



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 01083

(22) A bejelentés napja: 1995. 04. 14.

(30) Elsőbbségi adatok:

P 44 12 954.8 1994. 04. 14. DE

(40) A közzététel napja: 1996. 03. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 05. 29.

(11) Lajstromszám:

218 028 B

(51) Int. Cl.⁷

C 09 K 5/06

C 09 K 5/04

(72) Feltaláló:

Mall, Klaus, Wesseling (DE)

(73) Szabadalmas:

Linde AG, Wiesbaden (DE)

(74) Képviseelő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás hűtőberendezés működtetésére

KIVONAT

A találmány eljárás hűtőberendezés működtetésére, amikor is hűtőberendezésben hideghordozó közeget áramoltatnak. A találmány szerinti eljárás lényege, hogy hideghordozó közegként kálium-formiát vizes oldatát használják.

A találmány továbbá hideghordozó kompresszoros hűtőberendezéshez. A találmány szerinti berendezés lényege, hogy a hideghordozó kálium-formiát vizes oldatból áll.

A találmány tárgya eljárás hűtőberendezés működtetésére, amikor is hűtőberendezésen belül hideghordozó közegét áramoltatunk.

A fluorozott szénhidrogének fizikai és fiziológiai tulajdonságai miatt évtizedeken keresztül számos különböző műszaki alkalmazási területen hasznos segédanyagoknak tűntek, különösen a hűtőtechnikában, ahol háztartási és ipari hűtőberendezéseknél igen hatékony hűtőközegeknek számítottak. Az elmúlt években azonban kitűnt, hogy ezek az anyagok potenciális veszélyforrást jelenthetnek, mivel megalapozott feltételezések szerint a Földet körbevevő ózonréteg megsemmisítéséhez vezethetnek és így erősíthetik az üvegházhatást. Éppen ezért az esetleges természeti veszélyek elkerülése céljából évek óta intenzív kutatás folyik őket helyettesítő olyan anyagok megtalálása érdekében, amelyek a természeti környezet veszélyeztetése nélkül velük összehasonlítható módon előnyösen használhatók. Az ipari hűtőberendezéseknél az ammónia alkalmazása bizonyult hasznosnak, hiszen ez a gáz az ózonréteggel szemben teljesen veszélytelen, az üvegházhatáshoz pedig hozzájárulni nem képes. Az ammónia tehát a környezettel szemben olyan kedvező tulajdonságokat mutató anyagnak tűnik, amely a háztartási hűtőberendezésekben is jól használható. Időközben a kutatások eredményeként azt is megállapították, hogy egyes szénhidrogének, különösen a propán és az izobután, illetve az ezek felhasználásával kialakított keverékek igen jó hatású hideghordozó közegként hasznosíthatók. Ebben a vonatkozásban különösen az fontolandó meg, hogy az ammónia az ember számára mérgező, míg a szénhidrogének jól égnek, ezért a szupermarketek eladótereiben alkalmazott hűtőberendezések hideg közeggel való ellátásánál egy további hideghordozó közegnek az alkalmazására, illetve ilyen hideghordozó közegét áramoltató elrendezés beiktatására van szükség.

A hűtőberendezéseknél alkalmazott hideghordozó közegeket a legkülönbözőbb követelményeknek megfelelően kell megválasztani. Így a hideghordozó anyag az élelmiszereket árusító boltoknál toxicitás és ökológiai veszélyesség szempontjából teljesen kifogástalan kell hogy legyen. További elvárás, hogy a lobbanási pontja nem lehet alacsony, mivel ellenkező esetben a tűzvédelmi előírások teljesítése fokozott beruházási igényekkel jár. Ezenkívül a hideghordozó közegnek a kinematikai viszkozitását a felhasználási hőmérséklet-tartományban viszonylag alacsony szinten kell tartani, hogy szivattyúzásos szállításánál a nemkívánatos nagy energiafogyasztás elkerülhető legyen és a hőátadásnál a kedvezőtlen hatások kiiktathatók legyenek.

