

УДК 621.564.3

## Компенсация влияния неучтенных видов взаимодействия при расчете температуры замерзания водно-пропиленгликолевого хладоносителя

Д-р техн. наук **В. В. КИРИЛЛОВ**

vadkir42@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

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

v.chashnikova@spbu.ru

Санкт-Петербургский государственный университет

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

*Решается задача уточнения формулы температуры замерзания водно-пропиленгликолевого электролитного хладоносителя. При малых концентрациях электролита и малых массовых долях пропиленгликоля расхождения значений температуры замерзания, полученных экспериментальным путем, и значений, полученных в результате вычислений, относительно невелики. Но с увеличением массовой доли ПГ эти расхождения возрастают и при 30-процентной массовой доле достигают 50%. Здесь сказывается влияние некоторых пока не изученных факторов. Но можно проследить характер этих расхождений и добавить в формулу температуры замерзания некоторый компенсирующий множитель или слагаемое. Рассматриваются два метода компенсации: аддитивный и мультипликативный. В обоих случаях расхождения аппроксимируются полиномом второй степени от двух аргументов — концентрации электролита и массовой доли ПГ. Вычисляется невязка — средний модуль отклонения вычисленной поправки от фактической разности по всей таблице. Путем сравнения невязок выясняется, что мультипликативный метод дает лучшее приближение. В результате получается уточненная формула.*

**Ключевые слова:** водно-пропиленгликолевый электролитный хладоноситель, аппроксимация, полином, мультипликативный, аддитивный.

### Информация о статье

Поступила в редакцию 02.06.2016, принята к печати 09.02.2017

doi: 10.21047/1606-4313-2017-16-1-79-83

### Ссылка для цитирования

Кириллов В. В., Чашникова В. В. Компенсация влияния неучтенных видов взаимодействия при расчете температуры замерзания водно-пропиленгликолевого хладоносителя // Вестник Международной академии холода. 2017. № 1. С. 79-83.

## Compensation of neglected interactions while calculating freezing temperature of water-propylene glycol coolant

D. Sc. **V. V. KIRILLOV**

vadkir42@yandex.ru

ITMO University

191002, St. Petersburg, Lomonosov St., 9

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

v.chashnikova@spbu.ru

Saint Petersburg State University

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

*In this paper the formula of water-propylene glycol electrolyte coolant freezing temperature is corrected. If electrolyte concentrations and propylene glycol mass fraction are small the discrepancies between experimental and calculated values of freezing temperatures are not too large. If propylene glycol mass fraction increases these discrepancies increase too and reaches 50% when mass fraction is 30% due to the influence of some unknown factors. One can analyze the nature of the discrepancies and add a compensating coefficient to the formula of freezing temperature. Two compensation methods are suggested: an additive and a multiplicative one. In both cases the discrepancies are approximated by second-degree-polynomial in two variables — electrolyte concentration and propylene glycol mass fraction. The residual error is calculated— an average module of calculated correcting coefficient deviation from real remainder value all over the table. Errors for both methods are compared. Multiplicative method is shown to give a better approximation. That results in improved formula.*

**Keywords:** water-propylene glycol electrolyte coolant, approximation, polynomial, multiplicative, additive.

В последнее время проявляется интерес к исследованию водно-пропиленгликолевых электролитных (ВПГЭ) растворов. Это связано с возможностью их использования в пищевой, холодильной, нефтехимической отраслях промышленности, а также на транспорте, на спортивных сооружениях. Такие растворы применяются в качестве промежуточных хладоносителей (ХН), переносящих тепло от охлаждаемого объекта к хладагенту холодильной машины. Хладоносители на основе ВПГЭ растворов по совокупности свойств (теплофизических, физико-химических, экологических, эксплуатационных) превосходят часто используемые ХН на основе водных растворов неорганических солей, пропиленгликоля (ПГ), этиленгликоля [1–3]. В частности, они обладают невысокой вязкостью, малой коррозионной активностью и низкими температурами замерзания. Преимущества водно-пропиленгликолевых электролитных хладоносителей обусловлено тем, что их создание было основано на научной методологии, учитывающей межчастичные взаимодействия компонентов раствора и использующей математико-статистические методы [4–7]. Актуальность изучения системы вода — пропиленгликоль — электролит также способствует расширению представлений о химии растворов и тем самым вносит определенный вклад в развитие фундаментальных исследований.

