

УДК 621.56; 544.355

# Оценка весовых коэффициентов для расчета физико-химических параметров водно-пропиленгликолевого электролитного хладоносителя

Д-р техн. наук **В. В. КИРИЛЛОВ, А. Ю. КОСТЮКОВ**

kirillov.zav.kaf@irbt-itmo.ru

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Канд. физ.-мат. наук **В. В. ЧАШНИКОВА**

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

**По опытным значениям электропроводности, вязкости и температуры замерзания воднопропиленгликолевых растворов хлорида натрия рассчитали мольную долю воды, связанную с ионами электролита. Для расчета использовали метод оценки весовых коэффициентов, и экспоненциальную аппроксимацию. Расчеты дали возможность определить числа сольватации натрия и хлорид ионов в воднопропиленгликолевом растворителе и состав сольваток комплексов.**

**Ключевые слова:** водно-пропиленгликолевый электролитный хладоноситель, аппроксимация, температура замерзания, электропроводность.

## Estimation of gravimetric coefficients for calculating physical and chemical parameters of a water-propylene glycol electrolyte coolant

D. Sc. **V. V. KIRILLOV, A. YU. KOSTYUKOV**

kirillov.zav.kaf@irbt-itmo.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

Ph. D. **V. V. CHASHNIKOVA**

St. Petersburg State University

199034, St. Petersburg, Universitetskaya Emb., 7/9

**By experimental values of conductivity, viscosity and freezing point of solutions of sodium chloride vodnopropilenglikolevyh calculated mole fraction of water associated with electrolyte ions. For the calculation methods used to estimate the weights and exponential approximation. Calculations made it possible to determine the number of solvation of sodium and chloride ions in the solvent and the composition vodnopropilenglikolevom solvatokompleksov.**

**Keywords:** water-propylene glycol electrolyte coolant, approximation, freezing temperature, electroconductivity.

Энергетическая и экономическая эффективность работы холодильной машины может быть повышена посредством оптимизации свойств промежуточного хладоносителя [1]. Одной из важнейших характеристик хладоносителей, используемых в различных областях промышленности, является температура замерзания.

Экспериментальное определение температуры замерзания — трудоемкий и длительный процесс, поэтому целесообразно иметь надежную формулу для расчета этой физико-химической характеристики применительно к водно-пропиленгликолевому хладоносителям, которые имеют преимущества по ряду показателей, по сравнению с другими хладоносителями [2]. Эта формула должна учитывать, во-первых, степень диссоциации электролита в растворе и, во-вторых, долю растворителя, связанного в сольваты ионами электролита. Оба эти параметра могут быть получены измерением электропроводности раствора. Электропроводность в свою очередь зависит от концентрации соли и массовой доли пропиленгликоля (ПГ) в растворе. Эта зависимость задана таблично, ее предполагается аппроксимировать наиболее подходящими базисными функциями, которые в свою очередь войдут в формулу для температуры замерзания  $\Delta t_3$ . В этой формуле неизвестны коэффициент  $X$ , обозначающий мольную долю воды в связанном растворителе, и коэффициент  $Y$ , обозначающий долю, вносимую ионом Na в эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении. Эти коэффициенты находим численным методом, путем минимизации нормы вектора разности между табличными и расчетными значениями  $\Delta t_3$ .

Масса растворителя  $m$  поддерживается постоянной, равной 1000 г.

Введем следующие обозначения:

$M$  — молекулярная масса вещества, г/моль,

( $M_{\text{вода}} = 18$  г/моль,  $M_{\text{ПГ}} = 76$  г/моль);

$\nu$  — количество вещества, моль;

$C_m$  — молярная концентрация электролита, моль/кг,

$C_m = \nu_{\text{соли}}$  при  $m = 1000$  г;

$\omega$  — массовая доля ПГ в растворителе, %. Задается и поддерживается постоянной для выбранного растворителя.

