



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251794

(11)

(B3)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 K 5/00

(22) Přihlášeno 19 07 85
(21) PV 5370-85

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu KARDOS PÉTER, KÁLMÁN TIBOR,
KERTI JÓZSEF, VARNAI ISTVÁN, BUDAPEŠT (MLR)
(73) Majitel patentu KOMÁROMI KÖLAJIPARI VÁLLALAT, KOMAROM (MLR)

(54) Kapalina pro sdílení tepla

Kapalina pro sdílení tepla obsahuje 2 až 12 hmotnostních dílů vody, močovinu a/nebo formamid a/nebo dimethylformamid, v množství nejvýše 4 hmotnostní díly, dusičnanu amonného v množství nejvýše 7 hmotnostních dílů a popřípadě ethylen-glykol nejvýše ve stejném objemovém množství jako shora uvedené složky, jakožto hlavní složky, a nejvýše objemově nebo hmotnostně 0,3 % inhibitoru koroze, vztaženo na objem nebo hmotnost kapaliny jako celku. Použitím této kapaliny se odstraní nedostatky spojené s používáním glykolu zcela nebo z největší části, přičemž kapalina představuje také netoxickou kapalinu pro sdílení tepla vhodnou pro isopiesticke sušení.

Vynález se týká několikasožkové kapaliny pro sdílení tepla, která má široké použití. Kapaliny pro sdílení tepla podle vynálezu se může používat pro chlazení spalovacích motorů, jako chladicích systémů tepelných centrál neznečišťujících životní prostředí, pro průmyslové chladicí a mrazicí stroje a pro chladicí a mrazicí stroje pro domácnost a pro otevřené a zavřené sluneční kolektory, pro chemické průmyslové duplikátory a autoklávy a pro isopiestic-
ké (stejnotlaké) sušení.

V průmyslu se používá různých druhů kapalin pro sdílení tepla. Vody se používá všude tam, kde se jí může použít, jelikož je levná, neznečišťuje okolí a nemá nepříznivé zdravotní účinky, je nehořlavá, má jen mírné korozní působení a její specifické teplo je vysoké. Velkým nedostatkem tohoto použití je, že objem vody vzrůstá po zmrazení o 9 % a dochází proto k poškození uzavřených zařízení. Z hlediska tepelných centrál, vyžadujících velkou chladicí kapacitu je dalším nedostatkem, který má velký význam v oblastech s nedostatkem vody, že voda má velmi nízkou teplotu varu, a proto poměrně vysoký tlak. Proto je rychlost odpařování vysoká a případné nežádoucí ztráty vody mohou být významné.

Poměrně nízká teplota varu může být také nevýhodná, jelikož v důsledku varu vody například ve slunečních kolektorech a v chladicích systémech vozidel dochází k vážným provozním potížím. Je proto žádoucí rozšířit obor teploty, ve kterém může být kapalina pro sdílení tepla použita, to znamená zvýšit její teplotu bodu varu.

Dalším nedostatkem vody je, že se jí nemůže použít pro isopiestic-
ké sušení. Pod výrazem "isopiestic-
ké sušení" se rozumí procesy, při kterých se obsah vody sušené látky citlivé k teplu (například kukuřice, pšenice) odstraňuje pomocí kapaliny absorbující vodu při teplotě místnosti. Sušená látka a kapalina se udržují v téměř uzavřeném sušicím prostoru, přičemž vzduch cirkuluje pomocí ventilátoru. Voda, absorbovaná kapalinou, se odstraňuje přetržitým nebo kontinuálním destilováním kapaliny a kapalina se periodicky nebo kontinuálně vrací do sušicího prostoru. Tak se nejen předchází nežádoucímu zahřívání sušené látky, ušetří se však i větší množství energie ve srovnání s technikou sušení teplým vzduchem.

