

РОЗДІЛ 3

ХОЛОДИЛЬНІ
ТА СУПУТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.564.3

О. Я. Хлиева[✉], М. П. Полюганіч, С. С. Рябікін, А. С. Нікуліна, В. П. Железний

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, Одесса, 65039, Украина

✉ e-mail: khliyev@ukr.net; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3592-4989>ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЭТАНОЛА

Предложена методика прогнозирования плотности многокомпонентных хладоносителей, в состав которых входят вода, одноатомные и многоатомные спирты. Применение этой методики не требует большого объема эмпирической информации. Представлены результаты верификации предложенной модели с использованием данных по плотности растворов вода / этанол, вода / этиленгликоль, вода / пропиленгликоль, вода / этанол / этиленгликоль, которые приведены в литературных источниках, а также экспериментальных данных по плотности растворов вода / этанол / пропиленгликоль, полученных авторами статьи. Предложенная модель воспроизводит экспериментальные данные по плотности рассмотренных систем с приемлемой для практического применения точностью. Отклонения рассчитанных значений плотности объектов исследования от экспериментальных в интервале температур 233-328 К не превышают 1,0 % для растворов, имеющих перспективу применения в низкотемпературных холодильных установках. В статье представлены экспериментальные данные по значениям плотности растворов вода / этанол / пропиленгликоль, полученные пикнометрическим методом в интервале температур 243-303 К. Погрешность полученных экспериментальных данных не превышает 0,2 %. Концентрации компонентов растворов варьировались исходя из требований, предъявляемых к хладоносителям, которые могут применяться в холодильном оборудовании до температуры минус 40 °С. Предложенная в статье модель прогнозирования плотности растворов может быть рекомендована как для практического применения, так и при разработке новых моделей прогнозирования коэффициентов переноса, теплоемкости низкотемпературных хладоносителей.

Ключевые слова: Промежуточный хладоноситель; Пропиленгликоль; Этиленгликоль; Вода; Этанол; Плотность; Эксперимент; Методы расчета.

О. Я. Хлиева[✉], М. П. Полюганіч, С. С. Рябікін, А. С. Нікуліна, В. П. Железний

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

✉ e-mail: khliyev@ukr.net; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3592-4989>ДОСЛІДЖЕННЯ ГУСТИНИ БІНАРНИХ ТА ПОТРІЙНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ, ПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ І ЕТАНОЛУ

Запропоновано методику прогнозування густини багатоконпонентних холодоносіїв, до складу яких входять вода, одноатомні та багатоатомні спирти. Застосування цієї методики не вимагає великого обсягу емпіричної інформації. Представлені результати верифікації запропонованої моделі з використанням даних по густині розчинів вода / етанол, вода / етиленгліколь, вода / пропиленгліколь, вода / етанол / етиленгліколь, які наведені в літературних джерелах, а також експериментальних даних по густині розчинів вода / етанол / пропиленгліколь, отриманих авторами статті. Модель, що запропонована у роботі, відтворює експериментальні дані по густині розглянутих систем з припустимою для практичного застосування точністю. Відхилення розрахованих значень густини об'єктів дослідження від експериментальних в інтервалі температур 233-328 К не перевищують 1,0 % для розчинів, які мають перспективу застосування в низькотемпературних холодильних установках. У статті наведені експериментальні дані по значенням густини розчинів вода / етанол / пропиленгліколь, які отримані пикнометричним методом в інтервалі температур 243-303 К. Похибка отриманих експериментальних даних не перевищує 0,2 %. Концентрації компонентів розчинів варіювалися виходячи з вимог, що пред'являються до холодоносіїв, які можуть застосовуватися холодильному обладнанні до температури мінус 40 °С. Запропонована в статті модель прогнозування густини розчинів може бути рекомендована як для практичного застосування, так й при розробці нових моделей прогнозування коефіцієнтів переносу, теплоємності низькотемпературних холодоносіїв.

Ключові слова: Проміжні холодоносії; Пропіленгліколь; Етиленгліколь; Вода; Етанол; Густина; Експеримент; Методи розрахунку.



This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

I. ВВЕДЕНИЕ

Холодильные системы с промежуточным хладоносителем нашли широкое распространение на практике, несмотря на то, что потребляют больше электроэнергии, чем системы прямого охлаждения. Основные причины увеличения энергопотребления – это более низкое значение температуры кипения в испарителе, по сравнению с системами прямого охлаждения, и дополнительное потребление энергии насосами промежуточного хладоносителя. Одним из способов снижения энергопотребления насосами систем косвенного охлаждения является целенаправленное изменение теплофизических свойств промежуточного хладоносителя.

С позиции снижения потерь напора и интенсификации теплообмена в элементах холодильных систем, вещество, выбранное в качестве хладоносителя, должно иметь низкую величину вязкости, высокие значения теплопроводности и теплоемкости. Кроме того, в соответствии с технологическими требованиями хладоноситель должен иметь низкую температуру замерзания, быть нетоксичным, химически стойким, инертным по отношению к конструкционным материалам и, желательно, недорогим.

При всем многообразии промежуточных теплоносителей ассортимент веществ, применяемых в низкотемпературных системах, весьма ограничен. В основном это водные растворы некоторых солей и растворы одно- и многоатомных спиртов (гликолей). К относительно безопасным для человека и окружающей среды хладоносителям на основе одно- и многоатомных спиртов можно отнести только водные растворы пропиленгликоля и этилового спирта.

