

Анализ свойств используемых хладоносителей и пути оптимизации их свойств с помощью электролитсодержащих растворов.

К.т.н. Кириллов В.В. аспирант Бочкарев И.Н

Использование 3-х компонентных хладоносителей позволит снизить капитальные затраты за счет снижения массы пропиленгликоля, который в 5-8 раз дороже электролита. Также снизятся затраты электроэнергии на привод насоса в связи со значительным снижением вязкости хладоносителя.

Ключевые слова: холодильная техника, электролит, трехкомпонентный.

Существующие холодильные системы по способу охлаждения классифицируются на системы с непосредственным охлаждением хладагентом и системы с охлаждением промежуточным хладоносителем.

При непосредственном охлаждении теплота, воспринимаемая охлаждающими приборами, передается непосредственно кипящему в них хладагенту. В этом случае охлаждающие приборы, расположенные в охлаждаемом помещении являются испарителями холодильной установки.

При охлаждении хладоносителем теплота в охлаждающих приборах передается промежуточной среде - хладоносителю, с помощью которого она переносится к хладагенту, находящемуся в испарителе холодильной установки. Отводимая теплота вызывает повышение температуры хладоносителя в охлаждаемых приборах без изменения агрегатного состояния. В холодильной технике хладоносители используют в тех случаях, когда по различным причинам применять систему непосредственного охлаждения камер нецелесообразно. Такими причинами, как правило, являются: значительная удаленность холодильных камер от машинного отделения, низкая температура кипения хладона в испарителе (воздухоохладителе), охлаждение одним холодильным агрегатом нескольких камер с большим различием температур в камерах, воздействие на систему охлаждения внешних сил (рефрижераторные суда), соблюдение требований технической, экологической и санитарно-гигиенической безопасности.

Холодильная установка непосредственного охлаждения требует меньших капитальных затрат по сравнению с установками косвенного охлаждения, т.к. в ней отсутствует испаритель для охлаждения хладоносителя и насос для его циркуляции. Установка с косвенным охлаждением требует больших затрат энергии: т. к. появляется дополнительная разность температур в испарителе, обычно, находящаяся в пределах 4-6К, вызывающая соответствующее понижение температуры кипения и дополнительный расход энергии на привод насоса [1].

При этом системы косвенного охлаждения имеют ряд достоинств:

1. Отсутствие ограничений по высоте подачи жидкости и по предельному расстоянию между охладителем жидкости и охлаждаемыми помещениями. Требуемые параметры обеспечиваются выбором соответствующего напора насосной станции и толщины теплоизоляции трубопроводов.
2. Простота регулирования температуры воздуха в камерах, возможность независимого регулирования температуры воздуха одновременно в большом количестве помещений, в том числе и при существенных различиях в поддерживаемых температурах.
3. Компактная конструкция фреоновой части холодильной машины и минимальная потребность в хладагенте.
4. Большая аккумулирующая способность хладоносителя, более продолжительный межпусковой период и пониженная частота включения-выключения компрессоров.
5. В несколько раз меньшая стоимость хладоносителя по сравнению с хладагентами, что снижает финансовые потери в случае нарушения герметичности системы.

Существенным является то, что в системах охлаждения хладоносителем по трубопроводам и охлаждающим приборам движется большей частью безопасное однофазное вещество, в приборах не происходит фазовых превращений, и процесс нагревания хладоносителя в охлаждающих приборах протекает при небольшом давлении.

Несомненным преимуществом систем холодоснабжения с промежуточным хладоносителем также являются более широкие возможности по поэтапному вводу в эксплуатацию и постепенному наращиванию числа потребителей[2].

Хладоносителем называют вещество, которое отбирает теплоту из одной части холодильной установки и отдает его другой, не меняя при этом своего агрегатного состояния. Вещество, выбранное в качестве хладоносителя, должно иметь низкую температуру замерзания, малые вязкость и плотность, высокие теплопроводность и теплоемкость, быть безопасным и безвредным, химически стойким, инертным по отношению к металлам, а также недефицитным и недорогим.

При всем многообразии существующих в настоящее время хладоносителей их низкотемпературная группа весьма ограничена. Среди солевых хладоносителей можно отметить водные растворы хлорида натрия и хлорида кальция, работающего при температурах до -50°C . Несколько шире ряд органических соединений, которые можно применять при низких температурах; дихлорметан (R30), трихлорэтилен, ацетон, водные растворы некоторых спиртов. В этот ряд можно включить и водные растворы гликолей, однако, их вязкость заметно увеличивается при температурах ниже -35°C . Обе названные группы хладоносителей весьма уязвимы с точки зрения экологической чистоты, особенно хладоносители органического происхождения. Они отрицательно влияют на окружающую среду, большая

их часть пожаро- и взрывоопасна при положительных температурах, а этиленгликоль, R30 и трихлорэтилен являются токсичными соединениями.

