



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44236 (13) C2
(51) G F01P3/00, F01P11/06, C09K5/20,
C23F11/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ОХОЛОДЖУВАЛЬНА РІДИНА

1

2

(21) 95083775

(22) 11.08.1995

(24) 15.02.2002

(46) 15.02.2002, Бюл. № 2, 2002 р.

(72) Гейко Віталій Михайлович, Гейко Валентина
Іванівна(73) Гейко Віталій Михайлович, Гейко Валентина
Іванівна

(56) SU 850589, C01 F11/2 C09K5/00, 30.07.81. Бюл. №28.US 5330683, C23 F11/12, 11/14, 19.07.94. US 5292455, C23 F11/10, 8.03.94. US 4849171, C23 F11/08, 18.07.89. US 5296167, C09 K3/18, C23 F11/06, 22.03.94. Защита металлов, т. XVIII, вып.2, 1982, стр.266-270. Защита металлов, т. IX, вып.1, 1973, стр.98-100. Защита металлов, т.28, вып.2, 1992, стр.307-308. Журнал прикладной химии, т. LIV, №11, 1981, стр.2404-2407. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Справочное руководство под ред. А.М.Сухотина. В.М.Беренблит. Л. «Химия», 1988, стр.Яяяяяя300-325. Бергман Дж.И. Ингибиторы коррозии. М., Изд-во стандартов, 1989.

(57) 1. Охлаждающая жидкость, которая включает хлорид кальция, ингибиторы коррозии и воду, которая **выделяется** тем, что как ингибиторы коррозии она содержит сахар, сахар кальция, оксид кальция при наступном соотношении компонентов, мас. %: хлорид кальция - 20 — 28; оксид кальция - 0,3 — 0,53; сахар кальция - 1,6 — 2,8; сахар - 4,8 — 6,0; вода - 73,3 — 47,9.

2. Охлаждающая жидкость за п. 1, которая **выделяется** тем, что содержит кристаллический хлорид кальция или побочный продукт производства карбоната натрия аммиачным способом.

3. Охлаждающая жидкость за п. 1 или п. 2, которая **выделяется** тем, что как ингибиторы содержит нитрит кальция или ацетат октадециламина, или пенозоль, или казеин при наступном соотношении компонентов, мас. %: хлорид кальция - 20 — 28; оксид кальция - 0,3 — 0,53; сахар кальция - 1,6 — 2,8; сахар - 4,8 — 6,0; нитрит кальция - 0,7 — 1,6 или ацетат октадециламина - 0,2 — 1,3, или пенозоль - 0,2 — 1,3, или казеин - 0,3 — 1,8, вода - 72,6 — 46,3.

Данный винахід відноситься до галузі виробництва теплоносіїв-рідин, які використовуються для охолодження двигунів внутрішнього згорання, в різноманітних теплообмінних апаратах і може бути використаний для виготовлення охолоджувальних рідин подібно тим, які виробляються згідно ГОСТ 28084 - 89 (СТ СЭВ 2130 - 80) (1).

В якості прототипу вибрана охолоджувальна рідина (тут і далі - ОР), котра виготовляється і застосовується як на теренах СНД, так і за кордоном, на основі сумішей етиленгліколю та води, ГОСТ 28084 - 89 (1). ОР, які виробляються останнім часом, містять в своєму складі невеликі кількості антикорозійних та інших домішок - нітрит натрію (калію), бензойну кислоту, технічний борат натрію, силікат натрію, гідроксид натрію, уропін А та піногаситель ПМС - 200. Так, наприклад, вміст етиленгліколю для 01 "ЛЕНА", ТУ 113-07-02-88, аналогічно як і для інших охолоджуючих рідин: ОЖ "ТОСОЛ", ТУ 6-02-751-78, Антифризів, ГОСТ 159-

52, з температурою початку замерзання - 40°C складає, для ОЖ - 40 "ЛЕНА" 54,93%, вміст води - 41,38%, решта - домішки, перелічені вище. Вимірювання, згідно ГОСТ 28084 - 89 корозійна активність такого розчину (втрата ваги, г/кв.м за 1 добу) має складати: для міді, латуні, сталі, заліза з полудом не більше 0,1, для алюмінію не більше 0,1, для припою не більше 0,2; піноутворення (об'єм піни) має бути не більше 30см.куб., час її зникнення - не більше 3-х секунд; набрякання гуми, згідно ГОСТ 9.030, розділ 1, не більше 5%; рН - 7,5 - 11,0; лужність не менше 10см.куб.

Подібні охолоджувальні рідини застосовуються не тільки в СНД, але й за кордоном. Так, наприклад, згідно Британського стандарту BS 6580: 1985 вміст води та компоненту, котрий зумовлює морозостійкості ОР, складають по об'єму 50%, температура замерзання такого розчину - 33°C (BS 5117: Section 1.3.). Корозійна активність такого розчину не повинна перевищувати, (втрата маси,

(13) C2

(11) 44236

(19) UA

мг/кв.см.): для міді, сталі, латуні та заліза з теплоємністю 10, для алюмінію та припою 15, як при нормальній температурі, так і при нагріванні (BS 5117: Section 2.2.). Температура кипіння нерозбавленого морозостійкого агенту 150°C (BS 5117: Section 1.2.). Піноутворення - об'єм піни має бути не більше 50см.куб., (BS 3978), час її зникнення - не більше 5 секунд (BS 5117: Section 1.4.).

