

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. И. РАЗЗАКОВА**

Диссертационный совет Д 05.10.405

**На правах рукописи
УДК 621.564:621.785.92(575.2)(043.3)**

АБДУЛЛАЕВА Майрам Дукуевна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕТОКСИЧНЫХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОСИТЕЛЕЙ
ДЛЯ СИСТЕМ СОЛНЕЧНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ**

**Специальность 05.14.08 – Энергоустановки на основе
возобновляемых видов энергии**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Бишкек – 2012

Работа выполнена в Ошском государственном университете

Научный консультант: доктор технических наук, профессор,
академик ИА КР **Обозов А. Дж.**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Жамалов А.Ж.
доктор технических наук, профессор
Вардиашвили А.Б.
доктор технических наук, профессор
Маймеков З.К.

Ведущее предприятие: КНТЦ «Энергия», г. Бишкек

Защита состоится 14 декабря 2012 г. в 14 ч.00 мин. на заседании диссертационного совета Д 05.10.405 при Кыргызском государственном техническом университете им. И. Раззакова

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова по адресу: г. Бишкек, пр. Мира, 66.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направить по адресу: 720044, г. Бишкек, пр. Мира, 66, Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, диссертационный совет Д 05.10.405.

Автореферат разослан: «___» ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 05.10.405,
кандидат технических наук, доцент

Э.Б. Исакеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие энергетики является одним из основных показателей научно-технического прогресса страны. Рост потребления энергии во всем мире привел к необходимости увеличения добычи таких традиционных видов топлива, как уголь, нефть, газ, и строительству крупных гидроэлектростанций и атомных станций. Однако добыча этих видов топлива становится все труднее и дороже, а ее отрицательное влияние на окружающую среду представляет угрозу природе и человечеству. В связи с этим все более актуализируются вопросы использования нетрадиционных источников энергии, наиболее важным из которых является солнечная энергия.

Использование солнечной энергии в Кыргызстане, с его благоприятными климатическими условиями, где уровень солнечной радиации в среднем составляет 6,5 кВт ч в день на 1 м², а среднегодовая продолжительность солнечного сияния достигает 2800–3000 часов в год, поможет в значительной степени решить такие важнейшие проблемы, как уменьшение зависимости республики от импорта энергоресурсов и загрязнения окружающей среды.

Одним из перспективных направлений применения солнечной энергии является преобразование ее в низкопотенциальное тепло и использование в системах солнечного теплоснабжения. В таких системах, как правило, используются низкотемпературные теплоносители.

Отсутствие качественных и высокоэффективных низкотемпературных теплоносителей приводит к необходимости использовать воду. Однако вода, обладая хорошими теплофизическими свойствами и будучи недефицитной, имеет существенный недостаток – относительно высокую температуру замерзания (0°С). Это делает невозможной эксплуатацию систем солнечного теплоснабжения в зимнее время. Кроме того, вода, даже дистиллированная, вызывает интенсивную коррозию металлов систем солнечного теплоснабжения.

Из низкотемпературных растворов органических веществ, применяющихся в качестве теплоносителей, в первую очередь следует отметить этиленгликоль. Этиленгликолевые теплоносители, используемые на протяжении многих лет, хорошо зарекомендовали себя в качестве теплоносителей, но они имеют ряд существенных недостатков, главный из которых – токсичность.

Наряду с теплоносителями, имеющими органическую основу, применяются также солевые теплоносители. Они, как правило, менее токсичны. Некоторые из них (например, хлорид кальция, хлорид лития) имеют достаточно низкую температуру замерзания, но в то же время имеют ряд недостатков, главный из которых – коррозионная активность.

Разработка и исследование низкотемпературных теплоносителей, лишенных вышеуказанных недостатков, является **актуальной** задачей, решение которой позволит повысить эффективность работы, экологическую безопасность и увеличить срок службы систем солнечного теплоснабжения. **Целью диссертационной работы** явились разработка и исследова-

ние нетоксичных, коррозионно-неактивных, недефицитных, имеющих хорошие теплофизические свойства и работоспособных в широком температурном интервале теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Провести анализ существующей научно-технической и патентной литературы по низкотемпературным теплоносителям используемых в системах солнечного теплоснабжения.
- Рассмотреть возможности использования нетоксичных компонентов для низкотемпературных теплоносителей.
- Исследовать ингибиторы коррозии металлов в водных растворах нетоксичных низкотемпературных веществ и разработать рецептуру низкотемпературных теплоносителей на их основе.
- Изучить теплофизические и коррозионные свойства разработанных низкотемпературных теплоносителей.
- Показать возможности получения недефицитных, дешевых нетоксичных низкотемпературных теплоносителей на основе местного сырья и некоторых отходов производства.
- Выявить эффективность новых теплоносителей по сравнению с известными теплоносителями, которые применяются в системах солнечного теплоснабжения и охлаждения.
- Реализовать результаты исследований путем внедрения теплоносителей в системы солнечного теплоснабжения.

Связь темы диссертации с крупными научными программами, основными научно-исследовательскими работами, проводимыми научными учреждениями. Тема диссертации выполнялась в рамках НИР «Разработка и исследование нетоксичных низкотемпературных тепло- и хладоносителей» Ошского государственного университета, номер госрегистрации № 0005836 и научно-исследовательского проекта ГАНИС при правительстве КР и МОиН КР 1996–2008 гг. по теме «Разработка и исследование низкотемпературных теплоносителей».

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработанный метод расширения температурного диапазона применения теплоносителей и снижения их температуры замерзания.
- Разработанные антикоррозионные композиции, обладающие эффективными ингибирующими свойствами в растворах этилового спирта, этиленгликоля, пропиленгликоля, хлорида натрия, подмыльного щелока, растительных зол.
- Результаты исследований теплофизических свойств коррозионно-неактивных теплоносителей на основе этилового спирта, этилкарбитола, этиленгликоля, пропиленгликоля, хлорида натрия.
- Результаты проведенных исследований по разработке дешевых, недефицитных, нетоксичных низкотемпературных теплоносителей на

основе местного сырья – хлорида натрия и некоторых отходов производства – подмыльного щелока, зол хлопчатника и подсолнечника.

- Выявленные особенности и преимущества разработанных теплоносителей по сравнению с традиционно используемыми и известными теплоносителями.
- Материалы апробации и внедрения разработанных низкотемпературных теплоносителей в системы солнечного теплоснабжения, системы индивидуального теплоснабжения домов с теплонасосными установками, системы отопления железнодорожных вагонов, системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей, пищевой промышленности и в строительстве.

Научная новизна работы:

1. На основе анализа и обобщения опыта создания низкотемпературных теплоносителей обоснована необходимость разработки нетоксичных, коррозионно-неактивных, имеющих хорошие теплофизические свойства и работоспособных в широком температурном интервале теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения.
2. Впервые предложен способ увеличения диапазона рабочих концентраций растворов и снижения температуры замерзания низкозамерзающих веществ, введением в состав смеси соединений с малым наклоном кривых зависимости температура замерзания – концентрация.
3. Установлено, что введение в состав теплоносителя «Асол-К» 0,1 масс. % трансформаторного масла вызывает необходимое набухание резины и препятствует испарению воды из теплоносителя.
4. Впервые показано, что добавки триэтаноламина, фосфорной кислоты и меркаптобензтиазола в соотношении 0,3:0,1:0,05 к водному раствору этилового спирта эффективно ингибируют коррозию черных и цветных металлов и их сплавов.
5. Разработаны эффективные антикоррозионные композиции для водных растворов этилового спирта, этиленгликоля, пропиленгликоля и хлорида натрия.
6. Найдено научно обоснованное решение практической задачи – использование зол хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для приготовления экологически чистого, дешевого теплоносителя. Впервые выявлено, что карбонизация зольных экстрактов улучшает их физико-химические свойства как теплоносителей: понижает температуру замерзания зольного экстракта и его коррозионную агрессивность на металлы.
7. Впервые определено, что отход мыловаренного производства – подмыльный щелок может служить основой для изготовления теплоносителя с диапазоном рабочих температур от -22 до +105° С, при условии снижения в них коррозии железа и его сплавов.

8. Выявлены особенности и преимущества разработанных теплоносителей по сравнению с традиционно используемыми и известными теплоносителями.

Практическая значимость результатов работы:

1. Рекомендованы рецептуры композиций (хлорида кальция, мочевины, воды), как наиболее перспективных к применению в качестве основы для низкотемпературных теплоносителей.
2. Проведенные натурные испытания на солнечных установках, в промышленных системах обогрева и охлаждения подтвердили лабораторные результаты и показали целесообразность замены токсичных гликолевых теплоносителей на теплоноситель «Асол-К».
3. Проведены работы по промышленному производству и реализации на практике теплоносителя «Асол-К». Он в настоящее время выпускается в Российской Федерации, Швейцарии и применяется не только в системах солнечного теплоснабжения, но и в других отраслях народного хозяйства этих стран.
4. Улучшено антикоррозионное свойство экологически безопасного теплоносителя на основе этилкарбита «Экосол». «Экосол» по вязкости, антикоррозионным свойствам, температуре воспламенения, пожаробезопасности и другим показателям соответствует показателям действующих мировых нормативов. «Экосол» с улучшенным антикоррозионным свойством в настоящее время используется в качестве теплоносителя в системах солнечного теплоснабжения в Кыргызстане.
5. Разработана рецептура и технология производства экологически чистого водно-спиртового теплоносителя «Экофрост». «Экофрост» допущен к использованию в качестве теплоносителя в пищевой промышленности. Его выпускает ЗАО НПО «Химсинтез» (г. Красноармейск, Московская область).
6. Разработан эффективный комплекс антикоррозионных присадок в растворе пропиленгликоля, который благодаря своей малой токсичности может применяться не только в системах солнечного теплоснабжения, но и для отопления жилых объектов, пассажирских железнодорожных вагонов, в качестве теплоносителя в промышленных холодильных установках пищевой промышленности.
7. Исследованы ингибиторы коррозии металлов в растворе этиленгликоля и создан качественный теплоноситель, который можно использовать в качестве антифриза для автомобилей, в системах солнечного теплоснабжения и других закрытых системах обогрева и охлаждения.
8. Разработан дешевый, недефицитный, нетоксичный теплоноситель на основе местного сырья – хлорида натрия, позволяющий решить вопросы сырьевых ресурсов получения теплоносителя солнечных систем.

9. Впервые предложено использовать отходы мыловаренного производства – подмыльный щелок, а также золы хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для изготовления низкотемпературных теплоносителей солнечных установок, что позволяет решить проблемы рационального использования промышленных и сельскохозяйственных отходов в республике.
10. Результаты научных и экспериментальных исследований защищены 7 авторскими свидетельствами и патентами на изобретения, актами испытания и внедрения в промышленные предприятия.

Экономическая значимость полученных результатов.

Экономический эффект от использования разработанных нами нетоксичных, коррозионно-неактивных, дешевых теплоносителей проявляется в сокращении ущерба от загрязнения окружающей среды и вреда для человека, повышении эффективности работы и срока службы систем солнечного теплоснабжения и других промышленных систем обогрева и охлаждения, применение которых, экономит органическое топливо, способствует решению вопросов энергетической независимости Кыргызстана от традиционного углеводородного топлива и существенным образом снижает капитальные затраты.

Годовой экономический эффект от использования «Асол-К» в качестве теплоносителя в системе отопления пассажирских вагонов железнодорожного транспорта Российской Федерации составляет 48,2 млн рублей в год.

С учетом ориентировочной потребности теплоносителей в Кыргызстане для систем солнечного теплоснабжения и других отраслей промышленности порядка 1200 тонн в год, ожидаемый суммарный годовой экономический эффект может составить 35 млн 800 тыс. сомов.

Личное участие автора. Данные, включенные в диссертацию, получены при личном и непосредственном участии автора, включая как теоретическую, так и экспериментальную часть. Работы по разработке теплоносителя «Экофрост» и внедрению теплоносителей «Асол-К», «Экофрост», «Экосол» проведены с участием проф. В.П. Баранника. Постановка задач исследований, обсуждение и внедрение полученных результатов проводилось совместно с научным консультантом, д.т.н., проф. А.Дж. Обозовым.

Апробация работы. Основные положения диссертации, а также ее отдельные части и полученные результаты обсуждались и докладывались на:

Международных конференциях: «Теория и практика защиты металлов» (Россия, г. Липецк, 1987; г. Омск, 1989), «Защита от коррозии объектов городского хозяйства г. Москвы» (Россия, г. Москва, 1988), XXII международная конференции молодых ученых (Россия, г. Иркутск, 1990), «Производство. Технология. Экология» (ПРОТЭК, 1998) (Россия, г. Москва, 1998), «Проблемы управления и информатики» (Кыргызстан, г. Бишкек, 2000), «Современные проблемы химии и химической технологии» (Кыргызстан,

г. Ош, 2001), «Проблемы образования, науки в начале XXI века» (Кыргызстан, г. Ош, 2001), «Химия координационных и природных соединений» (Кыргызстан, г. Ош, 2003), центрально азиатско-европейская конференция по использованию солнечной энергии (Узбекистан, г. Ташкент, 2003), «Актуальные проблемы современной науки» (Россия, г. Самара 2004, 2006), «Тепловые сети. Современные решения» (Россия, г. Москва, 2005), «Возобновляемые источники энергии и гелиоматериаловедение» (Узбекистан, г. Ташкент, 2005), «Современное состояние и актуальные проблемы развития энергетики» КУУ, ОБСЕ (Кыргызстан, г. Ош, 2008), «Актуальные проблемы сохранения биоразнообразия Кыргызстана» (Кыргызстан, г. Ош, 2009, 2011).

