

## THERMAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF NaCl & CaCl<sub>2</sub> AT THE CRYOSCOPIC TEMPERATURE

D. Sinat-Radchenko, M. Maslikov, M. Maslikov, K. Osadcha

National University of Food Technologies

---

**Key words:**

coolants,  
brines,  
cryoscopic temperature,  
thermal properties

---

**Article history:**

Received 13.10.2016

Received in revised form  
29.10.2016

Accepted 8.11.2016

---

**Corresponding author:**

osadcha-katya@yandex.ua

---

**ABSTRACT**

The properties of NaCl & CaCl<sub>2</sub> solutions, as the coolants, are considered. Simple formulas with estimated accuracy of the basic thermal properties of these solutions at the cryoscopic temperature depending to the mass concentration of salt in the solution are proposed. These closed brine system using inhibitors. It is shown that with increasing concentrations of salt solutions increases density and molar mass of the solution, but decreases the thermal conductivity and heat capacity solutions. The modern cooling system based salt solutions. The basic advantages and disadvantages brine systems based on inorganic salts. The developed formulas for finding the cryoscopic temperature, cryoscopic concentration, density solution, specific heat, thermal conductivity, dynamic viscosity, kinematic viscosity, thermal diffusivity and Prandtl number.

---

## ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ NaCl I CaCl<sub>2</sub> ЗА КРІОСКОПІЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Д.Є. Сінат-Радченко, канд. техн. наук,

М.М. Масліков, канд. техн. наук,

М.О. Масліков, канд. техн. наук,

К.М. Осадча

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто властивості розчинів NaCl і CaCl<sub>2</sub> як холодоносіїв. Запропоновано розрахункові формули оціненої точності для основних теплофізичних властивостей цих розчинів при криоскопічній температурі, що зумовлена масовою концентрацією солі у розчині. Встановлено, що похибка даних, розрахованих за запропонованими формулами, порівняно з табличними не перевищує 5%. Описано сучасні системи охолодження на основі розчинів солей.

**Ключові слова:** холодоносії, розчини, криоскопічна температура, теплофізичні властивості.

**Постановка проблеми.** Коли безпосереднє охолодження холодоагентом недоцільне (наприклад, за наявності великої кількості споживачів холоду з різними температурами, що розташовані на значній відстані один від одного) або у

разі спеціальних технологічних вимог у системах охолодження використовують холодоносії — рідини, призначені для транспортування теплоти від споживача до випарника холодильної машини, схема з проміжним холодоносієм дає змогу значно зменшити кількість холодоагента у системі, зменшивши її вартість і підвищивши безпечність [1]. Проте за однакових зовнішніх умов енергоспоживання у системі з проміжним холодоносієм буде вищим, ніж за безпосереднього охолодження, тому що слід підтримувати температуру кипіння у випарнику приблизно на 5 °С нижчою, а також додатково витратити енергію на роботу насосів холодоносія.

Зараз у холодильній техніці використовують широкий спектр холодоносіїв: розчини спиртів, органічних і неорганічних солей (табл. 1).

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості проміжних холодоносіїв

Холодоносій	Температура кристалізації, °С	Густина, кг/м	Питома об'ємна теплоємність, кДж/м <sup>3</sup> ·К	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	Кінематична в'язкість, 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с
Вода	0	1000	4230	0,551	1,7
Пропіленгліколь, 54-відсотковий розчин	-40	1040	3590	0,323	270
Хлорид кальцію, 28-відсотковий розчин	-40	1260	3448	0,493	11,9
Ацетат калію «Нордвей»	-40	1240	3680	0,431	26,2
Ацетат калію «Tyfoxit»	-40	1220	3600	0,434	24,0

Найбільш доступними та дешевими є водні розчини NaCl і CaCl<sub>2</sub>.