Водные растворы одноатомных и многоатомных спиртов имеют достаточно низкие температуры начала кристаллообразования, обладают сравнительно невысокой коррозионной активностью, а также теплофизическими свойствами, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к хладоносителям. Однако многоатомные спирты имеют высокую вязкость при низких температурах, что приводит к значительным затратам энергии на циркуляцию хладоносителей, созданных на их основе. Несмотря на это, растворы пропиленгликоля с водой нашли широкое применение в качестве хладоносителей в холодильном оборудовании, прежде всего в пищевой промышленности, в силу своей нетоксичности.

Поскольку вязкость многоатомных спиртов, а также их бинарных растворов с водой, существенно увеличивается при уменьшении температуры перспективным направлением повышения эффективности холодильного оборудования является использование многокомпонентных смесей, в состав которых помимо гликолей входят одноатомные спирты и наночастицы.

Включение в состав хладоносителей наночастиц различных металлов и их окислов способствует увеличению теплопроводности нанофлюида по сравнению с базовой жидкостью и увеличению коэффициентов теплоотдачи [1, 2]. Вместе с тем, присутствие наночастиц в многокомпонентном хладоносителе

будет способствовать увеличению его вязкости [1, 2]. Включение в состав многокомпонентных хладоносителей одноатомных спиртов, напротив, будет направлено на снижение их вязкости. Таким образом, оптимально подобранные концентрации наночастиц и одноатомных спиртов должны обеспечить как увеличение коэффициента теплоотдачи при течении хладоносителя в трубках теплообменного оборудования холодильных систем, так и снижение потребления электроэнергии на его циркуляцию.

При многообразии входящих в состав нанохладоносителей компонентов (ингибиторы коррозии, противопенные компоненты и т.п.), проблема выбора его оптимального состава превращается в достаточно сложную задачу, решение которой во многом зависит от совершенства методов прогнозирования теплофизических свойств многокомпонентных растворов.

В настоящее время доступной информации о свойствах таких растворов как вода/этанол, вода/этиленгликоль и вода/пропиленгликоль при низких температурах, характерных для области применения в холодильной технике, недостаточно. Эти растворы хорошо изучены при температурах выше 273 К [3-11]. Для трехкомпонентных растворов одно- и многоатомных спиртов с водой информация о плотности и вязкости крайне ограничена. Опубликованы данные лишь для нескольких трехкомпонентных растворов: вода/этанол/этиленгликоль [12] и метанол-этанол-пропиленгликоль [13] при температурах выше 293 К. Для растворов пропиленгликоль/вода/этанол информация о плотности и вязкости в литературе отсутствует. Вместе с тем, при моделировании процессов теплообмена в аппаратах холодильного оборудования, в которых будут использоваться многокомпонентные хладоносители (или нанохладоносители), а также при оценке гидравлических потерь при их циркуляции в элементах холодильной системы необходима информация об их теплофизических свойствах. Наличие информации о теплофизических свойствах нанохладоносителей позволит оптимизировать их состав с позиций оценки показателей эколого-энергетической эффективности холодильного оборудования.

Известно, что водные растворы спиртов, в частности растворы этанол/вода, этиленгликоль/вода и пропиленгликоль/вода, сильно отклоняются от идеальных, поскольку энергия взаимодействия между молекулами компонентов велика [14, 15]. Поэтому плотность и мольный объем указанных растворов не могут быть рассчитаны с использованием широко применяемого для неассоциированных веществ (например, углеводородов) правила аддитивности.

II. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ

Выполненный анализ методов прогнозирования теплофизических свойств веществ и растворов жидкостей [14, 15] показывает, что в условиях ограниченной экспериментальной информации о плотности многокомпонентных растворов (хладоносителей) целесообразно использовать методику, предложен-

ную в работах [16, 17]. В рамках этой методики плотность раствора может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot t^{\beta} \cdot f(t), \quad (1)$$

где $\Delta\rho = \rho' - \rho''$ – разность ортобарических плотностей на линии кипения и конденсации; ρ_0 – коэффициент, который имеет смысл критической амплитуды для разности ортобарических плотностей, кг/м³; β – критический индекс для разности ортобарических плотностей (в задачах прогнозирования плотности можно использовать его теоретическое значение $\beta = 0,3245$ [18]); $f(t)$ – универсальная кроссоверная функция, значение которой в интервале приведенных температур $0,005 > t > 0,65$ может быть рассчитано по формуле [16, 17]:

$$f(t) = 1 - 0,03534 \cdot \frac{t^{1,5}}{\ln t} - 0,31656 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 0,34246 \cdot \frac{t^3}{\ln t}, \quad (2)$$

где $t = 1 - T/\bar{T}_C$ – приведенная температура, в которой \bar{T}_C – псевдокритическая температура раствора.

Поскольку хладоносители используются при низких температурах при прогнозировании критических (псевдокритических) параметров растворов плотностью насыщенных паров ρ'' для многоатомных спиртов (этиленгликоля и пропиленгликоля) в формуле (1) можно пренебречь.

На первом этапе исследования по имеющейся в литературе информации о критической температуре и плотности компонентов растворов при температурах, характерных для области использования хладоносителей (интервалы температур для каждого компонента приведены в таблице 1), было определено значение величины коэффициента ρ_0 в уравнении (1). Значения плотности на линии насыщения для воды и этанола были взяты из базы данных [19], для пропиленгликоля из [3, 7], для этиленгликоля из [6, 11]. Данные по величинам T_C и ρ_0 , входящим в уравнение (1) для чистых компонентов, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения величин T_C и ρ_0 в аппроксимации (1) плотности для компонентов хладоносителей

Вещество	M, кг/кмоль	T_C , К	ρ_0 , кг/м ³ / интервал температур исходной информации по плотности, К	Дипольный момент, D
Вода	18,015	647,25 [19]	1292,3 / 280 – 375 [19]	1,855 [19]
Этанол	46,068	513,9 [19]	1083,2 / 260 – 350 [19]	1,6909 [19]
Этиленгликоль	62,07	720±10 [20]	1386,7 / 263 – 350 [6, 11]	2,20±0,02 [3]
Пропиленгликоль	76,09	676±1 [20]	1308,2 / 243 – 338 [3, 7]	3,63 [3]

С использованием приведенной в таблице 1 информации был выполнен анализ отклонений рассчитанных по уравнению (1) значений плотности воды, этанола, пропиленгликоля и этиленгликоля от данных приведенных в [3, 6, 7, 11, 19]:

$$dev = \left(\left(\rho^{l,l} - \rho^{calc} \right) / \rho^{l,l} \right) 100\%, \quad (3)$$

где $\rho^{l,l}$ – значения плотности из литературных источников; ρ^{calc} – рассчитанные по уравнению (1) значения плотности.