Недоліком таких та подібних їм ОР (антифризів) є те, що застосовується високотоксична речовина - етиленгліколь, який і забезпечує незамерзання водного розчину при низьких температурах. Теплопровідність і теплоємність ОР на основі етиленгліколю нижчі, ніж у води, що знижує ефективність системи охолодження, при нагріванні ОР збільшується об'єм, через що в системі охолодження встановлюється буферний бак (2), етиленгліколь корозійно активний по відношенню до металів, тому в ОР вводять спеціальні антикорозійні добавки (2). Без інгібіторів корозії водні розчини етиленгліколю неможливо використовувати через високу корозійну активність, особливо по відношенню до чавуну та припою (3). Етиленгліколь в системі охолодження окислюється, утворюючи суміш агресивних кислот (4). Проникаючи в камеру згорання або картер двигуна така ОР викликає значні пошкодження: суміш етиленгліколю та води з машинним маслом сприяє накопиченню шламу та смоли, погіршує змащення деталей, є причиною заїдання клапанів, гідравлічних штовханів клапанів, пригорання поршневих кілець (5). Для зниження корозійної активності водних розчинів ОР на основі етиленгліколю створюються і застосовуються нові домішки до його водних розчинів: суміші 0,001 – 5% алкіл фосфату $C_1 - C_{12}$, бажано, нейтралізованого і сполуки з бензойною групою, в котрих є радикали речовин моно-, ди- або триетаноламіну, 2,4,6 (5-карбоксилентіламіно) - 1,3,5-триазолу та інші (6), а також композиція для зниження корозії металів в системах охолодження, яка складається, у вагових частинах з: 1 - 20: гідроксиетан - 1,1-дифосфонової кислоти; 2 - 10: 2-меркаптобензотіазолу, 1 - 15: лужної солі акрилової кислоти з акрилонітрилом; 1 - 15: гідроксиду натрію, 0,1; триетаноламінофосфату; 40 - 80: води (7). Композицію (7) вводять в систему охолодження в кількості 20 - 100г на куб.м. охолоджуючої рідини, при цьому гальмуються як анодний, так і катодний процеси корозії.

На сьогодні Україна, інші держави СНД, окрім Росії, ОР або етиленгліколь завозять за валюту по імпорту, не мають власного виробництва етиленгліколю, його створення коштуватиме приблизно 300 - 360млн. доларів, до того ж, для забезпечення рентабельності такого виробництва потрібно виробляти дуже великі обсяги етиленгліколю, які значно перевищують потреби України; збут за кордон практично неможливий, оскільки в найбільшого виробника такої речовини на теренах СНД - Росії простояють виробничі потужності із-за його перевиробництва, або ж працюють періодично; сировину для виробництва етиленгліколю доведеться закуповувати за кордоном. Крім того, великотоннажні виробництва таких продуктів забруднюють навколишнє середовище, не екологічні.

Попри всі негаразди, перелічені вище, Україна

має джерело власної сировини для виробництва ОР - побічний продукт виробництва карбонату натрію аміачним способом - хлорид кальцію, котрий має помірну вартість, доступний споживачам в Україні та ацетат натрію.

Показано, що ОР з задовільними властивостями та помірною ціною можливо виготовити із суміші розчину хлориду кальцію у воді з домішками інгібіторів корозії та цукру і цукрату кальцію. Така ОР екологічно чиста, не має токсичних властивостей і, навіть при випадковому вживанні людиною, не призведе до отруєння організму на відміну від ОР на основі етиленгліколю, отруйного навіть у випарах.

Авторами виконані дослідження, спрямовані на застосування побічного продукту виробництва карбонату натрію - хлориду кальцію (ХК) для виробництва охолоджуючої рідини (ОР). При цьому використовується водний розчин, який підлягає подальшому випаровуванню з концентрацією 40 - 58% хлориду кальцію, що подається до підігрівача розчину хлориду кальцію для подальшого випаровування при його виробництві з так званої "дистельної" рідини (8). Тобто, в такому разі, відбувається економія енергоресурсів за рахунок використання не кристалічного (твердофазного) ХК, а напівпродукту - водного розчину хлориду кальцію, побічного продукту при виробництві карбонату натрію аміачним способом.

Авторами після вивчення властивостей ОР, яка виготовлена шляхом розчинення кристалічного (твердофазного) ХК кваліфікації "хімічно чистий" у воді, встановлено, що її властивості при випаровуванні згідно ГОСТ (1) задовольняють вимогам ГОСТ до ОР та відповідають властивостям ОР, яка виготовлена з напівпродукту виробництва побічного продукту - ХК при виготовленні карбонату натрію аміачним способом.

Водні розчини ХК відомі як холодильні суміші - холодоносії з домішками анодних інгібіторів корозії - хроматів, фосфатів, поліфосфатів, нітриту натрію; оксиду кальцію (який гідролізується до гідроксиду), або гідроксиду натрію при низьких температурах (9). Використання таких інгібіторів зумовлено низькими температурами холодоагенту - розчину ХК, але захисна дія, наприклад, хроматів з підвищенням температури знижується (10), а при недостатній концентрації таких інгібіторів корозії анодного типу (при зниженні концентрації), що відбувається в процесі експлуатації, вони лише дуже посилюють корозію (11). Для підтримання антикорозійних властивостей ОР, які знижуються в процесі експлуатації, до розчину ОР необхідно додатково вводити анодні інгібітори (18), що неможливо і не запроваджено при використанні ОР на основі етиленгліколю.