Температура, при якій за повільного ізобарного охолодження розчину в ньому з'являються кристали льоду, називається криоскопічною ( $t_{кр}$ ). Масову концентрацію солі у розчині, що починає кристалізуватися при даній температурі, також називають криоскопічною ( $\xi$ ). Під час кристалізації льоду концентрація розчину, що залишається рідким, поступово зростає, а температура його кристалізації знижується. Повна кристалізація розчину у вигляді суміші кристалів льоду та солі відбувається у точці, що називається криогідратною за евтектичної концентрації ( $\xi_e$ ) й температури ( $t_e$ ). Якщо приготувати розчин з концентрацією  $\xi_e$  (евтектичний розчин), то він матиме найнижчу температуру кристалізації, а заморожений евтектичний розчин — найнижчу температуру плавлення (так само, як і приготована льодосоляна суміш такої концентрації). При охолодженні розчину з концентрацією вищою за евтектичну, при відповідній температурі (за рахунок зниження розчинності солі) розчин стає пересиченим, починається утворення кристалогідратів солі (NaCl·2H<sub>2</sub>O або CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) і концентрація розчину зі зниженням температури до  $t_e$  поступово знижується до  $\xi_e$ , а потім весь розчин одразу кристалізується. При зростанні концентрації розчину відносно  $\xi_e$  температура початку кристалізації зростає.

Основні показники розчинів NaCl і CaCl<sub>2</sub> [2] наведені у табл. 2.

Таблиця 2. Основні показники розчинів NaCl і CaCl<sub>2</sub>

Показник розчину	NaCl	CaCl <sub>2</sub>
Евтектична концентрація, $\xi_{e2}$ , %	23,1	29,9
Евтектична температура, $t_e$ , °C	-21,2	-55,0
Питома теплота кристалізації, кДж/кг	236,1	212,7
Концентрація, за якої починають виділятися кристали солі при 0 °C	26,3	37,3

Заморожені у невеликих посудинах (зероторах) евтектичні розчини використовують для невеликих безмашинних систем охолодження (наприклад, у холодильному транспорті продуктів харчування та ліків). При цьому  $t_e$  має бути на 10...15 °C нижчою за температуру об'єкта охолодження.

Замороження здійснюють зануренням в охолоджений розчин упакованих у полімерну плівку продуктів (наприклад, птиці) або зрошенням. Дрібну рибу інколи заморожують безпосередньо у розчині NaCl, а крупну дешевих сортів — у розчині CaCl<sub>2</sub> при  $t < -40$  °C [4].

Для використання розчинів як холодоносіїв рекомендують обирати концентрацію, за якої криоскопічна температура на 5...8 °C нижча за температуру кипіння холодоагента  $t_0$ , тому розчини NaCl використовують при  $t_0 > -15$  °C, а розчини CaCl<sub>2</sub> при  $t_0 > -48$  °C. Зниження температури у камері потребує зниження температури холодоносія, а отже, підвищення його концентрації (не вище за  $\xi_e$ ).

Для універсальних камер (можуть використовуватися для зберігання охолоджених або заморожених продуктів) у системах проміжного охолодження використовують розчини з двома різними температурами.

У зимовий період для обігрівання фруктосховищ використовують розчини солей, нагріті до +40 °C, так само, як і для відтаювання камерних охолоджувальних приладів від снігової шуби.

У сучасних розрахунках виникає проблема у визначенні числових значень теплофізичних властивостей розчинів солей. На даний момент створені формули та бази даних для їх комп'ютерних розрахунків, але часто виникають проблеми із сумісністю та доступністю цих баз.

**Мета дослідження:** отримання простих розрахункових формул прийнятної точності для основних теплофізичних властивостей розчинів NaCl та CaCl<sub>2</sub> при криоскопічній температурі.

**Матеріали і методи.** Для отримання простих розрахункових формул для основних теплофізичних властивостей розчинів солей використаний метод апроксимації опублікованих табличних даних [2; 3].

**Результати досліджень.** Одержані прості розрахункові формули оціненої точності для основних теплофізичних властивостей (ТФВ) розчинів солей при криоскопічній температурі, що обумовлена масовою концентрацією солі у розчині ( $\xi < \xi_e$ ). Після кожної формули наведена гранична відносна похибка визначення відповідної властивості.

*Водні розчини NaCl*

Кріоскопічна температура, °C

$$t = -0,552 \left[ \left( \frac{1}{\xi} \right) - 0,01694 \right]^{-1}, \delta t_p = 1,1\%. \quad (1)$$

Кріоскопічна концентрація, %

$$\xi = \left[ \frac{0,552}{|t_{кр}|} + 0,01694 \right]^{-1}, \delta \xi = 0,73\%. \quad (2)$$

Густина розчину, кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho = e^{6,986 \cdot 10^{-3} \xi + 6,9078}, \delta \rho = 0,035\%. \quad (3)$$