Важной характеристикой раствора хладоносителя, определяющей границы его использования, является температура замерзания  $t_3$  (точнее, температура начала кристаллизации). Именно температура замерзания хладоносителя определяет возможность его использования для охлаждения тех или иных объектов. Чем ниже  $t_3$ , тем для большего числа охлаждаемых объектов может быть использован хладоноситель, поскольку в этом случае расширяется диапазон его рабочих температур. Экспериментальное определение температуры замерзания — трудоемкий и длительный процесс, а для ВПГЭ растворов он осложняется еще и способностью к переохлаждению. Расчетный метод, как правило, дает значения  $t_3$ , существенно отличающиеся (на 20% и более, в зависимости от массовой доли ПГ и концентрации электролита) от значений, полученных опытным путем. При этом наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, т. е. расчетные значения температуры замерзания оказываются меньшими по модулю, чем значения, полученные экспериментально. Отрицательные отклонения вызваны взаимодействием частиц в растворе посредством ионной сольватации, за счет образования координационных и водородных связей. Существенным является и межмолекулярное взаимодействие за счет сил Ван-дер-Ваальса. Вследствие различного вида взаимодействий между компонентами раствора затрудняется переход летучего компонента в газовую фазу, значительно уменьшается давление пара над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем и температура замерзания раствора становится большей по модулю по сравнению с той, которая вычисляется по известной формуле:

$$t_3(\text{раствор}) = t_3(\text{растворитель}) - \Delta t_3, \text{ где } \Delta t_3 = iK_c.$$

Данная формула не учитывает всего многообразия взаимодействий, а отражает лишь увеличение числа ча-

стиц за счет диссоциации электролита. В работе [8] показано, что учет ион-дипольного взаимодействия в водно-пропиленгликолевой системе с невысокой массовой долей ПГ позволяет получить расчетные значения  $\Delta t_3$ , удовлетворительно совпадающие с экспериментальными значениями. Большого совпадения между вычисленными и опытными значениями можно было бы достичь путем рассмотрения всех видов взаимодействий, указанных выше. Но сделать это трудно, даже используя современные методы исследований. Наиболее эффективным методом изучения растворов электролитов в смешанных водно-органических растворителях является термодинамический метод, учитывающий энергетические и структурные изменения, происходящие в растворе в результате возмущающего действия электролита на структуру растворителя [9].

В настоящее время проблема определения термодинамических функций сольватации ионов и межмолекулярных взаимодействий, вследствие многообразия систем и исключительной сложности природы жидкого состояния, решена не в полной мере. Поэтому является актуальным использование новых теоретических подходов, в том числе и математико-статистических.

В работе [10] приведена формула для вычисления температуры замерзания хладоносителя с учетом весовых коэффициентов. Однако вследствие влияния вышеупомянутых неучтенных факторов температура замерзания, полученная опытным путем, оказывается ниже, чем вычисленная по формуле. Это различие может быть выражено в виде разности или в процентном соотношении. Представляется целесообразным введение некоторого компенсирующего множителя или аддитивной добавки в формулу температуры замерзания. Зависимость этих разностей и процентных соотношений от концентрации электролита и массовой доли пропиленгликоля показана в табл. 1.

Возможны два подхода к вычислению этой поправки: аддитивный и мультипликативный. В первом случае вычисляются разности между опытными и теоретическими значениями температуры замерзания, затем эти разности аппроксимируются полиномом 2-й степени от двух переменных:  $x_1$  (массовой доли ПГ) и  $x_2$  (концентрации электролита). Такие полиномы дают лучшее приближение по сравнению с другими базисными функциями [11].