Межреспубликанских и других конференциях: конференции молодых ученых (Таджикистан, г. Ленинабад, 1990), «Актуальные экологические проблемы Кыргызстана» (Кыргызстан, г. Ош, 1993), «Проблемы экологии и природопользования горных территорий» (Кыргызстан, г. Джалал-Абад, 1995), «Актуальные вопросы естественных, гуманитарных и технических наук» (Кыргызстан, г. Кызыл-Кия, 2001).

Публикации по работе. По материалам диссертационной работы опубликована 51 печатная работа, из них одна монография. Получено 7 авторских свидетельств и патентов на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов к ним, практических рекомендаций, заключения, списка использованных источников и приложений. Содержит 250 страниц, включая 37 рисунков, 61 таблицу и библиографию из 282 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна, практическая и экономическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, приведены данные о публикациях и апробации работы.

В первой главе рассматриваются системы солнечного теплоснабжения, которые находят широкое применение в практической жизни человека. Они уверенно вошли в его быт и обеспечивают эффективное использование энергии солнца не только для экономии традиционного углеводородного топлива, но и эффективного решения проблем охраны окружающей среды.

В настоящее время разработаны и эффективно эксплуатируются самые различные конструкции солнечных установок для нужд теплоснабжения, созданные учеными различных стран мира такими, как Д. Мак-Вейг, Дж. Даффи, У. Бекман, К. Дайн и др., а также отечественными учеными стран СНГ: Д.И. Тепляков, В.А. Баум, Р.Б. Байрамов, С.И. Смирнов, Р.Р. Аvezов, Л.Ю. Орлов и др. Наиболее обобщенная схема типичной солнечной установки, обеспечивающей как горячее водоснабжение, так и отопление потребителя, приведена на рис. 1.

- низкий коэффициент расширения;
- возможно меньшая вспениваемость;
- оптимальный уровень набухания резин и прокладок;
- незначительный запах или его отсутствие;
- недефицитность компонентов теплоносителей;
- низкая стоимость;
- пригодность к эксплуатации, по крайней мере, в течение 1 года службы;

Из практики известно, что ни одно химическое соединение в чистом виде полностью всем этим требованиям не соответствует. Как видно, требования предъявляются достаточно жесткие и порой даже противоречивые, поэтому разработка низкотемпературного теплоносителя, максимально удовлетворяющего всем этим требованиям, достаточно сложная и трудная задача.

На основе проведенного анализа и обобщения опыта как научно-исследовательских, так и эксплуатационных работ в области создания и эксплуатации различных низкотемпературных теплоносителей сформулирована необходимость разработки нетоксичных, коррозионно-неактивных, имеющих хорошие теплофизические свойства, и работоспособных в широком температурном интервале теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения.

Вторая глава посвящается исследованию веществ, которые могут быть весьма перспективными в качестве основных компонентов состава нетоксичных низкотемпературных теплоносителей.

Как правило, в качестве низкотемпературного теплоносителя в системах солнечного теплоснабжения используются растворы этиленгликоля (этиленгликолевые антифризы). Известно, что преимуществами этих теплоносителей являются недефицитность, низкая температура замерзания (до -65°C) и высокая температура кипения ($104\text{--}106^{\circ}\text{C}$). Однако этиленгликоль является сильным ядом для людей, животных и растений. LD_{50} для людей составляет $0,79\text{ г/кг}$, а предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе – 5 мг/м^3 .

Ужесточение требований к экологичности систем солнечного теплоснабжения потребовало поиска новых веществ.

Нами исследованы температура замерзания и вязкость некоторых низкотемпературных растворов. Полученные данные о зависимости температуры замерзания растворов веществ от их концентрации представлены на рис. 2 и 3.

Как видно из данных рис.2, кривая зависимости температура замерзания – концентрация для хлорида кальция выгодно отличается от других большим наклоном, благодаря чему «рабочая» зона находится в области концентраций $29\text{--}32\%$. Применение растворов хлорида кальция позво-

ляет достичь температур $-40 \div -49^{\circ}\text{C}$. Значение эвтектической концентрации в наших исследованиях составляло 32,2 %. Растворы CaCl_2 по вязкости уступают лишь концентрированным растворам этанола (рис. 4). Низкие температуры замерзания, способность работать при малых концентрациях, небольшая вязкость, нетоксичность и низкая стоимость в сравнении с другими обжуждаемыми веществами делают хлорид кальция одним из наиболее перспективных веществ для теплоносителей. Однако этот реагент имеет весьма существенный недостаток – его водные растворы высоко коррозионно-активны. Поиск эффективных ингибирующих композиций для рассолов на основе хлорида кальция представляется весьма актуальным.

Растворы карбоната калия (поташа) могут работать при несколько меньших отрицательных температурах (криогидратная температура -35°C для 50%-ного раствора (рис. 2). Вязкость растворов карбоната калия при отрицательных температурах невелика. Так, для 48%-ного раствора при температуре -35°C значение ее составляет 28,63 мПа/с (рис. 4). Принимая во внимание незначительную вязкость растворов при низких температурах, применение карбоната калия не только в солнечных установках, но и в холодильной технике можно считать вполне оправданным.

Наиболее предпочтительным для производства теплоносителей является также 1,2-пропиленгликоль. Основное преимущество пропиленгликоля в качестве вещества для теплоносителя – малая токсичность. Основным недостатком, ограничивающим область применения пропиленгликолевых теплоносителей, является их высокая вязкость. Полученные нами данные о вязкостных характеристиках растворов пропиленгликоля различных концентраций приведены на рис. 4 и 5. Как видно из рисунков, использование пропиленгликолевых теплоносителей при температурах ниже $-20 \dots -30^{\circ}\text{C}$ затруднительно.

Этилкарбитол, как и пропиленгликоль, относится к категории F по швейцарской классификации токсичности. Кривая температур замерзания растворов этилкарбитола сходна с кривой для растворов пропиленгликоля (рис. 2). Это значит, что аналогичные температуры замерзания растворов возможны при несколько больших концентрациях. К безусловному достоинству растворов этилкарбитола следует отнести меньшую вязкость по сравнению с вязкостью растворов пропиленгликоля (рис. 4).

Температура замерзания абсолютного спирта, согласно литературным данным, – 117°C . На рис. 2 для этанола представлена кривая зависимости $T_{\text{зам}}$ – концентрация. Отличительная особенность растворов этанола – незначительная вязкость (рис. 6).

Существенный недостаток – невысокие температуры кипения (для 100%-ного этанола $T_{\text{кип}}$ составляет 78°C) и, как следствие, высокая летучесть.

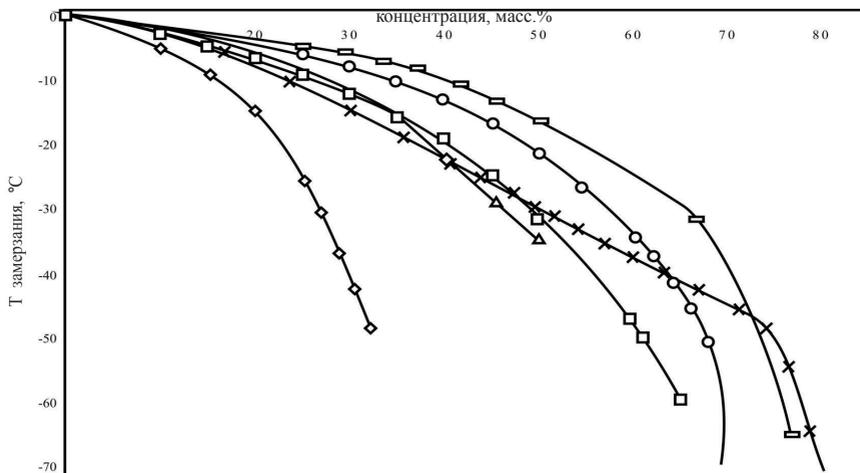


Рис. 2. Температуры замерзания водных растворов некоторых веществ:
 ◇ – хлорид кальция; △ – карбонат калия; □ – пропиленгликоль; ○ – этилкарбитол;
 × – этанол; – – триэтаноламин

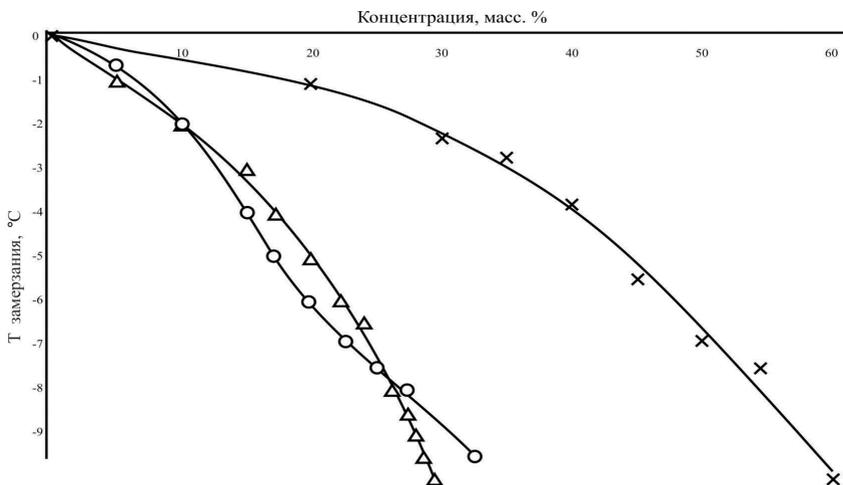


Рис. 3. Температуры замерзания водных растворов некоторых веществ:
 ○ – мочевины; △ – уротропин; × – сахараза

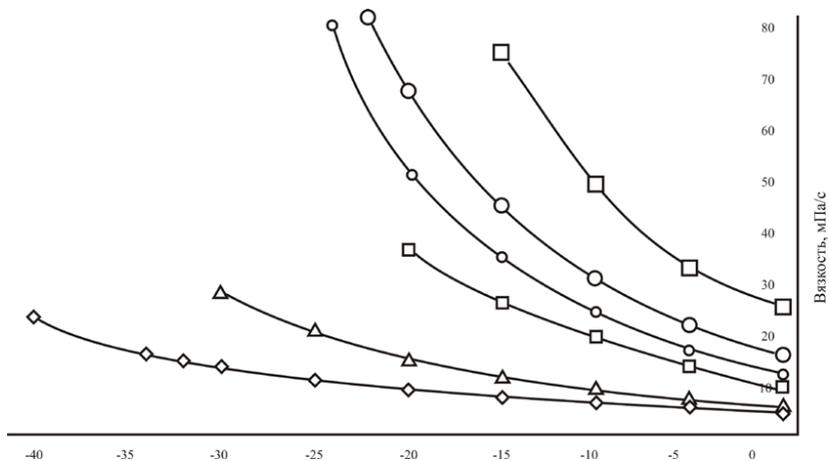


Рис. 4. Вязкость растворов некоторых веществ:

□ – 60 % пропиленгликоль; □ – 40 % пропиленгликоль; ○ – 60 % этилкарбитол;
 ○ – 50 % этилкарбитол; △ – 48 % карбонат калия; ◇ – 32 % хлорид кальция.

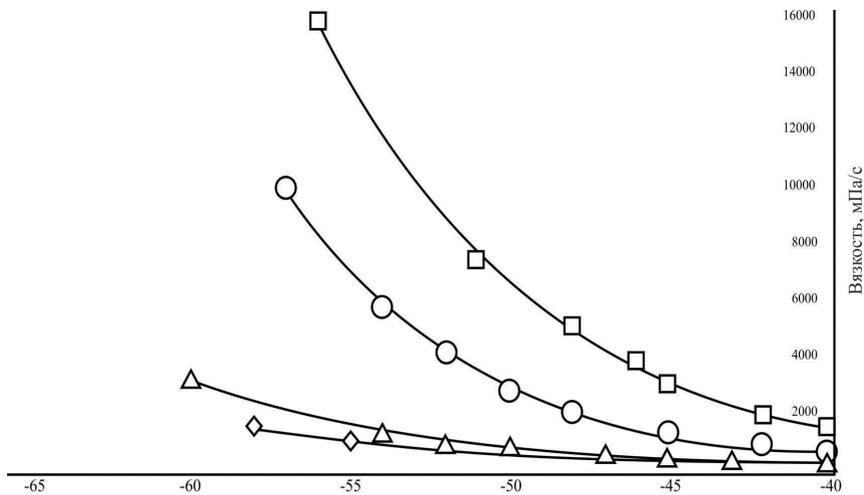


Рис. 5. Вязкость некоторых низкотемпературных растворов:

◇ – вариант 1; △ – вариант 2; ○ – 70 % этилкарбитол; □ – 65 % пропиленгликоль

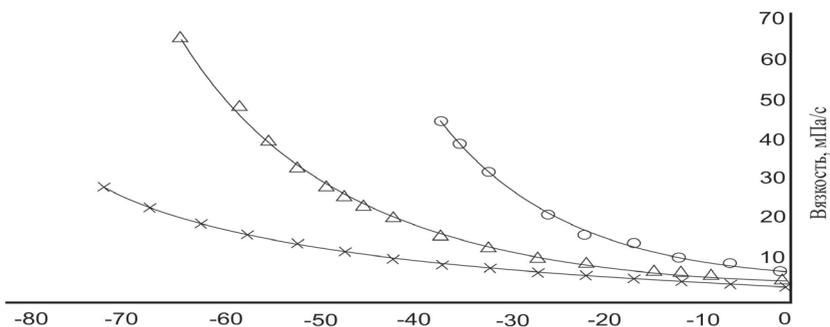


Рис. 6. Вязкость растворов этанола: х – 95 %; □ – 80 %; о – 54 %

Применение концентрированных растворов триэтаноламина также позволяет достичь очень низких температур (до $-65,5^{\circ}\text{C}$). Однако их использование в системах солнечного теплоснабжения, если и возможно, то в диапазоне отрицательных температур до -30°C . Растворы с концентрацией вещества свыше 66,7 % чрезвычайно вязкие и при охлаждении стеклуются.

