

Расчетные зависимости вязкости воднопропиленгликолевых растворов электролитов применительно к разработке хладоносителей с прогнозируемыми свойствами

Канд. хим. наук В.В. КИРИЛЛОВ
СПбГУНиИТ

Viscosity of propylene glycol solutions electrolytes is established to depend functionally on their concentration and mole part of propylene glycol. It was show that normal solution property change owing to solution nature and component composition as well as temperature can be used for development of refrigerating solutions with predicted properties.

В качестве промежуточных хладоносителей (ХН) в системах охлаждения применяются разнообразные по природе и свойствам вещества: «Нордвей», «Экосол», «Экофрост». Использование хладоносителей на основе водных растворов неорганических солей (рассолов) лимитируется их высокой коррозионной активностью. Основной недостаток ХН на основе водных растворов пропиленгликоля (ПГ) — их высокая вязкость, особенно при низких температурах и при массовом содержании органического компонента свыше 30 %. Так, вязкость 40%-ного пропиленгликолевого ХН при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 30,7 мПа·с, а вязкость 60%-ного ХН при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 59 мПа·с. Поэтому этот хладоноситель, имеющий преимущество по совокупности показателей (теплофизическим, стабильности свойств) по сравнению с используемыми, рекомендуется применять в диапазоне температур $+2\text{...}-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2].

В этой связи важной является задача по уменьшению вязкости пропиленгликолевых ХН и уменьшению коррозионной активности рассольных хладоносителей, т.е. в целом по созданию ХН, обладающих достоинствами как рассольных, так и пропиленгликолевых и по возможности свободных от их недостатков.

Проводимые в нашем университете исследования показали, что для разработки хладоносителей с прогнозируемым набором теплофизических и технико-эксплуатационных свойств, возможно, и необходимо использовать подход, основанный на положениях физической химии растворов. В частности, такой подход должен учитывать взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя. Многообразие этих взаимодействий

и происходящие при этом энергетические и структурные изменения в растворе характеризуются сольватацией. Количественные характеристики сольватации (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) отражают взаимосвязь между природой растворенного вещества и растворителя, их концентрацией, с одной стороны, и физико-химическими свойствами раствора (в том числе вязкостью, способностью замерзнуть при определенной температуре, коррозионной активностью, теплоемкостью) — с другой. Реализовать такой подход целесообразно на растворах электролитов в смешанном воднопропиленгликолевом (ВПГ) растворителе. Введение электролита, образующего с молекулами растворителя сольватированные ионы, вызывает разрушение Н-связей между молекулами растворителя и, как следствие, приводит к изменению (уменьшению или увеличению в зависимости от природы электролита) вязкости раствора, его температуры кристаллизации.

Учет закономерностей изменения свойств трехкомпонентной системы при изменении природы электролита и состава водно-органического растворителя позволит получить ХН с комплексом оптимальных свойств [1,5,6].

Объекты настоящего исследования — растворы различных электролитов в ВПГ растворителе в широком диапазоне концентраций компонентов тройной системы. Массовая доля ξ ПГ в смешанном растворителе составляла 8,1 — 41,3 % (молярная доля N пропиленгликоля при этом составляла соответственно 0,0204...0,143). Молярная концентрация электролитов с изменялась от 0,3 до 2,8 моль/кг.

Таблица 1

Вязкость растворов электролитов K_1A_1, K_1A_3 и K_2A_3 для определения функциональной зависимости $\eta = f(N, c)$

