

На правах рукописи

УДК 621.564.3

Галкин Михаил Леонидович

**Повышение энергоэффективности и промышленной безопасности  
систем холодоснабжения с промежуточным  
хладоносителем**

05.04.03 – Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной  
техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения

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

Москва 2013

Работа выполнена в Обществе с ограниченной ответственностью  
«Спектропласт»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой  
«Криогенной техники» ФГБОУ ВПО «СПбНИУ  
ИТМО»

Борзенко Евгений Иванович

доктор технических наук, профессор, генеральный  
директор ООО НТВЦ «ЭДУКОН»

Сапожников Владимир Борисович

доктор технических наук, профессор, руководитель  
проблемной научно-исследовательской лаборатории  
«Мембранные процессы в биотехнологии и пищевой  
промышленности» ФГБОУ ВПО «МГУПП»

Семенов Геннадий Вячеславович

Ведущая организация: ОАО «ВНИИХОЛОДМАШ-ХОЛДИНГ»,  
127410, г. Москва, Алтуфьевское шоссе, 79А., стр.3


Защита состоится «09» апреля 2014 г. в 14 час. 30 мин. в конференц  
зале 314э на заседании диссертационного совета Д.212.141.16 при ФГБОУ  
ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана, расположенном по адресу: 105005, Москва,  
2-я Бауманская ул., д. 5., стр.1, МГТУ им. Н.Э. Баумана

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО МГТУ  
им. Н.Э. Баумана.

Отзывы и замечания на автореферат в двух экземплярах, заверенных  
печатью учреждения, просим направлять по вышеуказанному адресу на имя  
ученого секретаря диссертационного Совета Д.212.141.16.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» февраля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.141.16,  
кандидат технических наук, доцент



Колосов М.А.

**Актуальность работы.** Основную роль в обеспечении продовольственной безопасности страны играют промышленные системы холодоснабжения (СХ), создающие температурно-влажностные условия для обработки и хранения пищевой продукции. Они составляют самую большую часть всего производимого и эксплуатирующегося в стране холодильного оборудования.

Монреальский (Постановление №539 правительства РФ от 27.08.2005г.) и Киотский (ФЗ 128-ФЗ от 4 ноября 2004 г.) протоколы, а также ряд государственных документов по энергосбережению (ФЗ-261ФЗ «Об энергосбережении...») требуют повсеместного возврата к использованию аммиака (R717) в качестве хладагента СХ. С другой стороны требования документов (ФЗ 116-ФЗ от 21 июля 1997 г. «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», «Правила безопасности аммиачных холодильных установок» ПБ 09–595–03 и др.) диктуют снижение аммиакоемкости в действующих СХ. Основным решением на современном этапе, позволяющим удовлетворить всем вышеперечисленным требованиям, является использование СХ со вторичным контуром. Поэтому существенная доля по холодопроизводительности СХ приходится на установки со вторичным контуром, в которых теплота отводится от охлаждаемого объекта к испарителю холодильной машины посредством рабочей жидкости – промежуточного хладоносителя. Однако повышение энергозатрат на выработку холода в СХ с промежуточным хладоносителем по сравнению с системами непосредственного кипения в диапазоне температур от минус 10 °С до минус 40 °С составляет 15 ... 20 %. При этом существенное влияние на эффективность, надежность и безопасность СХ оказывают свойства хладоносителя, циркулирующего во вторичном контуре (**ВК**) систем холодоснабжения.

Актуальность прогнозирования эффективности и безопасности холодильного оборудования обусловлена тем, что в настоящее время более восьмидесяти процентов действующих на территории России хладокомбинатов построено 30 ... 50 лет назад, а износ оборудования составляет до 70 %.

Проектные организации при проектировании новых СХ выбирают хладоносители по табличным данным теплофизических характеристик (плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость и др.) без учета возможных изменений в процессе эксплуатации. Полный комплекс критериев, к которым также относятся изменения свойств хладоносителя в процессе эксплуатации, и учет факторов, влияющих на эти изменения, на практике не применяются. Отсутствуют научные подходы к выбору критериев оценки безопасности, надежности и эффективности работы ВК в условиях длительной эксплуатации.

Вместе с тем применение промежуточных хладоносителей с низкой коррозионной активностью, высокой химической и термодинамической стабильностью, а также необходимыми теплофизическими и антибактериальными свойствами позволяет значительно повысить эффективность (в том числе энергоэффективность) работы холодильных систем, особенно в усло-

виях продолжительной эксплуатации оборудования.

В последнее время появилось значительное количество новых типов хладоносителей на основе ацетата и формиата калия, на основе  $\text{CO}_2$  и др., существенно превосходящих, например хладоносители на основе спиртов, по некоторым характеристикам. Однако, по вопросам коррозионной, токсикологической, микробиологической и органолептической безопасности (при их вероятном попадании в охлаждаемую продукцию) они в ряде случаев значительно уступают спиртовым. Научное обоснование применения новых хладоносителей на основе органических солей находится на начальной стадии, поэтому затруднен выбор и оценка показателей для определения их безопасности и долговечности. Отсутствует длительный и массовый производственный опыт эксплуатации и восстановления свойств этих хладоносителей.

Поэтому актуальна разработка технологий и добавок, повышающих эксплуатационную безопасность широко распространенных в настоящее время хладоносителей на основе пропиленгликоля. Актуальна проблема восстановления свойств действующих хладоносителей и вторичного контура системы холодоснабжения (ВКСХ) в производственных условиях. Актуально создание современного энергоэффективного низкотоксичного хладоносителя.

**Цель работы.** Обеспечение энергоэффективности, безопасности и стабильности во времени параметров холодильных процессов в условиях длительной эксплуатации ВКСХ.

**Цель работы достигается путем решения следующих задач:**

1. Выявление комплекса критериев, ответственных за стабильность свойств хладоносителя с учетом его длительной эксплуатации в различных условиях.
2. Разработка алгоритмов расчета и прогнозирования энергоэффективного и безопасного срока эксплуатации хладоносителя в холодильном оборудовании.
3. Разработка на основе выявленных критериев и созданного алгоритма производства новых видов хладоносителей, обеспечивающих повышение удельных характеристик теплообмена, отвечающих требованиям энергоэффективности, а так же длительного срока эксплуатации с учетом биологических рисков, электрохимической коррозии, разрушения уплотнительных материалов, проникновения хладоносителя в охлаждаемую продукцию и охлаждаемой продукции в хладоноситель.
4. Разработка методов и способов снижения скорости осадкообразования и накипеобразования во вторичном контуре холодильного оборудования для интенсификации тепломассопереноса действующих СХ с ВК.
5. Организация длительного мониторинга эксплуатационных свойств хладоносителей на предприятиях разного профиля.
6. Разработка (по итогам анализа опыта промышленной эксплуатации

хладоносителей в сочетании с лабораторными исследованиями хладоносителей) комплексов корректирующих добавок для регенерации хладоносителей, позволяющих без остановки СХ в производственных условиях восстановить работоспособность действующего ВКСХ и хладоносителя, в том числе разработки составов для улучшения вязкостных и восстановления эксплуатационных (коррозионных, микробиологических и теплофизических) свойств хладоносителей. Организация серийного производства новых хладоносителей и комплекса добавок для хладоносителей.