$\lambda$  — эквивалентная электропроводность, измеряется для каждой выбранной  $C_m$ ,  $\lambda = f(C_m)$ ;  
 $\lambda_\infty$  — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении;  
 $\Delta t_3$  — понижение температуры замерзания, град,  
 $\Delta t_3 = f(n_s, \lambda)$ ;  
 $i$  — изотонический коэффициент,  $i = f(\lambda)$ ;  
 $K$  — криоскопическая постоянная;  
 $n$  — число частиц, на которые диссоциирует соль (для NaCl = 2, для CaCl<sub>2</sub> = 3);  
 $n_s$  — число сольватации,  $n_s = f(\lambda)$ ;  
 $R_s$  — сольватационный радиус иона, Å;  
 $R_{кр}$  — кристаллический радиус иона, Å;  $R_{кр}^{Na} = 1,81$ ,  
 $R_{кр}^{Cl} = 0,97$ ;  
 $\mu_0$  — динамическая вязкость растворителя;  
 $\alpha$  — степень диссоциации электролита в растворе;  
 $K_s$  — коэффициент сольватации;  
 $X$  — мольная доля воды в связанном растворителе;  
 $Y$  — доля, вносимая ионом Na, в эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении.  
 Известны следующие зависимости:

$$\Delta t = iKC_m K_s \tag{1}$$

$$\alpha = \lambda/\lambda_\infty,$$

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1),$$

$$v_{\text{воды}} = 1000(1 - \omega)/M_{\text{воды}},$$

$$v_{\text{ПГ}} = 1000\omega/M_{\text{ПГ}},$$

$$C_m = 1000v_{\text{соли}}/(v_{\text{воды}}M_{\text{воды}} + v_{\text{ПГ}}M_{\text{ПГ}}),$$

$$n_s^{Na} = 4\pi[(R_s^{Na})^3 - (R_{кр}^{Na})^3]/3(R_s^{Na})^3,$$

$$n_s^{Cl} = 4\pi[(R_s^{Cl})^3 - (R_{кр}^{Cl})^3]/3(R_s^{Cl})^3,$$

$$R_s^{Na} = 622,8/(\mu_0 \lambda_\infty^{Na}) = 622,8/(\mu_0 Y \lambda_\infty),$$

$$R_s^{Cl} = 622,8/(\mu_0 \lambda_\infty^{Cl}) = 622,8/[\mu_0(1 - Y)\lambda_\infty],$$

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^{Na} + \lambda_\infty^{Cl},$$

$$v_{cp} = aC_m(n_s^{Na} + n_s^{Cl}),$$

$$C_m = 1000v_{\text{соли}}/[(M_{\text{воды}}(v_{\text{воды}} - v_{cp}) + M_{\text{ПГ}}(v_{\text{ПГ}} - (1 - X)v_{cp})],$$

$$K_s = C_m C_m.$$

Получим приближенную функциональную зависимость электропроводности от двух аргументов — концентрации соли и массовой доли ПГ путем аппроксимации базисными функциями. Аналогично методу, предложенному в работе [3], в качестве базисных функций можно выбрать полиномы второй степени вида

$$f(x, y) = a_1 + a_2x + a_3y + a_4xy + a_5x^2 + a_6y^2. \tag{2}$$

Здесь получаем 49 линейных уравнений относительно неизвестных коэффициентов  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ , подставив в левые части значения аргументов из табл. 1, а в правые части — соответствующие значения электропроводности. Эту несовместную систему линейных уравнений решаем методом наименьших квадратов. Критерием качества такой аппроксимации является квадрат нормы вектора невязки полученного решения:

$$l_p = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 (f(x_i, y_j) - \lambda_{ij})^2, \tag{3}$$

где  $x = C_m$ ,  $y = \omega$ .