Аппроксимация производится по 42 разностям  $\Delta t_{\text{оп}} - \Delta t_{\text{выч}}$  (см. табл. 1), затем этот полином прибавляется к формуле для вычисления  $\Delta t$ . Для проверки качества аддитивной поправки вычисляется среднеквадратическое отклонение  $\sigma_1$ . Если обозначить через  $f_{ik}$  значение аппроксимирующего полинома, соответствующее  $i$ -й строке и  $k$ -му столбцу табл. 1, то формула для  $\sigma_1$  выглядит так:

$$\sigma_1 = \frac{1}{42} \sum_{i=1}^7 \sum_{k=1}^6 \left| \Delta t_{\text{он}(ik)} - \Delta t_{\text{выч}(ik)} - f_{ik} \right| \frac{\Delta t_{\text{оп}}}{\Delta t_{\text{выч}}}$$

Во втором случае вычисляются отношения  $\frac{\Delta t_{\text{оп}}}{\Delta t_{\text{выч}}}$  и этот поправочный коэффициент также аппроксимируется полиномом 2-й степени от  $x_1, x_2$ . Этот полином  $g(x_1, x_2)$  добавляется в качестве множителя в формулу температуры замерзания. Качество мультипликативной поправки определяется аналогично первому случаю:

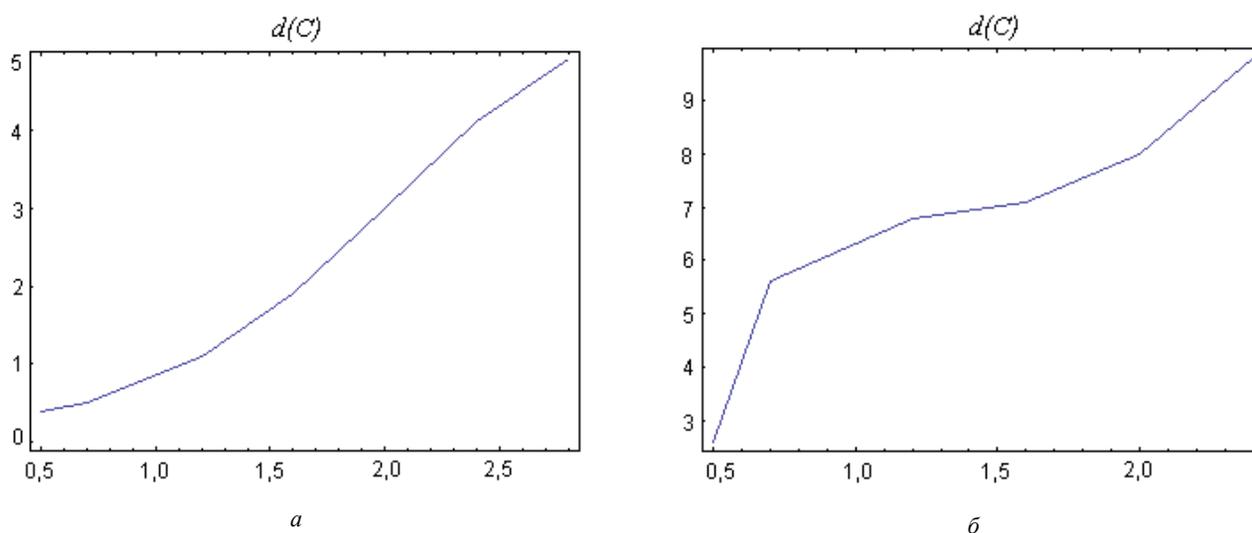


Рис. 1. Зависимость аппроксимируемой разности  $f$  от концентрации электролита: а — при массовой доле ПГ 10%; б — при массовой доле ПГ 40%

