переходный. Это в свою очередь, обеспечивает более высокие значения коэффициента теплоотдачи от хладоносителя к стенке трубы.



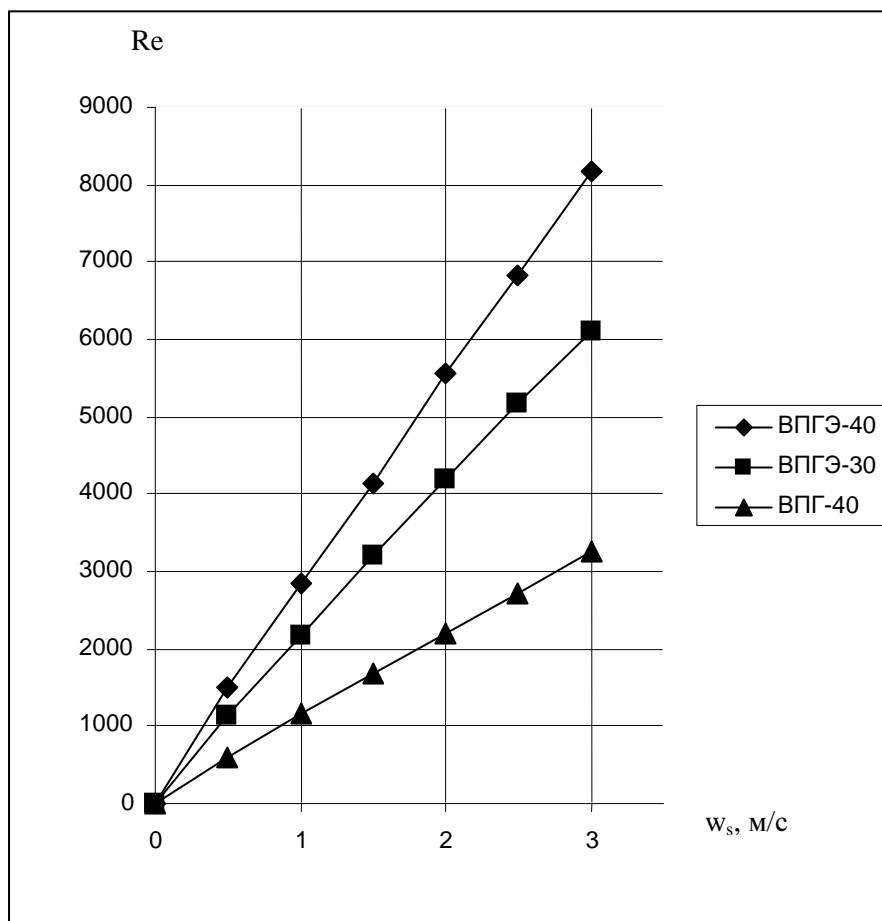


Рис. 2. Значение чисел  $Re$  в зависимости от скорости хладоносителя в трубе диаметром 20 мм при температуре  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Среди большого числа электролитных растворов (изучено влияние 27 электролитов) системы, содержащие  $KI$ ,  $KBr$ ,  $NaCl$  обладают преимуществом по сравнению с безэлектролитными ВПГ-растворами по вязкости, температуре кристаллизации, коррозионной активности. Поэтому именно эти растворы, в частности,  $KI$ ,  $NaCl$  были испытаны в условиях, приближённых к холодильной практике с целью последующего их внедрения в промышленность. Таким образом, теоретически обоснована и экспериментально подтверждена концепция научного подхода к созданию ХН с заданными свойствами, основанная на закономерностях физической химии растворов. Системный подход к выбору хладоносителей с комплексом оптимальных свойств предполагает использование таких математико-статистических методов, связывающих факторы и параметры оптимизации.

Важным представляется тот факт, что характер изменения опытных данных (технико-эксплуатационных параметров) в сторону их улучшения находится в полном соответствии с данными, полученными расчётным путём. Можно

констатировать, что ВПГЭ хладонотель по совокупности физико-химических и теплофизических свойств, а также по технико-эксплуатационным показателям превосходит ВПГХН, в состав которых не входит электролит.

## **Список литературы**

1. Андреева Т.А. Взаимосвязь растворимости и других физико-химических свойств двойных и тройных водно-солевых систем. // - Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук, 1987. – С.25-34.
2. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка хладонотелей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов. // - Холодильная техника. – 2007, №3. – С. 38-41.
3. Бараненко А.В. Разработка электролит-содержащих пропиленгликолевых хладонотелей – эффективный способ улучшения их свойств. [текст] / Бараненко А.В., Кириллов В.В. // Холодильная техника. – 2006, №1. – С. 28-32.
4. Кириллов В.В. Новый подход к выбору промежуточного хладонотеля с заданными свойствами. // XI Российская конф. по теплофизическим свойствам веществ. – СПб., 2005. – 154 с.

# **Selection and development of coolants with optimum properties for indirect cooling systems**

Kirillov V.V., Sivatchev S.E.

Saint-Petersburg State University of Refrigeration  
and Food Engineering, [talrush@mail.ru](mailto:talrush@mail.ru)

*A concept for systematic scientific approach to select coolants was proposed, molecular interaction in solutions being used to model their optimal choice with factors and parameters of optimization interconnected. It was shown both theoretically and experimentally that the electrolytic propylene glycol coolants exceeded non-electrolytic ones currently used by a number of physical, chemical, thermophysical and service properties (viscosity, freezing temperature, corrosiveness and heat-transfer coefficient).*

Keywords: coolant, electrolyte, propylene glycol solvent, mathematical model, corrosiveness.