Растворы уротропина, мочевины и сахарозы не могут работать при температурах ниже -10°C . Значения эвтектических концентраций для указанных веществ 29,3, 32,4 и 60 %, соответственно (рис. 3).

Таким образом, на основе проведенных исследований и анализа свойств различных теплоносителей рассмотренные вещества условно можно разделить на две группы:

- первая – хлорид кальция, карбонат калия, 1,2-пропиленгликоль, этилкарбитол, этиловый спирт, триэтаноламин – на основе этих веществ могут быть получены растворы с довольно низкими температурами замерзания (-30°C : -60°C) (рис. 2). Эти соединения в составе теплоносителя могут являться основными (антифризообразующими);
- вторая – мочевина, уротропин, сахароза. Эти вещества не дают столь низких температур, но могут применяться в условиях лишь умеренного холода (рис. 3). Особенностью этих соединений является также малый наклон кривых зависимости температура замерзания – концентрация (здесь особо следует отметить растворы сахарозы).

Как было отмечено, достоинством растворов этилкарбитола следует считать меньшую вязкость по сравнению с вязкостью растворов пропиленгликоля (рис. 4). Сходство кривых и меньшая вязкость этилкарбитола позволяют предположить возможность его использования для уменьшения вязкости растворов пропиленгликоля. Данные этих исследований представлены в виде диаграммы на рис.7, из данных которой видно, что введение этилкарбитола в растворы пропиленгликоля вполне возможно и не оказывает существенного влияния на их температуру замерзания. А в зоне высоких концентраций (50–60 %) можно даже говорить об аддитивности действия пропиленгликоля и этилкарбитола на температуру замерзания растворов.

На рис. 8, 9 представлены, соответственно, данные о морозостойкости систем: поташ – мочевина – вода и хлорид кальция – мочевина – вода.

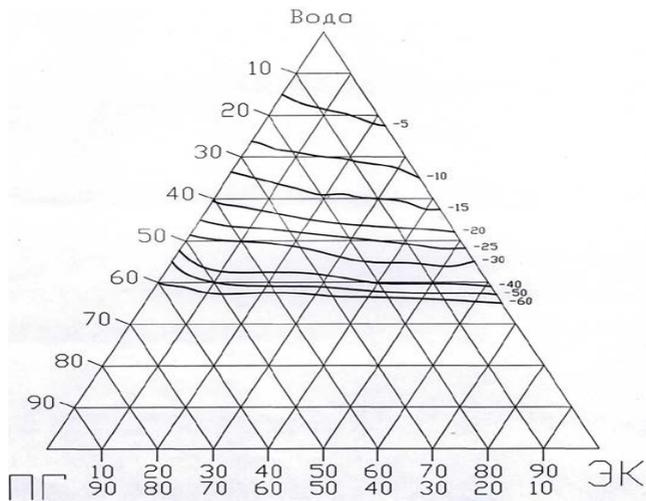


Рис. 7. Диаграмма состояния системы пропиленгликоль–этилкарбитол–вода

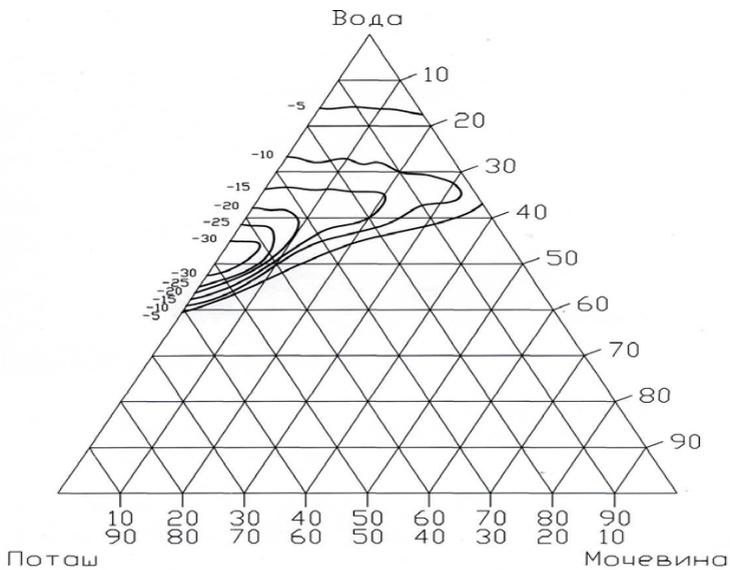


Рис. 8. Диаграмма состояния системы поташ–мочевина–вода

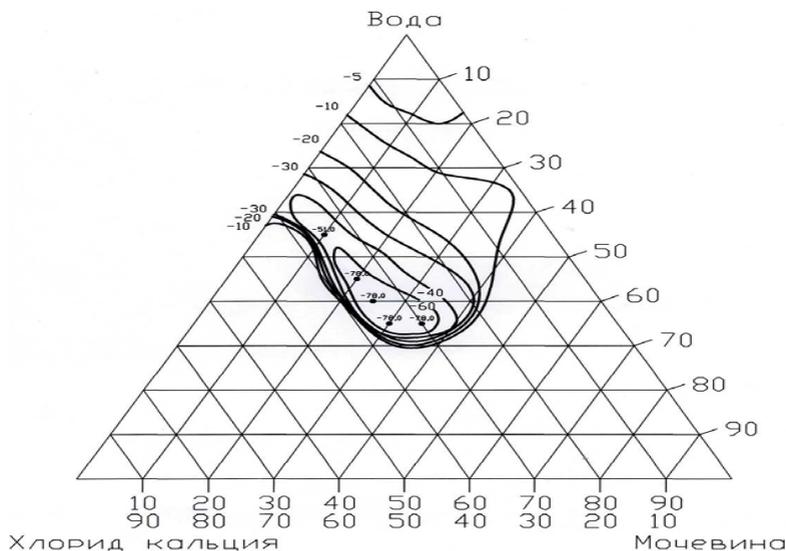


Рис. 9. Диаграмма состояния системы хлорид кальция – мочевина – вода

В первом случае (рис. 8) наблюдается значительный прогиб изотерм в сторону мочевины, диапазон рабочих концентраций растворов поташа, таким образом, увеличивается.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает диаграмма состояния системы хлорид кальция – мочевина – вода. Очевидно, что здесь имеет место синергизм в действии веществ. Так, при определенном соотношении компонентов системы температура замерзания достигает значений ниже -60°C , в то время как с каждым соединением в отдельности во всем диапазоне концентраций получить такие температуры замерзания не удалось. Опытным путем были подобраны два соотношения концентраций, наиболее пригодных для использования в составе охлаждающих жидкостей:

Вариант I – 32 % CaCl_2 , 18 % мочевина, 50 % вода ($T_{\text{зам}} = -65^{\circ}\text{C}$).

Вариант II – 32 % CaCl_2 , 20 % мочевина, 48 % вода ($T_{\text{зам}} = -68^{\circ}\text{C}$).

Была изучена вязкость этих составов. Данные о вязкости приводятся на рис. 5 в сравнении с кривыми зависимости температура – вязкость для: 70%-ного раствора этилкарбитола ($T_{\text{зам}} = -75^{\circ}\text{C}$), 65%-ного раствора пропиленгликоля ($T_{\text{зам}} = -60^{\circ}\text{C}$), т.е. в сравнении с композициями, способными работать в этой же области температур. Как видно из приведенных данных, предлагаемые составы значительно превосходят по вязкостным характеристикам пропиленгликолевые и этилкарбитоловые растворы (осо-

бенно в диапазоне $-40 \dots -60^{\circ}\text{C}$), не уступая при этом в температуре замерзания. Вместе с тем, они обладают большей коррозионной способностью, что говорит о необходимости проводить поиск эффективных ингибиторов коррозии металлов для этих сред.

Таким образом, как показали результаты исследований, интересным и перспективным способом увеличения диапазона рабочих концентраций растворов антифризообразующих веществ (а в некоторых случаях и снижения температуры замерзания) является введение в состав смеси соединений с малым наклоном кривых зависимости температура замерзания – концентрация.

Третья глава посвящена разработке и исследованию нетоксичных низкотемпературных теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения.

В 1983–1988 гг. нами проведена научно-исследовательская работа по разработке низкотемпературных теплоносителей на основе смесей солей для систем солнечного теплоснабжения. Головной организацией, создающей систему солнечного теплоснабжения, являлся Государственный научно-исследовательский энергетический институт (ГНИЭИ) им. Г.М. Кржижановского (г. Москва), в соответствии с требованиями которого теплоноситель должен быть нетоксичным, негорючим, стабильным к окислению, обладать низкой коррозионной активностью и иметь хорошие теплофизические свойства. Вследствие токсичности, горючести, нестабильности к окислению и коррозионной активности широко известные этиленгликолевые теплоносители для системы солнечного теплоснабжения непригодны. В результате проведенной научно-исследовательской работы нами разработан теплоноситель, отвечающий вышеперечисленным требованиям. Это **теплоноситель на основе смеси нитрата магния и нитрата натрия – «Мороз-30» или «М-30»**. Проведенные натурные испытания теплоносителя «М-30» в опытно-промышленной установке солнечного теплоснабжения в Дагестанском филиале ГНИЭИ им. Г.М. Кржижановского показали, что сухой остаток теплоносителя на основе нитратов магния и натрия разлагается с выделением кислорода, который может спровоцировать воспламенение при нагревании. Поэтому при эксплуатации такого теплоносителя нужно следить за стабильностью концентрации раствора (в случае необходимости добавлять воду), кроме того, нужно контролировать, чтобы в системе не было утечек. Теплоноситель «М-30» может найти применение в системах солнечного теплоснабжения, где контакт сухого остатка теплоносителя с горючими материалами исключается (например, в системах солнечного теплоснабжения, где применяются железобетонные и стальные конструкции). В связи с этим нами были проведены исследования с карбонатом калия, который не обладает в отличие от нитратов окислительными свойствами. В результате разработан **невозгораемый теплоноситель на основе карбоната калия «Асол-К»**. Проведенные натурные испытания в опытной солнечной установке подтвердили лабораторные результаты и показали целесообразность замены токсичных

гликолевых теплоносителей на теплоноситель «Асол-К» и выявили следующие его преимущества: нетоксичность, негорючесть, взрывобезопасность, коррозионная неактивность, низкий коэффициент объемного расширения.

В заключениях по результатам испытания в Академии коммунального хозяйства им. Памфилова г. Москвы, Академии наук РФ, отраслевой научно-исследовательской лаборатории Минавтотранса Украины и т.д. отмечаются эффективные теплофизические свойства «Асол-К», позволяющие рекомендовать его к применению в системах солнечного теплоснабжения.

Разработаны, утверждены и зарегистрированы в Госстандарте РФ технические условия (ТУ 400НП «Ч»11516758.179-92) на теплоноситель «Асол-К». Разработан и утвержден технологический регламент производства теплоносителя «Асол-К». В 1996 г. налажено производство теплоносителя «Асол-К» в ОАО «Агрохиминвест» и НПО «Экодор» (Россия).

Однако следует помнить, что теплоноситель «Асол-К» желателно не применять для аппаратуры, изготовленной из алюминия и его сплавов или имеющей швы, паянные свинцово-оловянными припоями. Недостатком теплоносителя «Асол-К» также является кристаллизация соли в процессе эксплуатации при выкипании определенного количества воды. Кристаллы солей уменьшают просвет труб теплообменной аппаратуры, что вызывает ухудшение циркуляции теплоносителя, а следовательно, ухудшение теплоотвода.

Эти недостатки устранены в известном теплоносителе «Экосол». Основу «Экосола» составляет малотоксичное вещество, относящееся к 4-му классу опасности – этилкарбитол.

С целью использования «Экосола» в качестве теплоносителя нами проведено испытание по методике ГОСТа 28084-89. Из результатов исследований следует, что коррозионная активность «Экосола» для меди, латуни и особенно для стали несколько превышает допустимые ГОСТом 28084-89 нормы – 0,1 г/м²·сут. Следовательно, в составе теплоносителя «Экосол» ингибиторы коррозии недостаточно эффективны.