**Научная концепция.** Научное прогнозирование поведения рабочих тел СХ и анализ динамики изменения эксплуатационных параметров СХ с ВК, продуктов их взаимодействия с конструкционными материалами и охлаждаемыми продуктами в длительном временном и широком температурном интервалах для системного моделирования и управления эксплуатационными свойствами СХ с ВК, повышения их энергоэффективности, стабильности и безопасности.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Разработаны оригинальные защищенные патентом составы хладоносителей, отвечающие критериям высокой энергоэффективности и длительного срока эксплуатации.
2. Получены новые расчетные и экспериментальные данные по параметрам безопасности различных типов хладоносителей; предложена классификация хладоносителей по видам опасности, условиям проявления опасностей и рискам, связанным с их эксплуатацией.
3. Впервые получены обобщенные зависимости влияния изменения ионного состава хладоносителя в процессе эксплуатации на его коррозионную активность, а также на его токсикологические свойства.
4. Впервые, применительно к хладоносителям получены зависимости влияния некоторых видов микроорганизмов на коррозионную активность хладоносителя и его теплофизические свойства.
5. Разработаны технология и составы для одновременного восстановления эксплуатационных свойств хладоносителей и эффективности теплообмена действующего ВКСХ, в том числе без остановки холодильного цикла предприятия.
6. Разработаны методики:
  - оценки коррозионной активности хладоносителя при температуре его эксплуатации ниже 0 °С, в том числе ускоренных испытаний с учетом изменения состава хладоносителя, ингибиторов коррозии, изменения концентрации растворенных газов;
  - мониторинга состояния хладоносителя, биомониторинга и борьбы с микробиологической опасностью в ВКСХ, в том числе на предприятиях пищевой промышленности.

## **Практическая значимость работы.**

1. Разработана и запущена в производство серия энергоэффективных хладоносителей на основе пропиленгликоля с улучшенными теплофизическими и антимикробными свойствами и пониженной скоростью осадкообразования и коррозионной активностью ХНТ-НВ (ТУ 2422-011-11490846-07).

2. Создано и пущено в эксплуатацию производство мощностью более 1000 тонн в год по изготовлению хладоносителей, корректирующих присадок, в том числе для повышения энергоэффективности и стабильности теплообменных характеристик СХ, снижения коррозионной активности хладоносителей, предотвращения образования осадков на поверхности теплообменного оборудования. (Выбрана технологическая модель производства, разработан проект, установлено и запущено в эксплуатацию технологическое оборудование, выпущена опытная партия и произведена государственная сертификация производства, произведена государственная гигиеническая сертификация продукции для применения хладоносителей и корректирующих добавок на пищевых производствах, а так же в системах кондиционирования и отопления общественных зданий и спортивных сооружений).

3. Разработана новая, более точная модель проведения ускоренных коррозионных испытаний хладоносителей, учитывающая изменение в процессе испытаний анионно-катионного состава хладоносителя, а также роль изменяющегося при образовании накипно-коррозионных слоев электрического потенциала поверхностей конструкционных материалов вторичного контура.

4. Разработана технология восстановления работоспособности хладоносителей и оборудования в условиях производства без остановки оборудования.

5. Впервые разработана и внедрена методика применения нового типа энергоэффективного и безопасного хладоносителя на основе пропиленгликоля для изношенной системы, ранее длительное время эксплуатирующейся на водном растворе  $\text{CaCl}_2$ .

6. Впервые разработана и внедрена технология регенерации длительное время эксплуатировавшегося хладоносителя, использующая принципы, изложенные в уравнении Гиббса.

7. Разработаны методики:

– проведения мониторинга состояния вторичного контура в процессе его длительной эксплуатации, в том числе коррозионной активности, хладоносителя;

– проведения биомониторинга хладоносителя.

### **На защиту выносятся:**

1. Результаты лабораторных и производственных испытаний разработанных и промышленно освоенных энергоэффективных хладоносителей,

имеющих срок эксплуатации, сравнимый со сроком эксплуатации оборудования, обеспечивающие безопасность ВКСХ при долговременной эксплуатации.

2. Результаты оценки влияния на безопасность СХ различных групп хладоносителей, полученные расчетным и экспериментальным путем.

3. Результаты теоретических и экспериментальных исследований по определению влияния содержания продуктов коррозии в составе (изменения ионного состава) хладоносителя на его коррозионную активность, а также на его токсикологические свойства.

4. Результаты экспериментальных и теоретических исследований зависимости влияния видов микроорганизмов и их концентрации на коррозионную активность хладоносителя.

5. Результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния биозаражения хладоносителей на их гидродинамические и теплофизические свойства.

6. Методы анализа и оценки эксплуатационных характеристик хладоносителей, длительно эксплуатирующихся в холодильных системах действующих предприятий и причин снижения эффективности и безопасности хладоносителей и ВКСХ.

7. Метод оценки коррозионной активности хладоносителя при температуре его эксплуатации (ниже 0 °С), в том числе ускоренных испытаний с учетом изменения анионного и катионного составов хладоносителя, расхода ингибиторов коррозии, изменения концентрации растворенных газов.

8. Метод биомониторинга и борьбы с микробиологической опасностью в ВКСХ.

9. Метод восстановления эффективности и безопасности (регенерации) эксплуатируемого хладоносителя, в том числе без остановки холодильного цикла предприятия.

10. Метод восстановления энергоэффективности действующего ВКСХ.

**Внедрение результатов работы.** Энергоэффективные хладоносители на основе пропиленгликоля с улучшенными теплофизическими и антимикробными свойствами и пониженной коррозионной активностью ХНТ-НВ (ТУ 2422-011-11490846-07) внедрены в ТЦ «Ашан», г. Москва и г. Уфа, ТЦ «Икеа», МО, Агрофирма «Белая дача», г. Москва и др.

Разработанные хладоносители и корректирующие добавки для СХ с ВК внедрены на более 100 действующих предприятиях в разных областях промышленности: ООО «Одинцовская кондитерская фабрика "Коркунов"» (Московская область), ОАО «Кондитерский концерн Бабаевский» (г. Москва), ОАО «Рот Фронт» (г. Москва); ОАО «Корнет» (г. Москва); ООО «Ипатовский пивзавод» (Краснодарский край); ООО «Шебекинский овощной комбинат» (г. Шебекино, Белгородская обл.); ООО «Растительное масло «Лабинское» (Краснодарский край); ЗАО Московский завод плавленных сы-

ров «Карат» (г. Москва).

