

О выборе хладоносителя для систем косвенного охлаждения

д-р техн. наук А. В. БАРАНЕНКО, д-р техн. наук В. В. КИРИЛЛОВ, А. Е. СИВАЧЕВ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

An approach to choose coolants with optimum qualities was considered, physical-chemical interactions in solutions being taken into account as well as underlying mathematical methods used. The properties of aqueous propylene-glycol coolants developed on the basis of scientific methodology allow them to be efficiently used in refrigeration units.

Keywords: coolant with optimum qualities, scientific methodology of selection, aqueous propylene-glycol electrolytic coolant.

Ключевые слова: хладоноситель с оптимальными свойствами, научная методология выбора, водно-пропиленгликолевый электролитный хладоноситель.

Богатый ассортимент разнообразных по природе и качеству хладоносителей для систем косвенного охлаждения, предлагаемых сегодня на российском и мировом рынках, ставит потребителей данной продукции перед проблемой его правильного выбора, обеспечивающего энергетическую эффективность и надежность холодильных систем [1].

К хладоносителям (ХН) предъявляются требования по оптимальной совокупности теплофизических, технико-эксплуатационных, физико-химических свойств, таких как температура замерзания, вязкость, теплопроводность, теплоемкость, плотность, коррозионное воздействие на металлы, кислотность, взрывобезопасность, длительный срок хранения и др.

Также важно, чтобы производитель хладоносителя мог предложить потребителю меры по восстановлению рабочих свойств ХН в процессе эксплуатации и по его утилизации [2].

Экономия потребителей на хладоносителях может привести к существенным финансовым затратам при эксплуатации холодильных установок, связанных с их относительно невысокой энергетической эффективностью и необходимостью ремонта оборудования.

Известно, что идеального хладоносителя не существует. Каждый вид ХН обладает своими преимуществами и недостатками. К некоторым хладоносителям не всегда удается подобрать эффективный ингибитор, другие не могут сохранить комплекс физико-химических свойств в процессе длительной эксплуатации, третьи обладают высокой вязкостью при низких температурах и т. д.

С целью создания ХН с оптимальным комплексом свойств нами разработаны основы теории, базирующейся на закономерностях химии растворов и математико-статистических методах [3]. Реализовать такой научный подход к выбору хладоносителя оказалось целесообразным на растворах электролитов в смешанных водно-пропиленгликолевых (ВПГ) растворителях.

С одной стороны, представляется, что число электролитов достаточно велико (большинство солей, некоторые кислоты и основания, растворимость которых при $-10\ldots -20^{\circ}\text{C}$ составляет не менее 0,5 моль/кг). С другой стороны, их набор ограничен, поскольку возможность их использования лимитируется характером влияния на вязкость растворов, термодинамической и химической устойчивостью растворов, а также растворимостью в ВПГ растворителе при низких температурах.

Так, электролиты, используемые в качестве компонентов разработанных водно-пропиленгликолевых хладоносителей, способствуют либо уменьшению вязкости по сравнению с безэлектролитными ВПГ ХН, либо снижению температуры замерзания. Избирательное эффективное действие электролита определяется его принадлежностью к категории электролитов с так называемой положительной или отрицательной гидратацией и способностью образовывать ионные ассоциаты [4].

Для водных растворов электролитов существует уравнение растворимости на основе модели электрической агрегации [5]:

$$m^s = \frac{g \exp(-\Delta\mu g / RT)}{\left(\frac{\partial g}{\partial m}\right)_{P,T}}, \quad (1)$$

где m — концентрация электролита;

g — число молекул электролита в составе кластера;

$\Delta\mu$ — химический потенциал электролита.

Основные факторы, определяющие величину растворимости, — молярная свободная энергия электролита и концентрационный коэффициент кластерообразования. Малой величиной этого коэффициента обусловлена высокая растворимость электролитов, образующих ионные ассоциаты.