В холодильних агрегатах плівкоутворюючі аміни, інші катодні інгібітори не застосовуються через те, що не здатні утворювати на поверхні металу захисну плівку при низькій температурі, оскільки, наприклад, октадециламін нижче 30 - 40°C перетворюється у твердому стані (12).

Авторами в якості інгібітора корозії катодного типу для ОР на основі ХК обраний інгібітор, який не підвищує швидкість корозії при зниженні його концентрації в розчині і утворює на поверхні мета-

лу захисну плівку в умовах використання ОР для охолодження двигунів внутрішнього згорання - ацетат октадециламіну $C_{20}H_{41}O_2NH_2$. Ацетат октадециламіну обрано виходячи з огляду на його широке використання у промисловості в інтервалі рН розчинів 4 -:- 8,6 та високу ефективність - він знижує швидкість корозії на 92 -:- 98% (13), до того ж розрихлює та очищує поверхню системи охолодження від продуктів корозії, які утворились та відклались раніше (14), підвищує теплопередачу приблизно на 10% (14). Задовільні результати по захисту металів від корозії отримані авторами при використанні в розчинах ХК як октадециламіну, так і інших інгібіторів корозії катодного типу - пенозоліну, казеїну, декстрину, столярного клею. Застосування в суміші з інгібіторами катодного типу (15) різноманітних інгібіторів корозії як анодного (11), змішаного типів в лужних розчинах, до рН 10,4 показує високу ефективність таких сумішей.

Для того, щоб максимально знизити швидкість корозії, рН розчину ОР на основі ХК при застосуванні октадециламіну вибрано 9 -:- 9,5, для формування на поверхні металу захисної плівки (16). Для зниження рН розчину до вказаних вище значень був використаний оксид кальцію. Розчин октадециламіну виготовлено і застосовано відповідно до рекомендацій (17).

До складу ОР на основі ХК для попередження негативних наслідків, пов'язаних з кристалізацією ХК, або без такої, при корозії по (лінії) ватерлінії та для утворення захисної плівки на поверхні металу, яка утворюється при додаванні цукру (18), додавали цукор.

Встановлено, що поряд з цукрам до складу ОР необхідно вводити цукрат кальцію, який є ефективним інгібітором змішаного типу (19), виготовляється згідно (20) і застосовується із вмістом цукру в цукраті кальцію 1,6 -:- 2,8% та оксиду кальцію із вмістом 0,3 -:- 0,53%. Сумарний вміст цукру в ОР має складати 7,6% як у вільному стані, так і у вигляді цукру в складі цукрату кальцію. Співвідношення цукру та оксиду кальцію в складі цукрату кальцію відповідає (20).

Буферна ємність розчину ХК з 1% цукрату кальцію при тривалому контактуванні з повітрям не змінюється, на відміну від розчину ХК з однако- вим рН, що містить гідроксид натрію або кальцію, в останніх випадках буферна ємність розчину різко падає (21). В умовах експлуатації ОР на основі ХК з вмістом 1% цукрату кальцію рН розчину залишався незмінним на протязі 1 року і складає 10,3 (22). Такий вплив цукрату кальцію пояснюється утворенням нерозчинних цукратів металів, наприклад, заліза при корозії сталі (19), котрий гальмує іонну провідність бар'єрної плівки гідроксиду заліза 4 тим значно уповільнюється дифузія кисню.

Окрім того, швидкість корозії в хлоридних розчинах знижується при переході від кислих до нейтральних і слабколужних розчинів, тому введення цукрату кальцію знижує швидкість корозії за рахунок і такого чинника (21), як і власне нейтралізація розчину оксидом кальцію до рН = 9,5 -:- 10,4, але домішки тільки оксиду кальцію не дають бажаного ефекту (23), такі розчини ХК з вказаним вище рН без цукрату кальцію швидко втрачають інгібіруючі якості і ефективність застосування оксиду кальцію

(чи гідроксиду натрію) невисока.

Авторами з успіхом застосовані домішки цукрату кальцію для ОР на основі ХК і показано, що можливо знизити швидкість "щільової" корозії при підвищенні вмісту цукрату кальцію порівняно з даними (20), (22), які зводяться до використання 0,6 -:- 1% розчину, оскільки подальше підвищення вмісту цукрату кальцію не впливає на швидкість - корозії. Авторами не відмічено зниження загальної швидкості корозії при перевищенні концентрації означеного компоненту вище 1 %, але, натомість, при концентрації цукру в складі цукрату кальцію 1,6 -:- 2,8% та оксиду кальцію 0,3 -:- 0,53%, вільного цукру в кількості 6 -:- 4,8% швидкість "щільової" корозії знижувалась при рН розчину 10,4 в 7 -:- 12 разів. Напевно, вказаний ефект досягається за рахунок підвищення концентрації інгібітора в щілинах (24) - як за рахунок підвищення вмісту цукрату кальцію, так і за рахунок введення домішок цукру в кількості 6 -:- 4,8% (сумарний вміст вільного цукру та цукру в складі цукрату кальцію має складати 7,6%). Оскільки корозія в розчині ХК здійснюється за рахунок кисневої деполяризації (25), (19), (26), а кінцевим продуктом такого процесу є іони гідроксиду (27) то цукор слугує речовиною, котра при цьому утворює з іонами кальцію цукрати кальцію, поновлюючи, тим самим, запаси останнього у розчині та підвищуючи буферність розчину ОР. Таким чином, сам процес початкової корозії буде слугувати позитивним чинником тому, що іони металу будуть зв'язуватись цукратом кальцію в нерозчинні плівки цукрату металу на поверхні металу, котрі будуть захищати, в подальшому, метал від корозії.

