

УДК 62-6

СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Филатова А.В., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедры «Теплофизика»*

*Научные руководители: Каськов С.И., старший преподаватель
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана
khves@power.bmstu.ru*

В настоящее время очень актуальной является проблема создания конкурентоспособной отечественной гражданской морской техники. Для решения этой проблемы была разработана Федеральная целевая программа «Развитие гражданской морской техники» на 2009-2016 годы. Согласно этой программе, необходимо преодолеть научно-техническое и технологическое отставание России от промышленно развитых стран мира, а также развивать производственный потенциал судостроительной промышленности.

Одним из многих направлений программы является разработка технологий создания систем теплоснабжения с использованием высокотемпературных органических теплоносителей (ВОТ) для судов ледового плавания, арктических ледоколов и морских платформ.

Цель работы - обзор существующих ВОТ и их свойств, а также рассмотрение применения и перспектив создания новых высокотемпературных органических теплоносителей.

Высокотемпературные органические теплоносители – синтетические и минеральные масла, стойкие к высоким температурам. Состоят из высших диалкилбензолов. Применяются как в жидком, так и парообразном состояниях в интервале температур от – 60 °С (газойль) и до 400 °С. Эти теплоносители практически не корродируют конструкционные материалы. Все они горючи и взрывобезопасны. ВОТ бывают практически нетоксичными и весьма токсичными веществами. При эксплуатации последних к нагревательным установкам должны предъявляться высокие требования в отношении их герметичности. Класс опасности применяемых ВОТ должен быть не ниже

3-4 класса (опасные и мало опасные вещества) в соответствии с ГОСТ 12.1007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования по безопасности».

Использование ВОТ в промышленности лимитируется их термической стойкостью, а в атомной энергетике, кроме того, и радиационной стойкостью.

Под термической стойкостью понимают способность теплоносителя сохранять свой состав и физические свойства при термическом воздействии. Мерой термической стойкости является температура, при которой начинается разложение теплоносителя с изменением его состава и физических свойств. Показателями относительной термической стойкости ВОТ служит скорость образования газообразных, низкокипящих (НК) и высококипящих (ВК) продуктов разложения теплоносителя.

Радиационным разложением, или радиолизом, называется процесс химических превращений исходного теплоносителя под действием ионизирующих излучений. Радиолиз определяется двумя факторами – радиационной стойкостью (способность исходного теплоносителя противостоять химическим превращениям, обусловленным действием радиации) и способностью образовавшихся активных частиц (ионов и радикалов) вступать в реакцию между собой, а также с молекулами исходного теплоносителя. Мерой относительной радиационной стойкости является радиационно-химический выход, равный числу образующихся или распадающихся молекул вещества на 100 эВ поглощённой энергии.

Высокотемпературные органические теплоносители делятся на однокомпонентные (однокомпонентные ВОТ) и многокомпонентные (многокомпонентные ВОТ). По форме молекул однокомпонентные ВОТ делятся на две подгруппы: с симметричными и с плоскими молекулами.

Однокомпонентными ВОТ с симметричными молекулами, применяемыми в настоящее время на практике, являются глицерин и этиленгликоль.

Опыт использования глицерина в качестве жидкого теплоносителя показывает, что он может быть применён до температурного порога в + 220 °С. При помощи глицерина достигается равномерный обогрев теплоиспользующих аппаратов. В таких аппаратах колебания температуры не превышают $\pm 1,5$ °С. Глицерин неядовит и невзрывоопасен. При эксплуатации нагревательной установки в случае утечки глицерина в атмосферу он не воспламеняется, так как температура самовоспламенения его равна + 393 °С. Чистый глицерин не корродирует конструкционные материалы, за исключением олова.

Этиленгликоль применяется для охлаждения двигателей, работающих в напряжённом тепловом режиме. Термическое разложение наступает при температуре от

+ 500 до + 520 °С. Этиленгликоль вызывает коррозию металлов, особенно железа. Однако с помощью добавления в этиленгликоль ингибиторов можно исключить коррозию.

Однокомпонентными ВОТ с плоскими молекулами являются ароматические углеводороды: нафталин, замещённые бензола и замещённые нафталина. Среди замещённых бензолов находят применение в качестве высокотемпературных теплоносителей следующие соединения: дифенил, дифениловый эфир, дифенилбензол (терфенил), моноизопропилдифенил, дитолилметан, тетраизопропилдифенилметан и изопропилтерфенил. Все указанные теплоносители являются термически стойкими до + 300 °С, имеют минусовые температуры плавления (кроме нафталина, дифенила, дифенилового эфира и изопропилтерфенила) и высокие температуры кипения. Свойства вышеперечисленных ВОТ приведены в таблице.

Основные физические свойства некоторых однокомпонентных ВОТ с плоскими молекулами

№ п/п	Название	ρ , кг/м ³ при 20 °С	температура, °С		вязкость, Н*с/м ²		c_p , кДж/(кг*гр ад) при 20 °С
			плавление	кипение	$\mu \cdot 10^5$	при t , °С	
1	Нафталин	1150	80,2	218,0	88,58	90	2,010*
2	Дифенил	1006	69,5	255,6	155,2	70	1,758
3	Дифениловый эфир	1080 ^{2*}	27	258,5	273,7	50	1,671
4	Моноизопропилдифенил	979	- 47	290,0	1410	20	1,725
5	Дитолилметан	982,6	- 30 – - 36	296,0	532,7	20	1,553
6	Тетраизопропилдифенилметан	927,8	-8	384,0	26316	20	1,331
7	Изопропилтерфенил	1013	7-15	346- 374	6259	50	1,158

* При 100 °С. ^{2*} При 60 °С

Многокомпонентные ВОТ делятся на три подгруппы: эвтектические смеси, неэвтектические смеси и минеральные масла. Если технологическим процессом предусматривается получение смеси химически различных органических веществ определённого состава, то такие теплоносители называются смесями ВОТ. Они могут <http://sntbul.bmstu.ru/doc/643001.html>

представлять собой как эвтектики, так и механические смеси. Первые могут применяться как в виде жидкости, так и в виде пара, вторые же, как правило, в виде некипящей жидкости. Температура плавления смесей ВОТ всегда ниже хотя бы одной высококипящей компоненты, а у эвтектических смесей она ниже всех компонент, составляющих данную эвтектическую смесь. Из двухкомпонентных эвтектических смесей практическое значение имеют ДДМ (28 % дифенила и 72 % дифенилметана) и дифенильная смесь.