В связи с этим нами были проведены исследования ингибиторов коррозии металлов в теплоносителе «Экосол». В качестве ингибиторов коррозии металлов было решено взять моноэтаноламин и триэтаноламин. Результаты коррозионных исследований показали, что применение в качестве ингибитора коррозии триэтаноламина в 0,2 масс. % приведет к уменьшению коррозионной активности «Экосола» до необходимых величин. Полученные результаты удовлетворяют требования ГОСТа 28084-89, коррозионные потери металлов приблизительно равны 0,1 г/м²·сут. Исследование теплофизических свойств улучшенного состава «Экосола» показало, что он замерзает при температуре – 65⁰ С, кипит при температуре 106⁰ С, его плотность при 20⁰ С – 0,99...1,04 г/м³.

Сравнение «Экосола» с традиционно используемыми этиленгликолевыми, пропиленгликолевыми теплоносителями показывает, что теплофи-

зические свойства «Экосола» существенно превышают свойства известных теплоносителей. Особенно следует отметить то, что по сравнению с известными теплоносителями, «Экосол» обладает малой вязкостью, что улучшает его циркуляцию и теплопроводность в применяемых системах солнечного теплоснабжения. Исследования вспениваемости, водородного показателя и набухания резин в «Экосоле» с улучшенным антикоррозионным свойством показали, что все эти характеристики соответствуют нормам, установленным ГОСТом 28084-89.

«Экосол» с улучшенным антикоррозионным свойством в настоящее время используется в системах солнечного теплоснабжения в Кыргызстане.

Однако производство и широкое применение в Кыргызстане теплоносителей на основе этилкарбитола «Экосол», на основе карбоната калия «Асол-К», на основе нитрата магния «М-30» ограничено отсутствием необходимого сырья. Поэтому была поставлена задача разработки низкотемпературного теплоносителя на основе доступного, недефицитного сырья.

Для решения этой задачи нами проведены исследования по разработке теплоносителя на основе этилового спирта, который производится на спиртозаводах Кыргызстана.

Этиловый спирт имеет безупречные технические характеристики: низкую температуру замерзания и низкую вязкость при низких температурах. Безводный этиловый спирт практически не вызывает коррозию металлов, эмалевых и лакокрасочных покрытий, не вызывает набухание резиновых прокладок.

К теплоносителям, применяемым в системах солнечного теплоснабжения, предъявляется обязательное требование – отсутствие токсичности. При поломках теплообменной аппаратуры, которые неизбежны на практике, теплоноситель может попасть в воду или пищевые продукты, поэтому теплоноситель должен быть совершенно нетоксичным. Это требование исключает возможность применения этиленгликолевых теплоносителей. Попадая в небольших количествах нетоксичных рассольных теплоносителей, например, теплоносителя на основе карбоната калия «Асол-К» в пищевые продукты не делает их ядовитыми, но значительно портит их вкус. По указанной причине целесообразно использование **теплоносителей на основе этилового спирта**. Этиловый спирт нетоксичен, не портит вкус пищевых продуктов, коррозионно-неактивен. Низкая температура замерзания (температура замерзания абсолютного спирта -117° С), незначительная вязкость при низких температурах позволяют использовать этиловый спирт в качестве теплоносителей при самых низких температурах.

Поскольку в качестве теплоносителя применяются водные растворы этилового спирта, нами проведены коррозионные исследования латуни, меди, алюминия и углеродистой стали в водно-спиртовых растворах. Установлено, что самая высокая скорость коррозии у углеродистой стали и она повышает-

ся с ростом продолжительности испытания. В связи с этим мы изучили коррозию углеродистой стали в водных растворах этилового спирта. Исследования коррозии углеродистой стали (ст. 3) проведены стандартным гравиметрическим методом при следующих концентрациях спирта: 0; 25; 50; 75; 99,6 об.%, при комнатной температуре. Результаты исследований представлены на рис. 10, из которого видно, что скорость коррозии в водно-спиртовых растворах носит линейный характер и уменьшается по мере роста концентрации спирта, причем после концентрации, равной 75 об.%, скорость коррозии становится практически ничтожной.

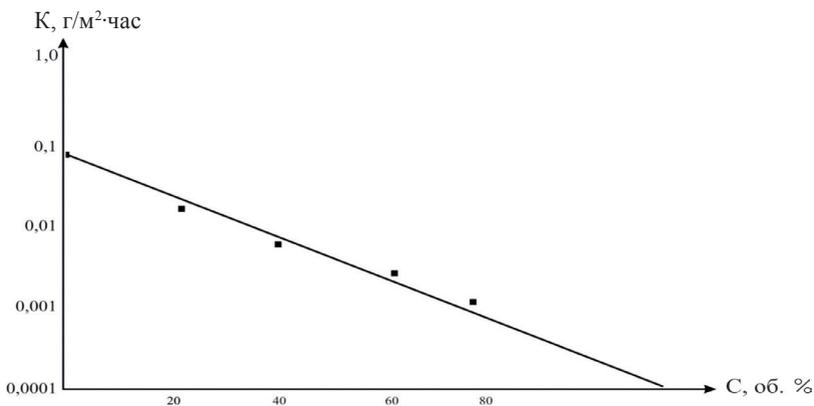


Рис. 10. Зависимость коррозии стали от концентрации этилового спирта

Для подавления коррозии в качестве ингибиторов нами исследованы триэтаноламин, фосфорная кислота и меркаптобензтиазол. Изучение влияния концентраций триэтанолamina и фосфорной кислоты на коррозию стали в водном растворе этилового спирта показало, что наибольшая защита достигается при соотношении триэтанолamina и фосфорной кислоты 0,3:0,1.

В теплообменной аппаратуре растворы теплоносителей могут находиться в неподвижном, перемешиваемом, аэрированном состоянии при полном или частичном погружении металла. В связи с этим коррозия стали нами исследована в водных растворах этилового спирта с аэрацией и без аэрации, при полном и частичном погружении образцов металлов в растворы. Полученные результаты говорят о том, что исследуемые образцы углеродистой стали устойчивы в различных условиях испытания. Во всех случаях защитные свойства вышеуказанных ингибиторов коррозии с продолжением испытания повышаются до максимума ($Z=100\%$).

Исследование коррозионного воздействия водно-спиртового раствора с фосфорной кислотой и триэтанолaminом (в соотношении 0,1:0,3) на

медь и латунь показало, что через 48 часов наблюдалась их коррозия. Для уменьшения коррозионного воздействия на медь и латунь принято решение использовать в качестве ингибитора коррозии 2-меркаптобензтиазол, который известен как эффективный замедлитель коррозии. Результаты исследований показали, что 2-меркаптобензтиазол эффективно защищает не только медь и латунь, но дополнительно ингибирует и углеродистую сталь. При полном и частичном погружении образцов меди, латуни и углеродистой стали в растворы этилового спирта с ингибиторами коррозии фосфорная кислота, триэтаноламин и меркаптобензтиазол в соотношении 0,1:0,3:0,05 без аэрации и с аэрацией, их защитные свойства повышаются до 100 %.

Таким образом, в результате исследований ингибирования коррозии металлов, вызываемой водно-спиртовыми растворами, разработан экологически чистый, коррозионно-неактивный низкотемпературный теплоноситель на основе этилового спирта, в который введены ингибиторы коррозии: фосфорная кислота, триэтаноламин и меркаптобензтиазол в соотношении 0,1:0,3:0,05.

Результаты наших исследований были использованы при создании рецептуры теплоносителя, названного «Экофрост».

Проведены исследования по изучению теплофизических свойств теплоносителя «Экофрост» и выработаны практические рекомендации по его изготовлению. «Экофрост» разбавляют водой в зависимости от того, при какой температуре он будет эксплуатироваться. Таким образом, получают теплоносители различных марок – от «Экофрост-100» до «Экофрост-10». Цифра после названия указывает отрицательную температуру, при которой следует использовать «Экофрост». Результаты исследований теплофизических свойств теплоносителя «Экофрост-60» и «Экофрост-20» представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Теплофизические свойства теплоносителя «Экофрост-60»
(содержание спирта – 81 об. %)

Температура, °С	Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/г·град	Теплопроводность, Вт/м·град	Вязкость, сПз
Минус 60	9190	4,008	0,217	84,0
Минус 40	9050	4,013	0,216	22,0
Минус 30	8980	4,018	0,215	12,4
Минус 20	8900	4,021	0,214	8,00
Минус 10	8820	4,034	0,213	5,00
0	8748	4,043	0,212	3,60
Плюс 10	8677	4,052	0,211	2,60
Плюс 20	8595	4,059	0,211	2,05

Таблица 2 – Теплофизические свойства теплоносителя «Экофрост-20»
(содержание спирта – 38,7 об. %)

Температура, °С	Плотность, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/г·град	Теплопроводность, Вт/м·град	Вязкость, сПз
Минус 20	9710	4,082	0,343	19,76
Минус 10	9655	4,087	0,345	10,04
0	9615	4,091	0,350	5,24
Плюс 10	9565	4,102	0,358	3,24
Плюс 20	9505	4,109	0,365	2,1

Результаты исследований теплофизических свойств теплоносителя «Экофрост» и его основных модификаций («Экофрост-60», «Экофрост-40», «Экофрост-20», «Экофрост-10») показали, что они по теплофизическим свойствам значительно превосходят солевые и гликолевые теплоносители. Особенностью теплоносителя на основе этилового спирта является то, что он обладает отличными теплофизическими свойствами при температурах ниже – 40⁰ С (табл. 1). Это дает возможность использовать его в качестве теплоносителя, работающего при самых низких температурах.

Водно-спиртовой теплоноситель готовится в виде водных растворов с концентрацией от 10 до 95 масс. % и обеспечивает температуру замерзания от –5⁰ С до –100⁰ С. Рекомендации по разбавлению водой теплоносителя с температурой замерзания –100⁰ С для получения теплоносителей с необходимой эксплуатационной температурой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Рекомендуемые соотношения для разбавления концентрата

Эксплуатационная температура теплоносителя, °С	Теплоноситель: вода	Эксплуатационная температура теплоносителя, °С	Теплоноситель: вода
Минус 5	1:5	Минус 50	3,5:1
Минус 10	1:3	Минус 55	4:1
Минус 15	1:2	Минус 60	5:1
Минус 20	1:1,5	Минус 65	6:1
Минус 25	1:1,2	Минус 70	9:1
Минус 30	1:1	Минус 80	16:1
Минус 35	1,5:1	Минус 90	18:1
Минус 40	2:1	Минус 95	Без разбавления
Минус 45	2,5:1	Минус 100	Тоже

Разбавление рекомендуется производить обессоленной водой (во избе-

жание образования осадков), например, котельной или дистиллированной.

Теплоноситель с температурой замерзания -5°C целесообразно использовать в качестве «ледяной воды».

Получено удостоверение о государственной регистрации «Экофроста», утверждены и зарегистрированы в Госстандарте России технические условия (ТУ 9182-106-11726438-02) на теплоноситель «Экофрост». «Экофрост» относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 и допущен к использованию в качестве теплоносителя в пищевой промышленности. В настоящее время его выпускает ЗАО НПО «Химсинтез» (г. Красноармейск, Московская обл.).

При эксплуатации солнечных установок часто используются низкотемпературные **теплоносители – антифризы**. Сегодня рынок антифризов представлен продукцией ведущих мировых нефтяных компаний, а также российского производства (Тосол А-40М, Тосол А-65М, Тосол-АМ, ОЖК Лена, ОЖ Лена-40 и ОЖ Лена-65) и т.д. Как правило, качество западных продуктов отвечает требованиям государственных стандартов многих стран. Рецептура качественных антифризов, выпускаемых за рубежом, засекречена.

В последние годы в России стали готовить теплоносители-антифризы не по ГОСТу 28084-89, а по различным техническим условиям, в которых требования к качеству существенно занижены. В результате резко снизилось качество антифризов.

Нами были проведены исследования физических и коррозионных свойств Тосола А-40М и антифриза иранского производства, которые наиболее распространены в Кыргызстане. Результаты исследований физических свойств антифризов Тосола А-40М и иранского производства приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические свойства Тосола А-40М и антифриза иранского производства

Физические свойства	Тосол А-40М	Антифриз иранского производства
Температура замерзания, $^{\circ}\text{C}$	-18	-12
Плотность, г/см^3	1,040	1,033
Водородный показатель, рН	6,0	6,0

Из данных таблицы 4 следует, что физические свойства исследованных антифризов не соответствуют требованиям и нормам ГОСТа 28084-89. Температуры замерзания Тосола А-40М и антифриза иранского производства равны -18°C и -12°C соответственно, вместо -40°C по ГОСТу, а водородные показатели равны 6,0 вместо 7,5–11,0 по ГОСТу.

Во время испытания в обоих антифризах образовался хлопьевидный осадок, а в стеклянной посуде с антифризом иранского производства образовалась обильная пена.

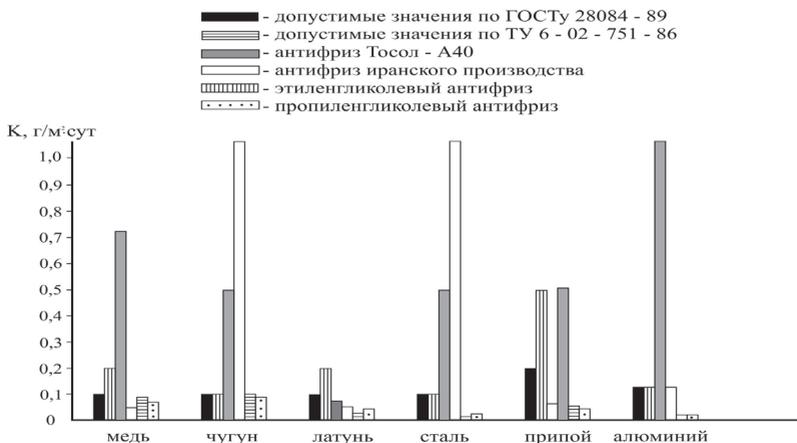


Рис.11. Сравнение скорости коррозии металлов в антифризах Тосол-А40, иранского производства и в разработанных этиленгликолевых, пропиленгликолевых антифризах с допустимыми значениями ГОСТа 28084-89 и ТУ 6-02-75-86.