Анализ уравнения (1) показал, что зависимость $\lg m^s$ от $1/T$ линейна:

$$\lg m^s = \lg \frac{g}{\left(\frac{\partial g}{\partial m}\right)_{P,T}} - \Delta\mu g / 2,3RT. \quad (2)$$

Линейный характер зависимости подтвержден эмпирическими уравнениями по экспериментальным данным. Растворимость электролитов определяется величиной $\Delta\mu^s$, равной разности свободных энергий образования твердофазного электролита (ΔG^0) и составляющих его ионов ($\Delta G_{\text{ион}}^0$) в стандартном состоянии, т. е. $\Delta\mu^s = \Delta G^0 - \Delta G_{\text{ион}}^0$ [5].

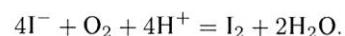
Закономерности изменения растворимости электролитов в воде можно также использовать для неводных и смешанных растворителей. В этом случае нужно использовать разность свободных энергий образования водных, неводных и смешанных растворов электролитов, т. е. энергию переноса из воды в другой растворитель. Экспериментальные исследования и расчетные данные свидетельствуют о том, что существует ограниченное число электролитов, растворимость которых в водно-пропиленгликолевом растворителе уменьшается незначительно при понижении температуры до -20°C и ниже [4]. Это обстоятельство накладывает определенные трудности для создания ВПГЭ растворов хладоносителей, способных существовать при низких температурах в жидком состоянии, из которых при низких температурах не выкристаллизовывается твердая фаза.

При разработке электролитов содержащих ХН, обладающих невысокой вязкостью при низких температурах, в качестве электролитов могут быть использованы такие, в состав которых входят ионы, способные разупорядочивать структуру воды, так называемые ионы с отрицательной гидратацией. Это ионы Br^- , I^- , катионы Cs^+ , K^+ [6]. В число этих ионов не входят анионы Cl^- , F^- и катионы Na^+ .

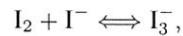
Анализ показал, что выбранные ионы имеют различные окислительно-восстановительные свойства. Так, анионы, способствующие уменьшению вязкости растворов (Br^- , I^-), являются энергичными восстановителями и входят в состав окислительно-восстановительных

пар с относительно невысоким значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = +1,08$ В и $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = -0,5$ В). Для сравнения: $E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = +1,36$ В и $E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^0 = -2,87$ В.

Действительно, в силу большей восстановительной активности йодид-иона по сравнению с бромид-ионом возможно его окисление в присутствии кислорода воздуха по схеме:



Выделившийся йод окрашивает раствор в слабожелтый цвет, хотя такое химическое превращение практически не влияет на физико-химические свойства жидкого хладоносителя. Дело в том, что образовавшийся йод образует нестойкий комплекс с йодид-ионом:



и за счет обратимости процесса концентрация ионов I^- , определяющая вязкость раствора ХН, практически не меняется.

Бромид-ион в этих условиях кислородом воздуха не окисляется. С этих позиций применение бромида представляется более предпочтительным, поскольку он термодинамически более устойчив, что, в частности, проявляется в невысокой химической активности по отношению к кислороду. Вязкость и химическая устойчивость растворов, содержащих ионы Br^- , I^- , изменяются в различных направлениях. Это лишний раз свидетельствует о необходимости математико-статистических подходов к оптимизации свойств.

Катионы, оказывающие эффективное действие по снижению вязкости, входят в состав окислительно-восстановительных пар с наиболее низким алгебраическим значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{K}^+/\text{K}}^0 = E_{\text{Cs}^+/\text{Cs}}^0 = -2,92$ В). Для сравнения: $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71$ В. Особенно важно руководствоваться значениями потенциалов окислительно-восстановительных пар при выборе анионов.

Катион Li^+ входит в состав пары с еще более низким значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,01$ В). Однако это не означает, что ион лития более предпочтителен при выборе электролита по сравнению с ионами Na^+ , K^+ , Cs^+ . Аномально низкое значение потенциала литийсодержащей окислительно-восстановительной пары связано с особенностями строения иона Li^+ . В отличие от всех других ионов металлов его электронная оболочка состоит из двух электронов, радиус иона составляет всего 0,078 нм. Поэтому окислительно-восстановительный потенциал пары Li^+/Li не может служить основанием

для отнесения галогенидов лития к электролитам, внесение которых в водно-пропиленгликолевый растворитель будет способствовать снижению вязкости растворов.