Таблица 1

**Физико-химические свойства водно-пропиленгликолевых электролитных растворов**

$C_m$ , моль/кг	Массовая доля пропиленгликоля, %																	
	10,0						15,0						20,9					
	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$
0,5	2,2	1,8	18,2	1,10	2,0	9,1	2,5	1,9	24,0	1,10	2,1	16,0	3,2	2,0	37,5	1,09	2,2	31,2
0,7	3,0	2,5	16,7	1,13	2,8	6,7	3,8	2,6	31,6	1,14	3,0	21,0	4,2	2,7	35,7	1,07	2,9	30,9
1,2	5,1	4,0	21,6	1,21	4,9	3,9	5,4	4,2	22,2	1,17	4,9	9,3	7,3	4,4	39,7	1,21	5,3	27,4
1,6	7,1	5,2	26,8	1,28	6,7	5,6	8,4	5,4	35,7	1,30	7,0	16,7	9,9	5,8	41,4	1,25	7,3	26,3
2,0	9,4	6,4	31,9	1,33	8,5	9,6	10,6	6,6	37,7	1,32	8,7	17,9	13,4	7,0	47,8	1,31	9,2	31,3
2,4	11,6	7,5	35,2	1,42	10,7	7,8	12,5	7,9	36,8	1,42	11,2	10,4	14,1	8,2	41,8	1,40	11,5	18,4
2,8	13,6	8,7	36,0	1,48	12,9	5,1	15,4	9,1	40,9	1,50	13,0	15,6	16,6	9,5	42,8	1,43	13,6	18,1
$C_m$ , моль/кг	Массовая доля пропиленгликоля, %																	
	30,0						35,4						40,0					
	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$	$\Delta t_{оп}$	$\Delta t_{выч}$	$\Delta, \%$	К	$\Delta t'_{выч}$	$\Delta, \%$
0,5	4,0	2,1	47,5	1,08	2,5	37,5	4,5	2,2	51,1	1,08	2,4	46,7	4,8	2,2	54,2	1,08	2,4	50,0
0,7	7,0	2,9	58,6	1,13	3,3	52,9	8,2	3,0	63,4	1,12	3,4	58,5	8,7	3,1	64,4	1,11	3,4	60,9
1,2	10,5	4,8	54,3	1,19	5,7	45,7	11,3	5,0	55,7	1,18	5,9	47,8	11,9	5,1	57,1	1,21	6,2	47,9
1,6	12,1	6,2	48,8	1,23	7,6	37,2	13,0	6,5	50,0	1,25	7,8	40,0	13,7	6,6	51,8	1,24	8,2	40,1
2,0	14,4	7,5	47,9	1,28	9,6	33,3	15,3	7,9	48,4	1,29	10,2	33,3	16,0	8,0	50,0	1,28	10,3	35,6
2,4	17,1	8,8	48,5	1,32	11,6	32,7	18,3	9,3	49,2	1,31	12,2	33,3	19,1	9,3	51,3	1,27	11,8	38,2
2,8	18,2	10,0	45,0	1,36	13,6	25,3	19,6	10,9	44,4	1,32	14,4	26,5	20,6	10,6	48,5	1,31	13,8	33,0

$$\sigma_2 = \frac{1}{42} \sum_{i=1}^7 \sum_{k=1}^6 |\Delta t_{он(ik)} - \Delta t_{выч(ik)} g_{ik}|$$

Сравнивая  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , выбираем лучший из этих двух методов. Аппроксимация реализуется с применением пакета программ MATHEMATICA.

**Аддитивный подход**

На рис.1 показана зависимость аппроксимируемой разности  $f$  от концентрации электролита при массовой доле ПГ 10% и 40%. Заметим, что эта разность возрастает как при увеличении концентрации электролита, так и при увеличении массовой доли ПГ.

Выполнив аппроксимацию по 42 элементам табл. 1, получим следующий полином:

$$f(x_1, x_2) = -11,74x_1^2 + 1,47x_1x_2 - 0,33x_2^2 + 20,21x_1 + 3,22x_2 - 4,09.$$

Линии уровня  $f(x_1, x_2)$  представлены на рис. 2. Качество аддитивного метода характеризуется среднеквадратическим отклонением  $\sigma_1 = 0,53$ .

**Мультипликативный подход**

Отличие вычисленного значения температуры замерзания от ее значения, полученного опытным путем, может быть выражено и в процентном отношении, как показано в табл. 1. Тогда поправка вводится в виде дополнительного множителя в формулу для  $\Delta t_{выч}$ . На рис. 3 показана зависимость отношения  $\Delta t_{оп} / \Delta t_{выч}$  от концентрации электролита при массовой доле ПГ 10% и 40%.