Максимальные значения отклонений рассчитанных значений плотности от данных приведенных в литературе [3, 6, 7, 11, 19] (в интервале температур, приведенном в таблице 1), составили ±0,5% для этиленгликоля и пропиленгликоля, ±1,0% для этанола и ±2,0% для воды.

Анализируя полученную информацию следует заметить, что компонентами хладоносителей являются вещества с высоким значением дипольного момента, обладающие склонностью к ассоциации (вода, этанол, пропиленгликоль, этиленгликоль). Известно, что для этого класса веществ точные методы прогнозирования плотности, как, впрочем, и других теплофизических свойств, отсутствуют [14, 15]. Несмотря на это, анализ полученных отклонений рассчитанных значений плотности от данных [3, 6, 7, 11, 19] позволяет сделать вывод о том, что при достаточно ограниченном объеме исходной информации, применение мало-константной корреляции (1) оправдано для решения поставленной в статье задачи. Качество описания данных о плотности пропиленгликоля и этиленгликоля вообще соизмеримо с экспериментальной погрешностью измерения этого термодинамического свойства. Поскольку вода и спирт являются лишь компонентами смесевых хладоносителей на основе этиленгликоля и пропиленгликоля имеются веские основания считать, что погрешность прогнозирования плотности многокомпонентных хладоносителей при использовании корреляции (1) будет удовлетворять практическим требованиям при решении задачи оптимизации их состава.

На втором этапе исследования, была рассмотрена возможность применения корреляции (1) для прогнозирования плотности многокомпонентных хладоносителей при ограниченном количестве экспериментальных данных.

Как показано в работах [16, 17] величина мольного объема веществ в конденсированной жидкой фазе при $T = 0$ К подчиняется правилу аддитивности. Следовательно, величина коэффициента (критической амплитуды) ρ_0 растворов разного состава может быть рассчитана по формуле:

$$\rho_{0\text{mix}} = \frac{\sum_i x_i \cdot M_i}{\sum_i x_i \cdot V_{0i}}, \quad (4)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента раствора, кмоль/кмоль; M_i – мольная масса i -го компонента раствора, кг/кмоль; V_{0i} – мольный объем i -го компонента раствора при $T = 0$ К, м³/кмоль.

С учетом изложенного, при прогнозировании плотности многокомпонентных хладоносителей в одножидкостном приближении с использованием уравнений (1), (2) и (4) в уравнении (1) остается один неизвестный параметр – псевдокритическая температура. Эта величина может быть определена при описании ограниченных экспериментальных данных по плотности растворов уравнением (1). Поскольку качественная информация о плотности многокомпонентных хладоносителей в широком интервале температур в литературе, как правило, отсутствует, для апробации предложенной методики прогнозирования плотности были рассмотрены бинарные растворы вода/этанол, вода/пропиленгликоль и вода/этиленгликоль. Данные о значениях плотности бинарных растворов вода/этанол были взяты из работ [4, 11], информация о плотности бинарных растворов вода/пропиленгликоль из [3], данные о плотности бинарного раствора вода/этиленгликоль взяты из [6].

Следует отметить, что экспериментальные данные о критических параметрах растворов многоатомных спиртов с водой в литературе отсутствуют. Имеются лишь экспериментальные данные о критической температуре для раствора вода/этанол [21]. При отсутствии экспериментальных данных, значение псевдокритической температуры в рамках предлагаемой модели прогнозирования плотности растворов с удовлетворительной для практического применения погрешностью может быть определена с использованием правила аддитивности [14]:

$$\bar{T}_C = \sum_i x_i T_{Ci} \quad (5)$$

где T_{Ci} – критическая температура i -го компонента раствора.

На рисунке 1 приведены концентрационные зависимости критической (для раствора вода/этанол), и псевдокритической (для растворов вода/этанол, вода/пропиленгликоль и вода/этиленгликоль) температур объектов исследования. Значения псевдокритической температуры были получены по двум методам: с использованием уравнения (5) и как коэффициент при аппроксимации из экспериментальных данных о плотности уравнением (1) (при средней температуре интервала, в котором имеется информация $\rho = f(t)$).

Из рисунка 1 следует, что значения псевдокритической температуры, определенной расчетными методами для растворов вода/этанол, отличаются между собой незначительно. При этом результаты расчета \bar{T}_C сильно отклоняются от экспериментальных значений (для растворов вода/этанол). Для растворов многоатомных спиртов с водой зависимость \bar{T}_C от концентрации, полученная при аппроксимации ограниченных данных, взятых из работы [3, 4, 6, 11], уравнением (1) и рассчитанных по зависимости (5), отличаются существенно. Однако, учитывая формулировки кипения, следует заметить, что для рассматриваемых объектов исследования погрешность в определении псевдокритической температуры будет незначительно влиять на погрешность расчета плотности вдали от критической точки.