В целом низкие алгебраические значения потенциалов металлических пар свидетельствуют об устойчивости ионов в растворе, что является благоприятным обстоятельством при использовании галогенидов щелочных металлов в качестве компонентов ВПГ хладоносителей с невысокой вязкостью.

Большие возможности для выбора электролита с прогнозируемым эффективным действием по уменьшению вязкости открывает учет величины, всесторонне характеризующей взаимодействие между ионами и молекулами электролита — энタルпии гидратации. Ранее нами было установлено, что отношение μ/μ_0 для всех электролитов при выбранных фиксированных значениях ξ (ПГ) и C_m является линейной функцией от их энталпии гидратации, причем с увеличением $\Delta H_{\text{гидр}}$ относительная вязкость раствора возрастает, а с уменьшением — уменьшается [7].

Наконец, использование некоторых эффективных электролитов экономически нецелесообразно ввиду их высокой стоимости. Например, стоимость 1 кг водно-пропиленгликолевого ХН, содержащего КІ, замерзающего при -27°C и обладающего невысокой вязкостью ($\mu^{-20} = 18,4 \text{ мPa}\cdot\text{s}$), составляет около восьмисот рублей. Это обстоятельство в известной степени может служить препятствием для крупномасштабного внедрения этого ХН, обладающего преимуществами по сравнению с ВПГ хладоносителем [8].

Как видно, не всегда удается в одном ХН собрать комплекс теплофизических свойств исходя из предъявляемых к нему требований. Поэтому нами разработан подход к выбору хладоносителя, основанный на учете физико-химического взаимодействия между компонентами в растворе и на использовании математических методов, позволяющих выбрать состав ХН с минимальной вязкостью при температуре замерзания ниже -20°C и благоприятными теплопередающими свойствами [9]. Другими словами, создана математическая база расчета характеристик хладоносителя с прогнозируемыми показателями, такими как температура замерзания, вязкость, плотность, теплопроводность, теплоемкость, и обозначен комплекс оптимальных показателей, разработанных

посредством научной методологии, позволяющей с наибольшей эффективностью их использовать в холодильных установках.

Из сказанного можно сделать следующий вывод. Применение разработанных научных основ оптимизации свойств хладоносителей, базирующихся на учете взаимодействий между компонентами раствора и математико-статистическим подходе, позволяет создавать хладоносители с заданными свойствами для конкретных условий.

Список литературы

1. Генель Л. С., Галкин М. Л. Проблемы использования промежуточных хладоносителей во вторичном контуре холодильного оборудования // Холодильный бизнес. 2004. № 6.
2. Генель Л. С., Галкин М. Л. Риски «экономии» на хладоносителе // Холодильный бизнес, 2009. № 9.
3. Кириллов В. В. Новый подход к выбору промежуточного хладоносителя с заданными свойствами // Российская конф. по теплофизическому свойствам веществ. — СПб., 2005.
4. Бараненко А. В., Кириллов В. В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов // Холодильная техника. 2007. № 3.
5. Андреева Т. А. Взаимосвязь растворимости и других физико-химических свойств двойных и тройных водно-солевых систем: автореф. дис. ... доктора хим. наук: 02.00.04. — Л., 1987.
6. Кириллов В. В., Макашев Ю. А. Транспортные свойства водных растворов солей, используемых в качестве криоскопических жидкостей при температурах ниже 0°C // Химия и химическая технология. 2009. № 2.
7. Кириллов В. В., Польская Ю. В. Влияние сольватации на относительную вязкость растворов галогенов щелочных металлов и аммония в водно-пропиленгликолевом растворителе // Известия СПбГУНиПТ. 2007. № 1.
8. Кириллов В. В., Баранов И. В., Самолетова Е. В. Физико-химические свойства хладоносителей на основе водных растворов этиленгликоля в присутствии электролита // Холодильная техника. 2004. № 3.
9. Бараненко А. В., Кириллов В. В., Бочкарев И. Н. Оптимизация свойств хладоносителей с помощью метода планирования эксперимента // Вестник МАХ. 2007. № 4.