Мольная доля N пропиленгликоля	Вязкость электролитов η , мм ² /с, при концентрации электролита с, моль/кг								
	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
	K_1A_1								
0,0204	1,18	1,18	1,18	1,21	1,21	1,24	1,28	1,31	1,34
0,0242	1,24	1,24	1,23	1,24	1,28	1,29	1,31	1,34	1,41
0,0304	1,31	1,28	1,26	1,28	1,29	1,31	1,38	1,38	1,47
0,04	1,57	1,56	1,57	1,61	1,67	1,74	1,38	1,80	2,00
0,0475	1,64	1,61	1,64	1,67	1,7	1,77	1,39	1,93	2,02
0,0589	1,8	1,8	1,8	1,84	1,88	1,93	1,51	2,1	2,2
0,0768	2,3	2,3	2,31	2,33	2,36	2,62	1,97	2,76	2,82
0,0921	2,59	2,60	2,62	2,66	2,72	2,85	2,92	3,02	—
0,1110	2,99	3,00	3,02	3,08	3,15	3,22	2,69	—	—
0,1430	3,48	3,58	3,59	3,74	3,84	3,91	—	—	—
	K_1A_3								
0,0204	1,11	1,03	1,05	1,01	1,01	0,98	0,98	0,95	0,95
0,0242	1,08	1,05	1,05	1,03	1,01	1,00	0,98	0,95	0,95
0,0304	1,15	1,11	1,11	1,05	1,05	1,01	1,00	1,00	0,98
0,0400	1,31	1,28	1,24	1,21	1,18	1,16	1,15	1,15	1,11
0,0475	1,44	1,38	1,28	1,28	1,24	1,21	1,18	1,18	1,15
0,0589	1,61	1,54	1,51	1,44	1,41	1,38	1,34	1,31	1,31
0,0768	1,77	1,74	1,67	1,61	1,59	1,54	1,47	1,46	1,46
0,0921	1,93	1,90	1,84	1,84	1,77	1,74	1,67	1,64	1,61
0,1110	2,36	2,23	2,16	2,07	2,03	1,93	1,90	1,87	1,84
0,1430	2,36	2,76	2,69	2,56	2,56	2,46	2,39	2,30	2,23
	K_2A_3								
0,0204	1,24	1,18	1,15	1,08	1,05	0,98	0,92	0,92	0,85
0,0242	1,25	1,18	1,11	1,10	1,06	1,01	0,95	0,93	0,87
0,0304	1,31	1,24	1,21	1,15	1,08	1,02	1,00	0,98	0,92
0,0400	1,38	1,31	1,27	1,17	1,12	1,09	1,01	0,99	0,94
0,0475	1,57	1,47	1,41	1,34	1,24	1,21	1,15	1,08	1,08
0,0589	1,64	1,55	1,47	1,41	1,38	1,32	1,18	1,13	1,14
0,0768	2,07	1,93	1,87	1,80	1,74	1,61	1,57	1,52	1,41
0,0921	2,18	2,04	1,93	1,87	1,81	1,72	1,55	1,56	1,46
0,1110	2,85	2,69	2,53	2,46	2,23	2,13	2,07	1,89	1,74
0,1430	3,02	2,89	2,76	2,53	2,36	2,21	2,08	2,02	1,93

В качестве электролитов использовали шесть соединений, в состав которых входили сравнимые по свойствам катионы K_0, K_1, K_2 и анионы A_1, A_2, A_3 в разных сочетаниях. При таком выборе появилась возможность сопоставлять свойства растворов неодинаковых электролитов, в частности вязкость с природой катионов и анионов, их образующих. Контролируемые параметры — вязкость, плотность, удельная электропроводимость.

Ранее нами был установлен факт изменения вязкости η водно-пропиленгликолевых растворов в присутствии электролитов в зависимости от типа гидратации (сольватации) ионов (положительно-го или отрицательного B -коэффициента в уравнении Джонса-Дола), от величины энергии сольватации ΔH_c электролитов, а также от их концентрации c и массовой доли N пропиленгликоля в смешанном растворителе [1].

Цель данной работы — аппроксимация зависимости $\eta = f(N, c)$ методом наименьших квадратов (МНК) с последующим построением общей формулы для каждого из электролитов, а также анализ закономерностей выбора электролита. В табл. 1 приведены экспериментальные значения кинематической вязкости растворов электролитов K_1A_1, K_1A_3, K_2A_3 в зависимости от их концентрации c и мольной доли пропиленгликоля N . Величины вязкости отнесены к 20 °С. Относительная погрешность при определении вязкости составляла не более 2 %. В связи с большим количеством экспериментальных данных значения вязкости растворов электролитов K_0A_1, K_1A_2, K_2A_2 не приводятся.