Кроме того, разработанные хладоносители применяются на ряде предприятий для охлаждения оснастки при производстве полимерных изделий, в том числе: ЗАО «ЛАЗЕР-ВИДЕО Мультимедиа» (г. Москва); ООО «Завод тарных изделий» (г. Самара); ООО ТД «ДЗЕРЖИНСКХИМПРОМСЕРВИС» (г. Дзержинск); ООО «Завод «ГРИНН Пластик» (г. Курск); ОАО «Метафракс» (г. Губаха).

Разработанные хладоносители применяются для кондиционирования общественных зданий, в том числе: Бизнес центр «Аврора» (г. Москва), ОАО «Рубин» (ТЦ «Горбушка») (г. Москва), Бизнес центр «Романов двор» (г. Москва), офисы ЦБ РФ и МНИБа и др.

Разработанная новая, более точная модель проведения ускоренных коррозионных испытаний хладоносителей, внедрена на ООО «ОПХ» филиал «Шихан» (г. Стерлитамак).

Разработанная технология восстановления работоспособности хладоносителей и оборудования внедрена на ОАО «Московский комбинат шампанских вин» (г. Москва) в условиях производства без остановки оборудования. Впервые разработана и внедрена методика заправки нового типа энергоэффективного и безопасного хладоносителя в старую систему из-под рассола на основе  $\text{CaCl}_2$ , позволяющая эксплуатировать хладоноситель до срока морального износа системы.

Разработанные методики мониторинга состояния вторичного контура в процессе его длительной эксплуатации, в том числе коррозионной активности, хладоносителя и биомониторинга хладоносителя внедрены на ЗАО МПБК «Очаково» (г. Москва, г. Пенза, г. Краснодар), ЗАО «КРАСНАЯ ПРЕСНЯ (ОРПО)» (г. Москва), ООО «Казанский жировой комбинат» (г. Казань) и др.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях: "О путях модернизации и уменьшения аммиакоемкости аммиачных холодильных установок и первоочередных мерах по снижению риска возникновения чрезвычайных ситуаций при их эксплуатации", г. Санкт-Петербург, 2002 г.; «О путях модернизации и уменьшения аммиакоемкости аммиачных холодильных установок и первоочередных мерах по снижению риска возникновения чрезвычайных ситуаций при их эксплуатации», г. Москва, 2002 г.; "АИС – СЛАРРИ и однофазные хладоносители", г. Санкт-Петербург, 2004 г., "Антикор-гальваносервис", г. Москва, 2004 г.; "Промышленная безопасность холодильных систем. Государственное регулирование, научно-исследовательские и проектные разработки, методы оценки и снижение риска", г. Москва, 2004 г.; "Индустрия холода в 21 веке", г. Москва, 2004 г.; «Безопасный холод» г. Санкт-Петербург, 2006 г.; "Искусственный холод: новые технологии, старые проблемы и их решения. Безопасность аммиачных

холодильных установок", г. Москва, 2006 г.; "Состояние и развитие техники и технологии низких температур", Москва 2008 г.; "Мировые тенденции и российский рынок АПК" "Индустрия холода как важнейшая составляющая АПК РФ", г. Москва, 2008 г.; "Состояние и перспективы холодильной отрасли", г. Москва, 2009 г.; «Инновационные технологии холодообеспечения в рыбохозяйственной отрасли» г. Москва, 2010 г.; "Состояние и перспективы развития индустрии холода, климатической техники и тепловых насосов" г. Москва, 2011г.; "Состояние и перспективы развития индустрии холода, климатической техники и тепловых насосов", г. Москва, 2012 г.; «Энергосберегающие технологии индустрии микроклимата и холода», г. Минск, 2012 г.; «Новое в мире холода», г. Димитровград, 2012 г.; «ЖКХ: развитие инфраструктуры для экологически безопасного и комфортного проживания», г. Ярославль, 2012 г.

Образцы продукции, изготовленные по результатам работы, выставлялись на профильных международных выставках и были награждены дипломами и медалями, среди которых: диплом 2-й специализированной выставки «Химэкспо-2001» (за разработку концентрата противокоррозионных и окрашивающих добавок для теплоносителей на основе пропиленгликоля); диплом 7-й Международной выставки «Агропродмаш-2002» (за концентраты добавок для хладоносителей на основе водного раствора пропиленгликоля, снижающих вязкость, температуру начала кристаллизации, коррозионную активность, пенообразование); диплом 9-й Международной специализированной торгово-промышленной выставки «Мороженое, замороженные продукты, индустрия холода-2002» (за разработку концентрата противокоррозионных добавок для хладоносителей); диплом 1 степени и золотая медаль 13-й Международной выставки химической промышленности «Химия-2005» (за нетоксичный хладоноситель и низкотемпературный теплоноситель на основе пропиленгликоля марки ХНТ); диплом и золотая медаль 10-й Юбилейной Международной выставки «Агропродмаш-2005»; медаль салона промышленной Собственности «АРХИМЕД 2011».

На разработанные хладоносители получены заключения санитарно-эпидемиологических служб РФ, рекомендующие их применение в пищевой промышленности, для систем кондиционирования общественных и жилых зданий. Получены рекомендации ОАО «Моспроект» и ВНИИКоррозии.

В 2002 году соискатель получил медаль «Лауреат ВВЦ» (Постановление №6 от 21.01.2002 г., Удостоверение №94). За большой личный вклад в развитие химической промышленности и многолетний добросовестный труд в 2005 г. соискатель награждён почётной грамотой Министерства промышленности и энергетики Российской Федерации, подписанной министром Христенко В.Б. Диссертанту присвоено почетное звание «Почетный химик» приказом №54п от 01 апреля 2009 г., подписанным министром Министерства промышленности и торговли Российской Федерации Христенко В.Б.

**Публикации.** Основное содержание опубликовано в 61 печатной работе, в том числе 19 в журналах из перечня, рекомендованного ВАК. Получено 7 патентов. Утверждены и зарегистрированы 7 технических условий.

**Личный вклад автора.** Все исследования (экспериментальные, аналитические и численные) в диссертационной работе выполнены лично автором, под его руководством и/или при его непосредственном участии.

Автором произведено: решение основных методических, теоретических и практических вопросов; построение расчетных моделей и проектирование экспериментальных стендов и установок; выбор режимов и способов измерений и проведение экспериментов в лабораторных и производственных условиях как у потребителей холода, так и при производстве хладоносителей; сбор, анализ и обработка результатов исследований в лабораторных и производственных условиях; разработка составов хладоносителей; разработка способов интенсификации теплообмена. Автор лично получал, обрабатывал и анализировал экспериментальные данные по теплообмену и гидродинамическому сопротивлению исследуемых сред в разных условиях эксплуатации. При организации производства хладоносителей автором проведены выбор модели и проектирование цеха по производству хладоносителей, расчет и подбор технологического оборудования, выбор методик входного контроля свойств сырья и готовой продукции, а также приборное оснащение заводской лаборатории.