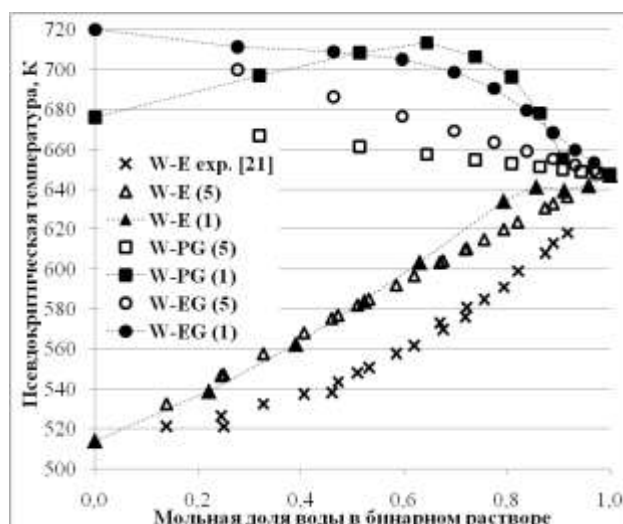


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость критической температуры для раствора вода/этанол (W-E) по [21] и псевдокритической температуры для растворов вода/этанол (W-E), вода/пропиленгликоль (W-PG), вода/этиленгликоль (W-EG), определенная при аппроксимации данных [3, 4, 6, 11] уравнением (1) и с использованием зависимости (5)

Отклонения рассчитанных по уравнению (1) значений плотности от данных приведенных в [6] для нескольких концентраций растворов вода/этиленгликоль в интервале температур 263 – 313 К приведены на рисунке 2. Показано, что наибольшие отклонения рассчитанных по корреляции (1) значений плотности от данных [6] характерны для растворов с большим содержанием воды. При мольных концентрациях воды $x_1 = 0 - 80\%$ для перспективных к применению хладоносителей в интервале температур 263 – 313 К отклонения от данных [6] изменяются в пределах $\pm 0,6\%$.

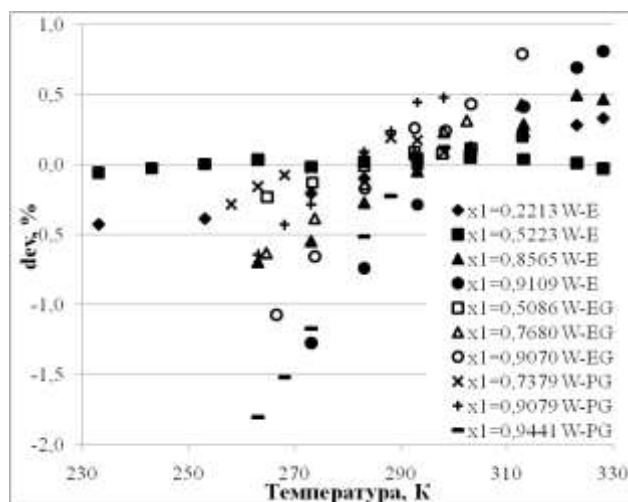


Рисунок 2 – Отклонения рассчитанных по уравнению (1) значений плотности бинарных растворов от данных, приведенных в [6] - для раствора вода (x_1)/этиленгликоль (W-EG), в [3] - для раствора вода (x_1)/пропиленгликоль (W-PG) и в [4, 11] - для раствора вода (x_1)/этанол (W-E) при определении \bar{T}_C из корреляции (1)

Следует отметить, что при отсутствии данных о значении \bar{T}_C , полученных из ограниченных по объему экспериментальных данных по плотности при их аппроксимации уравнением (1), можно с удовлетворительной для практического применения точностью использовать значения \bar{T}_C раствора, которые рассчитаны по уравнению (5). При этом максимальные отклонения рассчитанных значений плотности для раствора вода/этиленгликоль от данных [6] увеличатся незначительно - до 1,4 %.

В качестве интегрального критерия погрешности вычисленных значений плотности многокомпонентных растворов рекомендуется использовать величину среднего относительного отклонения:

$$AAPD = \frac{100\%}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho^{[1]} - \rho^{calc}}{\rho^{[1]}} \right|, \quad (6)$$

где N – количество экспериментальных точек в температурном интервале оценки плотности.

Средние относительные отклонения рассчитанных значений плотности от данных [6] для трех составов раствора вода/этиленгликоль при определении \bar{T}_C из корреляции (1) и уравнения (5) приведены на рисунке 3.

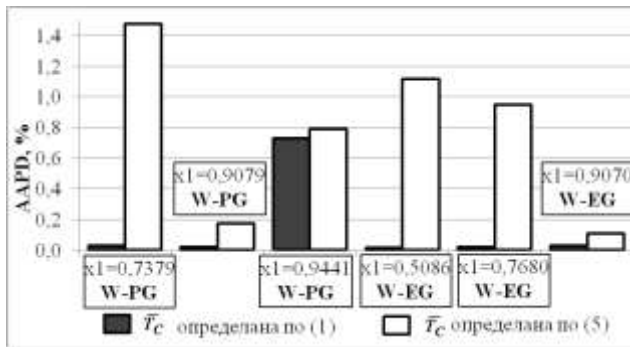


Рисунок 3 – Среднее относительное отклонения рассчитанных значений плотности бинарных растворов от данных приведенных в [6] - для раствора вода (x_1)/этиленгликоль (W-EG) и в [3] - для раствора вода (x_1)/пропиленгликоль (W-PG) при определении \bar{T}_C из корреляции (1) и по уравнению (5)

Аналогичные результаты были получены и для растворов вода/пропиленгликоль и вода/этанол (см. рисунок 2).