Общий вид искомой зависимости вязкости от c и N , а также значения коэффициентов a и b , определяющих зависимости η от концентрации, находили с помощью МНК, как в работе [4] при исследовании вязкости водных растворов хлоридов. В результате математической обработки получены данные, представленные в табл. 2.

Таким образом, общая формула зависимости вязкости η от мольной доли N и концентрации c имеет вид:

$$\eta = (1,9645 \ln c + 21,2683)N + 1/(-0,0377c + 1,4131); \quad (1)$$

$$\text{для электролита } K_1A_3 \\ \eta = (-1,375c + 14,2611)N + 0,6982c^{-0,0463}; \quad (2)$$

$$\text{для электролита } K_2A_3 \\ \eta = 0,9221c^{-0,0809} (-1272,72c + 3706,12)^N; \quad (3)$$

$$\text{для электролита } K_0A_1 \\ \eta = [1/(0,0194c + 1,0639)](6849,9 + 3320,44/c)^N; \quad (4)$$

$$\text{для электролита } K_1A_2 \\ \eta = 0,9717 \cdot 0,9225^c (4384,86 + 2221,67/c)^N; \quad (5)$$

$$\text{для электролита } K_2A_2 \\ \eta = (-0,0601 \ln c + 0,9014) \cdot (-2025,68c + 6703)^N. \quad (6)$$

Графики зависимости η растворов электролитов K_1A_1 и K_1A_3 от мольной доли ПГ приведены на рис.

Значение коэффициентов для вычисления вязкости растворов электролитов по общим формулам

Электролит	Формула η	$a(c)$	$b(c)$	a'	b'	a''	b''
K_1A_1	$a(c)N + b(c)$	$a' \ln c + b'$	$1/(a''c + b'')$	1,9645	21,2683	-0,0377	1,4131
K_1A_3		$a'c + b'$	$a''c''$	-1,375	14,2611	0,6982	-0,0463
K_2A_3	$a(c)[b(c)]^N$	$a'c''$	$a''c + b''$	0,9221	-0,0809	-1272,72	3706,12
K_0A_1		$1/(a'c + b')$	$a'' + b''/c$	0,0194	1,0639	6849,9	3320,44
K_1A_2		$a'(b')^c$		0,9717	0,9225	4384,86	2221,67
K_2A_2		$a' \ln c + b'$	$a''c + b''$	-0,0601	0,9014	-2025,68	6703

1 и 2. На каждом графике даны две кривые, одна из которых соответствует экспериментальным значениям вязкости растворов, приведенным в табл. 1, другая — расчетным значениям, вычисленным по формулам (1) и (2).

Из рис. 1 и 2 видно, что экспериментальные и расчетные значения вязкости растворов электролитов K_1A_1 и K_1A_3 близки между собой во всем диапазоне мольных долей ПГ и концентраций и отличаются не более чем на 5,6 %. Для других электролитов эти значения также удовлетворительно совпадают: среднеквадратичные откло-

нения составляют от 0,0765 для K_0A_1 до 0,2469 для K_1A_2 .

Полученные данные показывают, что вязкость растворов электролитов увеличивается с возрастанием мольной доли ПГ в смешанном растворителе независимо от концентрации электролита. Это связано с увеличением степени структурированности смешанного растворителя с возрастанием доли органического компонента.

Пусть η — вязкость раствора электролита в ВПГ растворителе, η_0 — вязкость водно-пропиленгликолевого раствора в отсутствие электролита, т.е.