**Достоверность полученных данных** обеспечивалась применением аттестованных измерительных средств, апробированных методик измерения и высокой повторяемостью полученных результатов. При выполнении работы использовались расчетно-аналитические методы исследований, применены методы математического моделирования, статистической обработки экспериментальных данных с использованием специализированных компьютерных программ. Для определения теплофизических параметров хладоносителей и физико-химического контроля образцов применяли усовершенствованные нами и известные методы.

В процессе исследований использовались труды отечественной школы ученых – холодильщиков: А.М. Архарова, Б.С. Бабакина, А.В. Бараненко, Г.А. Белозерова, Б.А. Иванова, И.М. Кальнина, В.В. Кириллова, Б.Т. Мариюка, Н.М. Медниковой, И.А. Рогова, Э.Г. Розанцева, В.Б. Сапожникова, А.Г. Трифонова, О.Б. Цветкова и других. Учтены труды ученых других стран.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и приложений. Общий объем работы изложен на 282 страницах, включая 32 таблицы, 64 рисунка и 15 страниц приложений. Список литературы включает 205 источников, из них 18 на английском языке.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, представлены научная концепция, научная новизна и практическая значимость работы.

**В главе 1** приводится обзор и анализ процессов, протекающих в ВКСХ и в хладоносителе, оказывающих влияние на энергоэффективность и надежность СХ. Установлены и исследованы основные факторы, оказывающие доминирующее влияние на коррозионную активность хладоносителей:

а) химическая природа компонентов хладоносителя и конструкционных материалов ВКСХ (металлических и неметаллических);

б) скорость изменения состава хладоносителя:

- расход целевых компонентов хладоносителя (ингибиторов, стабилизаторов, биоцидов, основного вещества и др.);

- повышение концентрации продуктов коррозии и коррозионно опасных ионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ );

в) изменение концентрации кислорода и возможность аэрации хладоносителя (отмечена специфика измерения коррозионной активности в открытых и закрытых ВК);

г) температура в процессе эксплуатации (рабочий и межоперационный режимы);

д) продолжительность и интенсивность эксплуатации ВК.

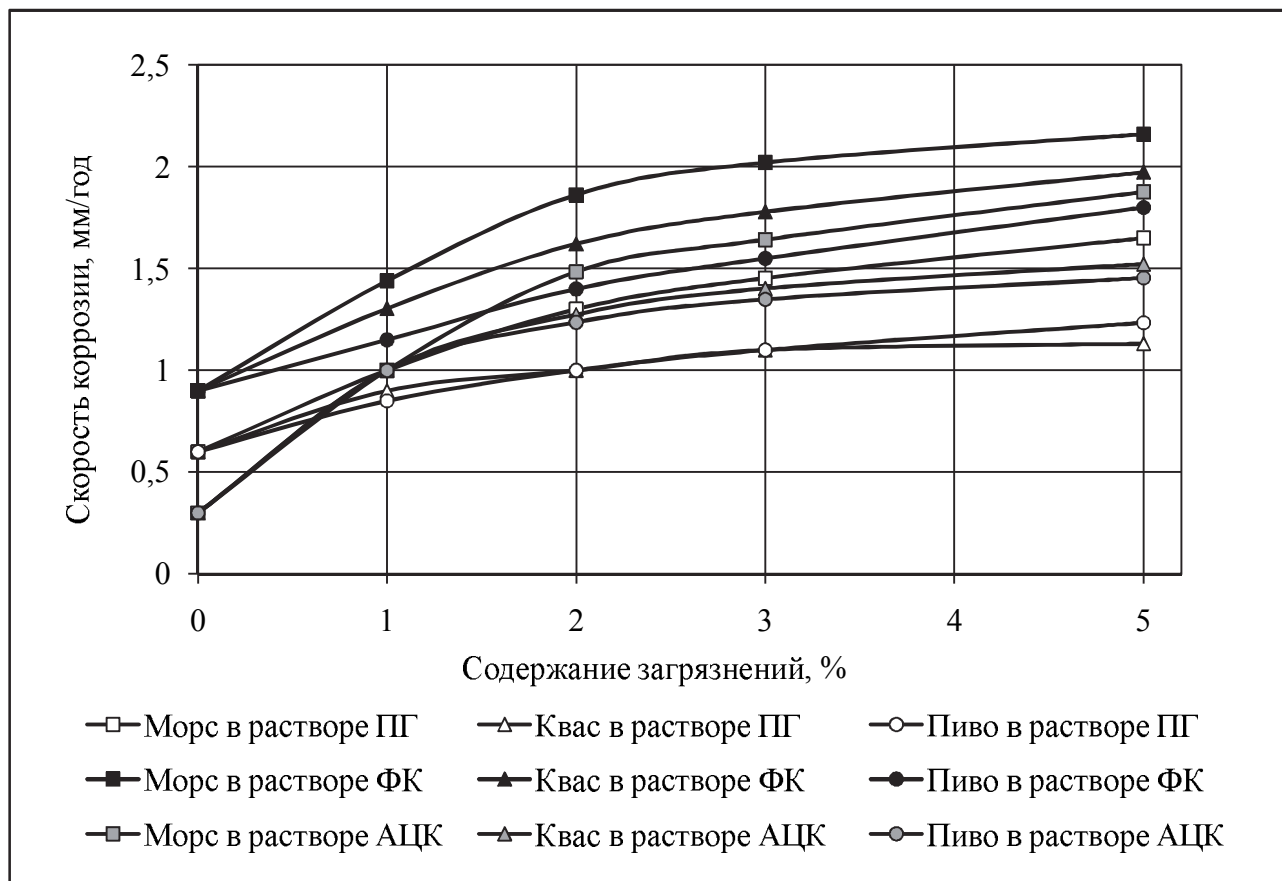
Выявлены основные причины изменения состава хладоносителя в процессе эксплуатации ВКСХ: испарение растворителя, накопление продуктов коррозии, попадание компонентов охлаждаемых продуктов, деструкция и миграция компонентов и др. Например, зависимость скорости коррозии Ст.20 (ГОСТ 1050-88) при 20 °С от концентрации в хладоносителях загрязнений в виде охлаждаемых продуктов (загрязнений) приведена на рис. 1.

Важно отметить, что контроль коррозионной активности хладоносителей производился по разработанной новой методике, учитывающей наличие примесей, биообрастания, растворимость кислорода и др.

Результаты исследования химической стойкости неметаллических (уплотнительных) материалов, используемых в ВКСХ показали, что высокую химическую стойкость в хладоносителях проявили этиленпропиленовый и бутадиеннитрильный каучуки. Бутадиеннитрильные (до 28 % нитрила) и изопреновые каучуки реагировали с ингибиторами коррозии, а стирольные, уретановые и полисульфидные растворялись в пропиленгликоле.