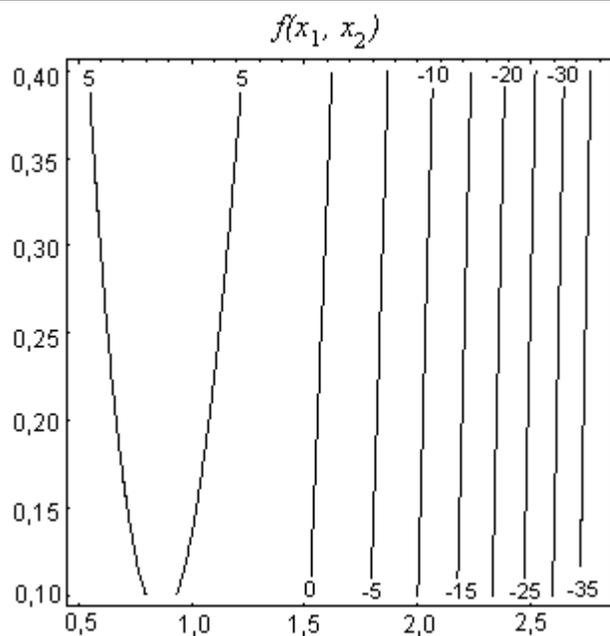


Рис. 2. Линии уровня  $f(x_1, x_2)$

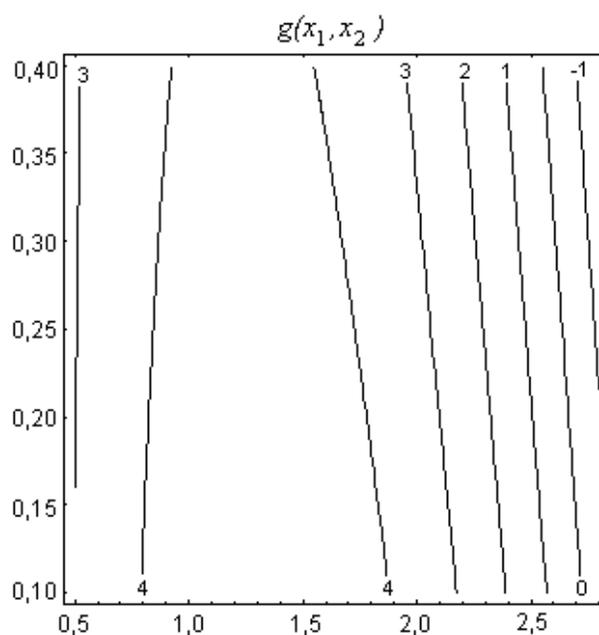
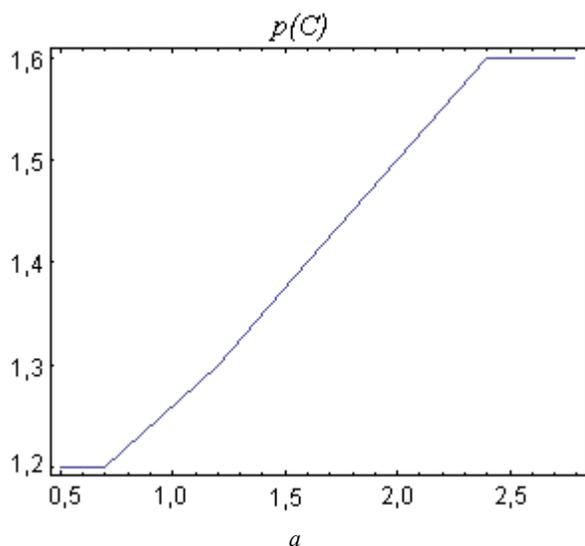
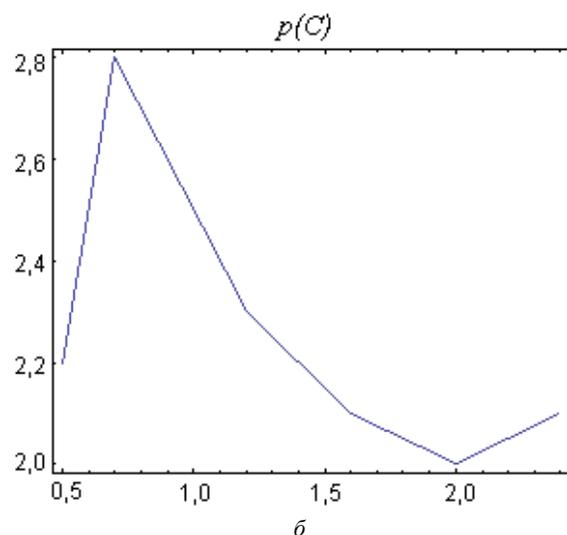