Таблица 1

**Значения электропроводности растворов ВПГЭ при различных концентрациях электролита**

$C_m$	Массовая доля ПГ в растворителе $\omega$ , %						
	9,5	11,7	15	17,4	20,9	26	30
	Электропроводность растворов ВПГЭ						
0,01	100,2	94,3	87,0	78,0	72,8	66,2	51,9
0,05	91,8	86,7	82,6	72,8	66,4	58,1	50,2
0,1	87,8	84,6	80,2	69,6	63,7	57,4	49,2
0,2	83,0	79,9	76,0	66,0	60,0	53,6	47,1
0,5	75,2	70,3	64,6	60,2	54,2	48,6	42,4
1	66,4	64,7	58,8	53,4	49,5	44,9	38,4
1,5	62,1	57,6	52,5	49,9	45,6	37,4	34,1

Таблица 2

**Значения  $\Delta t_3$  растворов ВПГЭ при различных концентрациях электролита**

$C_m$	Массовая доля ПГ в растворителе $\omega$ , %						
	9,5	11,7	15	17,4	20,9	26	30
	Понижение температуры замерзания $\Delta t_3$ , град						
0,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0	2,3	4,9
0,7	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,8	8,5
1,6	7,9	8,1	8,4	8,9	9,9	10,2	12,1
2,0	10,3	10,4	10,6	10,9	13,4	13,7	14,4
2,4	12,0	12,2	12,5	12,9	14,1	14,4	17,1
2,8	15,2	15,3	15,4	15,5	16,6	16,9	18,2
3,0	15,7	15,8	16,0	16,40	17,5	18	21,4

Таблица 3

**Значения  $\mu_0$  и  $\lambda_\infty$  для растворов ВПГЭ**

$\omega$ , %	9,5	11,7	15	17,4	20,9	26	30
$\mu_0$	3,52	3,61	3,78	3,96	5,6	6,9	10,5
$\lambda_\infty$	98,51	94,64	88,9	78,83	74,52	69,47	54,01

Второй вариант аппроксимации предполагает в качестве базисных функций семейство экспонент:

$$g(x, y) = b_1 + b_2 \exp(x) + b_3 \exp(-x) + b_4 \exp(y) + b_5 \exp(-y). \tag{4}$$

Этот вариант представляется более целесообразным, поскольку функция  $\lambda(x, y)$  монотонна по обоим аргументам. Критерием качества также является квадрат нормы вектора невязки:

$$l_{exp} = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 (g(x_i, y_j) - \lambda_{ij})^2. \tag{5}$$

Аппроксимация реализована с помощью пакета программ MATHEMATICA.

Результаты аппроксимации полиномом

$$f(x, y) = 13x^2 + 53xy + 166y^2 - 46,7x - 266,7y + 118,5.$$

Результаты аппроксимации экспонентами

$$g(x, y) = 2e^x + 43,2e^{-x} + 64e^y + 308,7e^{-y} - 303,8.$$

Преимущество первого варианта состоит в том, что для последующей оценки весовых коэффициентов  $X$  и  $Y$  численными методами, проще и удобнее работать с полиномиальными функциями. Второй вариант, в нашем случае, дает меньшую норму вектора невязки. Кроме того, имеем пять неизвестных коэффициентов вместо шести.

В свою очередь зависимости динамической вязкости растворителя и предельной электропроводности от массовой доли ПГ, согласно данным табл. 3, тоже нужно аппроксимировать полиномами:

$$\mu_0 = 1394\omega^4 - 219,8\omega^3 + 40,7\omega^2 + 7,37\omega - 0,64;$$

$$\lambda_\infty = -173704\omega^4 + 131126\omega^3 - 35181\omega^2 + 3754\omega - 303,8.$$

В результате, после подстановки в формулу (1) выражений ее компонент как функций от  $C_m$  и  $\omega$ , получим в первом варианте дробно-рациональную функцию двух аргументов, во втором — комбинацию показательных функций.

Формула (1) в своем развернутом виде содержит два неизвестных параметра — весовые коэффициенты  $X$  и  $Y$ , которые мы предполагаем зависящими от  $C_m$  и  $\omega$ . Предварительный анализ приведенных выше формул дает следующие ограничения на эти коэффициенты:

$$0 < Y < 0,607.$$

Ограничения на коэффициент  $X$  зависят от  $C_m$  и  $\omega$ . Если бы зависимость элементов, приведенных в табл. 2, от  $X$  и  $Y$  была линейной, то эти коэффициенты также можно было бы оценить методом наименьших квадратов. Но эта зависимость после всех подстановок оказывается дробно-рациональной. Поэтому находим  $X$  и  $Y$  методом координатного спуска [4–8], взяв начальное приближение  $X = 0,85$ ,  $Y = 0,5$ .