Як встановлено, у відсутності вищевказаних інгібіторів в хлоридних (сульфатних) розчинах процес корозії сталі в щілинах йде більш інтенсивно, ніж на поверхні, а іони заліза (2) виносяться із щілини в об'єм розчину (28). Очевидно, що ефективність застосування цукру та цукрату кальцію у вказаних вище концентраціях зумовлена утворенням безпосередньо в щілинах нерозчинного цукрату заліза на поверхні металу, а підвищення рН розчину в щіліні, порівняно з об'ємом розчину (28) сприятиме захисту металу в щіліні, оскільки при високому значенні рН (за рахунок високої швидкості корозії) буде відбуватися утворення гідроксиду кальцію в щілинах (27), котрий є інгібітором катодно - анодної дії і утворює стійкі захисні плівки з товщиною до 28мкм, котрі утворені складними комплексами з карбонатним та гідроксильними групами, міцно зв'язаними молекулами води та $FeOOH$ (29). Гідроксид натрію утворює захисні плівки з товщиною лише 3,5 -:- 4,6мкм в розчинах з рН 9,3 -:- 12,6 (29). Наведені міркування справедливі і для корозії інших металів, оскільки цукрати металів за винятком лужних металів та кальцію нерозчинні в воді.

Авторами прийнято до уваги дані (30) про збільшення швидкості корозії міді та латуні при введенні цукрату кальцію до розчину ХК в умовах періодичного контактування вказаних металів з розчином ХК (8 годин) та з повітрям (16 годин) при проведенні корозійних випробувань ОР і встановлено, що, оскільки такі умови не реалізуються в системі охолодження двигуна то й збільшення швидкості корозії не має місця, що підтверджує-

ся наведеними нижче даними корозійних випробувань (по втраті маси) металів.

Домішки нітриту кальцію в кількості 0,7 -:- 1,6% при введенні до наведеного вище розчину суміші ХК, цукру та цукрату кальцію прискорюють швидкість пасивації конструкційних металів системи охолодження, за рахунок чого швидше утворюється захисна плівка на їх поверхні і знижується інтенсивність корозії в початковий період часу. Застосування нітритів натрію або калію небажане через те, що хлориди вказаних металів є більш корозійно агресивними домішками і тому наявність іонів вказаних металів у розчині небажана.

Домішки цукру та цукрату кальцію у вказаних вище концентраціях, окрім зниження загальної корозії також знижують корозію металу по ватерлінії, яку пов'язують з посиленою аерацією поверхні розділу фаз киснем (31). Цукор та цукрат кальцію при вказаних вище концентраціях під час випаровування розчину ОР на основі ХК концентруються на поверхні розділу фаз, перешкоджаючи подальшому розвитку корозії. Цукор, окрім зазначених вище властивостей інгібітора (18) при зосередженні (концентрації) на поверхні металу діє також як плівка речовини, малопроникної для кисню повітря та кисню, розчиненого в воді, що, напевно, і слугує чинником зниження швидкості корозії по ватерлінії, поряд з інгібіруючими властивостями цукрату кальцію. В початковий період часу корозія йде інтенсивно, але потім швидкість корозії знижується і, за 336 годин (час корозійних випробувань ОР, згідно ГОСТ) швидкість корозії стабілізується, задовольняючи вимогам ГОСТ (по втраті маси, г/кв. м. на добу).

Сам цукрат кальцію слабо впливає на корозію металу під тонкою плівкою розчину вище ватерлінії - поверхні розділу фаз: розчин ХК - повітря, навіть при підвищеній концентрації, що співпадає з даними (31).

Як показали результати лабораторних та виробничих випробувань ОР на основі ХК має властивості охолоджуючої рідини відповідно до ГОСТ (1) при введенні домішок цукру та інгібіторів змішаного, катодного та анодного типів. Така ОР екологічна, не токсична навіть при випадковому вживанні людиною, має помірну вартість і велику сировинну базу в Україні.

Температура замерзання ОР на основі ХК залежить від концентрації ХК в розчині і відповідає довідковим даним, наприклад (32). Невелика кількість цукру та цукрату кальцію не погіршує властивості ОР, домішки цукрату кальцію значно покращують коефіцієнт теплопровідності в умовах експлуатації (22).

Авторами запропонований наступний склад ОР, що задовольняє вимогам ГОСТ (1), з температурою початку кристалізації - 40°C: 28% ХК; 4,8 -:- 6% цукру, цукрату кальцію, в перерахунку на вміст цукру 1,6 -:- 2,8% та оксиду кальцію 0,3 -:- 0,53% (сумарний вміст вільного цукру та цукру в цукраті кальцію має складати 7,6%).

Відповідно до ГОСТ (1), вимогам по корозійним випробуванням по відношенню до металів відповідає ОР, до складу якої додатково до зазначених вище компонентів введені домішки: 0,3 -:- 1,8% казеїну або столярного клею (розчинені до

однорідної маси) або 0,2 -:- 1,3% октадециламіну ацетату чи пенозоліну C₁₇ -:- C₂₁. Встановлено, що можуть бути використані інші інгібітори корозії як катодного так і анодного типів у відповідних концентраціях, більше зазначених в літературі в 6 -:- 30 разів для нейтральних та слабколужних розчинів. Механізм дії інгібіторів катодного типу захисту в розчинах ХК досить детально описано в літературі і авторами не провадилися спроби по детальному вивченню їх, як таких, з метою розширеного застосування в водних розчинах ХК, оскільки застосування тільки інгібіторів катодного типу захисту не дає задовільних результатів для зниження швидкості корозії (27). Така ОР більш стійка при надмірному розбавленні водою та при застосуванні води із домішками мінеральних солей ("жорстка" вода), має нижчу швидкість корозії по ватерлінії.