С учетом проведенной верификации предложенной методики прогнозирования плотности бинарных хладоносителей вода/этанол, вода/этиленгликоль и вода/пропиленгликоль можно прийти к следующим выводам. Во-первых, отклонения расчетных значений плотности от данных приведенных в [3, 4, 6, 11] при концентрациях воды менее 80 мол. % удовлетворяют поставленным в статье задачам. Во-вторых, наибольшие отклонения рассчитанных значений плотности бинарных растворов вода/этанол, вода/этиленгликоль и вода/пропиленгликоль от справочных данных [3, 4, 6, 11] проявляются при высокой концентрации воды в растворах. То есть тех растворов, которые не имеют

потенциальной перспективы использования в холодильной технике ввиду сравнительно высокой температуры кристаллизации [11].

Проведенная верификация методики расчета плотности водных растворов одноатомных и многоатомных спиртов показывает, что уравнение (1) может быть использовано для прогнозирования плотности многокомпонентных хладоносителей.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных в работе задач была проведена серия экспериментов по определению плотности трехкомпонентного раствора вода/этанол/пропиленгликоль различного состава. Экспериментальные данные о плотности трехкомпонентных хладоносителей (вода/этанол/пропиленгликоль) были получены пикнометрическим методом в интервале температур 248 – 303 К, при нескольких концентрациях компонентов, значения которых приведены в таблице 2. Погрешность полученных экспериментальных данных не превышает 0,2%.

Выбранную стратегию экспериментального исследования плотности низкотемпературных теплоносителей на основе растворов вода/этанол/пропиленгликоль демонстрирует рисунок 4. Концентрация компонентов растворов для исследования плотности хладоносителей выбиралась с учетом требований практической целесообразности их применения в холодильном оборудовании (температура плавления и относительно невысокие значения вязкости при низких температурах).

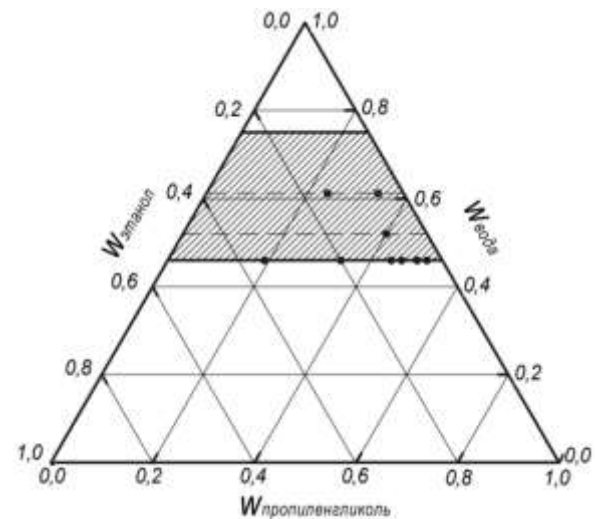


Рисунок 4 – Тройная диаграмма раствора вода/этанол/пропиленгликоль (заштрихованная область соответствует составу растворов, перспективных в качестве хладоносителей): ● - концентрации, при которых была измерена плотность

Экспериментальные значения плотности растворов вода/этанол/пропиленгликоль при различных температурах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные значения плотности жидкости ρ , кг/м^3 трехкомпонентных растворов вода (x_1) / этанол (x_2) / пропиленгликоль ($1 - x_1 - x_2$) при разных значениях температур и

x_1/w_1	x_2/w_2	Экспериментальные данные							
0,7763/ 0,4600	0,0202/ 0,0306	T, K	243,1	253,2	263,2	273,1	283,2	293,1	303,2
		$\rho, \text{кг/м}^3$	1060,1	1054,4	1048,6	1042,7	1036,3	1030,3	1023,5
0,7725/ 0,4602	0,0330/ 0,0502	T, K			263,2	273,2	283,2	293,2	
		$\rho, \text{кг/м}^3$			1040,3	1034,4	1028,7	1022,2	
0,7658/ 0,4592	0,0524/ 0,0804	T, K		250,2	260,1	273,2	283,2	293,1	
		$\rho, \text{кг/м}^3$		1043,6	1037,7	1029,9	1023,6	1017,0	
0,7626/ 0,4603	0,0651/ 0,1004	T, K	243,1	253,2	263,1	273,2	283,2	293,2	303,2
		$\rho, \text{кг/м}^3$	1036,6	1030,2	1024,5	1018,3	1011,6	1005,3	998,2
0,7435/ 0,4599	0,1261/ 0,1994	T, K		250,1	260,1	273,1	283,1	293,2	
		$\rho, \text{кг/м}^3$		1013,6	1007,1	998,3	991,7	983,8	
0,7165/ 0,4595	0,2130/ 0,3494	T, K		248,1	258,1	273,1	283,2	293,2	
		$\rho, \text{кг/м}^3$		958,4	951,3	940,5	933,2	925,8	
0,8008/ 0,5195	0,0604/ 0,1002	T, K	245,1	253,1	266,2	273,2	283,2	292,2	
		$\rho, \text{кг/м}^3$	1035,1	1030,1	1023,6	1019,7	1013,8	1008,4	
0,8591/ 0,6100	0,0274/ 0,0498	T, K		253,1	263,2	273,1	283,2	293,2	303,2
		$\rho, \text{кг/м}^3$		1037,0	1032,9	1027,8	1023,0	1017,9	1011,6
0,8408/ 0,6101	0,0809/ 0,1501	T, K		248,4	258,2	273,2	283,2	293,2	
		$\rho, \text{кг/м}^3$		1014,4	1010,2	1003,0	997,8	992,0	

В таблице x_1 и x_2 – мольные доли воды и этанола в трехкомпонентном растворе, соответственно;
 w_1 и w_2 – массовые доли воды и этанола в трехкомпонентном растворе, соответственно.