Дифенильная смесь является самым изученным ВОТ. Этот теплоноситель, применяемый как в жидком, так и в парообразном состояниях, термически устойчив при непрерывной продолжительной работе до + 380 °С и при кратковременной до + 400 °С. Как показывает опыт работы дифенильных нагревательных установок, пожарная опасность для них при правильных монтаже и эксплуатации исключается. Дифенильная смесь практически неядовита. Возможности применения дифенильной смеси весьма велики. Использование свойств дифенильной смеси может развиваться в следующих направлениях [3]: внедрение обогрева дифенильной смесью в процессах, протекающих при температурах до + 350 °С, где решающим технологическим фактором является постоянство температуры; повышение эффективности работы химической аппаратуры путём замены дифенильной смесью дымовых газов, водяного пара и других теплоносителей; повышение экономичности энергетических установок: дифенильная смесь может быть использована в качестве промежуточного теплоносителя для получения водяного пара.

ДДМ, как и дифенильная смесь, является эвтектической смесью. Заметное термическое разложение теплоносителя начинается при температуре + 350 °С, поэтому ДДМ может быть применён в качестве ВОТ до этой температуры.

Достаточно важным является вопрос увеличения термической стойкости ВОТ и температуры кипения. Для достижения этой цели подходящим является использование в качестве ВОТ смесей изомеров терфенила (дифенилбензола) с дифенилом, нафталином. Такие смеси получили название сантоваксов. Среди всех известных в настоящее время ВОТ терфенильные смеси являются наиболее термически- и радиолізостойкими теплоносителями: температура начала термического разложения ниже + 420 °С. Они обладают чрезвычайно малым коррозионным воздействием на конструкционные материалы. Как и все ВОТ горючи и взрывобезопасны. Температура вспышки находится в пределах от + 120 °С до + 200 °С, а температура самовоспламенения от + 550 °С до + 1000 °С. Температура плавления всех терфенильных смесей ниже, чем у компонент, её

составляющих. Эвтектические терфенильные смеси, составленные из химически чистых компонент, не имеют низких температур плавления.

Среди известных в настоящее время ВОТ минеральные масла являются самыми дешёвыми теплоносителями, но вместе с тем и самыми термически нестойкими. Кроме того, они являются единственными взрывоопасными ВОТ и поэтому должны применяться в герметичных установках, не допускающих течи теплоносителя, и при температурах ниже их температуры самовоспламенения, которая, как правило, ниже $+ 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масляные теплоносители делятся на две подгруппы: неароматизированные минеральные масла, или просто минеральные, и ароматизированные масла. Термическая стойкость минеральных масел зависит от химического состава масла и степени его очистки. Опыт эксплуатации минеральных масел показывает, что при нагреве до температуры, близкой к температуре вспышки, наблюдается их заметное термическое разложение и окисление. Вследствие этого на поверхности теплообмена образуется нагар, резко ухудшающий теплопередачу. Отсюда следует, что применение минеральных масел для целей обогрева ограничивается температурами, несколько меньшими температур вспышки, которые находятся в пределах от $+ 215$ до $+ 310\text{ }^{\circ}\text{C}$. Практически, как правило, масляный обогрев применяется до $+ 230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Что касается применения ВОТ в судах ледового плавания и арктических ледоколах, то необходимо отметить ряд предъявляемых к ним требований: низкая температура плавления (ниже $- 35\text{ }^{\circ}\text{C}$), термическая стойкость теплоносителя до $+ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Всем этим требованиям удовлетворяют следующие теплоносители: газойль и этиленгликоль, смешанный с водой.

Газойль – это очищенная от серы газойлевая фракция перегонки нефтей нафто-ароматического основания. Газойль является полностью термически стабильным до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура начала радиационно-термического крекинга газойля лежит в интервале от 300 до $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты по исследованию радиационно-термической стойкости газойля в условиях его работы в циркуляционном контуре показали, что этот теплоноситель может работать в ядерном реакторе до $330\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Были произведены предварительные проектные расчёты противоточного кожухотрубного теплообменного аппарата в рамках выполнения курсового проекта по предмету «Теплообменные аппараты». После завершения расчётов планируется создание экспериментальной модели теплообменного аппарата.

Материалы данной работы будут использованы в подготовке статьи на конференцию ASME (American Society of Mechanical Engineers) International Mechanical Engineering Congress and Exposition, которая будет проходить с 15 по 23 ноября 2013.

<http://sntbul.bmstu.ru/doc/643001.html>

Список литературы

1. Паспорт Федеральной целевой программы «Развитие гражданской морской техники» на 2009-2016 годы, утв. постановление Правительства РФ от 21 февраля 2008 г. № 103.
2. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители. М.: Энергия, 1971. 496 с.
3. Каган С.З., Чечеткин А.В. Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1951. 171 с.
4. Вукалович М.П., Бабилов Ю.М., Рассказов Д.С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М.: Атомиздат, 1970. 239 с.