Технологічний процес виготовлення ОР на основі ХК, запропонований авторами, складається з чотирьох стадій - приготування розчину інгібіторів у воді (в залежності від типу інгібітору, що використовується, може бути потрібним підкислення розчину з його наступною нейтралізацією, як у випадку октадециламіну) та приготування розчину ХК потрібної концентрації та рН, і змішування цих розчинів з послідовною остаточною нейтралізацією. Для нейтралізації розчинів додається оксид кальцію до досягнення відповідного рН.

При введенні до ОР на основі ХК та суміші цукру та цукрату кальцію октадециламіну чи пенозоліну, інших інгібіторів корозії катодного типу рН розчину має бути 9 -:- 9,5 рН розчину ОР з сумішшю цукру та цукрату кальцію чи інших інгібіторів змішаного типу, а також з домішками інгібіторів анодного типу як у суміші з перерахованими вище інгібіторами, так і при самостійному їх використанні має бути не вище 10,4.

Оскільки використання ОР з концентрацією ХК 28%. найбільш доцільне при низьких температурах (- 40 С) авторами вивчені і пропонуються для діапазону - 15 -:- - 35°C ОР з меншим вмістом ХК - від 18 до 27%. ХК та незмінним вмістом інших компонентів, як для ОР з вмістом 28% ХК.

Для боротьби з закипанням існуючих ОР використовуються навіть спеціальні технічні засоби - спецгорловини, в яких встановлюються клапани для створення додаткового тиску - 8,05МПа, в нових моделях автомобілів спеціальним клапаном підтримується ще вищий тиск в системі охолодження - 0,12МПа (2). При 0,05МПа охолоджувальна рідина кипить при 112°C, при 0,12МПа температура теплоносія підвищується до 124°C (2). Це пов'язано з тим, що теплопровідність та теплоємність ОР на основі етиленгліколю значно нижча, ніж у води, що знижує ефективність системи охолодження (2). Підвищення тиску в системі охолодження створює небезпеку порушення герметичності системи охолодження, що в поєднанні із можливим витіканням під тиском киплячої отруйної ОР на основі етиленгліколю становить значну небезпеку. Однак, в зв'язку з нагальною необхідністю експлуатації автомобільної техніки в такому форсованому режимі при значних теплових перевантаженнях двигуна конструктори автомобільної техніки ідуть на такий ризик.

Застосування ОР на основі ХК дає змогу екс-

платувати автомобілі без підвищення тиску в системі охолодження, а також навіть такі автомобілі, які значно перегріваються при використанні ОР на основі етиленгліколю, оскільки теплопровідність ОР на основі ХК значно вища.

Дійсно, з урахуванням того, що теплопровідність при 100°C складає, ккал/метр градус: води - 0,585 (33), а ОР з вмістом 50% етиленгліколю - 0,364 (33), то для ОР на основі ХК (28% ХК) - 0,605 (34) (в останньому випадку дані по теплопровідності розчину ХК для 100°C отримані екстраполяцією) та завдяки незмінності поверхні теплообміну очевидно, що для цього існують передумови; розрахунок наведено нижче, після співставлення ряду даних.

Співставлення даних (35), (36) для 20°C показує, що вони близькі до значення коефіцієнту теплопровідності (34) для водного розчину ХК, але існують деякі відмінності в літературних даних. В (37) наведені слідуючі дані по коефіцієнту теплопровідності, ккал/метр година градус: етиленгліколь 0,219 -:- 0,231 в інтервалі 0 -:- 100°C, 30%. водний розчин ХК 0,476 при 30°C; вода 0,474 -:- 0,587 в інтервалі 0 -:- 100°C. Відповідно, у роботі більш пізнього періоду (38) наведені слідуючі дані коефіцієнтів теплопровідності, Вт/метр градус: 67% розчин етиленгліколю у воді 0,312 і для 29,9%. Розчину ХК у воді 0,475 при - 40°C; вода 0,607 при 15°C. Коефіцієнти теплопровідності, Вт/метр градус, водних розчинів ХК та етиленгліколю змінюються: від 0,588 до 0,486 (вміст ХК 27%, температура замерзання: - 38,6°C) (39), та від 0,356 до 0,332 (вміст етиленгліколю 60%, температура замерзання: нижче - 40 C) (40), в інтервалі температур 20 -:- 35°C. В той же час опубліковані дані, що свідчать про незалежність коефіцієнту теплопровідності, ккал/метр година градус, водного розчину етиленгліколю від температури в інтервалі - 20 -:- 50°C з вмістом етиленгліколю: 0,37 для 46,4 %, 0,38 для 42,6% і 0,39 для 38,8% (41); відсутність такої залежності підтверджується (39).