Рис. 4. Линии уровня  $g(x_1, x_2)$



$a$



$b$

Рис. 3. Зависимость отношения  $\Delta t_{\text{он}}/\Delta t_{\text{выч}}$  от концентрации электролита: а — при массовой доле ПГ 10%; б — при массовой доле ПГ 40%

Мы видим, что в последнем случае зависимость уже не является монотонной.

Аппроксимируем  $\Delta t_{\text{он}}/\Delta t_{\text{выч}}$  полиномом  $g(x_1, x_2)$

$$g(x_1, x_2) = -2,45x_1^2 - 1,61x_1x_2 - 0,02x_2^2 + 6,7x_1 + 0,45x_2 + 0,32.$$

Линии уровня  $g(x_1, x_2)$  показаны на рис. 4.

Качество мультипликативного метода характеризуется среднеквадратическим отклонением  $\sigma_2 = 0,09$ .

Сравнивая  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , приходим к выводу, что мультипликативный подход дает более качественное приближение к опытным значениям  $\Delta t$ . Уточненное значение  $\Delta t$  вычисляется по формуле  $\Delta t^* = \Delta t_{\text{выч}} g(x_1, x_2)$ .

## Литература

1. Кириллов В. В. Теплофизические свойства и коррозионная активность хладоносителей на основе электролит-содержащих водно-пропиленгликолевых растворов // Холодильная техника. 2006. № 12. с. 27–30.
2. Кириллов В. В., Герасимов Е. Д. Энергетическая эффективность применения хладоносителей на основе водно-пропиленгликолевых растворов электролитов // Холодильная техника. 2008. № 12. с. 10–13.
3. Кириллов В. В., Баранов И. В., Самолётова Е. В. Физико-химические свойства хладоносителей на основе водных растворов этиленгликоля // Холодильная техника. 2004. № 3. с. 9–11.
4. Кириллов В. В. Новый подход к выбору хладоносителя с заданными свойствами // 11-я Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. — СПб., 2005. с. 154.
5. Кириллов В. В. Разработка хладоносителей с прогнозируемыми транспортными и теплофизическими свойствами на основе водно-пропиленгликолевых растворов электролитов // 5-я Международная научно-техническая конференция «Искусственный холод: новые технологии, старые