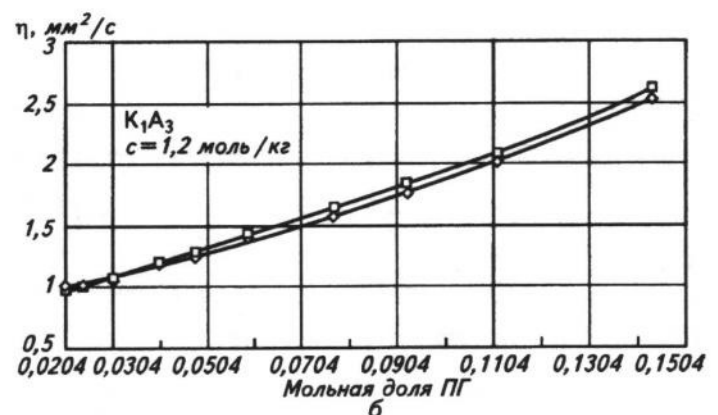
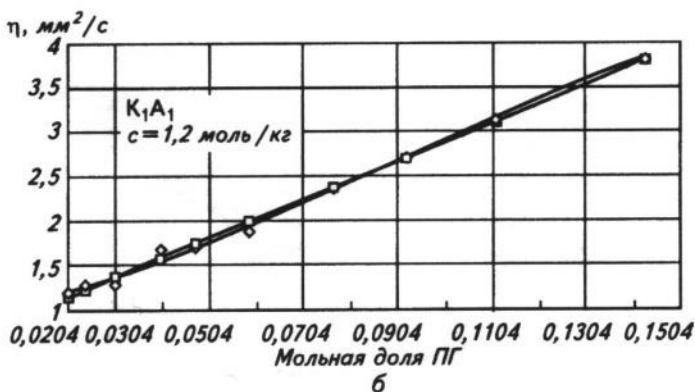
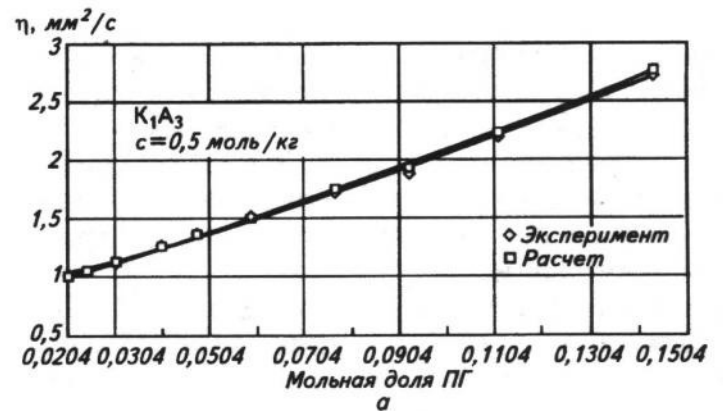
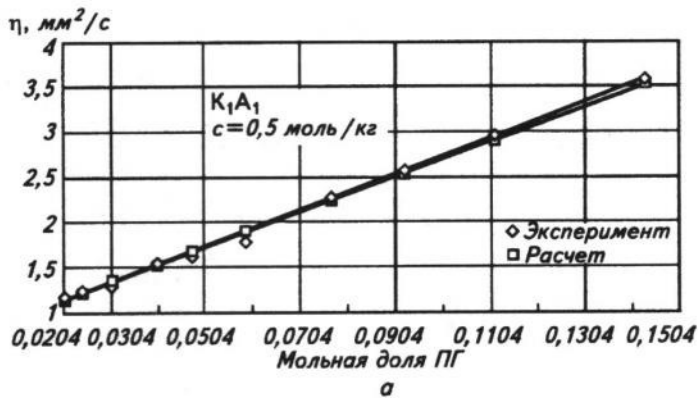


Рис. 1. Зависимость вязкости η раствора электролита K_1A_1 от мольной доли ПГ:
а — при концентрации электролита 0,5 моль/кг;
б — при концентрации электролита 1,2 моль/кг