Установлено, также, что серьезную опасность при длительной эксплуатации неметаллических (прокладочных) материалов в контакте с хладоносителями представляет диффузия в хладоноситель компонентов из состава полимерных материалов (стабилизаторов, светостабилизаторов, пластификаторов и др.), которые могут взаимодействовать с ингибиторами коррозии как синергетики, или как антагонисты. Для солевых хладоносителей не рекомен-

дуются использовать припои, содержащие свинец, ввиду их быстрого растворения и потери герметичности ВКСХ, а также существенного повышения токсичности хладоносителя (табл. 1). Ингибиторы на основе аминов не рекомендуется применять для хладоносителей в ВК, выполненных из полиэтиленовых или поливинилхлоридных труб, так как ускоряется миграция пластификатора – диоктилфталата – из поливинилхлорида, происходит охрупчивание полиэтилена.



**Рис. 1.** Зависимость скорости коррозии водных растворов пропиленгликоля (ПГ), формиата калия (ФК) и ацетата калия (АЦК) без ингибиторов коррозии по отношению к стали Ст.20 при 20 °С в зависимости от содержания в них морса, кваса, пива

На основании проведенной систематизации свойств хладоносителей (см. табл. 4 диссертации) и классификации ситуаций, при которых хладоносители проявляют опасные для человека свойства (см. табл. 22 диссертации), сформулированы рекомендации по учету кинетики взаимодействия материалов ВК с хладоносителями, определено влияние на риски разных сочетаний хладоносителей и уплотнительных материалов.

По основным исследованным свойствам хладоносителей, включая степень воздействия хладоносителей на атмосферу, почву, водоёмы, пожароопасность, взрывоопасность, летучесть, биоаккумуляруемость, взаимодейст-

вие с конструкционными материалами ВК, предметом дальнейших исследований стали водные растворы пропиленгликоля как представляющие наименьшую опасность для пищевых производств и экологии.

**Таблица 1.**

Средняя летальная доза ( $LD_{50}$ ) и предельно допустимая концентрация (ПДК) компонентов хладоносителей и продуктов их взаимодействия

Химическое название	Химическая формула	$LD_{50}$ , мг/кг	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
1,2-пропиленгликоль	$HOCH_2CH(OH)CH_3$	20000	7
Этиленгликоль	$HO-CH_2CH_2-OH$	4700	5
Ацетат калия	$CH_3COOK$	3250	5
Ацетат никеля	$(CH_3COO)_2Ni$	350	0,005
Ацетат свинца	$(CH_3COO)_2Pb$	300	0,005
Хлорид кальция	$CaCl_2$	1000	2
Хлорид натрия	$NaCl$	3000	5
Хлорид меди (I)	$CuCl$	140	0,5
Хлорид никеля	$NiCl_2$	105	0,005

**Глава 2** посвящена анализу влияния хладоносителей, конструкционных материалов ВКСХ и производных продуктов их взаимодействия на изменение энергоэффективности СХ в процессе эксплуатации.

Количественная оценка энергоэффективности СХ с ВК производилась согласно предложенной нами формуле (1) по средней стоимости удельных затрат на отведение СХ с ВК тепла ( $S$ ), в краткосрочном (3 года), среднесрочном (4 – 10 лет) и долгосрочном (10 – 30 лет) периодах с учетом изменения эффективности теплопереноса в СХ с ВК:

$$S(t) = \frac{\sum_{t=1}^i S(P_k, P_n, M_r, M_c, M_p)}{\sum_{t=1}^i P_{квт}}, \quad (1)$$

где  $t$  – период времени эксплуатации СХ с ВК,  $P_k$  – затраты на потребленную компрессорами СХ электроэнергию;  $P_n$  – затраты на потребленную циркуляционными насосами ВК электроэнергию;  $M_r$  – затраты на восстановление свойств хладоносителя, СХ и ВК (например, в ООО «Спектропласт» норма естественной убыли для пропиленгликоля в закрытом ВК установлена 1 % в год, для ингибиторов коррозии норма естественной убыли установлена 0,5 ... 1 % в год в зависимости от ассортимента сталей и вида ингибиторов);  $M_c$  – непредвиденные затраты, связанные с работой СХ с ВК (затраты на устранение аварийных ситуаций из-за негерметичности ВК, задвижек, клапанов и определяется по статистическим данным с учетом проектных решений и длительности и интенсивности эксплуатации ВК);  $M_p$  – расходы на обслуживающий персонал: стоимость содержания рабочего места, заработная плата, орудия труда и другие (определяется по фактическим затратам).

Параметры  $P_k, P_n$  рассчитываются по известным формулам, например, затраты на потребленную циркуляционными насосами электроэнергию  $P_n$  определяют с учетом гидравлических потерь по формуле:

$$P_n = S_e \cdot t \cdot \frac{\rho \cdot g \cdot G_V \cdot H}{1000 \cdot \eta_n}, \quad (2)$$

где  $S_e$  – цена потребленной насосом электроэнергии;  $G_V$  – объемный расход хладоносителя;  $H$  – напор насоса;  $\rho$  – плотность хладоносителя;  $\eta_n$  – коэффициент полезного действия насоса;  $g$  – ускорение свободного падения.

Расчет влияния вязкости хладоносителей на потребленную насосами мощность учитывали при расчете требуемого напора по формуле:

$$H = H_T + \frac{128 \mu (l_H + l_{BC}) G_V}{\pi d^4 \rho \cdot g}, \quad (3)$$

где  $H_T$  – геометрическая высота всасывания;  $d$  – диаметр трубы;  $\mu$  – вязкость хладоносителя;  $l_H, l_{BC}$  – длина участков на линии нагнетания и всасывания, на которых измеряются потери с учетом накипно-коррозионных слоев (толщина, теплопроводность, шероховатость). Определены факторы, влияющие на скорость образования накипно-коррозионных отложений: температура, время эксплуатации и химический состав хладоносителя и материалов ВКСХ.

Уравнение (1) позволяет определить энергоэффективность хладоносителя для проектных и реальных условий как функцию изменения фактических затрат на перенос единицы тепла относительно проектных. При этом уравнение идеального хладоносителя имеет вид:

$$\int_{t=0}^{\infty} S(t) \cdot dt = \lim_{t_i \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n S_t(P, M) \cdot \Delta t_k, \quad (4)$$

где  $\Delta t_k = \Delta t_i - \Delta t_{i-1}$ .

Приведенные в первой главе результаты исследования теплофизических свойств теплопередающих жидкостей показали, что это уравнение выполняется для хладоносителей только в краткосрочном периоде (до трех лет) при температуре эксплуатации до минус 20 °С, имеющих значения вязкости до 200 мПа·с.