- проблемы и их решение. Безопасность аммиачных холодильных установок». Тез. докладов. — М., 2006. — с. 53–55.
6. Кириллов В. В., Чашикова В. В. Аппроксимация целевых функций для оптимизации свойств хладоносителя // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. с. 22–24.
  7. Кириллов В. В., Чашикова В. В., Сивачёв А. Е. Оптимизация свойств хладоносителя при помощи множеств Парето // Вестник Международной академии холода. 2011. № 1. с. 47–51.
  8. Кириллов В. В. Влияние сольватации на температуру замерзания водно-пропиленгликолевых растворов хлорида натрия, используемых в качестве хладоносителей // Международный научный институт «Educatio». 2015. № 7 (14). с. 29–34.
  9. Карабаев С. О. Эффекты избирательности сольватации и их проявления в транспортных и термодинамических характеристиках трёхкомпонентных растворов // Автореферат дисс. докт. хим. наук. — Бишкек, 2001.
  10. Кириллов В. В., Чашикова В. В., Костюков А. Ю. Оценка весовых коэффициентов для расчета физико-химических параметров водно-пропиленгликолевого электролитного хладоносителя // Вестник Международной академии холода. 2013. № 4.
  11. Кириллов В. В., Чашиков М. В. Выбор базисных аппроксимирующих функций для максимизации коэффициента теплоотдачи электролит-содержащего пропиленгликолевого хладоносителя // Вестник Международной академии холода. 2016. № 2. с. 76–80.
  3. Kirillov V. V., Baranov I. V., Samoletova E. V. Physical and chemical properties of hladonositel on the basis of aqueous solutions of ethylen glycol. *Kholodil'naya tekhnika*. 2004. No 3. p. 9–11. (in Russian)
  4. Kirillov V. V. New approach to the choice of a hladonositel with the given properties//the 11th Russian conference on thermal properties of substances. — SPb., 2005. p. 154. (in Russian)
  5. Kirillov V. V. Development of hladonositel with the predicted transport and thermal properties on the basis of a water propilenglikolevykh of solutions of electrolytes // the 5th International scientific and technical conference “Simulated cold: new technologies, aged problems and their decision. Safety of ammoniac refrigerator sets”. Theses of reports. Moscow, 2006. p. 53–55. (in Russian)
  6. Kirillov V. V., Chashnikova V. V. Approximation of target functions for optimization of properties of a hladonositel. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2008. No 4. p. 22–24. (in Russian)
  7. Kirillov V. V., Chashnikova V. V., Sivachev A. E. Optimization of properties of a hladonositel by means of Pareto sets. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2011. No 1. p. 47–51. (in Russian)
  8. Kirillov V. V. Influence of a solvation on freezing temperature water пропиленгликолевых the solutions of Sodium chloridum used as hladonositel. *Mezhdunarodnyi nauchnyi institut «Educatio»*. 2015. No 7 (14). p. 29–34. (in Russian)
  9. Karabaev S. O. Effects of selectivity of a solvation and their manifestation in transport and thermodynamic characteristics of ternary solutions//the Abstract a yew. doctors of chemical sciences. — Bishkek, 2001. (in Russian)
  10. Kirillov V. V., Chashnikova V. V., Kostyukov A. Yu. Assessment of weight coefficients for calculation of physical and chemical parameters water пропиленгликолевого an electrolytic hladonositel. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2013. No 4. (in Russian)
  11. Kirillov V. V., Chashnikov M. V. The choice of basic approximating functions for maximizing a heat-transfer coefficient electrolyte — the containing propilenglikolevy hladonositel. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2016. No2. p. 76–80. (in Russian)

## References

1. Kirillov V. V. Heatphysical properties and corrosion activity of hladonositel on a basis the elektrolitsoderzhashchikh water propilenglikolevykh solutions. *Kholodil'naya tekhnika*. 2006. No 12. p. 27–30. (in Russian)
2. Kirillov V. V., Gerasimov E. D. Energy efficiency of application of hladonositel on the basis of a water propilenglikolevykh of solutions of electrolytes. *Kholodil'naya tekhnika*. 2008. No 12. p. 10–13. (in Russian)

International  
Institute of  
Refrigeration



Faculty of Mechanical Engineering, Skopje  
University "Ss. Cyril & Methodius"

## INTERNATIONAL CONFERENCE Ammonia and CO<sub>2</sub> Refrigeration Technologies

May 11-13, 2017, Ohrid, Republic of Macedonia  
IIR Commission B2 with B1 and D1

[http://www.mf.edu.mk/web\\_ohrid2017/ohrid-2017.html](http://www.mf.edu.mk/web_ohrid2017/ohrid-2017.html)

**The topics of the conference are:** design of modern ammonia and new CO<sub>2</sub> systems and technological innovations, improving energy efficiency, various applications, technical guidelines and safety regulations. It is very clear: by using more ammonia and CO<sub>2</sub> refrigerants, we are employing environmentally friendly technologies.