A hűtőszekrényeknél alkalmazott hőmérséklet-tartományoktól függően a hideg átadására a szokványos hűtőköröknél mintegy $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő hőmérsékleten kerül sor, ami a mélyhűtést biztosító hűtőköröknél például mintegy $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedhet. A szokványos elrendezésű hűtőköröknél alkalmazhatók az etil-alkoholból és vízből, valamint a propilénlikolból és vízből álló keverékek. Az etil-alkoholból és vízből létrehozott hideghordozó anyagok jelentős hátrányát azonban az jelenti, hogy a hőtechnikailag hasznos koncentrációknál

a $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ értékű gyulladáspont jelentős tűzveszély hordozója lehet. Ezért az etil-alkoholos hideghordozó közegek megítélése nem egységes. Az etil-alkohol további hátránya toxikus jellege (MAK-értéke 1000). A gyakorlati felhasználásnál mintegy 30 tömeg%-os etil-alkoholos oldatokra van szükség, amelynél a viszkozitás maximális értéket mutat. A hideghordozó közeg alkalmazott koncentrációjánál a kinematikus viszkozitás értéke $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten $18,3\text{ mm}^2/\text{s}$. Ez jelentős érték, ami a hideghordozó közeg szivattyúzásánál az energiafogyasztás érzékelhető megemelkedését okozza és a hűtőkörökben biztosítandó hőátadási folyamatokat előnytelenül befolyásolja. A propilénlikolból és vízből álló hideghordozó közegek energetikai hátrányai még jelentősebbek, mivel a szükségesen alacsony fagyáspontok elérése céljából a glikolt viszonylag nagy mennyiségben kell vízben oldani. Így a mélyhűtő berendezések hűtőkörökben alkalmazandó hideghordozó közegre a DE-OS 38,25,096 számú német közzétételi irat olyan keveréket javasol, amely szerves polysziloxánok keverékét tartalmazza. Ez a keverék azt az előnyt mutatja, hogy $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten kinematikai viszkozitása $6\text{ mm}^2/\text{s}$ -nél kisebb, gyulladáspontja mintegy $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött van. Ennek a keveréknek az a hátránya, hogy hővezetési együtthatója a szükségesnél alacsonyabb, és fajhője szintén nem magas. Ezért a hideghordozó közegét megnövelt intenzitású áramlásban kell tartani, vagyis a csővezetéseket a szokásosnál nagyobb átmérőre kell méretezni, ezzel az átfolyási keresztmetszetet megnövelik.

Megállapítható tehát, hogy szükség van a hűtési folyamatok hatékonyságának olyan irányú további növelésére, hogy ezzel se a természeti környezet veszélyeztetését, se pedig nagy beruházásokat igénylő védőberendezések szükségességét ne idézzük elő.

A WO 93/09198 számú leírásból ismeretessé vált, hogy hűtőberendezésben abszorpciós anyagként kálium-formiát vizes oldatát alkalmazzák, míg az US 5,104,562 számú leírásban olyan hűtőközeg-keverékről van szó, amely egyéb komponenseken kívül nátrium-formiátot tartalmaz. A probléma pedig az, hogy – mint már ismertettük – nem megfelelőek az eddig alkalmazott hideghordozó közegek.

Célunk ennek az igénynek az eddigieknél jobb kielégítése. Feladatunk olyan hideghordozó közeg létrehozása, amely az alkalmazási hőmérséklet-tartományban nagy fajlagos hőkapacitást és hővezető képességet mutat, egyúttal kinematikai viszkozitása alacsony szintű. Ezenkívül alapkövetelményként jelentkezik a toxicitási és az ökológiai feltételek teljesen biztonságos kielégítése, valamint az, hogy a hideghordozó közeg a szokásosan a hűtőberendezésekben alkalmazott nyersanyagokkal és konstrukciós szerkezetekkel szemben ne legyen romboló hatású.