Teplota tuhnutí se může snížit a teplota varu se může zvýšit přimísením dobře rozpustných sloučenin do vody. Tyto jevy, tak zvané kryoskopické jevy, se mohou znásobit, jestliže se ve vodě rozpustí silné elektrolyty, jelikož elektrolytická disociace ve vodě vede ke vzrůstu zdánlivé koncentrace i v koncentrovaných roztocích. Ve velké míře používaný, dobře rozpustný silný elektrolyt disociující na tři ionty, je chlorid vápenatý. Nedostatkem jeho použití je podobně jako v případě jiných chloridových sloučenin, rychlé korozní působení na kovové konstrukční součásti, zvláště v případech, kdy je teplota trvale nebo periodicky vysoká. Zvláštním nedostatkem chloridových iontů je, že způsobují místní korozi (jako je například koroze důlková, koroze ve sparách a interkrystalická koroze, čímž dochází v některých případech k opotřebování zařízení i když jeho stěny jsou v podstatě neporušeny. Podobné problémy jsou při použití i jiných chloridových sloučenin, zatímco použití kyselých a zásaditých roztoků omezují předpisy týkající se zdravotní nezávadnosti a čistoty životního prostředí vedle jejich korozivního působení.

Nížší alkoholy, ketony, uhlovodíky (například benzin) a cyklohexanon jsou výhodné z hlediska jejich nemrznoucích vlastností, jsou však hořlavé, jejich páry s vodou vytvářejí pěnící směsi, většina z nich je toxická a mají nízkou teplotu varu. Kromě toho sloučeniny s teplotou varu nižší než má voda jsou nevhodné pro isopiestic-
ké sušení. Dalším nedostatkem shora uvedených rozpouštědel je skutečnost, že jejich tepelná kapacita, vztažená na hmotnostní jednotku (specifické teplo), je malá (přibližně 30 až 40 % specifického tepla vody). Když je jejich hustota menší než jedna, je jejich specifické teplo, vztažené na hmotnostní jednotku, ještě mnohem menší. Tato skutečnost má praktický význam, jelikož se kapalin pro sdílení tepla používá v zařízeních s předem určeným objemem.

Vodných roztoků ethylenglykolu se v praxi v široké míře používá jakožto kapaliny pro sdílení tepla pro jejich četné přednosti. Glykol je mísitelný s vodou v jakémkoliv poměru, je mírně hořlavý a výbušný, jeho specifické teplo je přibližně dvakrát větší než shora uvedených organických sloučenin, je bezbarvý a poměrně odolává zamrznutí. Specifické teplo a teplota tuhnutí závisí na poměru glykolu a vody, přičemž specifické teplo vzrůstá a teplota tuhnutí klesá s klesajícím obsahem vody. Nejnižší teplota tuhnutí připadá eutektické směsi obsahující 60 % glykolu. Další výhodou je, že objem směsi glykolu a vody nevzrůstá po zamrznutí, takže nedochází k poškození zařízení.

Shora uvedené přednosti jsou však spojeny s některými technickými nedostatky, které omezují další použitelnost směsí glykolu a vody i když cena glykolu není podstatná. Ethylenglykol je vysoce toxický a jelikož se snadno zamění s ethanolem, dochází ke smrtelným otrávám. V důsledku své toxicity znečišťuje životní prostředí, a proto se nemůže vypouštět do odpadní vody. Na druhé straně je jeho používání omezeno skutečností, že konsistence směsi v poměru 1:1, která je z praktického hlediska důležitá, představuje nethixotropickou hmotu i při teplotě -31°C (ačkoliv teplota tuhnutí této směsi je -38°C), a proto se tato směs nemůže čerpat. Takže je nutno uvažovat nejen teplotu tuhnutí směsi, ale také poměrně úzký obor teploty, při které má směs nethitropickou viskozni konzistenci, označovanou dále jako "limit tekutosti", který má také velký význam z praktického hlediska. Limit tekutosti při -31°C se nemůže změnit měněním poměru glykolu a vody, a proto se směsi glykolu a vody nemůže použít pro sdílení tepla při teplotách pod -30°C . Nemrznoucí charakter a parametry tekutosti směsi se mění s postupující dobou. V důsledku pomalé polymerace glykolu se směs musí nahrazovat čerstvou směsí, což představuje další technologické a ekonomické nedostatky.