Результаты исследований скорости коррозии металлов в рассматриваемых антифризах представлены в виде диаграммы на рис.11. Здесь также приведены допустимые значения скорости коррозии металлов по ГОСТу 28084-89 и ТУ 6-02-751-86.

Из рис. 11 следует, что в антифризе Тосол А-40М скорость коррозии меди, чугуна, стали и алюминия в 8,6,6 и 10 раз соответственно больше, чем допускаемые значения по ГОСТу. В антифризе иранского производства скорость коррозии чугуна, стали, припоя и алюминия в 11,10, 6 и 7 раз соответственно больше, чем допускаемые ГОСТом 28084-89 нормы.

Следовательно, в составе антифризов ингибиторы коррозии отсутствуют или недостаточно эффективны. Как видно из рис.11, антифризы Тосол А-40М и иранского производства по коррозионным свойствам не соответствуют ГОСТу 28084-89 и даже ТУ 6-02-751-86, где требования к качеству сильно занижены.

Таким образом, коррозионные свойства исследованных нами антифризов, превышают допустимую норму, в них не введены ингибиторы, необходимые для снижения коррозии до величин, соответствующих ГОСТу.

В этой связи были проведены исследования по поиску эффективных ингибиторов коррозии по отношению к черным и цветным металлам в растворах этиленгликоля. Результаты экспериментов привели к выводу о возможности использования водных растворов этиленгликоля с концентрацией 54 % и выше в качестве основы антифриза.

На основе результатов лабораторных исследований ингибиторов коррозии металлов в 54%-ном растворе этиленгликоля по ГОСТу-28084-89 предложена следующая рецептура антифриза (в масс.%):

Гидроксид натрия	0,6	Бутанол	0,146
Бензойная кислота	1,5	Декстрин	0,05
Нитрат натрия	0,13	Краситель	0,014
Тетраборат натрия десятиводный	0,76	Этиленгликоль	54,0
Натриевая соль 2-меркаптобензтиазола	0,06	Вода	Остальное

Результаты коррозионных исследований разработанного нами **этиленгликолевого теплоносителя-антифриза** представлены на рис. 11. Как видно из диаграммы, коррозионные свойства разработанного этиленгликолевого теплоносителя полностью соответствуют нормам государственного стандарта и технического условия.

Теплофизические свойства этиленгликолевого теплоносителя-антифриза приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Теплофизические свойства этиленгликолевого и пропиленгликолевого теплоносителей (при 20°С).

Теплофизические свойства	Показатели	
	этиленгликолевый теплоноситель	пропиленгликолевый теплоноситель
Плотность, г/м ³	1,075	1,049
Температура замерзания, °С	-44,0	-25,0
Температура кипения, °С	+106	+104
Теплопроводность, λ Вт/м·К	0,410	0,380
Теплоемкость, Ср кДж/кг·К	3,281	3,735
Динамич. вязкость μ·10 ³ , Па·с	3,14	15,6 (при -5°С)

Как видно из данных таблицы 5, этиленгликолевый антифриз имеет отличные теплофизические свойства.

Результаты проведенных исследований позволили сделать вывод о целесообразности самостоятельного производства разработанного качественного этиленгликолевого теплоносителя.

Однако ввиду токсичности этиленгликоля разработанный нами теплоноситель не может применяться в теплообменниках систем солнечного теплоснабжения, где возможно случайное попадание теплоносителя в воду, предназначенные для бытовых нужд. Он может достаточно эффективно использоваться в отопительном контуре систем солнечного теплоснабжения.

Далее нами были проведены исследования по разработке **теплоносителя на основе нетоксичного пропиленгликоля** ($LD_{50} = 20\text{г/кг}$), обеспечивающего возможность использования его в коллекторных и промежуточных контурах систем солнечного теплоснабжения. В главе 2 указано,

что наиболее предпочтительным для разработки теплоносителей является 1,2-пропиленгликоль. Основное преимущество его использования в качестве вещества для теплоносителя – нетоксичность.

Результаты исследований теплофизических свойств растворов пропиленгликоля (глава 2) показывают возможность использования водных растворов пропиленгликоля с концентрацией 40 % и ниже в качестве теплоносителя. Этот раствор обладает температурой замерзания -25°C и его можно применять в системах умеренного холода и в системах солнечного теплоснабжения, расположенных в 3 и 4 климатических зонах. Как видно из рис. 4 и 5, с повышением концентрации пропиленгликоля выше 40 % риск возрастает вязкость.

Для ингибирования коррозии металлов в растворе пропиленгликоля были взяты наиболее распространенные ингибиторы и был разработан следующий состав теплоносителя (в масс.%):

Пропиленгликоль	42,5	Нитрит натрия	0,15
Тетраборат натрия	0,56	Триэтаноламин	0,1
Силикат натрия	0,1	Краситель	0,01
Бензойная кислота	1,16	Вода	До 100
Гидроксид калия	0,63		

Результаты коррозионных исследований разработанного пропиленгликолевого теплоносителя представлены в виде диаграммы на рис. 11, откуда видно, что коррозионные свойства разработанного пропиленгликолевого теплоносителя полностью соответствуют нормам ГОСТа 28084-89.

Результаты исследований вспениваемости, водородного показателя и набухания резины в разработанных пропиленгликолевом и этиленгликолевом теплоносителях показали, что все эти характеристики соответствуют нормам, установленным ГОСТом 28084-89.

Основные характеристики пропиленгликолевого теплоносителя при 20°C приведены в таблице 5, из данных которой видно, что пропиленгликолевый теплоноситель имеет хорошие теплофизические свойства. Кроме того, он обладает стабильностью, обеспечиваемой способностью пропиленгликоля растворять накипь и продукты коррозии на стенках оборудования и трубопроводов.

В четвертой главе приведены результаты разработки и исследований нетоксичных теплоносителей на основе местного сырья.

Производство и широкое использование разработанных низкотемпературных теплоносителей на основе карбоната калия, этиленгликоля, пропиленгликоля, этилкарбита в условиях Кыргызстана сдерживается из-за отсутствия сырья. Основное сырье разработанного нами водно-спиртового теплоносителя «Экофрост» – этиловый спирт – есть в Кыргызстане, однако государственная монополия на этиловый спирт приводит к определенным трудностям в приобретении и производстве

продукции на его основе. В связи с этим разработка теплоносителей на основе доступного местного сырья представляется весьма важной с точки зрения практического использования и экономической рентабельности для республики.

Кыргызстан располагает десятками месторождений хлорида натрия, из них наиболее крупными по запасам и доступности для промышленного освоения являются Чон-Алайское и Кетмень-Тюбинское месторождения. Помимо доступности и экономичности, **растворы хлорида натрия** обладают рядом других преимуществ: они нетоксичны и имеют хорошие теплофизические свойства, не горючи, нелетучи, пожаробезопасны. Однако растворы хлорида натрия характеризуются высокой коррозионной активностью по отношению к металлам. Проведенные исследования коррозии металлов показали, что самая высокая скорость коррозии у углеродистой стали. В связи с этим нами проведена экспериментальная работа по ингибированию коррозии углеродистой стали (ст. 3) в 23,1%-ном растворе хлорида натрия.

При выборе ингибиторов коррозии углеродистой стали в растворе хлорида натрия мы руководствовались экологическими соображениями. Нами использовались нетоксичные и малотоксичные соединения типа силиката натрия, карбоната калия, фосфата натрия, триэтаноламина и т.д. Было изучено защитное действие 10 веществ различной химической природы в качестве ингибиторов коррозии. Полученные результаты позволили установить, что в растворе хлорида натрия наиболее высокими защитными свойствами обладают силикат натрия, тетраборат натрия и триэтанолмин. Исследование защитных действий смесей ингибиторов коррозии показало, что самой эффективной оказалась смесь из силиката натрия, тетрабората натрия и триэтанолмина в соотношении 0,1:0,3:0,3. Эффективность защиты данной смеси для стали в растворе без аэрации при комнатной температуре – 94,7 %, при температуре 80° С – 71 %, а в аэрированном растворе, при комнатной температуре – 91,0 %. Кроме ингибиторного действия триэтанолмин, тетраборат натрия и силикат натрия в соотношении 0,3:0,3:0,1 снижают температуру замерзания раствора хлорида натрия до –23...–24,5° С.

Теплофизические свойства разработанного натрий-хлоридного теплоносителя приведены в таблице 6, из которой видно, что он имеет хорошие теплофизические свойства.

Проведенные натурные испытания в системе солнечного теплоснабжения котельной «Факел» г. Бишкек и на солнечных коллекторах научно-производственного центра «Альтерэнерго» Кыргызско-Узбекского университета (г. Ош) подтвердили лабораторные результаты и показали возможность применения натрий-хлоридного теплоносителя в солнечных установках.

Таблица 6 – Теплофизические свойства теплоносителей на основе хлорида натрия, подмыльного щелока и карбонизированного экстракта золы (при 20° С)

Теплофизические свойства	Показатели теплоносителей		
	натрий-хлоридный теплоноситель	теплоноситель на основе подмыльного щелока	теплоноситель на основе карбонизированного экстракта золы
Плотность, г/м ³	1,175	1,171	1,159
Температура замерзания, °С	-23,0	-22,0	-10
Температура кипения, °С	+108	+106	+103
Теплопроводность, λ Вт/м·К	0,56	0,552	0,550
Теплоемкость, Ср кДж/кг·К	3,345	3,41	3,362
Динам. вязкость $\mu \cdot 10^3$, Па·с	1,69	1,89	2,34

Нами также исследованы **отход мыловаренного производства – подмыльный щелок**, а также **зола хлопчатника и подсолнечника** в качестве сырья для получения нетоксичных низкотемпературных теплоносителей.

В процессе приготовления основы хозяйственного мыла, а также при облагораживании различных жировых отходов и жирозаменителей получается подмыльный щелок в количестве 500–600 кг на тонну мыла. В мыловаренных заводах Кыргызстана подмыльный щелок далее не обрабатывается, а выливается как отход производства. Между тем, он содержит до 10 % глицерина и до 20 % хлорида натрия.

Исследования физических свойств подмыльного щелока показали, что он может служить основой для изготовления теплоносителей с диапазоном рабочих температур $-22...+106^{\circ}\text{C}$. Исследованы коррозионные свойства раствора подмыльного щелока и определено, что в нем сильно корродирует углеродистая сталь. В связи с этим изучено ингибирование углеродистой стали в растворе подмыльного щелока. В качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в растворе подмыльного щелока использованы некоторые растительные отходы – экстракты жмыха хлопка, коры дуба и черного ореха, раствор карбоната калия и смесь ингибиторов коррозии силиката, тетрабората натрия и триэтаноламина в соотношении 0,1:0,3:0,3, которая является эффективной ингибиторной смесью для углеродистой стали в 23,1%-ном растворе хлорида натрия. Среди исследованных ингибиторов коррозии относительно эффективным защитным действием ($Z=87\%$) обладает смесь ингибиторов коррозии силиката натрия, тетрабората натрия и триэтаноламина в соотношении 0,1:0,3:0,3.

Теплоноситель на основе подмыльного щелока имеет хорошие теплофизические свойства (таблица 6).

Таким образом, отход мыловаренного производства – подмыльный щелок может служить основой для изготовления низкотемпературного теплоносителя при условии снижения коррозии железа и его сплавов.

Как было отмечено выше, разработанный нами теплоноситель на основе карбоната калия «Асол-К» в настоящее время производится в России, Швейцарии, а в Кыргызстане он не производится из-за отсутствия сырья – карбоната калия.

В Кыргызстане широко культивируется подсолнечник, из которого получают подсолнечное масло. Стебли и корзины подсолнечника используются для отопления, их зола нигде не применяется и остается как отход. Между тем зола подсолнечника содержит в растворимой части от 15 до 35 % карбоната калия. На возможность получения карбоната калия нами исследованы золы стеблей подсолнечника, хлопчатника, сафлора, корзины подсолнечника и соломы пшеницы. Для повышения концентрации карбоната калия в щелоке растворение золы производится в три этапа:

I этап. Сосуд, загруженный свежей золой, заливают водой. Раствор перемешивают, отстаивают.

II этап. Полученным зольно-водным щелоком заливают золу во втором сосуде. Раствор перемешивают, отстаивают.