К экологически чистым низкотемпературным хладоносителям можно отнести только водные растворы хлоридов натрия и кальция, водные растворы пропиленгликоля и этилового спирта.

Солевые водные растворы (хлориды кальция и натрия) хорошо известны и проверены на практике. Хлорид кальция применяют в технике с давних пор, например еще в конце XIX в. при смешении гексагидрата хлорида кальция со снегом или льдом получали эвтектический лед с температурой плавления -55°C . Водный раствор хлорида кальция широко применяют в современной холодильной технике благодаря хорошим теплофизическим свойствам и возможности использования в широком диапазоне температур ($+40\dots-50^{\circ}\text{C}$). Раствор CaCl_2 имеет большую коррозионную активность, чем раствор NaCl , по отношению к черным металлам и меди. Однако из-за более низкой температуры замерзания и меньшей стоимости раствор хлорида кальция находит большее распространение[3].

Водные растворы одноатомных и многоатомных спиртов имеют достаточно низкие температуры замерзания, обладают сравнительно невысокой коррозионной активностью, хорошими теплофизическими свойствами, но не которые из них токсичны и имеют высокую вязкость.

Этиленгликоля применяют в диапазоне температур кипения от -40 до -60°C . Этиленгликоль оказывает значительное коррозионное воздействие на металлы, поэтому в раствор добавляют ингибиторы коррозии. Этиленгликоль является достаточно токсичным веществом. Кроме того, при температурах ниже -20°C у них, как и у солевых растворов, резко возрастает вязкость, что приводит к значительным затратам энергии на обеспечение их циркуляции в системах охлаждения.

Спирты имеют более низкие температуры замерзания: этиловый спирт ($t_{\text{зам}} = -117^{\circ}\text{C}$), пропиловый спирт ($t_{\text{зам}} = -127^{\circ}\text{C}$). Метиловый спирт ($t_{\text{зам}} = -97,8^{\circ}\text{C}$) ядовит и применять его в качестве хладоносителя не рекомендуется.

Пропиленгликоль в виде водного раствора используется в качестве хладоносителя холодильного оборудования при охлаждении различных пищевых продуктов до температур в интервале от $+12^{\circ}\text{C}$ до -50°C , а также при погружном (экстренном) замораживании продуктов. Несмотря на высокую стоимость, хладоносители на основе пропиленгликоля оказались конкурентоспособными на мировом и российском рынках хладоносителей для интервала рабочих температур от $+2^{\circ}\text{C}$ до -18°C . Пропиленгликоль разрешен к применению во всех странах для использования в качестве пищевой добавки (E 1520). Коррозионная активность пропиленгликоля ниже, чем у большинства известных водных растворов солей и спиртов, что позволяет применять недорогие низколегированные стали для оборудования и снизить стоимость используемого оборудования и трубопроводов во вторичном контуре холодильного оборудования. Пропиленгликоль не проявляет коррозионной активности к неполярным резинам и полимерам. Вторичный контур холодильных систем, работающий на основе

пропиленгликоля, обеспечивает высокие теплофизические свойства и минимальный уровень затрат при эксплуатации. При этом долговечность вторичного контура сопоставима со сроком морального старения оборудования (15-30 лет). При температурах ниже -20°C растворы пропиленгликоля становится очень вязким. Несмотря на высокую вязкость при температурах ниже -20°C водные растворы пропиленгликоля являются самыми распространенными среди хладоносителей органической основы, используемыми при охлаждении продуктов.

Хладоноситель на основе глицерина по токсичности и другим свойствам близок к пропиленгликолевому, но обладает еще более высокой вязкостью и большей активностью по отношению к полимерным прокладочным материалам[4].

Водные растворы органических солей ацетат калия, формиат калия (фирменные названия- «Tyfoxit», «Freezium») пригодны к использованию при низких температурах до -55°C , обладают высокой теплопроводностью(до $0,56\text{Вт}/(\text{мК})$). Вязкость ниже, чем у хладоносителей на основе многоатомных спиртов. Недостаток - коррозионная активность (хотя и значительно ниже, чем у растворов солей). Кроме того, они плохо совместимы с мягкими припоями и хлорид- содержащими флюсами[5].

Формиатные хладоносители имеют, бесспорно, ряд существенных положительных свойств: низкая вязкость, хорошая теплопроводность и высокая удельная теплоемкость, нетоксичность, невоспламеняемость, быстрая биоразрушаемость. Высокая теплопроводность приводит к быстрой и эффективной теплопередаче даже при низкой скорости жидкости. Способность формиатных хладоносителей передавать тепло позволяет применять меньшие по размерам теплообменники, что ведет к экономии средств за счет снижения материалоемкости оборудования. Они совместимы с большинством материалов традиционно используемых в холодильной технике. Все вышесказанное свидетельствует о том, что формиатные хладоносители имеют преимущества при температурах ниже $минус 20^{\circ}\text{C}$.