На основании приведенных в таблице 2 экспериментальных данных о плотности трехкомпонентного раствора вода/этанол/пропиленгликоль было получено аппроксимационное уравнение зависимости \bar{T}_C от массовых концентраций компонентов:

$$\bar{T}_C = 706,3 - 0,0002265 \cdot w_1^3 - 2,8535 \cdot w_2, \quad (7)$$

где w_1 и w_2 – массовая доля воды и этанола в трехкомпонентном растворе, соответственно, масс. %.

Данное уравнение применимо для концентраций воды в трехкомпонентном растворе w_1 от 46 до 75 % масс. (что соответствует температуре начала кристаллизации растворов вода/пропиленгликоль от минус 10 °С до минус 40 °С). Содержание этанола и пропиленгликоля может варьироваться в пределах от 0 до 54 % масс.

Отклонения экспериментальных значений плотности от рассчитанных по уравнениям (1), (2), (4) и (7) для растворов вода/этанол/пропиленгликоль приведены на рисунке 5.

Как следует из информации, приведенной на рисунке 5, отклонения значений плотности, рассчитанной по уравнениям (1), (2), (4) и (7) для растворов вода/этанол/пропиленгликоль от экспериментальных данных лежат в пределах $\pm 0,5\%$ для составов с содержанием воды 74-76 мол. %. Несколько большие отклонения наблюдаются для растворов с содержанием воды 84-86 мол. % Результаты выполненных по уравнениям (1), (2), (4) и (7) расчетов плотности трёхкомпонентных растворов показали удовлетворительные для решения задачи выбора оптимального состава многокомпонентного хладоносителя отклонения экспериментальных данных.

Для подтверждения данного вывода была проведена верификация предложенной методики прогнози-

рования плотности применительно к трёхкомпонентным хладоносителям с использованием информации о плотности растворов вода/этанол/этиленгликоль разного состава в интервале температур 298,15-328,15 К, опубликованной в [12]. Отклонения рассчитанных по предложенной в статье модели значений плотности от экспериментальных данных [12] приведены на рисунке 5.

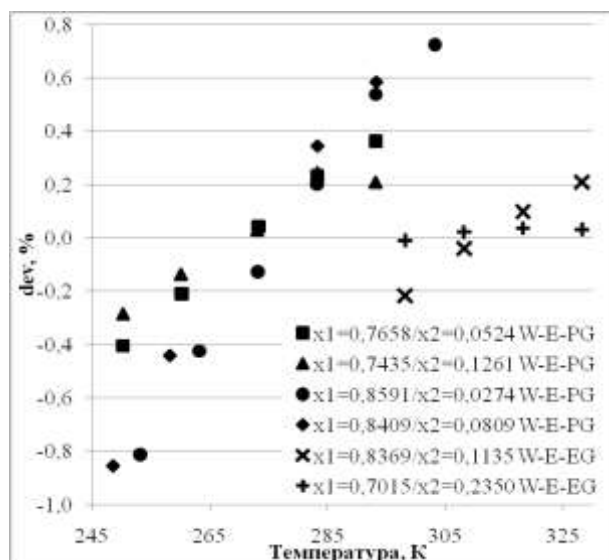


Рисунок 5 – Отклонения рассчитанных по уравнениям (1), (2), (4) и (7) значений плотности растворов вода (x_1)/этанол (x_2) /пропиленгликоль (W-E-PG) от экспериментальных данных, приведенных в таблице 2 и растворов вода (x_1)/этанол (x_2) /этиленгликоль (W-E-EG) от данных, приведенных в [12], при расчете \bar{T}_C по корреляции (1)

IV. ВЫВОДЫ

Методики выбора оптимального состава многокомпонентных хладоносителей предполагают наличие достоверной информации о плотности, вязкости теплопроводности и теплоемкости объектов исследования. Однако такая информация в диапазоне температур применения хладоносителей, как правило, отсутствует. В этих условиях единственным прагматичным подходом к изучению свойств многокомпонентных хладоносителей (или теплоносителей) является сочетание точных, ограниченных по интервалу температур, экспериментальных исследований с организующими принципами методов прогнозирования свойств веществ.

Модели прогнозирования теплофизических свойств растворов, компоненты которых являются склонными к ассоциации веществами с высокими значениями дипольных моментов, в настоящее время разработаны недостаточно.

Информация о плотности растворов, в состав которых входят вода, одноатомные и многоатомные спирты, является необходимой по нескольким причинам: во-первых, для выбора оптимального состава хладоносителя; во-вторых, для развития методов прогнозирования других теплофизических свойств, которые функционально связаны с плотностью [14, 16, 17, 22].