З підвищенням вмісту ХК у водному розчині від 11,5 до 28,4%. коефіцієнт теплопровідності (0°C), Вт/метр градус, дещо знижується: від 0,553 до 0,478 (42), тоді як більш пізня робота за тих же умов наводить значно менші варіації коефіцієнту теплопровідності водного розчину ХК: від 0,555 до 0,529 (38); натомість, коефіцієнт теплопровідності (20°C), Вт/метр градус, водного розчину при збільшенні вмісту ХК від 10 до 30%. знижується лише від 0,587 до 0,561 (0,599 для води при 20°C), згідно (40). Дані, наведені в (43) теж свідчать про помірне зниження коефіцієнту теплопровідності, ккал/метр година градус, від 0,505 до 0,482 в інтервалі концентрацій водного розчину з вмістом ХК 10 -:- 30%.

Для розрахунку ефективності застосування ОР на основі ХК та ОР на основі етиленгліколю в системі охолодження двигуна використовуємо формулу для стаціонарної теплопровідності (44), оскільки за умов кипіння теплоносія процес відведення тепла в певний період часу, з деяким наближенням можливо вважати квазістаціонарним, причому S, v, та діапазон температур - постійні величини:

$$Q = K \cdot S \cdot (t_2 - t_1) / v(1)$$

де Q - кількість тепла, K - коефіцієнт теплопровідності речовини (теплоносія), S - поверхні теплообміну, $(t_2 - t_1)$ - різниця температур, v - товщина стінки. Для різниці температур $t_2 = 124^\circ\text{C}$, $t_1 = 100^\circ\text{C}$, при коефіцієнті теплопровідності ОР на основі етиленгліколю (K) = 0,364 розраховуємо Q для температури 100°C: $Q = 100 \cdot 0,364 \cdot S/v$; для температури 124°C: $Q = 124 \cdot 0,364 \cdot S/v$; де S, v - сталі величини, тобто відбувається підвищення кількості тепла (8), що відводиться системою охолодження від двигуна автомобіля, на 24% за рахунок створення додаткового тиску в системі охолодження до 0,12МПа. В той же час, використання ОР на основі ХК з високим значенням коефіцієнту теплопровідності (K) = 0,605, замість K = 0,364 для ОР на основі етиленгліколю дає при розрахунку по формулі (1) кількість тепла, що відводиться системою охолодження від двигуна автомобіля (Q) при температурі ОР 100°C: $Q = 100 \cdot 0,605 \cdot S/v$, замість $Q = 100 \cdot 0,364 \cdot S/v$; де: S, v - сталі величини. Як видно, застосування ОР на основі ХК з високим коефіцієнтом теплопровідності збільшує кількість тепла, яке відводиться системою охолодження двигуна на 66%., порівняно з ОР на основі етиленгліколю. Тобто, при використанні такого ОР на основі ХК навіть при температурі теплоносія 100°C система охолодження буде здатна на відведення тепла (Q) від двигуна в кількості в 2,5 рази більшій за величину (24%), якої досягають підвищенням тиску в системі охолодження двигуна автомобіля на 0,12МПа при використанні ОР на основі етиленгліколю.

Більше того, застосування ОР на основі ХК дає змогу знизити температуру ОР навіть у форсованому режимі роботи двигуна - від 124°C до 82°C, що підтверджується розрахунком.

Питома теплоємність для етиленгліколю, води, ХК та ОР на їх основі, ккал/кг градус при 0°C складає: етиленгліколь - 0,542 (45), вода - 1,008 (46), ХК - 16,9 ккал/кмоль градус (47); теплоємність водного розчину з вмістом ХК 11,5 -:- 28,4%, в ккал/кг градус, відповідно, знижується від 0,836 до 0,664 (42), що співпадає з даними (41), (47). Дещо відрізняються значення теплоємності при 0°C і їх інтервал, в кДж/кг градус, для водних розчинів ХК та етиленгліколю: підвищення вмісту ХК з 9,4 до 28,5%. знижує теплоємність від 3,626 до 2,780 (39), що співпадає з (42), (38); підвищення вмісту етиленгліколю з 12,2 до 46,4%. знижує теплоємність з 3,98 до 3,35 (39).

Переваги застосування ОР на основі ХК стають це більш очевидними, якщо порівняти об'ємну теплоємність при - 40°C ОР, кДж/куб. м. градус: 4114 для 29,9% водного розчину ОР на основі ХК, 3225 для 67% водного розчину ОР на основі етиленгліколю; для води цей показник складає 4190, при 15°C (38). Таке порівняння має найбільше значення тому, що система охолодження заповнюється ОР по об'єму, але не по вазі, оскільки, в останньому випадку система охолодження не буде працювати через недостатній рівень ОР.

Важливою характеристикою ОР є коефіцієнт температуропровідності (а), який характеризує швидкість вирівнювання температури в нерівномірно нагрітому тілі (ОР), з розмірністю м.кв./година: $a = k/C \cdot Y(2)$

де: k - коефіцієнт теплопровідності, ккал/метр година градус, C - теплоємність, ккал/кг градус, Y - питома вага, кг/м.куб. (47).

Використовуючи наведені вище дані для розрахунку (a) по формулі (2) при температурі 100°C (оскільки при 100°C і вище відбувається кипіння ОР і цей показник має найбільше значення) отримуємо: $a = 7,18 \cdot 10$ для ОР на основі ХК з вмістом ХК 28% ($k = 0,605$, $C = 0,664$, $Y = 1270$); $a = 5,80 \cdot 10$ для води ($k = 0,585$, $C = 1,008$, $Y = 1000$); $a = 4,01 \cdot 10$ для ОР на основі етиленгліколю з вмістом останнього 46,4% ($k = 0,364$, $C = 0,84$, $Y = 1080$). Для розрахунку використано дані одного автора для всіх речовин, хоча б по одному показнику.