Рис. 2. Зависимость вязкости η раствора электролита K_1A_3 от мольной доли ПГ:
а — при концентрации электролита 0,5 моль/кг; б — при концентрации электролита 1,2 моль/кг

водно-пропиленгликолевого растворителя. Величина η/η_0 , называемая относительной вязкостью, характеризует влияние электролита на вязкость раствора. В присутствии различных электролитов величины η/η_0 могут иметь разные значения. Для того чтобы вязкость раствора электролита в ВПГ-растворителе была меньше вязкости водно-пропиленгликолевого растворителя, т.е. чтобы соблюдалось условие $\eta/\eta_0 < 1$, необходимо ввести такой электролит, ион (ионы) которого имеет (имеют) отрицательное значение B -коэффициента. Знак B -коэффициента зависит от принадлежности иона к одно- или многоатомным, от знака и величины заряда иона, а также его радиуса.

На рис. 3 показан характер изменения величины η/η_0 растворов электролитов, в состав которых входят сравнимые по свойствам ионы, от их концентрации.

Из двух электролитов K_1A_1 и K_1A_3 , отличающихся анионом, первый содержит анион A_1 , находящийся на границе положительной и отрицательной сольватации (коэффициент B незначительно больше нуля). В состав электролита K_1A_3 входит анион A_3 с отрицательной сольватацией ($B < 0$). Поэтому в соответствии с уравнением Джонса-Дола при увеличении концентрации c значение η/η_0 для раствора K_1A_1 увеличивается, для раствора K_1A_3 — уменьшается.

Из двух электролитов K_1A_3 и K_2A_3 , отличающихся катионом, второй содержит катион A_3 , отрицательный коэффициент B которого больше, чем у катиона K_1 , входящего в электролит K_1A_3 . В результате при увеличении концентрации относительная вязкость раствора K_1A_3 уменьшается более резко с ростом концентрации.

При выборе из нескольких электролитов, способных (исходя из теоретических предпосылок) уменьшить вязкость водно-пропиленгликолевого раствора, можно руководствоваться значениями энталь-

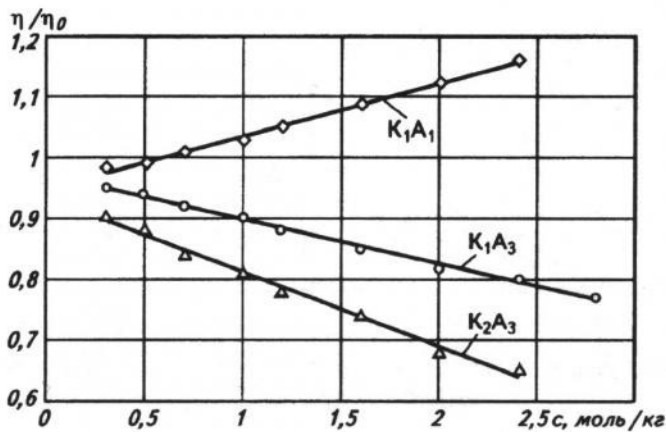


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости η/η_0 растворов электролитов K_1A_1 , K_1A_3 , K_2A_3 в ВПГ-растворителе от их концентрации c (молярная доля ПГ в смешанном растворителе равна 0,0921)

пий сольватации ΔH_c этих электролитов в растворителе с соответствующей молярной долей ПГ. При этом величины ΔH_c могут быть найдены из теплот растворения при бесконечном разбавлении и энергий кристаллических решеток электролитов [3, 7].

На рис. 4 показано влияние относительной способности электролита к сольватации, зависящей от его природы, на вязкость водно-пропиленгликолевого раствора.