Выполненное исследование показывает, что предложенную в статье модель прогнозирования плотности растворов состоящих из воды, одноатомных и многоатомных спиртов можно рекомендовать как для практического применения, так и для разработки новых моделей прогнозирования коэффициентов переноса и теплоемкости низкотемпературных хладоносителей. Решению этих задач будут посвящены следующие публикации авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Solangi, K. H.** A comprehensive review of thermo-physical properties and convective heat transfer to nanofluids [Text] / K. H. Solangi, S. N. Kazi, M. R. Uhur, A. Badarudin, A. Amiri, R. Sadri, K. H. Teng // *Energy*. – 2015. – V. 89. – P. 1065-1086.
2. **Efstathios, E. (Stathis) Michaelides** Nanofluidics Thermodynamic and Transport Properties [Text] / E. (Stathis) Michaelides Efstathios. – Springer International Publishing Switzerland, 2014. – 335 p.
3. **Дымент, О.Н.** Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена [Текст] / О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. – М.: «Химия», 1976. – 376 с.
4. **Стабников, В. Н.** Этиловый спирт [Текст] / В. Н. Стабников, И. М. Ройтер, Т. Б. Процюк. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 273 с.
5. **Geyer, H.** Measurement of densities and excess molar volumes for (1, 2-ethanediol, or 1, 2-propanediol, or 1, 2-butanediol+ water) at the temperatures (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K and for (2, 3-butanediol+ water) at the temperatures (308.15, 313.15, and 318.15) K [Text] / H. Geyer, P. Ulbig, M. Gönert // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2000. – Vol. 32, Issue 12. – P. 1585-1596.
6. **Bohne, D.** Thermal conductivity, density, viscosity, and prandtl-numbers of ethylene glycol-water mixtures [Text] / D. Bohne, S. Fischer, E. Obermeier // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1984. – Vol. 88, Issue 8. – P. 739-742.
7. **George, J.** Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water+ alkanediols (propane-1, 2-and-1, 3-diol and butane-1, 2-, -1, 3-, -1, 4-, and-2, 3-diol) at different temperatures [Text] / J. George, N. V. Sastry // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48, Issue 6. – P. 1529-1539.
8. **Sun T.** Density, viscosity and thermal conductivity of aqueous solutions of propylene glycol, dipropylene glycol, and tripropylene glycol between 290 K and 460 K [Text] / T. Sun, A. S. Teja // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2004. – Vol. 49, Issue 5. – P. 1311-1317.
9. **Kapadi, U. R.** Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1, 2 diol with water at various temperatures [Text] / U. R. Kapadi, D. G. Hundiwale, N. B. Patil, M. K. Lande, P. R. Patil // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Vol. 192, Issue 1. – P. 63-70.
10. **Yang C.** Excess molar volumes, viscosities, and heat capacities for the mixtures of ethylene glycol+ water from 273.15 K to 353.15 K [Text] / C. Yang, P. Ma, F. Jing, D. Tang // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48, Issue 4. – P. 836-840.
11. **Preisegger, E.** D4 Properties of Industrial Heat Transfer Media [Text] / E. Preisegger, F. Flohr, G. Krakat, A. Glück, D. Hunold // *VDI Heat Atlas*. – Springer Berlin Heidelberg, 2010. P. 419-512.
12. **Quijada-Maldonado, E.** Viscosity and density data for the ternary system water (1)-ethanol (2)-ethylene glycol (3) between 298.15 K and 328.15 K [Text] / E. Quijada-Maldonado, G. W. Meindersma, A. B. de Haan // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 57. – P. 500-505.
13. **Zarei, H. A.** Densities, excess molar volumes, viscosity, and refractive indices of binary and ternary liquid mixtures of methanol (1)+ ethanol (2)+ 1, 2-propanediol (3) at P= 81.5 kPa [Text] / H. A. Zarei, N. Mirhidari, Z. Zangeneh // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54, Issue 3. – P. 847-854.
14. **Рид, Р.** Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
15. **Морачевский, А. Г.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справ. изд. [Текст] / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – СПб: Химия, 1996. – 312 с.
16. **Zhelezny, V.** A New Scaling Principles-Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line [Text] / V. Zhelezny, V. Sechenyh, A. Nikulina // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – Vol. 59, Issue 2. – P. 485-493.
17. **Железный, В.П.** Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах: моно-

графия [Текст] / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. - Одесса: Фенікс, 2013. - 419 с.

18. **Анисимов, М.А.** Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах [Текст] / М.А. Анисимов. - М.: Наука, 1987. - 272 с.

19. REFPROP: Reference fluid thermodynamic and transport properties, NIST standard reference database 23, Version 8.0 / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden. - Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 2007.

20. **Kudchadker, A. P.** Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 7. Oxygen compounds other

than alkanols and cycloalkanols [Text] / A. P. Kudchadker, D. Ambrose, C. Tsonopoulos // Journal of Chemical & Engineering Data. - 2001. - Vol. 46. - №. 3. - P. 457-479.

21. **Hicks, C. P.** Gas-liquid critical properties of binary mixtures [Text] / C. P. Hicks, C. L. Young // Chemical Reviews. - 1975. - Vol. 75, Issue 2. - P. 119-175.

22. Филиппов, Л. П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ [Текст] / Л. П. Филиппов. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - 252с.

Отримана в редакції 20.01.2016, прийнята до друку 03.03.2016

O. Ya. Khliyeva ✉, **M. P. Polyuganich, S. S. Ryabikin, A. S. Nikulina, V. P. Zhelezny**
Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaia str., Odessa, 65039, Ukraine
✉ e-mail: khliyev@ukr.net; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3592-4989>

STUDY OF ETHYLENE GLYCOL, PROPYLENE GLYCOL AND ETHANOL BINARY AND TERNARY WATER SOLUTIONS DENSITY

The method of density prediction of multicomponent coolants, those consists of water, monoalcohols and glycols has been proposed. Large amount of empirical data is not required for application of this method. The results of the verification of the proposed model using literature data on density of the water/ethanol, water / ethylene glycol, water / propylene glycol, water / ethanol / ethylene glycol solutions, as well as experimental data on the density of the of water / ethanol / propylene glycol solutions obtained by the authors has been presented in paper. The proposed model presents the experimental data on the density with sufficient for practical using accuracy. The deviations of the calculated values of the density of investigated systems in the temperature range 233-328 K does not exceed 1.0% for solutions, which can be used as coolant in the refrigeration systems. The experimental data on the values of the density of water / ethanol / propylene glycol that was obtained by pycnometric method in the range of 243-303 K temperature has been presented in paper. Error of the experimental data does not exceed 0.2 %. The concentrations of the solutions components were chosen as required for the coolant, which can be used to temperature of minus 40 °C. The model that proposed for prediction solutions density can be recommended for practical application, and can be used for development of new models for prediction transport properties, heat capacity of secondary coolants.