Úgy találtuk, hogy a kitűzött célt akkor érhetjük el, ha a hideghordozó közegként kálium-formiát vizes oldatát használjuk.

A hűtőberendezés üzemi hőmérsékletétől függően a kálium-formiát részaránya változó lehet. Különösen célszerű, ha a hideghordozóban ennek a sónak a részará-

nya -15 és -30 °C közötti üzemi hőmérsékletnél 30 tömeg% és 40 tömeg% között van, míg -30 és -55 °C közötti hőmérsékletnél mintegy 40 tömeg% és mintegy 55 tömeg% között van.

A találmány szerinti hideghordozó közeg korróziós hatását csökkenthetjük, ha benne korróziós inhibitorként 10 és 2000 ppm közötti mennyiségben, előnyösen mintegy 500 és mintegy 1500 ppm közötti részarányban 1,2,4-triazolt tartalmazó közeget használunk. A hűtési folyamattal okozott korrózió mértéke előnyösen csökkenthető akkor is, ha a hideghordozó közeghez 500 és 2500 ppm közötti mennyiségben, előnyösen 1000 és 1500 ppm közötti részarányban bóraxot adagolunk.

A hűtőberendezés egészének működése szempontjából előnyös, ha a találmány szerinti eljárással lehetővé válik a csővezetékek tömítettségének észlelése. Ez úgy érhető el, ha például a hideghordozó közeghez színezőadaleköt, például xilénolnarancsot adunk, mégpedig célszerűen 10 és 50 ppm közötti, előnyösen 20 és 40 ppm közötti koncentráció eléréséhez szükséges mennyiségben.

A találmány szerinti eljárás a bóraxadalek kizárása mellett is jól megvalósítható, ha a hideghordozó közeghez legfeljebb 100 ppm koncentrációban pH-indikátort, különösen fenoltaleint adagolunk.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti kiviteli alakok kapcsán, a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az

1. ábra: a találmány szerinti hideghordozó közeg jég-, valamint sőgörbéje, míg a
2. ábra: a találmány szerinti hideghordozó közeg hatása egyes szerkezeti anyagokra.

A szupermarketekben igen gyakran nagyméretű csőhálózatokat alkalmaznak. Ezt a tényt a hideghordozó közeg viszkozitásának beállításakor figyelembe kell venni. Ha a viszkozitás nagy, a hideghordozó közeg szivattyúzása jelentős energiaigénnyel jár. A hideghordozó közegként alkalmazott sókkal, mint például a NaCl, CaCl_2 , $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$ vagy K_2CO_3 sókkal szemben a kálium-formiát kinematikus viszkozitása jóval kisebb. Ezt az 1. táblázatban felsorolt adatok is bizonyítják. Itt több különböző hideghordozóra és a találmány szerinti hideghordozó közegre a v viszkozitás értékeit hasonlítjuk össze, mégpedig a hideghordozó közeg -10 °C és -30 °C hőmérséklete mellett, amely a fagyáspontnál mintegy 10 K-nel magasabb.

1. táblázat

Néhány hideghordozó közeg viszkozitásának összehasonlítása

Hideghordozó	$v_{10\text{ °C}}, \text{mm}^2/\text{s}$	$v_{30\text{ °C}}, \text{mm}^2/\text{s}$
Kalcium-klorid	4,4	15,0
Kálium-karbonát	5,5	29,8
Propilénglikol	18,0	250,0
Etilénglikol	6,5	48,5

5

Hideghordozó	$v_{10\text{ °C}}, \text{mm}^2/\text{s}$	$v_{30\text{ °C}}, \text{mm}^2/\text{s}$
Etil-alkohol és víz keveréke	13,2	34,5
Kálium-formiát	2,7	8,3

10

A kálium-formiát az egyéb hideghordozó közegekkel összehasonlítva nem mutat nagyobb toxicitást, illetve nem jelent nagyobb ökológiai veszélyforrást. A veszélyes anyagokra vonatkozó szabályozás erre nem vonatkozik, nem kell jelenlétét megjelölni. A biztonsági adatokat tartalmazó kimutatások szerint biológiailag leépíthető és rá a tűzveszélyes anyagokkal kapcsolatos szabályozás sem vonatkozik.