Ацетатные хладоносители несколько уступают формиатным по большинству теплофизических и органолептических свойств, но характеризуются более низкой температурой замерзания и более плавной кривой зависимости вязкости и температуры замерзания от концентрации[6].

Один из лучших и экологически безопасных хладоносителей в области низких температур – жидкий диоксид углерода. Вязкость его значительно ниже вязкости воды и в сто раз ниже, чем у водного раствора пропиленгликоля. Диоксид углерода обеспечивает высокие коэффициенты теплоотдачи, малые гидравлические потери в системе, исключительную компактность. Особенность диоксида углерода – сравнительно высокое давление в системе: в тройной точке давление превышает $0,518\text{ МПа}$. Подобная особенность диоксида углерода ранее служила препятствием, сегодня же она успешно преодолевается. В ряде супермаркетов с аммиачными холодильными установками уже используют схемы косвенного охлаждения, где хладоносителем служит диоксид углерода [4].

Хладоносители на основе этилкарбитола (Фирменное название - «Экосол»). В химическом отношении малоактивны, способность вызывать коррозию находятся на уровне требований, предъявляемых к хладоносителям (Коррозионные потери не превышают 0,1г/(м³*сут.)). Экосолы не имеют отрицательных воздействий на различные металлы, не токсичны, не взрывоопасны, не горючи. Предлагаются различные модификации экосолов: «Экосол-65», «Экосол-40», «Экосол-20» и «Экосол-10» (цифра обозначает температуру замерзания), которые выбираются из условий эксплуатации и поставляются в готовом к употреблению виде. Вязкость экосолов при низких температурах не превышает вязкость многих известных хладоносителей, а теплоемкость значительно выше [7].

Свойства хладоносителей

Название	t _з , °С	Динамический коэффициент вязкости $\mu \cdot 10^6$, Па·с	Удельная теплоемкость при постоянном давлении c _p , кДж/(кг·К)	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Плотность ρ , кг/м ³	Примечания
Водный раствор NaCl (21,1% по массе)	-21,2	5750	3,308	0,520	1175	μ, c_p, λ -при -15°C; ρ -при 15°C
Водный раствор CaCl ₂ (21,1% по массе)	-55	22560	2,659	0,488	1286	μ, c_p, λ -при -30°C; ρ -при 15°C
Водный раствор этиленгликоля (38,8% по массе)	-26	11080	3,46	0,454	1050	μ, c_p, λ -при -15°C; ρ -при 15°C
Вода	0	1299,0	4,193	0,586	999,7	При 10°C
Этанол (раствор в воде; объемная доля %96)	-114,5	1799	2,332	0,183	824,4	при 0°C
Этиленгликоль	-15,6	9556	2,474	0,256	1100,8	при 40°C
Глицерин	-18	330000	2,45	0,281	1250	при 40°C
Водный раствор Пропилен-гликоля (40,0% по массе)	-20,5	15600	3,740	0,388	1043	при -4°C
Freezium(37% по массе)	-30	4842	2,94	0,48	1248	при -15°C
Tyfoxit 1.24	-55,0	80830	2,771	0,405	1264	при -40°C

«Экосол-40»	-40,0	10000 («Экосол-65» при-25°С)	4,434	0,634	1024	при20°С
-------------	-------	------------------------------------	-------	-------	------	---------

В ряде случаев термообработка продукта осуществляется прямым погружением его в хладоноситель, что возможно только при полной их совместимости и соблюдении строгих санитарно-гигиенических требований. К применению в системах термообработки пищевых продуктов допущены, например, водные растворы хлоридов кальция и натрия, пропиленгликоля и глицерина.

Практически все пищевые продукты животного и растительного происхождения от момента сбора (убоя) до момента потребления нуждаются в быстром (шоковом) замораживании, снижающем потери продукции на «усушку»- сублимацию. При шоковом замораживании продукция сохраняет свои первоначальные качества. Отсюда понятно: чем ниже температура и чем быстрее идет процесс замораживания, тем дольше и полнее будет сохранено качество продукции.