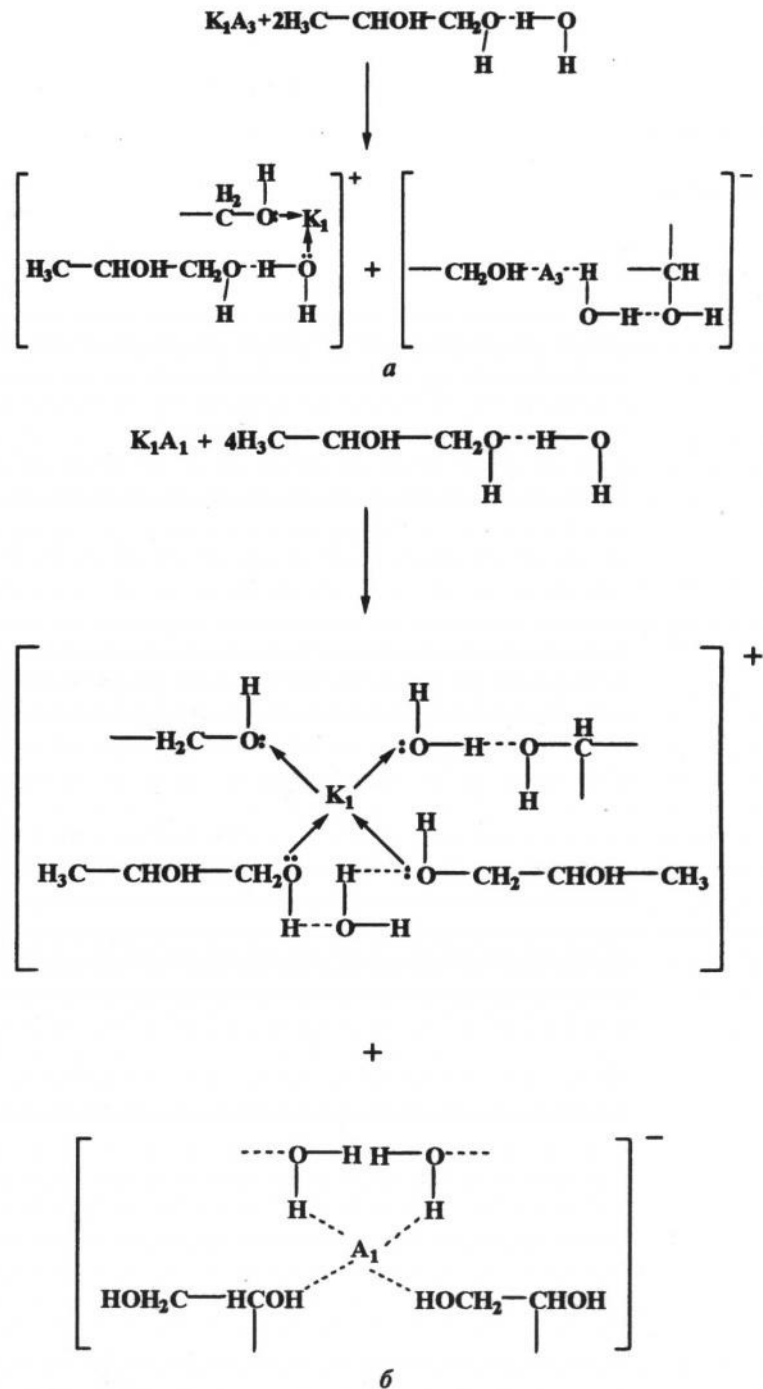


Рис. 4. Влияние природы электролита на вязкость водно-пропиленгликолевого раствора:

а — электролит с меньшей способностью к сольватации;

б — электролит с большей способностью к сольватации. Сплошными линиями обозначены валентные связи, пунктирными — водородные связи. Стрелками показана координационная связь

При внесении электролита в воднопропиленгликолевый раствор (смешанный растворитель) изменение вязкости обусловлено двумя факторами:

✓ разрушением Н-связей между компонентами смешанного растворителя, приводящим к уменьшению вязкости;

✓ образованием сольватированных ионов, способствующим увеличению вязкости.

Результирующее изменение вязкости (уменьшение или увеличение) зависит от преобладающего влияния одного из факторов.