15

Az 1. ábrán bemutatott jég-, valamint sőgörbék jellemzője az, hogy az alattuk levő területre a jég, illetve a só kiválása jellemző, vagyis itt a kálium-formiát jelentkezik. A két görbe találkozási eutektikus pontot jelent, ahol egyidejűleg jég és só jelenik meg.

20

A találmány szerinti hideghordozó közeget szokásos ipari vagy kereskedelmi hűtőberendezéseknél alkalmazva a normális hűtési feltételeket és követelményeket feltételezve javasolható, hogy a hideghordozó közeg hőmérséklete -15 °C és -30 °C között legyen, ahol a sókoncentráció 30 tömeg% és 40 tömeg% között marad. A javasolt hideghordozó közeget a mélyhűtési zónában felhasználva hőmérsékletét célszerűen -30 °C és mintegy -55 °C közötti értékre állítjuk be, a só részaránya pedig 40 tömeg% és mintegy 55 tömeg% között van.

30

A sókat hasznosító hideghordozó közegekkel, például a kalcium vagy a nátrium kloridjával összehasonlítva a találmány szerinti hideghordozó közeg vizes oldatai nagyon kis mértékben alkalikus jellegűek és ezért a korróziót bizonyos mértékig fékezik. Ha a pH értékét adalekkel állítjuk be és/vagy az oldatot pufferoljuk, a hideghordozó közeg szállításánál nem feltétlenül szükséges acél alkalmazása. Ezt a 2. ábra adatai bizonyítják.

35

40

A korrózió fékezésére szolgáló ismert inhibitorok, például a benzotriazol, a tolit-triazol és a merkaptobenzotriazol a találmány szerinti hideghordozó közegben egyáltalában nem vagy csak nagyon gyengén oldódnak. Ezért javasolható, hogy a hideghordozó közeghez korróziós inhibitorként 10 és 2000 ppm közötti koncentrációban 1,2,4-triazolt adagoljuk, amelynek részaránya célszerűen 500 és 1500 ppm között van. Az 1,2,4-triazol a találmány szerinti hideghordozó közegben teljes mértékben oldható. Ezenkívül ugyancsak korróziós inhibitorként alternatívaként vagy kiegészítő megoldásként a bórax alkalmazása jöhet számításba, amelynek koncentrációja 500 ppm és 2500 ppm, célszerűen 1000 és 1500 ppm között van.

45

50

55

60

A 2. táblázat a 2. ábra adatait összefoglalva az ASTM D 1384–87 számú szabvány alapján elvégzett korróziós vizsgálatok eredményeit tartalmazza, ahol inhibitorként egyrészt 1,2,4-triazolt (1 inhibitor) 100 ppm koncentrációban, másrészt 1,2,4-triazolt 100 ppm koncentrációban és bóraxot 2500 ppm koncentrációban (2 inhibitor) tartalmazó keveréket alkalmaztunk. Az eredményeket az inhibitor nélküli mintán elvégzett értékek-

kel is összehasonlítottuk. A táblázatban – jel utal a tömeg növekedésére.

2. táblázat

Korrózióállósági vizsgálat eredményei

Alapanyag	Lepusztulás (µm/a)		
	1 inhibitor 1,2,4- triazol	2 inhibitor 1,2,4-tri- azol és bórax	inhibitor nélkül
SF–Cu F25 jelű vörösréz	–0,46	0,00	9,3
CuZn37 F38 jelű sárgaréz	–0,25	–0,26	20
L–CuP6 jelű keményforraszt	0,00	–0,44	29
St 12.03 jelű acél	6,5	1,8	49
Al99 F14 jelű alumínium	1,2	5,0	19,8

A találmány szerinti hideghordozó a vezetékekhez alkalmazott nemfémes nyersanyagokkal, mint nitril-kaucsukos elasztomerekkel, klór-butadién-alapú kaucsukkal, vagy poli(vinil-klorid)-dal, poliamiddal és polietilénnel szemben ellenálló. Ugyanez mondható el a jelenleg használatos, nemrég elterjedt azbeszt nélküli tömítésekre, amelyekben aramid szálakat használnak.