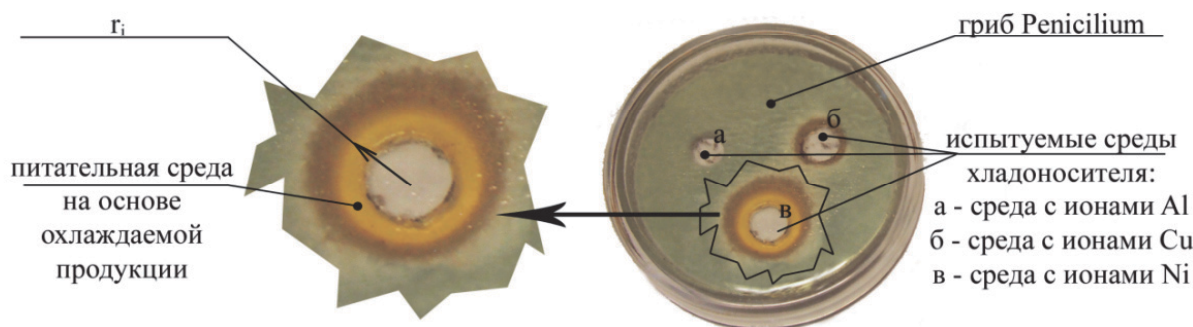
Вместе с тем в ряде экспериментов наблюдалось существенное ухудшение теплофизических и токсикологических свойств хладоносителей, содержащих микроорганизмы.

**Глава 3** посвящена исследованию влияния на энергоэффективность и безопасность СХ микробиологических процессов, протекающих в ВКСХ. Проведенные исследования показали, что хладоносители подвержены микробиологическому заражению в процессе его изготовления, при пусконаладочных работах, обслуживании холодильного оборудования и других работах, связанных с разгерметизацией ВКСХ и контактом хладоносителя с атмо-

сферным воздухом и охлаждаемой средой.

Микроорганизмы способны разлагать сложные органические соединения, нанося биоповреждения конструкционным и прокладочным материалам холодильного оборудования.

Для контроля обсемененности хладоносителей нами разработана на базе ГОСТ 28085-89 «Препараты биологические. Метод бактериологического контроля стерильности» методика контроля наличия микроорганизмов и антимикробных свойств хладоносителей (рис. 2). **Суть методики:** посев испытуемого хладоносителя на питательной среде Сабуро и по радиусу защитного действия оценивали антимикробные свойства хладоносителя и применяемых целевых добавок.



**Рис. 2.** Иллюстрация к методике ускоренной оценки микробиологической активности хладоносителя по отношению к охлаждаемой продукции, обсемененной грибом *Penicilium*:  $r_i$  – радиус защитного действия испытуемого  $i$ -го хладоносителя в среде Сабуро с охлаждаемой продукцией при температуре  $+20^\circ\text{C}$  в течение 14 дней

При исследовании влияния микроорганизмов на эффективность теплопередачи, а также на токсикологические, органолептические и теплофизические свойства хладоносителей впервые были систематизированы и изучены эффекты биообрастания внутренней поверхности трубопроводов, идентифицированы некоторые виды микроорганизмов.

Нами проведены исследования зависимости гидравлического сопротивления трубопровода диаметром 25 мм от содержания продуктов метаболизма грибов *Aspergillus Niger* в хладоносителях на основе водного 30 %-го раствора ацетата калия. В расчетах была использована разработанная математическая модель на основе классических уравнений гидродинамики, в которой были учтены особенности ламинарного и турбулентного течения хладоносителя в ВКСХ.

Потеря гидродинамического напора (гидравлическое сопротивление)  $h$  прямого участка трубы рассчитывали по преобразованному уравнению Вейсбаха-Дарси с учетом режимов течения и шероховатости поверхности:

для ламинарного потока

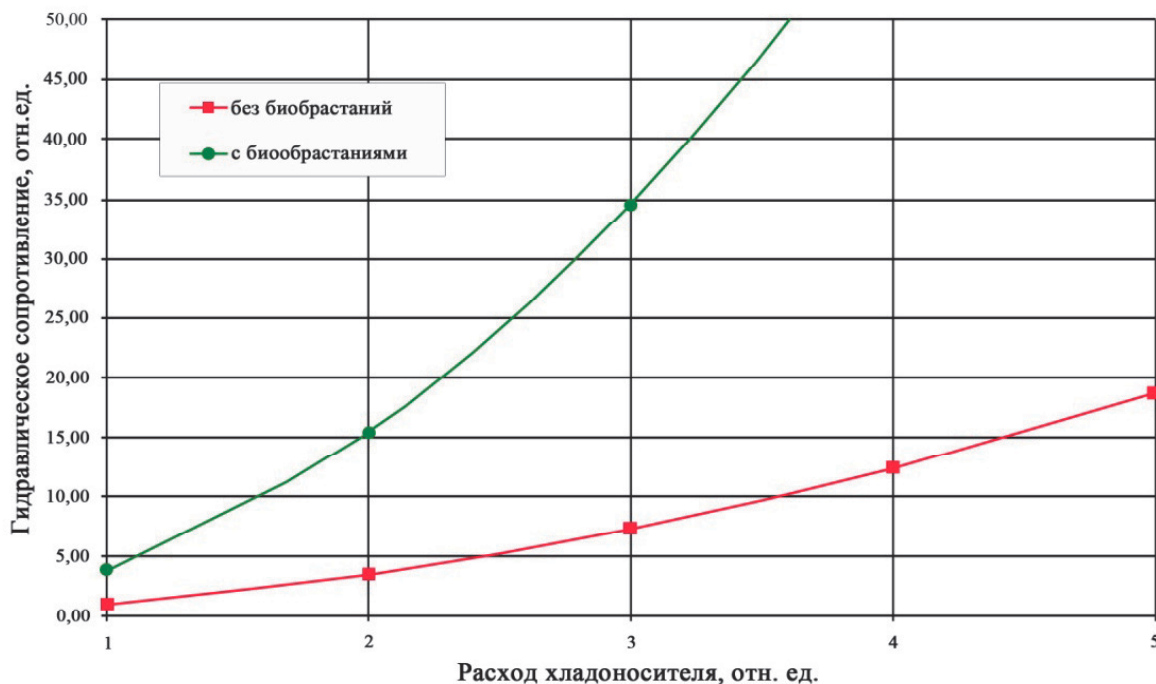
$$h = \frac{256\mu l G}{2\pi(d_1 - \delta_{\text{НКО}})^4 \rho^2 g}, \quad (5)$$

для турбулентного потока

$$h = \frac{4l\mu G_2}{2\pi(d_1 - \delta_{\text{НКО}})^4 \rho^2 g} \times 0,11 \left( \frac{\varepsilon}{d_1} + \frac{17d\mu\pi}{G} \right)^{0,25}, \quad (6)$$

где  $l$  - длина участка, на котором измеряются потери;  $\delta_{\text{НКО}}$  - толщина слоя отложений;  $\varepsilon$  - эквивалентная абсолютная шероховатость поверхности трубы;  $G$  - массовый расход жидкости.