III этап. Полученный из второго сосуда зольно-водный щелок используется для выщелачивания золы в третьем сосуде. Раствор перемешивают, отстаивают, отделяют раствор, его выпаривают, полученное сухое вещество сушат и подвергают химическому анализу. Результаты анализов и исследований физических свойств экстрактов, полученных на I, II и III этапах приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Физические свойства и содержание карбоната калия в экстрактах растительной золы, полученных на I, II и III этапах экстрагирования

Вид золы	I этап			II этап			III этап		
	K_2CO_3 , масс. %	ρ , г/см	pH	K_2CO_3 , масс. %	ρ , г/см	pH	K_2CO_3 , масс. %	ρ , г/см	pH
Зола стебля подсолнечника	5,11	0,956	8,9	6,55	1,229	9,3	16,5	1,07	10,8
Зола корзины подсолнечника	8,55	1,080	9,5	13,6	1,038	9,68	24,13	1,07	10,8
Зола стебля хлопчатника	4,04	1,028	8,0	4,22	1,091	9,3	20,60	1,09	10,8
Зола соломы сафлора	1,13	1,003	6,8	3,00					
Зола стебля сафлора	3,52	1,038	8,3	8,5					
Зола пшеницы	0,69	0,975	7,0	1,65					

Как видно из таблицы 7, содержание карбоната калия увеличивается от I к III этапу, соответственно увеличивается pH среды и плотность растворов. Наибольший выход карбоната калия дает зола корзины подсолнечника (до 24,13 %), зола стеблей хлопчатника (20,60 %) и подсолнечника (16,5 %). В связи с этим далее исследовался состав экстрактов зол хлопчатника и

подсолнечника I, II и III этапов. Результаты исследований показали, что в экстрактах зол хлопчатника и подсолнечника имеются ионы: K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} .

Одним из основных требований, предъявляемых к теплоносителям, является коррозионная неактивность к металлам. Исследования скорости коррозии стали и сплава алюминия проведены гравиметрическим методом. Результаты исследований коррозионных свойств растворов зол приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты коррозионных исследований металлов в зольных экстрактах

Экстракты растительных зол	Скорость коррозии К, г/м ² · час			
	сплав алюминия Д-16		сталь Ст.3	
	24 часа	72 часа	24 часа	72 часа
Экстракт золы подсолнечника	0,55	0,04	0,005	0,004
Экстракт золы подсолнечника с ингибиторами коррозии	0,009 Z= 98,3 %	0,0037 Z=90,7 %	-	-
Экстракт золы хлопчатника	0,009	0,0089	0,004	0,004
Экстракт золы хлопчатника с ингибиторами коррозии	0,0026 Z = 71 %	0,0010 Z = 88 %	-	-

Из данных таблицы 8 видно, что во всех растворах скорость коррозии алюминия больше скорости коррозии углеродистой стали. В связи с этим нами проведены исследования по ингибированию коррозии алюминия в зольных экстрактах, полученных из зол подсолнечника и хлопчатника. Для ингибирования коррозии использована смесь ингибиторов коррозии фосфата, силиката и тетрабората натрия в соотношении 1,85:1,1:1,0, обладающая эффективным ингибиторным свойством в теплоносителе «Асол-К», основным компонентом которого является карбонат калия. Результаты исследований показали, что наиболее высокая эффективность защиты ингибиторов коррозии наблюдается в экстракте золы подсолнечника. В растворе чистого карбоната калия (марка чда) защитное действие смеси фосфата, силиката и тетрабората натрия составляет и 99,5 %. Отсюда следует, что в экстрактах, полученных из золы подсолнечника и особенно из золы хлопчатника, имеются ионы, которые подавляют действие ингибирующей смеси. Ионы, присутствующие в составе растительного экстракта, повышают не только его коррозионную агрессивность, но и температуру замерзания. Для снижения температуры замерзания экстракта необходимо увеличить концентрацию карбоната калия в его составе и очистить его от других содержащихся веществ.

Для получения чистого карбоната калия из зольного экстракта нами проведено изотермическое испарение (60–70° С) насыщенного экстракта золы хлопчатника. При выпаривании из экстракта сначала выпадают чистые

кристаллы сульфата калия. Затем экстракт золы подвергали следующему изотермическому испарению до выпадения кристаллов. Анализом кристаллов установлено, что содержание хлорида калия составляет 80 %, карбоната калия – 10 %, сульфата калия – 9 %. Повторным изотермическим испарением выделены кристаллы полутора-водного карбоната калия, содержание которого составляет 92 %, а маточный раствор содержит 19 % карбоната калия. Температура замерзания маточного раствора равна $-11,7^{\circ}\text{C}$.

На основе проведенных исследований предлагается принципиальная технологическая схема получения чистого карбоната калия (рис.13).

Однако для получения чистого карбоната калия из растительных зол методом изотермического испарения требуется большое количество топлива или электроэнергии, что делает данный способ получения карбоната калия недостаточно экономичным. В связи с этим предлагается более дешевый метод очистки зольного экстракта от ненужных веществ – метод карбонизации.

В зольном экстракте вместе с другими ионами содержится гидроксид калия, который приводит к повышению не только температуры замерзания зольного экстракта, но и pH среды, что придает раствору коррозионную агрессивность. Для избавления от гидроксида калия, а также ионов, присутствующих в зольном экстракте, необходимо его насыщение кислотообразующими газами, например, углекислым газом, т.е. карбонизация. Исследовано влияние карбонизации на физико-химические свойства зольных экстрактов I–III этапов. Результаты исследований физико-химических свойств растворов до и после карбонизации приведены в виде диаграммы на рис. 12.

Как видно из данных рис. 12, после карбонизации экстракта золы его водородный показатель, температура замерзания и коррозионная агрессивность понижаются – это очень важная характеристика для теплоносителей.

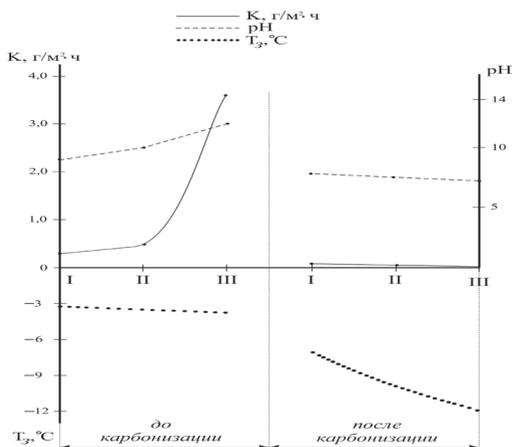


Рис.12 – Свойства зольных экстрактов I-III этапов до и после их карбонизации

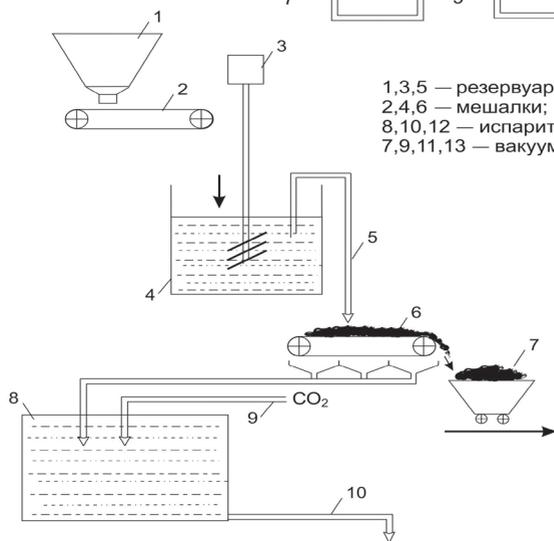
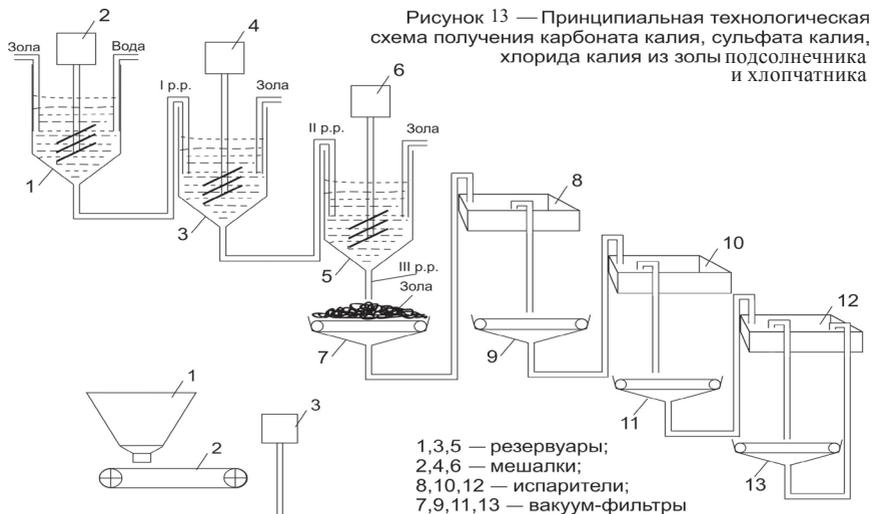


Рисунок 14 — Принципиальная технологическая схема получения карбонизированного зольного экстракта: 1 — растительная зола; 2 — транспортер; 3 — мешалка; 4 — чан для растворения зол; 5 — сифон; 6 — вакуум - фильтр; 7 — зольный шлак; 8 — сосуд для карбонизации фильтрата; 9 — углекислый газ; 10 — готовая продукция.

Теплофизические свойства карбонизированного экстракта золы приведены в таблице 6. Как видно из таблицы, его можно применять в качестве теплоносителя с диапазоном рабочих температур $-10 \dots +103^{\circ}\text{C}$.

Как было описано выше, выщелачивание зол подсолнечника и хлопчатника проводится в три этапа. Учитывая это, разработана технология получения теплоносителя на основе карбонизированного зольного экстракта (рис. 14).

Использование карбонизированного зольного экстракта в качестве коррозионно-неактивного теплоносителя довольно эффективно благодаря простоте его получения и достаточной экономичности. Однако он пригоден для работы при температурах только до -10°C .

Пятая глава рассматривает вопросы практического применения разработанных теплоносителей и их промышленного производства.

В нашей работе нетоксичность теплоносителей имела первостепенное значение при выборе конкретных веществ, на основе которых разрабатывали низкотемпературные теплоносители, представленные в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства теплоносителей

Название, торговая марка	$T^{\circ}\text{C}$	Динамич. коэффициент вязкости $\mu \cdot 10^3$, Па·с	Уд.теплоемкость при пост. давлении C_p кДж/(кг·К)	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Плотность ρ , кг/м ³	Примечание
«Мороз-30»	-30	3,12	3,282	0,569	1312	При 20°C
«Асол-К»	-57	7,65	3,486	0,563	1483	При 20°C
«Экосол-65»	-65	10,0	4,23	0,54	1048	μ при -20°C , λ , ρ при 20°C
«Экосол-40»	-40	9,57	3,70	0,43	1046	μ при -20°C , ρ при 20°C
«Экофрост-60»	-60	2,05	4,059	0,211	859,5	При 20°C
«Экофрост-40»	-40	2,24	4,102	0,284	897,5	При 20°C
«Экофрост-20»	-20	2,1	4,109	0,365	950,5	При 20°C
«Экофрост-10»	-10	1, 8	4,379	0,462	969,5	При 20°C
Этиленглико-левый антифриз	-44	3,14	3,281	0,410	1075	При 20°C
Пропилен гликолевый теплоноситель	-25	15,615	3,735	0,380	1049	μ при -5°C , ρ при 20°C
23,1% водн. раствор NaCl	-23	1,69	3,34	0,565	1175	μ , ρ при 20°C
Теплоноситель на основе подмыльного щелока	-22	1,89	3,41	0,552	1171	μ , ρ при 20°C
Теплоноситель на основе экстракта золы	-10	2,34	3,36	0,50	1159	μ , ρ при 20°C

Температурный диапазон использования разработанного нами экологически безопасного теплоносителя «Мороз-30» от -30 до $+110^{\circ}\text{C}$. «Мороз-30», или «М-30», коррозионно-неактивен и имеет хорошие теплофизические свойства. Теплопроводность и теплоемкость теплоносителя «М-30» значительно превосходят эти характеристики этиленгликолевых теплоносителей. Теплоноситель «М-30» предпочтителен для работы в системах солнечного теплоснабжения, солнечных опреснителях, в том числе и в системах кондиционирования.

Теплоноситель на основе карбоната калия «Асол-К» используется в температурном диапазоне $-55 \dots +113^{\circ}\text{C}$. Теплоемкость и теплопроводность «Асол-К» значительно превосходят эти же характеристики этиленгликолевого теплоносителя «Тосол А-65М».

В заключении Академии коммунального хозяйства им. Памфилова г. Москвы отмечаются эффективные теплофизические свойства «Асол-К», который дает возможность снизить требуемую поверхность теплообменных аппаратов и, соответственно, стоимость систем теплоснабжения, что позволяет рекомендовать его к применению в системах индивидуального теплоснабжения домов, в частности, оборудованных системами солнечного теплоснабжения и теплонасосными системами теплоснабжения, использующими теплоту поверхностных слоев Земли.

«Асол-К» применим в системах, изготовленных из стали, чугуна, меди, латуни и желателно без деталей из алюминия и свинцово-оловянных припоев.

Одним из достоинств теплоносителя «Экосол» с улучшенным антикоррозионным свойством является коррозионная неактивность по отношению к черным и цветным металлам, в том числе к алюминию и свинцово-оловянным припоям.

«Экосол» имеет широкий температурный диапазон от -65 до $+106^{\circ}\text{C}$. Преимуществами «Экосола» являются экологическая безопасность, низкая вязкость, высокая теплопроводность и теплоемкость, коррозионная неактивность, большой срок службы. По вязкости, антикоррозионным свойствам, температуре воспламенения «Экосол» превышает или соответствует показателям ГОСТа 28084-89 и мировым стандартам.