При взаимодействии электролита K_3A_1 (ΔH_c электролита K_3A_1 по абсолютной величине меньше ΔH_c электролита K_1A_1) с молекулами смешанного растворителя образуются относительно подвижные сольватированные ионы и уменьшение вязкости за счет разрыва водородных связей превалирует над ее увеличением вследствие образования сольваток комплексов ионов электролита ($\eta/\eta_0 < 1$, рис. 4,а). Взаимодействие электролита K_1A_1 с растворителем приводит к образованию малоподвижных сольватированных ионов разветвленного строения. В этом случае увеличение вязкости за счет комплексообразования ионов электролита с молекулами растворителя преобладает над уменьшением вязкости за счет разрыва Н-связей ($\eta/\eta_0 > 1$, рис. 4,б). Различия в подвижностях ионов электролитов K_3A_1 и K_1A_1 доказаны значениями удельной электропроводимости растворов.

Исследование большого числа электролитных систем, из которых шесть рассмотрены в данной статье, показало, что наиболее эффективными по снижению вязкости ВПГ-растворителя являются электролиты K_2A_2 и K_2A_3 . Применение воднопропиленгликолевых растворов на основе этих электролитов при концентрации 2,0 – 2,8 моль/кг и мольной доле ПГ в смешанном растворителе 0,09 – 0,14 (что соответствует массовой доле пропиленгликоля соответственно 30 – 40 %) позволяет уменьшить вязкость на 28 – 42 %.

Использование электролитного раствора в качестве хладоносителя дает возможность снизить не только вязкость воднопропиленгликолевого растворителя, но и его температуру кристаллизации, что, в свою очередь, сместит диапазон применения хладоносителя дальше в область отрицательных температур. С точки зрения практического использования воднопропиленгликолевых электролитных систем благоприятным является и тот факт, что эффективное действие электролитов, выбранных с учетом теоретических предпосылок, усиливается при понижении температуры.

Изменяя природу и состав электролита, мольную долю ПГ, можно получать хладоносители с меньшей вязкостью и более низкой температурой кри-

сталлизации по сравнению с хладоносителями на основе водного раствора пропиленгликоля. Преимущество трехкомпонентных ХН перед хладоносителями на основе водных растворов неорганических солей – в меньшей коррозионной активности [2, 6].

Выводы

✓ Показано, что учет взаимодействий между ионами электролита и молекулами воднопропиленгликолевого растворителя может быть использован для прогнозирования вязкости и коррозионной активности ВПГ растворов электролитов.

✓ Установлена функциональная зависимость вязкости ВПГ растворов сравнимых по свойствам электролитов от их концентрации и мольной доли пропиленгликоля в смешанном растворителе.

✓ Предложена схема образования сольватированных ионов, учитывающая влияние природы электролита на изменение вязкости ВПГ-растворителя.

✓ Показано, что закономерность изменения свойств растворов электролитов в ВПГ-растворителе в зависимости от природы и состава компонентов, а также от температуры может служить основой для получения хладоносителей с прогнозируемыми свойствами.

Список литературы

1. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка электролитсодержащих хладоносителей – эффективный способ улучшения их свойств // Холодильная техника. 2006. № 1.
2. Генель Л.С., Галкин М.Л. Выбор промежуточных хладоносителей // Холодильный бизнес. 2004. № 12.
3. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1988.
4. Кириллов В.В., Крупенина Н.В. Функциональная зависимость вязкости водных растворов хлоридов металлов и аммония от их концентрации, электропроводимости и энтальпии гидратации // Вестник МАХ. 2005. № 3.
5. Кириллов В.В., Макашев Ю.А. Новый подход к выбору промежуточного хладоносителя с заданными свойствами / XI Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ: Материалы докладов и сообщений. Т.1. – СПб., 2005.
6. Кириллов В.В., Петров Е.Т. Водно-спиртовые растворы электролитов в качестве хладоносителей с оптимальными свойствами // Холодильная техника. 2005. № 7.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003.