Keywords: Secondary coolant; Propylene glycol; Ethylene glycol; Water; Ethanol; Density; Experiment; Calculation methods.

REFERENCES

1. **Solangi, K. H., Kazi, S. N., Luhur, M. R., Badarudin, A., Amiri, A., Sadri, R., Teng, K. H.** (2015). A comprehensive review of thermo-physical properties and convective heat transfer to nanofluids. *Energy*, 89, 1065-1086. DOI: 10.1016/j.energy.2015.06.105

2. **Efstathios, E. (Stathis) Michaelides** (2014). Nanofluidics Thermodynamic and Transport Properties. Springer International Publishing Switzerland, 335. DOI: 10.1007/978-3-319-05621-0

3. **Dyment, O.N., Kazanskiy K.S., Miroshnikov A.M.** (1976). Glycols and other derivatives of ethylene and propylene oxides. Moscow: Khimiya, 376. (in Russian).

4. **Stabnikov, V. N., Royter, I. M., Protsyuk, T. B.** (1976). Ethyl alchogol. Moscow: Pishchevaya promyshlennost, 273. (in Russian).

5. **Geyer, H., Ulbig, P., Görnert, M.** (2000). Measurement of densities and excess molar volumes for (1, 2-ethanediol, or 1, 2-propanediol, or 1, 2-butanediol+

water) at the temperatures (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K and for (2, 3-butanediol+ water) at the temperatures (308.15, 313.15, and 318.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(12), 1585-1596. DOI: 10.1006/jcht.2000.0679

6. **Bohne, D., Fischer, S., Obermeier, E.** (1984). Thermal, Conductivity, Density, Viscosity, and Prandtl-Numbers of Ethylene Glycol-Water Mixtures. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 88(8), 739-742. DOI: 10.1002/bbpc.19840880813

7. **George, J., Sastry, N. V.** (2003). Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water+ alkanediols (propane-1, 2-and-1, 3-diol and butane-1, 2-, -1, 3-, -1, 4-, and-2, 3-diol) at different temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(6), 1529-1539. DOI: 10.1021/je0340755

8. **Sun, T., Teja, A. S.** (2004). Density, viscosity and thermal conductivity of aqueous solutions of propylene glycol, dipropylene glycol, and tripropylene glycol between 290 K and 460 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5), 1311-1317. DOI: 10.1021/je049960h

9. **Kapadi, U. R., Hundiwale, D. G., Patil, N. B., Lande, M. K., Patil, P. R.** (2001). Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1,2 diol with water at various temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 192(1), 63-70. DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00621-5
10. **Yang, C., Ma, P., Jing, F., Tang, D.** (2003). Excess molar volumes, viscosities, and heat capacities for the mixtures of ethylene glycol+ water from 273.15 K to 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48 (4), 836-840. DOI: 10.1021/jc020140j
11. **Preisegger, E., Flohr, F., Krakat, G., Glück, A., Hunold, D.** (2010). D4 Properties of Industrial Heat Transfer Media. In *VDI Heat Atlas* (pp. 419-512). Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-540-77877-6_20
12. **Quijada-Maldonado, E., Meindersma, G. W., de Haan, A. B.** (2013). Viscosity and density data for the ternary system water (1)–ethanol (2)–ethylene glycol (3) between 298.15 K and 328.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 500-505. DOI: 10.1016/j.jct.2012.08.024
13. **Zarei, H. A., Mirhidari, N., Zangeneh, Z.** (2009). Densities, excess molar volumes, viscosity, and refractive indices of binary and ternary liquid mixtures of methanol (1)+ ethanol (2)+ 1, 2-propanediol (3) at P= 81.5 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(3), 847-854. DOI: 10.1021/jc800633a
14. **Ryd, R., Prausnyts, Dzh., Shervud., T.** (1982). Gas and Liquid Properties. Leningrad: Khimiya, 592. (in Russian).
15. **Morachevskiy, A. G., Sladkov, I. B.** (1996). Physical and Chemical property of molecular inorganic substances (experimental data and calculated methods). SPb: Khimia, 312. (in Russian).
16. **Zhelezny, V., Sechenyh, V., Nikulina, A. A.** (2014). New Scaling Principles–Quantitative Structure Property Relationship Model (SP-QSPR) for Predicting the Physicochemical Properties of Substances at the Saturation Line. *Journal of Chemical & Engineering Data*, №59 (2), 485–493. DOI: 10.1021/jc400933x
17. **Zhelezny, V. P., Semenyuk, Yu. V.** (2013). Thermo-physical Properties of the Refrigerant/Compressor Oil Solutions, Odesa: Feniks, 419. (in Russian).
18. **Anisimov, M.A.** (1987) Critical phenomenons in liquid and liquid crystals. Moscow: Nauka, 272. (in Russian).
19. **Lemmon, E. W., Huber, M. L., McLinden, M. O.** (2007). REFPROP: Reference fluid thermodynamic and transport properties. *NIST standard reference database*, 23 (8.0).
20. **Kudchadker, A. P., Ambrose, D., Tsonopoulos, C.** (2001). Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 7. Oxygen compounds other than alkanols and cycloalkanols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(3), 457-479. DOI: 10.1021/jc0001680
21. **Hicks, C. P., Young, C. L.** (1975). Gas-liquid critical properties of binary mixtures. *Chemical Reviews*, 75(2), 119-175. DOI: 10.1021/cr60294a001
22. **Filipov, L. P.** (1988) The methods of calculated and prediction of substances properties. Moscow: MGU, 252 (in Russian).

Received 20 January 2016
Approved 03 March 2016
Available in Internet 29 April 2016