«Экосол» с улучшенным антикоррозионным свойством в настоящее время используется в системах солнечного теплоснабжения в Кыргызстане.

Область применения экологически безопасного теплоносителя «Экосол» широкая. Помимо систем солнечного теплоснабжения «Экосол» целесообразно использовать в системах отопления зданий и помещений, железнодорожных вагонов и других объектов, где применение ядовитых этиленгликолевых антифризов противопоказано.

Теплоноситель «Экофрост» работает в широком температурном интервале: $-117 \dots +78^{\circ}\text{C}$. Сравнение «Экофростов» с существующими солевыми

и гликолевыми теплоносителями показывает преимущество водно-спиртовых растворов по показателям вязкости и широкому диапазону температуры охлаждения – от -5°C до -117°C . Малая вязкость при низких температурах улучшает циркуляцию и приводит к снижению энергозатрат на перекачку.

Для различных температур эксплуатации выпускается нескольких марок теплоносителя «Экофрост»: «Экофрост-60», «Экофрост-40», «Экофрост-20», «Экофрост-10».

«Экофрост» успешно может применяться как теплоноситель в системах солнечного охлаждения.

В связи с тем, что в Кыргызстане этиленгликолевые теплоносители-антифризы не производятся, нами разработана новая рецептура антифриза на завозном этиленгликоле. Разработанный этиленгликолевый антифриз по коррозионным свойствам полностью соответствует нормам ГОСТа 28084-89 и имеет отличные теплофизические свойства (таблица 9).

Вследствие большей вязкости пропиленгликолевый теплоноситель имеет несколько худшие теплофизические характеристики при низких температурах, в связи с чем его применение целесообразно в отраслях промышленности, использующих умеренный холод. Основное преимущество пропиленгликолевого теплоносителя – малая токсичность.

Температурные диапазоны использования разработанных теплоносителей: на основе хлорида натрия от -23 до $+106^{\circ}\text{C}$, подмыльного щелока от -22 до $+105^{\circ}\text{C}$, карбонизированного экстракта золы подсолнечника или хлопчатника от -10 до $+103^{\circ}\text{C}$. Проведенные испытания этих теплоносителей при эксплуатации солнечных установок показали их высокую эффективность, хорошие теплотехнические качества, безопасность и надежность. Главными их достоинствами являются нетоксичность и низкая стоимость.

Апробация разработанных теплоносителей для самых различных отраслей промышленности, холодильной техники, транспорта и других сфер деятельности показала возможность их эффективного использования. Так, например, в холодильной технике возникает задача перехода на экологически безопасные, нетоксичные теплоносители типа «Асол-К», «Экосол», «Экофрост» и др. вместо часто используемых фреона, арктона, генетрона, существенно воздействующих на озоновый слой и приводящих к его разрушению.

В области низких температур предпочтение следует отдавать «Экофросту». Отличительными особенностями теплоносителя «Экофрост» являются экологическая чистота, низкая вязкость во всем диапазоне температур, прекрасная текучесть, исключительная защита конструкционных материалов от коррозии, широкий диапазон температуры охлаждения от -5°C до -117°C . В настоящее время теплоноситель «Экофрост» успешно используется на многих молочных и сыродельных комбинатах, а также заводах «Чебаркульский» Челябинской области, «Дивеевский» Нижегородской области, «Камышинский» Волгоградской области, ОАО «Молпром»

в Санкт-Петербурге и др. «Экофрост» используют также и предприятия, производящие пиво и вина, как Строгинский пивоваренный завод, ООО «Норд Вест-01», завод шампанских и вин «Корнет» в Москве, Фенагорийский завод вин в Краснодарском крае и др.

Принимая во внимание незначительную вязкость растворов при низких температурах, применение «Асол-К» и натрий-хлоридного теплоносителя в холодильной технике можно считать вполне оправданным.

Из всех теплоносителей, которые были разработаны нами, наиболее высокой плотностью ($\rho=1,48$) обладает «Асол-К». Теплоемкость теплоносителя «Асол-К» тоже велика. Поэтому целесообразно использование этого теплоносителя в качестве жидкости, которой заполняются аккумуляторы холода.

Еще одна область применения теплоносителя «Асол-К» – использование его в качестве противоморозной и противокоррозионной присадки к бетону при производстве строительных работ зимой на морозе. Как отмечается в газетах «Строительная наука» и «Строительная газета» РФ, теплоноситель «Асол-К» обладает хорошими пластифицирующими свойствами, снижает водопотребность бетонной смеси примерно на 7 % и, самое главное, бетон с этой добавкой может твердеть при температурах $-23, -25^{\circ}\text{C}$.

На искусственных катках, в спортивных сооружениях для получения льда используются растворы хлорида кальция, реже – этиленгликолевые теплоносители. Растворы хлорида кальция плохи из-за коррозии, а этиленгликолевые теплоносители опасны из-за токсичности. В местах большого скопления людей целесообразно использовать разработанные нами нетоксичные и коррозионно-неактивные теплоносители.

На заседании Коллегии Министерства путей сообщения Российской Федерации (22–23 декабря 1993 г.), где были рассмотрены мероприятия по сокращению расходов на железных дорогах, принято постановление об использовании «Асол-К» в системах отопления пассажирских вагонов в качестве теплоносителя, и предусматривался объем внедрения в 1994 году 20 вагонов, в 1995 году 100 вагонов с экономией эксплуатационных средств на 10,4 млн и 62 млн рублей соответственно.

Госсанэпидемслужбой РФ выданы гигиенические заключения на теплоносители «Асол-К» и «Экосол», где подтверждается их экологическая безопасность.

Разработанный нами коррозионно-неактивный, имеющий хорошие теплофизические свойства этиленгликолевый антифриз рекомендуется для автомобильных двигателей. Теплоноситель «Экосол» с улучшенными антикоррозионными свойствами целесообразно применять вместо антифризов на основе пропиленгликоля, которые при низких температурах обладают слишком высокой вязкостью и вместо токсичных этиленгликолевых антифризов типа «Тосол», «Лена», «Нордикс». Применение теплоносителя «Экосол» несмотря на то, что он немного дороже этиленгликолевых

антифризов, целесообразно по экологическим соображениям и из-за увеличения срока службы систем охлаждения автомобиля.

Таким образом, разработанные нетоксичные теплоносители «М-30», «Асол-К», «Экофрост», «Экосол» улучшенного состава, теплоносители на основе пропиленгликоля, хлорида натрия, подмыльного щелока и экстрактов зол подсолнечника и хлопчатника, а также этиленгликолевый теплоноситель-антифриз необходимо применять не только в системе солнечного теплоснабжения, но и в теплообменном оборудовании пищевой промышленности, индивидуальных жилых домов, спортивных сооружений, двигателей внутреннего сгорания автомобилей, системах отопления и охлаждения железнодорожных вагонов и в строительстве.

Экономический эффект от использования разработанных нами нетоксичных, коррозионно-неактивных, дешевых теплоносителей проявляется в сокращении ущерба от загрязнения окружающей среды и вреда для человека, повышении эффективности работы и срока службы систем солнечного теплоснабжения и других промышленных систем обогрева и охлаждения, применение которых экономит органическое топливо, способствует решению вопросов энергетической независимости Кыргызстана от традиционного углеводородного топлива и существенным образом снижает капитальные затраты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа и обобщения опыта создания низкотемпературных теплоносителей обоснована необходимость разработки нетоксичных, коррозионно-неактивных, имеющих хорошие теплофизические свойства и работоспособных в широком температурном интервале теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения, которые позволят сэкономить большое количество органического топлива и улучшить экологическую ситуацию.

2. Впервые предложен способ увеличения диапазона рабочих концентраций растворов и снижения температуры замерзания низкотемпературных веществ, введением в состав смеси соединений с малым наклоном кривых зависимости температура замерзания – концентрация. Рекомендованы рецептуры композиций, наиболее перспективных для использования в качестве основы для нетоксичных низкотемпературных теплоносителей.

3. Проведены работы по промышленному производству и реализации на практике теплоносителя «Асол-К». Он в настоящее время выпускается в Российской Федерации, Швейцарии и применяется не только в системах солнечного теплоснабжения, но и в других отраслях народного хозяйства этих стран. Годовой экономический эффект от использования «Асол-К» только в системе отопления пассажирских вагонов железнодорожного транспорта Российской Федерации составляет 48,2 млн рублей в год.

4. Улучшено антикоррозионное свойство теплоносителя-антифриза «Экосол», имеющего диапазон рабочих температур $-65...+106^{\circ}\text{C}$.

по вязкости, антикоррозионным свойствам, температуре воспламенения, пожаробезопасности и другим показателям соответствует показателям действующих мировых нормативов. «Экосол» с улучшенным антикоррозионным свойством в настоящее время применяется в системах солнечного теплоснабжения Кыргызстана.

5. Впервые установлено, что добавка триэаноламина, фосфорной кислоты и меркаптобензтиазола в соотношении 0,3:0,1:0,05 ингибирует коррозию черных и цветных металлов и их сплавов в водно-спиртовых растворах. В результате исследований коррозионных и теплофизических свойств данного раствора разработан новый, экологически чистый, коррозионно-неактивный, имеющий низкую температуру замерзания, а также низкую вязкость в рабочих диапазонах, высокую теплоемкость водно-спиртовой теплоноситель, который в настоящее время производится в ЗАО НПО «Химсинтез» (г. Красноармейск, РФ) под торговым названием «Экофрост». «Экофрост» и его модификации успешно применяются в молочном, сыродельном производстве, а также на предприятиях Российской Федерации, производящих пиво и вина.

6. Показана целесообразность самостоятельного производства разработанного нами качественного этиленгликолевого теплоносителя-антифриза. Разработанный коррозионно-неактивный, имеющий хорошие теплофизические свойства этиленгликолевый антифриз можно использовать в отопительном контуре солнечных систем теплоснабжения, системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей и других закрытых системах обогрева и охлаждения.

7. Разработан эффективный комплекс антикоррозионных присадок в растворе пропиленгликоля, который в силу своей нетоксичности может применяться в системах солнечного теплоснабжения, системах отопления жилых объектов, пассажирских железнодорожных вагонов и в промышленных холодильных установках пищевой промышленности.

8. Разработан дешевый, недефицитный, нетоксичный, имеющий хорошие теплофизические свойства теплоноситель на основе местного сырья – хлорида натрия, позволяющий решить вопросы сырьевых ресурсов получения теплоносителя для солнечных систем теплоснабжения.

9. Впервые предложено использовать отходы мыловаренного производства – подмыльный щелок, а также золы хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для изготовления низкотемпературных теплоносителей солнечных установок, что позволяет решить проблемы рационального использования промышленных и сельскохозяйственных отходов в регионе.

Впервые выявлено, что карбонизация зольных экстрактов улучшает их физико-химические свойства как теплоносителей: понижает температуру замерзания и коррозионную агрессивность.

10. Экономический эффект от использования разработанных нами нетоксичных, коррозионно-неактивных, дешевых теплоносителей проявляется в сокращении ущерба от загрязнения окружающей среды и вреда

для человека, повышении эффективности работы и срока службы систем солнечного теплоснабжения и других промышленных систем обогрева и охлаждения, применение которых экономит органическое топливо, способствует решению вопросов энергетической независимости Кыргызстана от традиционного углеводородного топлива и существенным образом снижает капитальные затраты.

11. С учетом ориентировочной потребности теплоносителей в Кыргызстане для систем солнечного теплоснабжения и других отраслей промышленности порядка 1200 тонн в год, ожидаемый суммарный годовой экономический эффект может составить 35 млн 800 тыс. сомов.

12. Результаты научных и экспериментальных исследований защищены 7 авторскими свидетельствами и патентами на изобретения, актами испытания и внедрения в промышленные предприятия.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Монография:

Абдуллаева М.Д. Нетоксичные низкотемпературные теплоносители для систем солнечного теплоснабжения / М.Д. Абдуллаева. – Бишкек, 2012. – 174 с

Научные статьи и изобретения:

1. А.с. 1527246 СССР. Низкотемпературный теплоноситель / В.П. Баранник, Т.Х. Чен, М.Д. Абдуллаева, С.И. Смирнов, Г.Н. Мансуров – № 4326655/31; Заявл. 08.09.87; Опубл. 07.12.89. Бюл. № 45.
2. Абдуллаева М.Д. Замедление коррозии алюминия в растворе поташа / М.Д. Абдуллаева, В.Н. Еселева, Т.Х. Чен // Тр. научной конф. «Теория и практика защиты металлов» – Омск, 1989. – С. 46–47.
3. Абдуллаева М.Д. Влияние ингибирующих добавок на коррозионное поведение алюминия в растворе K_2CO_3 / М.Д. Абдуллаева, И.В. Богуславская, В.П. Баранник, Г.Н. Мансуров, Т.Х. Чен // Защита металлов. – М., 1989. – № 6. – С. 1018–1020.
4. Абдуллаева М.Д. Низкотемпературные теплоносители для систем солнечного теплоснабжения / М.Д. Абдуллаева // Докл. междунар. конф. «Проблемы управления и информатики». – Бишкек, 2000. – С. 498–501.
5. Абдуллаева М.Д. Исследование влияния различных факторов на антикоррозионные свойства теплоносителя на основе карбоната калия / М.Д. Абдуллаева // Вестн. ОшГУ. Сер. Естеств. науки. – 2001. – № 2. – С. 3–8.
6. Абдуллаева М.Д. Поведение ингибиторов коррозии стали в растворе хлорида натрия / М.Д. Абдуллаева // Вестн. ОшГУ. Сер. химия и химическая технология. – 2001. – № 2. – С. 157–162.