Úkolem vynálezu je proto vyvinout novou kapalinu pro sdílení tepla, která by splňovala tyto požadavky:

- její teplota varu by byla vyšší než teplota varu vody,
- její specifické teplo by bylo podobné jako specifické teplo vody,
- její teplota tuhnutí by se měnila měněním složení, v případě potřeby se limit tekutosti mohl snížit pod -31°C ,
- její objem by po zmrazení nevzrůstal,
- byla by v jakémkoliv poměru mísitelná s vodou,
- nebyla by toxická, výbušná a hořlavá a neznečišťovala by životní prostředí,
- byla by mísitelná se směsí glykolu a vody,
- byla by bez zápachu (aby neznečišťovala ovzduší),
- byla by nekorozivní a její korozní působení by nebylo vyšší než směsi glykolu a vody.

Předmětem vynálezu je tudíž kapalina pro sdílení tepla sestávající z vody, močoviny a dusičnanu amonného a popřípadě z glykolu jakožto z hlavních složek, přičemž hmotnostní poměr močoviny a dusičnanu amonného je 1:1,50 až 1:2,00, s výhodou 1:1,75. Roztok může dále obsahovat pufr k nastavení hodnoty pH na 8,0 až 8,5 a inhibitor koroze k předcházení koroze kovových součástí.

Vynález je založen na teoretických poznatcích, že $-\text{NH}_2$ skupiny určitých ve vodě rozpustných amidických sloučenin (například formamid, močovina, ethanolamin, fenylendiaminy, dimethylformamid nebo jejich směsi (mají sklon k protonaci, k vytváření prototropických asociátů a vodíkových můstků v přítomnosti vody a solí, schopných vytvářet po hydrolyze kyseliny, zvláště amonných solí. Jestliže je tato protonace spojena s vytvořením hydroxidu amonného, dochází k přesolení, amidická sloučenina a aminová sůl, hydrolyzující acidicky, navzájem zvyšují vzájemnou rozpustnost. Tohoto jevu se také využívá při přípravě kapalných hnojiv. Jestliže se močovina a dusičnan amonný společně rozpustí ve vodě, koncentrace jak močoviny tak dusičnanu amonného podstatně překročí koncentraci nasycení vodných roztoků močoviny a vodných roztoků dusičnanu amonného v takto získaných roztocích tří složek, vody, močoviny a dusičnanu amonného, ačkoliv k chemické reakci nedochází.

Vynález je dále založen na poznatku, že v systému voda, amidická sloučenina, amonná sůl, zvláště voda, močovina, dusičnan amonný, se vlastnosti nedají předpovídat jednoduchým součtem parametrů charakteristik různých roztoků. To znamená nejen podmínky rozpustnosti, ale také teplota tuhnutí, teplota varu, limit tekutosti a specifické teplo se mimořádně mění zvláště když se přidá glykol do roztoku jakožto hlavní složka. V tomto případě není roztok příznivý z hlediska znečišťování životního prostředí, příznivě se však kombinují výhodné vlastnosti obou kapalných systémů. Například se limit tekutosti může podstatně rozšířit ve srovnání se systémem voda - glykol. Na druhé straně, jestliže se kapalina pro sdílení tepla obsahující glykol zředí jiným nehořlavým a netoxickým rozpouštědlem, snižují se nebezpečné vlastnosti glykolu v přímém poměru se zředěním.

Pokusy se potvrdilo, že korozní působení roztoku močovina - voda - dusičnan amonný je menší než systému glykol - voda, jestliže se hodnota pH systému močovina - voda - dusičnan amonný upraví na 8,0 až 8,5 a inhibitory, s výhodou přísady obsahující thiomochovinu, alkylpolyglykolester a/nebo hexamethylentetramin jakožto účinné složky se přidávají v koncentraci 0,1 až 0,2, nejvýše 0,3 %, přičemž se procenta míní hmotnostně nebo objemově.

Roztoky, obsahující shora uvedené složky, splňují shora uvedené požadavky. Zároveň se poměr složek může měnit v širokých hranicích koncentrace, čímž je možno dosáhnout nejvýhodnějších výsledků z hlediska teploty tuhnutí a limitu tekutosti, pokud je hmotnostní poměr dusičnanu amonného a močoviny 1,50 až 2,0, s výhodou 1,75.

Vynález objasňují následující příklady praktického provedení, které však vynález nijak neomezuje.