В целом для нужд пищевой промышленности необходим хладоноситель, обладающий свойствами, перечисленными ниже:

1. Экологическая безопасность для окружающей среды.
2. Токсикологическая безопасность для производимой продукции.
3. Хорошая растворимость в воде- способность образовывать растворы любых концентраций от весьма разбавленных со свойствами, подобными «ледяной воде», до высоко концентрированных с температурой замерзания вплоть до минус 100°С.
4. Большая теплоемкость и высокая теплопроводность – свойства, определяющие техническую и экономическую целесообразность применения.
5. Низкая вязкость(до 40 мПа·с при температуре -20...-25°С).
6. Отсутствие коррозионного воздействия на металлы и неметаллические материалы системы охлаждения.
7. Низкая цена, оправдывающая экономическую целесообразность применения.

Среди перечисленных хладоносителей преимущество по совокупности показателей (теплофизические характеристики, стабильность свойств, опыт эксплуатации) в интервале температур +2.. .-20°С имеют пропиленгликолевые. Их применение при более низких температурах лимитируется значительной вязкостью водных растворов пропиленгликоля [8]. Высокая коррозионная активность ограничивает использование хладоносителей на основе неорганических солей (так называемых рассольных), несмотря на ряд их достоинств (хорошие теплофизические свойства, невысокая вязкость, нетоксичность). В этой связи актуальной представляется задача по разработке ХН, обладающих достоинствами как пропиленгликолевых, так и рассольных хладоносителей, но лишенных по возможности их недостатков.

Изменение свойств хладоносителей на основе водных растворов многоатомных спиртов, в частности уменьшение их вязкости, может быть достигнуто введением электролита в качестве дополнительного компонента, увеличивающего транспортные свойства системы вследствие разрушения водородных связей и образования сольватированных ионов. В настоящее время ведутся исследования по разработке 3-х компонентных систем: вода + пропиленгликоль + электролит. Использование таких водно-органических электролитных систем в качестве хладоносителей даст возможность получать композиции с улучшенными свойствами не только по вязкости, но и по температуре кристаллизации, по сопротивляемости коррозии и другим показателям.

Относительное изменение вязкости растворов электролитов в водно-пропиленгликолевых растворителях зависит от природы электролита, его концентрации, массовой доли ПГ. Кроме того, в растворе электролита понижается и температура кристаллизации и уменьшается скорость коррозии, что в совокупности обеспечивает эффективность присутствия электролита. Внесение электролитов во всех случаях приводит к уменьшению температуры кристаллизации. Значения теплоемкости и теплопроводности растворов электролитов и водно-пропиленгликолевых растворителей отличаются между собой незначительно.

Теплофизические свойства хладоносителей

Название Массовая доля ξ пропиленгликоля, %	$t_{кр}$, °C	Динамическая вязкость η , мПа·с (при t -10°C)	Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг·K)	Теплопроводность λ , Вт/(м·K)	Плотность ρ , кг/м ³	ГК ^{п*}	ТК
Водный раствор пропиленгликоля (30% по массе)	-12,8	10,5	3821	0,415	1038	1,66	0,155
Водный раствор ПГ+электролит (30% по массе)	-21,1	5,79	2814	0,335	1250	2,87	0,190
«Нордвэй-про20»	-15	24,7	3570	0,335	1,050	1,99	0,102

*ГК^п - Гидравлический комплекс приведенный $ГК^п = ГК \cdot 10^{17}$

ТК- Теплофизический комплекс

Изменяя массовый состав компонентов 3-х компонентной системы можно получать хладоноситель с вязкостью и $t_{кр}$ ниже чем у пропиленгликолевых хладоносителей без электролита. Вязкость электролит содержащих хладоносителей до 40% ниже чем у водных растворов пропиленгликоля без электролита. Введение электролита в водный раствор пропиленгликоля снижает температуру кристаллизации раствора при той же массовой доле пропиленгликоля. Таким образом, использование 3-х компонентных хладоносителей позволит снизить капитальные затраты за счет снижения массы пропиленгликоля, который в 5-8 раз дороже электролита. Также снизятся затраты электроэнергии на привод насоса в связи со значительным снижением вязкости хладоносителя.

Список литературы

1. Курылев Е.С. Румянцев Ю.Д. Холодильные установки// Издательство «Политехника»,1999г..
2. Ахметзянов М.Т. Лазарев А.Г. Холодильные установки с промежуточным хладоносителем // Холодильная техника. 2003. №9
3. Баранник В.П. Маринюк Б.Т. Низкотемпературные экологически чистые хладоносители. Холодильная техника. 2003. №6
4. Цветков О.Б. Лаптев Ю.А. Одно- и двух фазные жидкие хладоносители// Холодильная техника. 2004. №10
5. Кириллов В.В., Петров Е. Т. Пути оптимизации свойств хладоносителей контуров промежуточного охлаждения// Известия СПбГУНиПТ.-2003.№1
6. Генель Л. С., Галкин М. Л. Выбор промежуточных хладоносителей// Холодильный бизнес. 2005.№1.