Полученные в результате расчетов зависимости приведены на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость гидравлического сопротивления прямого участка трубы от расхода хладагента и наличия биообрастаний в турбулентном режиме течения

Из рис. 3 видно, что при постоянной температуре хладагента с увеличением толщины биообрастаний расход хладагента падает в несколько раз для турбулентного режима и до 20 % для ламинарного.

Другим негативным последствием наличия биообрастаний на внутренних поверхностях трубопроводов является существенное снижение теплопроводности стенок в теплообменных аппаратах из-за низкой теплопроводности биослоя (0,6 ... 1,1 Вт/м·К), что приводит к значительному снижению эффективности теплообмена и, соответственно, к уменьшению экономической эффективности СХ.

Оценка воздействия биообрастаний на теплопередачу проводилась мо-

делированием реального теплообменника типа «труба в трубе» общей длиной  $l=50$  м, диаметр внутренней трубы  $d_1=2,5$  см, диаметр внешней трубы  $d_2=12,5$  см, толщина стенки внутренней трубы  $\delta_{ст}=0,5$  см. По внутренней трубе течет охлаждаемый продукт – вода, по внешней трубе течет хладоноситель – водный 30 %-й раствор пропиленгликоля. Потoki жидкостей в теплообменном аппарате встречно направлены. Биообрастания присутствуют на внутренней стенке внешней трубы (только со стороны хладоносителя) в виде сплошной пленки. Внешняя стенка внешней трубы теплоизолирована.

Удельный тепловой поток  $Q$  определяли по формуле Ньютона:

$$Q = k \cdot (T_1 - T_2), \quad (7)$$

где  $T_1$  – температура охлаждаемой продукции;  $T_2$  – температура хладоносителя;  $k$  – коэффициент теплопередачи от охлаждаемого продукта к хладоносителю. Рассчитывали  $k$  по короткому пути через многослойную цилиндрическую стенку по формуле:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1 r_1} + \frac{1}{2\lambda_{ст}} \ln \frac{r_1 + \delta_{ст} + \delta_{бo}}{r_1 + \delta_{ст}} + \frac{1}{2\lambda_{бo}} \ln \frac{r_1 + \delta_{ст} + \delta_{бo} + r_2}{r_1 + \delta_{ст} + \delta_{бo}} + \frac{1}{\alpha_2 r_2}}, \quad (8)$$

где:  $\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты теплоотдачи охлаждаемой жидкости и хладоносителя соответственно;  $r_1, r_2$  – внутренние радиусы внутренней и наружной труб;  $\lambda_{ст}, \lambda_{бo}$  – коэффициенты теплопроводности стенки трубы и биообрастаний;  $\delta_{ст}, \delta_{бo}$  – толщины стенки и биообрастаний.

Значения  $k$ , приведенные в таблице 2, были получены экспериментально для разных материалов теплообменных аппаратов при наличии и отсутствии биоотложений и подтверждены расчетами уравнения (8).

**Таблица 2.**

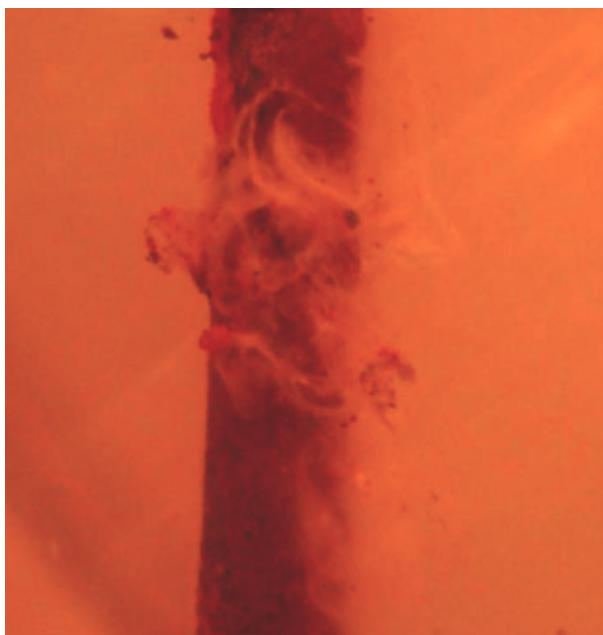
Коэффициент теплопередачи стенки теплообменного аппарата  $k$  в условиях наличия и отсутствия биоотложений

Материал	Наличие биоотложений	$k, \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$
Сталь 30	Отсутствуют	12 580
	Присутствуют	675
Сталь 30ХН3А	Отсутствуют	5 620
	Присутствуют	581

Примечание:  $k$  определен экспериментально с использованием теплообменного аппарата с коаксиальными трубками.

Дополнительно к существенному снижению  $k$  при заражении ацетатного хладоносителя грибковыми микроорганизмами выявлено значительное увеличение его вязкости. В частности, вязкость образца ацетатного хладоносителя, содержащего грибок *Fusarium solani*, увеличилась в 2,4 раза при  $0^\circ\text{C}$  по

сравнению с не обсемененным образцом. На рис. 4 показано биообрастание трубы в ацетатном хладоносителе. Зависимость гидравлического сопротивления прямого участка трубы от изменения вязкости хладоносителя под действием микроорганизмов приведена на рис. 5. Опытным путем установлено, что обсемененность хладоносителя выше  $10^{10}$  КОЕ приводит к росту гидравлического сопротивления более чем в 3 раза, и, следовательно, повышается стоимость отводимого тепла  $S$ .



**Рис. 4.** Биообрастание на поверхности образца трубы в ацетатном хладоносителе (температура проведения испытаний  $+15$  °С, время проведения испытаний 6 месяцев,  $pH=6$ , материал трубы – Ст.20)

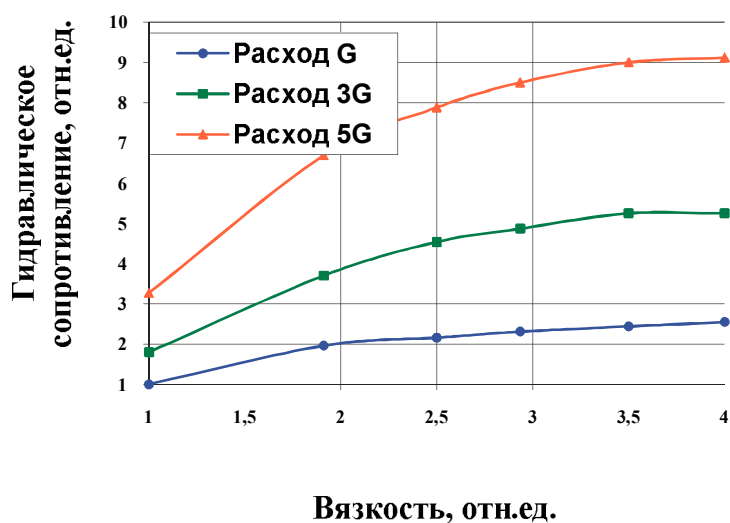
органические и минеральные кислоты, восстановители и окислители (например,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), амины, спирты. Немалый вклад в развитие коррозии металлов вносят микроскопические грибы (микросцисты), которые в процессе своей жизнедеятельности выделяют целый ряд метаболитов, способствующих поляризации поверхности металлов. Метаболиты (прежде всего кислоты) способствуют анодной деполяризации, растворяя защитные пленки на поверхности металла. Сульфатредуцирующие бактерии (*Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*), образующие метаболиты ( $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , органические кислоты), способны ускорить коррозию за счет деполяризации коррозионных пар на поверхности металла.