P ř í k l a d 1

Kapalina pro sdílení tepla vhodná pro isopiesticke sušení

Smísí se 2 hmotnostní díly vody, 4 hmotnostní díly močoviny a 7 hmotnostních dílů dusičnanu amonného. Jelikož rozpouštění představuje silně endotermickou reakci, provádí se míšení ve vyhřívatelném duplikátoru vybaveném míchadlem. Hodnota pH směsi se upraví na 7,2 přidáním uhličitanu draselného, načež se přidá jakožto inhibitor 2,5 litrů hydrogenfosforečnanu draselného a hexamethylentetraminu na 1 m³ směsi. Hustá, viskozní kapalina takto připravená má tyto vlastnosti:

teplota tuhnutí	+7,5 °C
teplota varu	123,0 °C
hustota	1 348,0 kg/m ³

Kapaliny se s výhodou používá pro isopiesticke sušení pro její vysokou teplotu varu.

Na druhé straně je vhodná jako nemrznoucí kapalina jestliže se přidá voda, jelikož její teplota tuhnutí po přidání vody rychle klesá. Směs se může přímo připravit ve výrobě močoviny a dusičnanu amonného za úspory nákladného destilačního stupně. Nemrznoucí roztoky se mohou připravit přidáním vody a popřípadě glykolu do uvedené směsi. Transport koncentráty je ekonomičtější ve srovnání s transportem nemrznoucí kapaliny obsahující větší množství vody.

P ř í k l a d 2

Nemrznoucí kapalina prostá glykolu

Roztok, obsahující 8 hmotnostních dílů vody, 4 hmotnostní díly močoviny a 7 hmotnostních dílů dusičnanu amonného, se připraví dvěma odlišnými způsoby: přímým míšením jednotlivých složek a zředěním roztoku podle příkladu 1 vodou; přísady, uvedené v příkladu 1, se rovněž přidají do roztoku. Takto získaná směs má tyto vlastnosti:

teplota tuhnutí	-28,8 °C
limit tekutosti	-28,8 °C
teplota varu	110,5 °C
hustota	1 234,0 kg/m ³
specifické teplo	3,24 J/°C.cm ³ (při teplotě 20 až 25 °C)

Připomíná se, že specifické teplo výhodné směsi glykolu a vody v poměru 1:1 je stejné jako kapaliny, připravené podle tohoto příkladu. Směs podle tohoto příkladu neobsahuje glykol, její limit tekutosti však dosahuje -31 °C, což je hodnota dosažitelná při nejvýhodnějším poměru směsi glykolu a vody.

Močovina se může zčásti nebo úplně nahradit jinými shora uvedenými amidickými sloučeninami. Tak se mohou vlastnosti kapaliny měnit v široké míře, například teplota tuhnutí se může snížit pod -30 °C. Avšak takový požadavek se vyskytne jen ve zvláštních případech, jelikož je zřídka zapotřebí nemrznoucích kapalin uspokojujících při teplotě pod -30 °C.

Objem kapaliny podle příkladu nevzrůstá po zmrznutí a jelikož vysrážené krystaly nevyplňují beze zbytku prostor, nenarušují inkrustace kovové stěny zařízení. Kapalina není toxická když přichází do styku s pokožkou nebo když se dostane do úst a může se jí používat jakožto hodnotného hnojiva. Popřípadě se může mísit s fosforečnanem a se sloučeninou draslíku a může se tak převádět na smíšené hnojivo po odstranění z přístroje. Uváží-li se, že obecně není nutno chladit na teploty kolem -30 °C a pod -30 °C, zamrzání směsi (jelikož se nepoškozuje přístroj) není nevýhodné, jelikož tání směsi je endotermické a chladí systém. V takových případech se "sdílením tepla" míní využití latentního tepla, jelikož když je okolí chladnější než -30 °C odvádí se teplo z chlazeného stroje pracujícího při vyšší teplotě než je -30 °C.

Jestliže se má teplota tuhnutí a limit tekutosti dále snižovat například na hodnoty pro směs glykolu a vody, je možno toho dosáhnout přidáním glykolu nebo směsi glykolu a vody, jak bude uvedeno v dalších příkladech.