Для примера фиксируем  $C_m = 1,6$ , (см. табл. 2, 3-я строка ( $i = 3$ )). Для различных  $\omega_j, j = 1, \dots, 7$  находим  $X$  и  $Y$ , минимизирующие функцию

$$l = (\Delta t_3(1,6); \omega_j; X_j; Y_j) - T_{3j})^2, \quad (6)$$

где  $T_{3j}$  — элемент 3-й строки и  $j$ -го столбца табл. 2.

Получаем значения:

$\omega$	9,5	11,7	15	17,4	20,9	26	30
$X$	0,84	0,79	0,72	0,7	0,61	0,43	0,39

Аналогично можно получить значения  $X$  для всех  $i = 1, \dots, 7$ .

Оказалось, что  $Y_j = Y = 0,308$  для всех значений  $j$ . Поскольку этот коэффициент не зависит от  $C_m$ , то он единственный для всех  $i, j$ .

После подстановки этих коэффициентов в приведенные выше соотношения, мы получим явную аналитическую зависимость температуры замерзания раствора от концентрации соли и массовой доли ПГ. Однако следует отметить, что некоторые функции, входящие в эту зависимость, определяются не физическими законами, а получены приближенно по таблицам в резуль-

тате аппроксимации. Формула (1) необходима для оценки значений коэффициентов  $X$  и  $Y$ . Но в этой формуле присутствуют результаты статистической обработки данных таблиц, что естественно ведет к накоплению ошибок. Поэтому непосредственная аппроксимация по табл. 2 приведет к более точной, хотя аналитически менее содержательной формуле.

## Список литературы

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

2. Кириллов В. В., Сивачев А. Е. Свойства водно-органических хладоносителей с высоким содержанием пропиленгликоля. // Журнал холодильной техники. 2011. № 8.

3. Кириллов В. В., Чашникова В. В. Аппроксимация целевых функций для оптимизации параметров хладоносителя. // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4.

4. Васильев Ф. П. Численные методы решения экстремальных задач. — М.: Наука, 1980.

5. Бараненко А. В., Шевченко А. Л., Орехов И. И. Влияние поверхностно-активных веществ на теплообмен при пленочной абсорбции пара // Холодильная техника. 1990. № 3.

6. Бараненко А. В., Кириллов В. В., Сивачев А. Е. О выборе хладоносителя для систем косвенного охлаждения. // Вестник Международной академии холода. 2010. № 2. С. 22–24.

7. Баранов И. В., Палешко В. О., Ивашко Е. Ю. Динамические методы исследования влагосодержащих материалов // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 67–71.

8. Баранов И. В., Куслиева Е. В., Ушакова О. К. Автоматизированный прибор для комплексных исследований теплофизических свойств жидкостей и пастообразных материалов // Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2.

## References

1. Kirillov V. V., Gerasimov E. D. *Holodil'naja tehnika*. 2008. № 12.

2. Kirillov V. V., Sivachev A. E. *Zhurnal holodil'noj tehniki*. 2011. № 8.

3. Kirillov V. V., Chashnikova V. V. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2008. № 4.

4. Vasil'ev F. P. *Chislennyye metody reshenija jekstremal'nyh zadach*. — М.: Наука, 1980.

5. Baranenko A. V., Shevchenko A. L., Orehov I. I. *Holodil'naja tehnika*. 1990. № 3.

6. Baranenko A. V., Kirillov V. V., Sivachev A. E. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2010. № 2. pp. 22–24.

7. Baranov I. V., Paleshko V. O., Ivashko E. Ju. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda*. 2012. № 4. S. 67–71.

8. Baranov I. V., Kuslieva E. V., Ushakova O. K. *Holodil'naja tehnika i kondicionirovanie*. 2008. № 2.