A kálium-formiát az ipar egyes ágaiból jól ismert, például bőrök keverésére használják, ezért viszonylag olcsó áron a szükséges mennyiségben mindig beszerezhető.

A csővezetékek, szerelvények és készülékek kisebb tömítetlenségeinek észlelésére célszerű, ha a találmány szerinti hideghordozót festékanyaggal, például xilénol-narancssal keverjük ki, amelynek részaránya általában 10 és 50 ppm között van, előnyösen 20 és 40 ppm között.

A találmány szerinti hideghordozó közeg egy másik célszerű megvalósításánál a hideghordozóhoz bóraxos inhibitor kihagyása mellett fenolftaleint vagy hasonló pH-indikátort adagolunk, mégpedig legfeljebb 100 ppm koncentrációban. A hideghordozóhoz adagolt pH-indikátor lehetővé teszi az ammónia megjelenésének gyors és hatékony jelzését. Ez esetben ugyanis az egyébként szintelen hideghordozó a fenolftaleines vagy hasonló pH-indikátor jelenlétében az ammónia behatolásakor intenzív pirosas-lilás színt vesz fel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás hűtőberendezés működtetésére, amikor is hűtőberendezésben hideghordozó közegét áramoltatunk, *azzal jellemezve*, hogy hideghordozó közegként kálium-formiát vizes oldatát használjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hideghordozóban a só részaránya –15 és –30 °C közötti üzemi hőmérsékletnél 30 tömeg% és 40 tömeg% között van.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hideghordozóban a só részaránya –30 és –55 °C közötti hőmérsékleten mintegy 40 tömeg% és mintegy 55 tömeg% között van.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy korróziós inhibitorként 10 és 2000 ppm közötti mennyiségben, előnyösen mintegy 500 és mintegy 1500 ppm közötti részarányban 1,2,4-triazolt tartalmazó közeget használunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy korróziós inhibitorként a hideghordozó közeghez 500 és 2500 ppm közötti mennyiségben, előnyösen 1000 és 1500 ppm közötti részarányban bóraxot adagolunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hideghordozó közeghez színezőadaleket, előnyösen xilénol-narancsot adunk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a színezőadaleket a hideghordozó közeghez 10 és 50 ppm közötti, előnyösen 20 és 40 ppm közötti koncentrációban adagoljuk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bóraxtól mentes hideghordozó közegét alkalmazunk, amelyhez legfeljebb 100 ppm koncentrációban pH-indikátort, különösen fenolftaleint adagolunk.

9. Hideghordozó kompresszoros hűtőberendezéshez, *azzal jellemezve*, hogy a hideghordozó kálium-formiát vizes oldatából áll.

10. A 9. igénypont szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a kálium-formiát vizes oldat savkoncentrációja 30–55 tömeg%.

11. A 9. vagy 10. igénypont szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a kálium-formiát vizes oldata 10–2000 ppm, előnyösen 500–1500 ppm mennyiségben 1,2,4-triazolt tartalmaz.