З наведених даних видно, що ОР на основі ХК буде краще (швидше) прогріватись, як і вся система охолодження в цілому завдяки ліпшому значенню коефіцієнта теплопровідності в той час, як ОР на основі етиленгліколю буде довше нагріватись в зоні теплообміну двигуна і довше охолоджуватись в радіаторі.

ОР на основі ХК (28% ХК) має підвищену температуру кипіння порівняно з водою і нижчий вміст холодоагенту порівняно з ОР на основі етиленгліколю; ХК кристалізується в щільнах і тому не проникає всередину двигуна і картера на відміну від ОР на основі етиленгліколю, яка вільно проникає в двигун і картер (5) не кристалізується. ХК хімічно стабільний і не піддається хімічним перетворенням в системі охолодження, цілком безпечний в пожежному відношенні, на відміну від етиленгліколю, котрий є горючою речовиною та піддається хімічним перетворенням під впливом гарячих газів в системі охолодження (4). Досвід експлуатації автомобілів з застосуванням ОР на основі ХК протягом 3-х років дозволяє зробити висновок про доцільність застосування ОР з вмістом ХК 28%, так і в інших співвідношеннях з водою, залежно від температури навколишнього середовища.

Згідно (36) в Україні на протязі холодної пори року (опалювальний сезон) середньодобова температура складає, відповідно до кількості днів: 0,00 - 0,06 доби для - 30 - - 35°C, 0,00 - 0,29 доби для - 30 - 25°C, 0,21 - 2,2 доби для - 25 - 20°C, 0,87 - 7,9 доби для - 20 - 15°C, 7 - 17,2 доби для - 15 - 10°C, і т. д. для міст Київ, Львів, Одеса, Харків, Луганськ. Тобто, на території України можна застосовувати ОР на основі ХК з температурою початку замерзання - 25°C для регіонів Львова, Одеси та Кримського півострова.

Як правило, в осінньо - зимній період на технічно справних автомобілях при температурі навколишнього середовища близько нуля випаровування ОР на основі 28% ХК не перевищує 0,5 - 1,5% на місяць.

Результати вивчення корозійної активності ОР на основі водного розчину з вмістом 28% ХК проведено при температурі 88°C, згідно ГОСТ (1). Результати випробування ОР на корозійну активність задовольняють вимогам ГОСТ і складають (г/м.кв. на добу) для: алюмінію, ГОСТ 2685 - 0,87, міді, ГОСТ 859 - 0,04, латуні, ГОСТ 2208 - 0,04, сталі, ГОСТ 1050 - 0,05, чавуну, ГОСТ 1412 - 0,04, припою ПОС 40 - 2, ГОСТ 21930 - 0,14. Відносна сумарна похибка результатів визначення корозій-

ної активності для міді, латуні, чавуну та сталі ± 28 , для припою ± 50 , при довірчій імовірності $P = 0,95$, відповідно до ГОСТ 28084 - 89 (1).

Набрякання гуми в ОР і її стійкість вивчено відповідно ГОСТ 9.030, розділ 1. і п. 4.7. ГОСТ 218804 - 89 на зразках гуми марок 57 - 5006 класу ТРП 100 - 60, 57 - 7011 класу ТРП - 160 при температурі 88°C. Результати випробування впливу ОР та її розбавлених розчинів на гуму задовольняють вимогам ГОСТ і не перевищують 2% набрякання гуми при довірчій імовірності $P = 0,95$.

Огляд демонтованих систем омолодження 14 автомобілів після експлуатації на протязі 3-х років не виявив слідів корозії, впливу ОР на основі ХК на гуму що використовувалась на згаданих автомобілях, не виявлено, її стан відповідає вимогам ГОСТ.

Як видно, запропонована ОР на основі ХК може бути застосована в різноманітних теплообмінних апаратах і пристроях не тільки в якості холодоагента, але і як теплоносії.

ЛІТЕРАТУРА

1. ГОСТ 28084 - 89. Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия. — М.: Изд. во стандартов, 1989. — 22 с.
2. Бобович Б.Б., Бровак Г.В., Бунаков Б.И. и др. Химики - автолюбителям: Справочное издание. — 2-е изд., исправл. - Л.: Химия, 1991. - С. 72 — 74.
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. — М.: Химия, 1977. — С. 279.
4. Брегман Дж. И. Ингибиторы коррозии/Пер, с англ. Н.И. Вржосек, Г.И. Колотыркиной, В.Ф.Панасенко//Под ред. Л.И. Антропова. — М.: Л.: Химия, 1966. — С. 145.
5. Там же, с. 146.
6. Пат. 21947S2 Великобритания, Добавки для водных технологических жидкостей. — Оpubл. 16.03.88, РЖХ, 1990, 2.66.314П.
7. Ас. 246448 ЧССР. Композиция для ингибирования коррозии в водных охлаждающих системах. — Оpubл. 15.12.87, РЖКор, 1988, 9K245П.
8. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справ. руководство/Под ред. А.М. Сухотина, А.Л. Лабутина. — Л.: Химия, 1972. — Т.6.: Производство хлора и его неорганических соединений. — С. 140.
9. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справ. руководство/ Под ред. А.М. Сухотина. — Л.: Химия, 1970. — Т.3: Коррозия под действием теплоносителей и хладагентов. — С. 235.
10. Там же, с. 237.
11. Там же, с. 25.
12. Там же, с. 157.
13. Там же, с. 154.
14. Там же, с. 155.
15. Там же, с. 26.
16. Там же, с. 156.
17. Там же, с. 162.
18. Коррозонная и химическая стойкость материалов: Справочник/ Под ред. Н.А. Доллежала. — М.: Гос. научно-техн. изд. - во магаиностр. и судостр. лит. - ры., 1954. — С. 141.
19. Корж Е.Н., Ноздрунова Т.Л., Борщевский А.М., Сухотин А.М. Электрохимическое поведение стали в растворе CaCl₂ // Защита металлов. — 1982. — Т.18, N 2. — С. 266 - 268.