7. Абдуллаева М.Д. Водно-солевые коррозионно-неактивные теплоносители для систем солнечного теплоснабжения / М.Д. Абдуллаева, Г.Т. Орозматова // Солнечная энергия: тез. докл. Центральноазиатско-европ. междунар. конф. – Ташкент, 2003. – С. 51.
8. Абдуллаева М.Д. Хладоноситель на основе этилового спирта / М.Д. Абдуллаева, Г.Т. Орозматова, В.П. Баранник // Вестн. ОшГу. – 2003. – Вып. 2. Сер. 5. Химия и химическая технология. – С. 168–172.
9. Абдуллаева М.Д. Экологически безопасный, некоррозионно-активный хладоноситель для пищевой промышленности / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник // Экология промышленного производства. – М., 2003. – № 2. – С. 12–14.
10. Абдуллаева М.Д. Перспективные вещества для приготовления экологически безопасных хладоносителей / М.Д. Абдуллаева, Б.М. Мурзубраимов // Изв. НАН Кырг. Респ. – 2004. – № 4. – С. 46–50.
11. Абдуллаева М.Д. Коррозия и защита стали в водных растворах этилового спирта / М.Д. Абдуллаева, Б.М. Мурзубраимов // Изв. НАН Кырг. Респ. – 2004. – № 1. – С. 58–61.
12. Орозматова Г.Т. Ингибирование коррозии углеродистой стали в растворе хлорида натрия / Г.Т. Орозматова, М.Д. Абдуллаева // Тр. между. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, 2004 – С. 47–51.
13. Орозматова Г.Т. Экологически чистый натрий – хлоридный теплохладоноситель для систем солнечного тепло- и хладоснабжения / Г.Т. Орозматова, М.Д. Абдуллаева // Тр. междунар. конф. «Возобновляемые источники энергии гелиоматериаловедение». – Ташкент, 2005. – С. 15–16.
14. Пат.814 KG, МКИ С-09К 5/00. Хладоноситель / М.Д. Абдуллаева (Кыргызстан). – 20040065.1; Заявл. 24.0208.2004; Оpubл. 30.09.2005, Бюл. № 9.
15. Пат.775 KG, МКИ С 09К5/00. Экологически чистый хладоноситель / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник (Кыргызстан). – № 20030121.1; Заявл. 06.08.2003; Оpubл. 30.04.2005, Бюл. № 4.
16. Пат.776 KG, МКИ С09К 5/00. Солевой теплоноситель-антифриз / М.Д. Абдуллаева, Б.М. Мурзубраимов (Кыргызстан). – № 20030122.1; Заявл. 06.08.2003; Оpubл. 30.04.2005, Бюл. № 4.
17. Абдуллаева М.Д. Альтернативные компоненты теплоносителей для солнечных систем теплоснабжения и охлаждения / М.Д. Абдуллаева, А.И. Исманжанов // Гелиотехника. – Ташкент, 2005. – № 1. – С. 45–49.
18. Абдуллаева М.Д. Новый, экологически безопасный теплоноситель для систем индивидуального теплоснабжения / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник // Материалы конференции «Тепловые сети. Современные решения»(17–19мая 2005 г.) НП «Российское теплоснабжение». – М., 2005.

19. Абдуллаева М.Д. Ингибирование коррозии стали в натрий-хлоридном теплоносителе / М.Д. Абдуллаева, А.И. Исманжанов // Гелиотехника. – 2005. – № 2. – С. 39–42.
20. Абдуллаева М.Д. Экологически безопасный антифриз «Экосол» / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник // Автомобильная промышленность. – М., 2006 – № 2. – С. 21–22.
21. Абдуллаева М.Д. Экологически безопасный теплохладоноситель / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник // Экология промышленного производства. – М., 2006 – № 3. – С. 9–11.
22. Абдуллаева М.Д. Экологически безопасный теплохладоноситель для систем солнечного тепло- и хладоснабжения / М.Д. Абдуллаева, Г.Т. Орозматова, В.П. Баранник // Тр. 2-го форума «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, 2006. – С. 74–77.
23. Абдуллаева М.Д. Исследование некоторых отходов производства в качестве сырья для тепло- и хладоносителей / М.Д. Абдуллаева // Вестн. ОшГУ. Сер. естеств. науки. – 2006. – № 4. – С. 155–158.
24. Орозматова Г.Т. Коррозия металлов и сплавов в рассоле хлорида натрия, полученного из каменной соли Кетмень-Тюбинского месторождения / Г.Т. Орозматова, М.Д. Абдуллаева // Вестник КНУ. Сер. Естеств. техн. науки. – 2006. – № 3. – С. 118–122.
25. Пат.977 KG. Экологически безопасный антифриз «Экосол» / М.Д. Абдуллаева, В.П. Баранник (Кыргызстан). – № 20050115.1; Заявл. 27.10.2005; Оpubл. 31.07.2007. Интеллектуалдык менчик № 8/2007 с. 19
26. Пат.978 KG, МКИ С09К 5/00. Нетоксичный теплохладоноситель / М.Д. Абдуллаева (Кыргызстан). – № 20050114.1; Заявл. 27.10.2005; Оpubл. 31.07.2007, Интеллектуалдык менчик № 8/2007 с. 19
27. Абдуллаева М.Д. Использование зол хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для получения низкотемпературного теплоносителя / М.Д. Абдуллаева, Д.Т. Алтыбаева // «Современное состояние и актуальные проблемы развития энергетики»: междунар. науч. журн. Ош-КУУ и ОБСЕ. – 2008 – № 3. – С. 89–92.
28. Абдуллаева М.Д. Использование золы хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для производства теплоносителя Асол-К / М.Д. Абдуллаева, М.И. Исмаилов // Изв. НАН Кырг. Респ. – 2009. – № 3. – С. 89–93.
29. Пат. 1396 KG, МКИ С 09К5/00. Ингибиторы коррозии для антифриза / М.Д. Абдуллаева, И.Г. Кенжаев (Кыргызстан). – № 20100042.1; Заявл. 23.03.2010. Оpubл. 30.10.2011, Бюл. № 10.
30. Абдуллаева М.Д. Разработка и исследование низкотемпературного теплоносителя на основе подмыльного щелока / М.Д. Абдуллаева, А.Дж. Обозов // Вестн. ОшГУ, Сер. естеств. науки. – Ош, 2011 – № 2. – С. 152–154.

РЕЗЮМЕ

диссертации Абдуллаевой Майрам Дукуевны на тему: «Разработка и исследование нетоксичных низкотемпературных теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.08 – энергоустановки на основе возобновляемых видов энергии

Ключевые слова: солнечная радиация, система солнечного теплоснабжения, солнечный коллектор, теплообменники, бак-аккумулятор, абсорбер, отопительный контур, низкотемпературный теплоноситель, хладоноситель, антифриз, коррозия, ингибиторы коррозии, температура замерзания, вязкость.

Диссертация посвящена разработке и исследованию нетоксичных, недефицитных, коррозионно-неактивных, имеющих хорошие теплофизические свойства и работоспособных в широком температурном интервале теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения.

В работе решен ряд задач, связанных с исследованием веществ, перспективных для использования в качестве нетоксичных низкотемпературных теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения, разработкой антикоррозионных композиций, обладающих эффективными ингибирующими свойствами в растворах этилового спирта, этиленгликоля, пропиленгликоля, хлорида натрия, и исследованием теплофизических свойств разработанных на их основе коррозионно-неактивных теплоносителей.

Впервые предложено использовать отходы мыловаренного производства – подмыльный щелок, а также золы хлопчатника и подсолнечника в качестве сырья для изготовления низкотемпературных теплоносителей солнечных установок.

Приводятся результаты промышленных испытаний и внедрений разработанных низкотемпературных теплоносителей.

Экономический эффект от использования разработанных нетоксичных, коррозионно-неактивных, имеющих хорошие теплофизические свойства теплоносителей проявляется в сокращении ущерба от загрязнения окружающей среды и вреда для человека, повышении эффективности работы, срока службы систем солнечного теплоснабжения и других промышленных систем обогрева и охлаждения, применение которых экономит органическое топливо, способствует решению вопросов энергетической независимости Кыргызстана от традиционного углеводородного топлива и существенным образом снижает капитальные затраты.

Абдуллаева Майрам Дүкүевнанын техникалык илимдердин доктору илимий даражасын изденип алуу үчүн 05.14.08 – энергиянын калыбына келүүчү түрлөрүнө негизделген энергия түзүлүштөрү адистиги боюнча «Күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системалары үчүн токсикалык эмес төмөнкү температуралуу жылуулук алып жүргүчтөрдү иштеп чыгуу жана изилдөө» аталышындагы диссертациясына

РЕЗЮМЕ

Негизги сөздөр: күн радиациясы, күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системасы, күн коллектору, жылуулук алмашкычтар, бак-аккумулятор, абсорбер, жылытуучу контур, төмөнкү температуралуу жылуулук алып жүргүч, муздак алып жүргүч, антифриз, коррозия, коррозия ингибиторлору, тоңуу температурасы, илээшкичтик.

Диссертация күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системалар үчүн токсикалык эмес, танкыстыксыз, коррозиялык активдүүлүккө ээ болбогон, жакшы жылуулук физикалык касиеттерге ээ жана кеңири температуралык аралыкта иштөөгө жөндөмдүү жылуулук алып жүргүчтөрдү иштеп чыгуу жана изилдөөгө арналган.

Бул иште күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системалары үчүн токсикалык эмес төмөнкү температуралуу жылуулук алып жүргүч катары пайдаланууга перспективдүү заттарды изилдөө, этил спирти, этиленгликоль, пропиленгликоль, натрий хлориди эритмелеринде эффективдүү ингибиторлоочу касиеттерге ээ болгон антикоррозиялык композицияларды иштеп чыгуу жана алардын негизинде иштелип чыккан коррозиялык активдүүлүккө ээ болбогон жылуулук алып жүргүчтөрдүн жылуулук физикалык касиеттерин изилдөө менен байланышкан бир катар маселелер чечилген.

Алгачкы жолу самын кайнатуу өндүрүшүнүн калдыгы болгон самын шелогун(шакарын), пахта жана күн караманын күлүн күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системалары үчүн токсикалык эмес жылуулук алып жүргүчтү өндүрүүдө чийки зат (сырье) катары пайдалануу сунушталды.

Иштелип чыккан жылуулук алып жүргүчтөрдү өнөр жайда сыноо жана ишке киргизүү натыйжалары келтирилген.

Иштелип чыккан токсикалык эмес, коррозиялык активдүүлүккө ээ болбогон, жакшы жылуулук физикалык касиеттерге ээ, жылуулук алып жүргүчтөрдү пайдалануунун экономикалык эффектиси – курчап турган айлана-чөйрөнү булгоону жана алардын адамдарга келтирген зыянын кыскартуу, ошондой эле органикалык отунду үнөмдөөчү, Кыргызстандын салттуу көмүрсуутек отунуна болгон энергетикалык көз карандуулук маселелерин чечүүгө көмөк көрсөтүүчү жана капиталдык чыгымдарды олуттуу кыскартуучу күн энергиясы менен жылуулук камсыздоочу системаларынын, өнөр жайлык жылытуу жана муздатуу системаларынын иштөө мөөнөтүн жана иштөө натыйжалуулугун жогорулатат.

SUMMARY

Dissertation of Abdullaeva Mairam Dukuevna on «Development and research of non-toxic and low coolants for solar heating systems» for the Doctor Degree of technical sciences, in specialty «05.14.08 - Power stations based on renewable energy».

Key words: solar radiation, solar heating systems, solar collector, heat exchangers, storage tank, absorber, heating circuit, low coolant, coolant, antifreeze, corrosion, corrosion inhibitors, freezing point, viscosity.

The dissertation is devoted to the development and research of coolants for solar heating systems: non-toxic, non-deficient, noncorrosive, with a good heat transfer properties and efficient in a wide temperature range.

Number of problems which are related to the research of materials promising for the use as non-toxic and low coolants for solar heating systems, development of anti-corrosive compositions having efficient inhibitory properties in solution of methyl carbinol, ethylene glycol, propylene glycol, sodium chloride, and the research of heat transfer properties developed on the base of noncorrosive coolants was discovered.

First it was suggested to use the waste of soap production - spent-soap lye and ash of cotton and sunflower as raw materials for the manufacture of low coolants solar power stations.

The results of industrial tests and implementations of developed low coolants are presented here.

Economic effect of the use of developed non-toxic, noncorrosive, with a good heat transfer properties is shown that reduce the damage from pollution and harm to the humans and improve operational efficiency, service life of solar heating systems and other industrial heating and cooling systems which are saving an organic fuel further to solve an energy independence of Kyrgyzstan from traditional fossil fuels and as result capital costs would be reduced essentially.

Подписано к печати 12.11.2012.
Формат 60x90^{1/16}
Физ.п.л. 2,75, 2,56 усл. п.л. Тираж 100 экз.
Отпечатано в ИЦ «Мага»
720054, г. Бишкек, ул. Тыныстанова, 96