Питома теплоємність, кДж/(кг·К):

$$c = \left( 2,52 \cdot 10^{-3} \xi + 0,2448 \right)^{-1}, \delta c = 0,10\%. \quad (4)$$

Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К):

$$\lambda = \left( 0,3292 - 2,863 \cdot 10^{-3} \xi \right)^{0,5}, \delta \lambda = 0,23\%. \quad (5)$$

Динамічна в'язкість, Па·с

$$\mu = 10^{-3} \left( 0,5325 + 0,2563 \lg \xi - 0,4055 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta \mu = 5,0\%. \quad (6)$$

Кінематична в'язкість, м<sup>2</sup>/с:

$$\nu = 10^{-6} \left( 0,5055 + 0,3651 \lg \xi - 0,4613 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta \nu = 6,1\%. \quad (7)$$

Коефіцієнт температуропровідності, м<sup>2</sup>/с:

$$a = 10^{-7} \left( 1,426 + 0,00435 \xi \right), \delta a = 0,45\%. \quad (8)$$

Число Прандтля

$$Pr = \left( 0,06946 + 0,0521 \lg \xi - 0,0649 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta Pr = 5,6\%. \quad (9)$$

Водні розчини CaCl<sub>2</sub>

Кріоскопічна температура, °С

$$t = -0,4265 \left[ \left( \frac{1}{\xi} \right) - 0,0255 \right]^{-1}, \delta t_p = 2,4\%. \quad (10)$$

Кріоскопічна концентрація, %

$$\xi = \left[ \frac{0,4265}{|t_{\text{кр}}|} + 0,0255 \right]^{-1}, \delta\xi = 1,06\%. \quad (11)$$

Густина розчину, кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho = e^{8,505 \cdot 10^{-3} \xi + 6,9045}, \delta\rho = 0,055\%. \quad (12)$$

Питома теплоємність, кДж/(кг·К):

$$c = e^{1,429 - 0,01589\xi}, \delta c = 1,0\%. \quad (13)$$

Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К):

$$\lambda = \left( 0,3107 - 1,1 \cdot 10^{-4} \xi^2 \right)^{0,5}, \delta\lambda = 1,1\%. \quad (14)$$

Динамічна в'язкість, Па·с

$$\mu = 10^{-3} \left( 1,245 - 0,964 \lg \xi + 0,08831 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta\mu = 4,8\%. \quad (15)$$

Кінематична в'язкість, м<sup>2</sup>/с:

$$\nu = 10^{-6} \left( 1,05304 - 0,55 \lg \xi - 0,102 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta\nu = 3,2\%. \quad (16)$$

Коефіцієнт температуропровідності, м<sup>2</sup>/с:

$$\alpha = 10^{-7} \left( 1,2527 + 0,0216\xi - 5,84 \cdot 10^{-4} \xi^2 \right), \delta\alpha = 1,2\%. \quad (17)$$

Число Прандтля

$$Pr = \left( 0,1336 - 0,0512 \lg \xi - 0,0255 \lg^2 \xi \right)^{-1}, \delta Pr = 4,5\%. \quad (18)$$

Для контролю правильності формул у табл. 3 наведені розраховані значення ТФВ розчинів NaCl ( $\xi = 21,2\%$ ) та CaCl<sub>2</sub> ( $\xi = 29,4\%$ ) при кріоскопічній температурі порівняно з табличними значеннями ТФВ для відповідної концентрації [2; 7].

З підвищенням концентрації розчинів солей зростають їх  $\rho$  і  $\mu$  та зменшуються  $\lambda$  і  $c$ , що потребує збільшення потрібної кількості циркулюючого розчину з відповідним зростанням витрати електроенергії на циркуляційні насоси.

Основними перевагами розсільних систем на базі неорганічних солей (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) є їх низька вартість (особливо NaCl), гарні теплофізичні властивості, нетоксичність, вибухобезпечність, можливість акумулювання холоду при зупинках компресора, простота регулювання температури у камері зміною пода-

вання туди холодоносія. Проте такі системи мають серйозний недолік — сильну корозійну активність (у розчину NaCl вона вища). Внаслідок цього руйнується система і є небезпека забруднення продукту холодоносієм — поява стороннього присмаку від солі.