20. Ас. 850589 СССР. Способ получения хладоносителя/ А.М. Сухотин, А.М. Борщевский, Л.Н. Арефьева, И.И. Перельштейн, Г.А. Кусяйкин, Е.Б. Парушин, Е.Н. Корж. - Опубл. БИ № 28, 1981.
21. Корж Е.Н., Сухотин А.М. О кислотности и коррозионной активности рассольных хладоносителей на основе хлористого кальция // ИПХ. -1981. - Т. 54, N П. - С. 2404 - 2407.
22. Сухотин А.М., Борщевский А.М., Корж Е.Н. и др. Ингибирование стали в растворах хлористого кальция // Защита металлов. — 1982. — Т. 18, N 2. — С. 268 - 270.
23. Корж Е.Н., Сухотин А.М., Борщевский А.М. Коррозия стали в растворах хлористого кальция // Защита металлов. — 1982. — Т. 18, № 1. — С. 97 - 99.
24. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. — М: Химия, 1977. — С. 100.
25. Фокин М.Н., Борисова Т.В., Сутырина Т.Н. Защита от коррозии углеродистой стали в 30%-ном растворе хлористого кальция путем введения в него добавки хлористого цинка // Защита металлов. — 1973. — Т. 9, N 1. — С. 98 - 100.
26. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. — М: Изд - во АН СССР, 1947. — 386 с.
27. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. — М: Химия, 1977. — С. 50.
28. Подобаев Н.И., Баринев О.Г., Гетманский М.Д. О причинах локализации коррозии стали в хлоридно-сульфатных растворах // Защита металлов. - 1991. — Т. 27, № 3. — С. 362 - 367.
29. Балабин М.Ф., Сутюшева Н.С., Братков И.А., Заботин П.И. Пассивация сталей в растворах гидроксида кальция // Защита металлов. — 1988. — Т. 24, № 3. — С. 372 - 375.
30. Борисова Т.В., Белопотапова Т.С. Коррозионная стойкость металлов в растворе хлорида кальция с добавкой сахара // Защита металлов. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 307.
31. Корж Е.Н., Сухотин А.М., Борщевский А.М. Коррозия стали под тонкими пленками хлоридных растворов // Защита металлов. — 1982. — Т. 18, N 5. — С. 741 - 744.
32. Гороновский И.Т., Назаренко И.П., Некряч Е.ф. Краткий справочник по химии. - 2-е изд. — Киев: Изд - во АН УССР, 1963. — С.364 - 365.
33. Варгафлик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Гос. изд - во физ.-мат. лит - ры, 1963. — С. 675.
34. Хоблер Т. Теплопередача и теплообменники/Пер, с польского А.В. Плиса//Под ред. П.Г. Романкова. — Л.: Гос. научно-техн. Изд - во хим. лит - ры, 1961. — С. 724.
35. Там же, с. 672.
36. Чиркин В.С. Теплопроводность промышленных материалов. -2-е изд., доп. и перераб. — М.: Гос. научно-техн. изд - во машиностр. лит - ры, 1962. — С. 186.
37. Каган А.Я., Лебедев П.Д., Лукницкий В.В., Шейнданн А.Е. Теплотехнический справочник/Под ред. С.Г. Герасимова. — И. - Л.: Госэнергоиздат, 1957. — С. 272 - 273.
38. Сухотин А.И., Богачев А.ф., Пальмский В.Г. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладоагентов и рабочих тел: Справочное издание/Под ред. А.М. Сухотина, В.М. Беренблит. — Л.: Химия, 1988. — 360 с.
39. Богданов С.Н., Иванов О.П., Куприянова А.В. Холодильная техника. Свойства веществ: Справочники -2-е изд., доп. и перераб. — Л.: Машиностроение, 1976. — 166 с.
40. Варгафлик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. -2-е изд., доп. и перераб. — И.: Наука, 1972. — 720 с.
41. Бадилькес И.С., Бухтер Е.З., Вейнберг Б.С. и др. Холодильная техника: Энциклопедический справочник/Гл. ред. Ц.Н. Кобулашвили. — Л.: Госторгиздат, 1960. — Т. 1: Техника производства искусственного холода. — 544 с.
42. Теплотехнический справочник/Под ред. В.Н. Юренева, П.Д. Лебедева. -2-е изд., перераб. — М.: Энергия, 1975. — Т. 1. — 744 с.
43. Бретшнейдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета/Пер, с польск. под ред. П.Г. Романкова // М. — Л.: Химия, 1966. — 535 с.
44. Перри Дж. Справочник инженера-химика/Пер, с англ, под ред. Н.М. Жаворонкова, П.Г. Романкова // Л.: Химия, 1969. — Т. 1. — С. 197.
45. Там же, с. 97.
46. Там же, с. 94.
47. Там же, с. 88.
48. Комаров Н.С. Справочник холодильщика. - 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Гос. научно-техн. изд - во машиностр. лит - ры, 1962. — 419 с.