P ř í k l a d 3

Nemrznoucí chladicí kapalina obsahující glykol

Připravuje se směs obsahující 43,2 litry vody, 28 litrů glykolu, 15,6 kg močoviny a 27,3 kg dusičnanu amonného a přísady uvedené v příkladu 1. Stejný roztok se může získat, jestliže se 28 objemových dílů glykolu a 12 objemových dílů vody přidá do 60 objemových dílů směsi podle příkladu 2. Získaná směs má tyto vlastnosti:

teplota tuhnutí	-38,0 °C
limit tekutosti	-37,0 °C
teplota varu	112,5 °C
hustota	1 178,0 kg/m ³
specifické teplo	2,56 J/°C.cm ³ (při teplotě 20 až 25 °C)

Směs obsahuje objemově 28 % glykolu. Jestliže se připraví směs glykolu a vody s toutéž teplotou tuhnutí, je zapotřebí objemově 50 % glykolu. Avšak limit tekutosti takové směsi glykolu a vody je jen -31 °C, i když je to optimální případ. Směs podle vynálezu současně umožňuje snížit limit tekutosti a uspořit 22 % nebo 44 % glykolu ve srovnání s běžnými roztoky. Také se zmenšují určité nedostatky vyplývající z přítomnosti glykolu.

P ř í k l a d 4

Super nemrznoucí chladicí kapalina obsahující glykol

Podle příkladu 1 se smísí 39,9 litrů vody, 38,5 litrů glykolu, 11,7 kg močoviny, 20,5 kg dusičnanu amonného a přísady podle příkladu 1. Tatáž směs se může získat, jestliže se přimísí 38,5 objemových dílů glykolu a 16,5 objemových dílů vody do 45 objemových dílů kapaliny podle příkladu 2. Získaná směs má tyto vlastnosti:

teplota tuhnutí	-48,5 °C
limit tekutosti	-45,0 °C
teplota varu	113,0 °C
hustota	1 156,0 kg/m ³
specifické teplo	3,0 J/°C.cm ³ (při teplotě 20 až 25 °C)

Je možno pozorovat, že po snížení teploty tuhnutí rozdíl mezi teplotou tuhnutí a limitem tekutosti postupně vzrůstá. Jestliže se má dosáhnout toliko snížení teploty tuhnutí bez zřetele na limit tekutosti, pak se může dosáhnout teploty tuhnutí dokonce -69 °C v případě směsi přidáním 59,9 objemových dílů glykolu a 25,5 objemových dílů vody do 15 objemových dílů směsi podle příkladu 2. Naopak nejnižší teplota tuhnutí směsi glykolu a vody je -57 °C. Teplota tuhnutí systému glykolu a vody eutektického složení se může snížit o přibližně 12 °C za použití přibližně stejného množství glykolu, ačkoliv praktické použití takového systému je omezeno problémy tekutosti.

Výhodou kapaliny pro sdílení tepla podle vynálezu je, že se zcela nebo z největší části odstraní nedostatky při použití glykolu, přičemž se teplota tuhnutí a limit tekutosti roztoku může podstatně snížit, takže je možno používat kapaliny v širokém oboru teplot. Zároveň byla vyvinuta netoxická kapalina pro sdílení tepla vhodná pro isopiesticke sušení, takže se nejen může ušetřit značné množství energie, ale je možno eliminovat zahřívání v případě látek citlivých k teplotě.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Kapalina pro sdílení tepla vyznačená tím, že obsahuje 2 až 12 hmotnostních dílů vody, močovinu a/nebo formamid a/nebo dimethylformamid, v množství nejvýše 4 hmotnostních dílů dusičnanu amonného v množství nejvýše 7 hmotnostních dílů a popřípadě ethylenglykol nejvýše ve stejném objemovém množství jako jsou shora uvedené látky jakožto hlavní složky a nejvýše hmotnostně 0,3 % nebo objemově 0,3 % inhibitoru koroze, počítáno na celkovou hmotnost nebo na celkový objem kapaliny.

2. Kapalina podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje dusičnan amonný a močovinu v poměru 1,5 až 2,0, s výhodou 1,75.

3. Kapalina podle bodu 1, vyznačená tím, že má hodnotu pH upravenou pufrům na nejvýše 7,5.

4. Kapalina podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje jakožto inhibitory thiomčovinu, alkylpolyglykolestery nebo hexamethylentetramin, s výhodou jejich směs.