Таблиця 3. Оцінення точності формул ТФВ розчинів

Теплофізичні властивості розчинів	NaCl		CaCl <sub>2</sub>	
	Розраховане значення	[2]	Розраховане значення	[2]
$t, ^\circ\text{C}$	18,26	18,2	50,1	50,1
$\xi, \%$	21,16	21,2	29,4	29,4
$\rho, \text{кг/м}^3$	1159,5	1160	1279,9	1280
$c, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	3,353	3,358	2,616	2,617
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$	0,518	0,517	0,464	0,464
$\mu, 10^{-3}\text{Па}\cdot\text{с}$	6,28	6,14	50,22	49,2
$\nu, 10^{-6}\text{м}^2/\text{с}$	5,61	5,29	39,17	38,45
$a, 10^{-7}\text{м}^2/\text{с}$	1,334	1,33	1,383	1,38
$Pr$	41,2	39,8	284	297

Особливо вразливими до корозії є відкриті розсільні системи, де є контакт з повітрям, кисень з якого розчиняється у холодоносії і значно посилює корозійну активність. З підвищенням  $\xi$  розчинність кисню і його негативний вплив зменшуються. Для зменшення корозії також використовують пасиватори (утворюють особливий захисний шар на межі «метал-повітря») та інгібітори корозії (дещо знижують корозійну активність).

Частіше використовують закриті розсільні системи, у яких холодоносієм зовсім не контактує з атмосферним повітрям або контактує лише невеликою поверхнею у розширювальному бачку. Такі системи з використанням інгібіторів можуть працювати близько 20 років, тоді як без них — від 3 до 7 [6]. Для зниження втрат на тертя іноді в розчині у невеликій кількості (соті частки відсотка) додають поверхнево-активні речовини (високомолекулярні сполуки-полімери). У [4] описано успішний досвід використання двофазного холодоносія — розсолу з дрібними (до 0,45 мм) кристалами льоду, що суттєво збільшує питому холодопродуктивність холодоносія. Також проводяться дослідження модифікації існуючих проміжних холодоносіїв, зокрема шляхом додавання нанорозмірних наповнювачів до їх складу [5].

**Висновки.** У результаті проведеного дослідження проаналізовано властивості розчинів NaCl і CaCl<sub>2</sub> як холодоносіїв. Запропоновано прості розрахункові формули оціненої точності для основних теплофізичних властивостей цих розчинів при криоскопічній температурі.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Курьлев, Е.С. Холодильные установки: учебник / Е.С. Курьлев, В.В. Оносовский, Ю.Д. Румянцев. — СПб.: Политехника, 2002. — 576 с.
2. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справ. / С.Н. Богданов, С.И. Бурцев, О.П. Иванов, А.В. Куприянова. — СПб.: СПбГАХИТ, 1999. — 320 с.

3. Масліков, М.М. Холодильна технологія харчових продуктів: навч. посіб. / М.М. Масліков. — Київ: НУХТ, 2007. — 337 с.

4. Быков, А.В. Холодильные машины: Справочник / А.В. Быкова // Легкая и пищевая промышленность. — Москва, 1982. — 224 с.

5. Петренко, О.В. Прогресивні проміжні холодоносії та їх застосування для систем непрямого охолодження / О.В. Петренко, Д.П. Семенюк // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. Збірник наукових праць Харківського державного університету економіки і торгівлі. Вип. 2. — Х.: ХДУЕТ, 2014. — С. 141—149.

6. Цуранов, О.А. Холодильная техника и технология: учебник / О.А. Цуранов, А.Г. Крысин. — СПб.: Лидер, 2004. — 448 с.

7. Скарбовійчук, О.М. Емпіричні функції теплофізичних характеристик розчинів NaCl від температури і концентрації / О.М. Скарбовійчук, В.О. Овчарук, В.Г. Федоров // Харчова промисловість. — 2008. — № 7. — С. 111—113.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ NaCl И CaCl<sub>2</sub> ПРИ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

**Д.Е. Синат-Радченко, М.М. Масликов, М.А. Масликов, К.М. Осадчая**  
*Национальный университет пищевых технологий*

*В статье рассмотрены свойства растворов NaCl и CaCl<sub>2</sub> как хладоносителей. Предложены расчетные формулы оцененной точности для основных теплофизических свойств этих растворов при криоскопической температуре, обусловленной массовой концентрацией соли в растворе. Установлено, что погрешность данных рассчитанных по предложенным формулам по сравнению с табличными не превышает 5%. Описаны современные системы охлаждения на базе растворов солей.*

**Ключевые слова:** хладоносители, растворы, криоскопическая температура, теплофизические свойства.