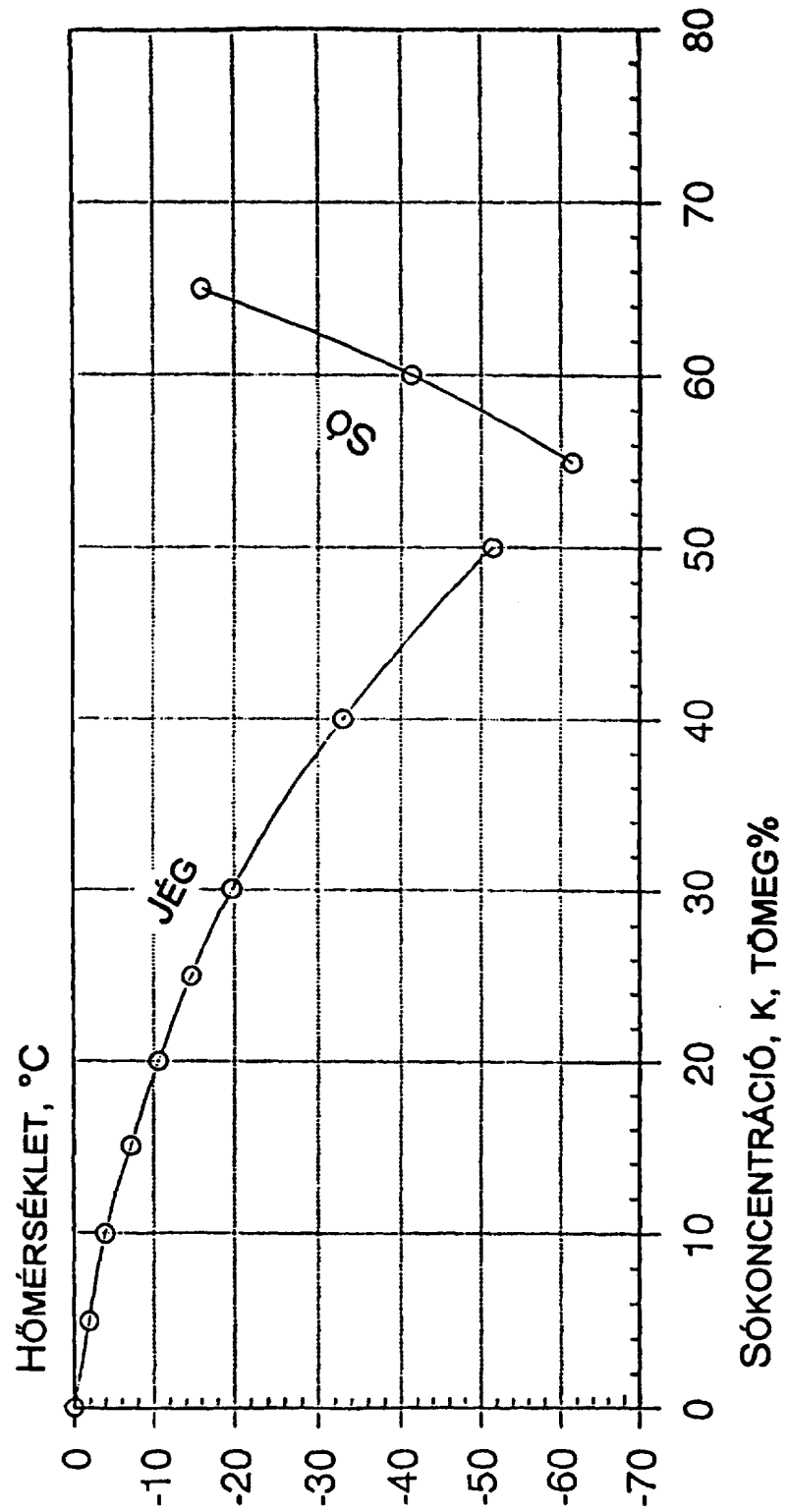
12. A 9–11. igénypontok bármelyike szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a kálium-formiát-oldat 500–2500 ppm koncentrációban bóraxot tartalmaz.

13. A 9–12. igénypontok bármelyike szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a kálium-formiát vizes oldata festéket, előnyösen xilénol-narancs festéket tartalmaz.

14. A 13. igénypont szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a festék 10–50 ppm, előnyösen 20–40 ppm koncentrációban van jelen.

15. A 9–11., 13., 14. igénypontok bármelyike szerinti hideghordozó, *azzal jellemezve*, hogy a hideghordozó pH-indikátort, előnyösen fenolftaleint tartalmaz <100 ppm koncentrációban.

1. ÁBRA



2. ÁBRA