Участие железобактерий (*Leptothrix*, *Crenothrix*, *Gallionella*, *Siderocapsa*, *Ochrobium* и др.) в коррозионном процессе является причиной возникновения на внутренней поверхности трубопроводов и теплообменных аппаратов сли-

Результаты теоретического учета влияния толщины биоотложений на теплопередачу и экспериментальных данных показали высокую сходимость.

Проведены исследования влияния ряда микроорганизмов и метаболитов на биокоррозию металлических (Al, Cu, Fe и др.) элементов ВКСХ и биохимическое разрушение целевых компонентов хладоносителя. Механизм развития биокоррозии металлических поверхностей обусловлен способностью микроорганизмов, попадающих в контур хладоносителя, прикрепляться к металлическим поверхностям и, образуя биопленки обрастания, в процессе жизнедеятельности выделять в воду и на поверхность металла различные вещества, в том числе ферменты,

зистых скоплений, участки металла под которыми плохо аэрируются и действуют как анод, в то время как омываемые проточным хладоносителем участки имеют более высокий потенциал и действуют как катод. В анодной зоне металлическое железо растворяется в соответствии с уравнением  $Fe = Fe^{2+} + 2e$ , т.е. ускоряется процесс электрохимической коррозии.



**Рис. 5.** Зависимость гидравлического сопротивления прямого участка трубы от изменения вязкости хладоносителя под действием микроорганизмов, турбулентный режим

ность биокоррозии алюминия, протекающую преимущественно с образованием  $Al(OH)_3$ , а не  $Al_2O_3$ , как считалось ранее.

В результате многолетних исследований нами получено представление о влиянии метаболитов микроорганизмов на коррозионные и другие деструктивные процессы в ВКСХ. В качестве примера на рис. 6. приведены результаты исследования влияния метаболитов на коррозионную активность воды.

Продукты жизнедеятельности тионовых (*Thiobacillus*) и нитрифицирующих (*Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*) бактерий имеют кислую или щелочную реакцию, и их присутствие в хладоносителе приводит к существенному изменению pH среды. В результате целый ряд ингибиторов коррозии, эффективных при определённом pH, становится мало эффективным и материалы ВКСХ начинают корродировать. В частности исследовано химическое взаимодействие метаболитов с ингибиторами коррозии, входящими в состав хладоносителя – фосфатами, боратами, бензоатами, нитритами, уротропином и др.

При понижении pH у боратов и бензоатов снижается растворимость. Например, растворимость в воде при плюс 20 °С бензоата натрия равна ~40 %, а растворимость бензойной кислоты (в которую он переходит при подкислении) 0,28 %. При переходе в нерастворимую форму эффективность защиты от коррозии данных ингибиторов снижается, потому что они пере-

Экспериментально установлено, что активное участие в коррозии металлов принимают грибы, главным образом представители родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Paecilomyces*, *Trichoderma* и *Candida*. Как показал модельный опыт (см. рис. 3.11 диссертации), микробиологической коррозии подвержены детали ВКСХ, выполненные из алюминия, меди и стали. Важно отметить особен-

17

ХОДЯТ В МАЛОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХЛАДОНОСИТЕЛЕЙ.



**Рис. 6.** Изменение скорости коррозии стали Ст.20 при 20°C в воде в зависимости от содержания в ней некоторых продуктов жизнедеятельности микроорганизмов

Сильные кислоты, например серная, разлагают уротропин на аммиак и формальдегид. Слабые кислоты (янтарная, щавелевая) образуют с уротропином соли, снижают растворимость уротропина, а также создают диффузионные затруднения при адсорбции ингибитора на поверхности металла, снижая эффективность его применения.

Другой метаболит – пероксид водорода  $H_2O_2$  – в щелочной среде вступает в реакцию с ингибитором коррозии тетраборатом натрия с образованием пербората натрия по реакции:



Перборат натрия не обладает ингибирующими свойствами и, кроме того, является сильным окислителем.

При определенных условиях пероксид водорода легко окисляет нитрит натрия (ингибитор) в нитрат натрия, который не обладает существенными защитными свойствами. Все это ведет к глобальному снижению концентрации ингибиторов и ускорению процессов коррозии.

Систематизация видов микроорганизмов, размножающихся в хладоносителях, условий их размножения и их влияние на коррозионные процессы (см. табл. 11 – 14 диссертации) позволила сформулировать рекомендации по контролю обсемененности хладоносителей и снижению рисков микробиологической опасности СХ с ВК:

- для контроля микробиологической обсемененности хладоносителя

нами адаптирована методика и разработан алгоритм биомониторинга хладоносителей, позволяющий отслеживать наличие и концентрацию микроорганизмов, а также продуктов их жизнедеятельности;

- для снижения рисков, связанных с микробиологическими процессами в СХ, предложено создать неблагоприятные для роста микрофлоры внешние факторы, в том числе применять антимикробные добавки в хладоносителях, средства для борьбы с развитием микроорганизмов в конденсате на поверхности холодильного оборудования, а также применять хладоносители, по своей природе не поддерживающие рост микроорганизмов.

По результатам исследований разных условий эксплуатации СХ с ВК установлены биоциды, нейтрализующие и подавляющие рост микроорганизмов, проявившие дополнительно высокую противокоррозионную эффективность в хладоносителях: бензизотиазолинон, натриевая соль ортофенилфенола, 5-хлор-2-метил-2Н-изотиазол-3 и 2-метил-2Н-изотиазол-3. Эти биоциды были включены в состав разработанных хладоносителей, описанных в главе 5, для профилактики биозагрязнений и биообрастаний ВКСХ в концентрациях 0,0001 ... 0,005 %.

**В главе 4** исследована динамика изменения состава и свойств хладоносителей в процессе длительной промышленной эксплуатации СХ с ВК. Измерения теплофизических свойств и состава разных хладоносителей производили на предприятиях, в том числе пищевой отрасли (ЗАО МПБК «Очаково», ОАО «МКШВ» и др.), в течение длительного времени.

В таблице 3 представлена динамика изменения состава и свойств хладоносителя на основе пропиленгликоля, эксплуатировавшегося ЗАО МПБК «Очаково» в 2006–2010 гг.

Из табл. 3 видно, что периодически в хладоносителе происходит понижение концентрации основного вещества, ингибитора коррозии и повышается время устойчивости пены и концентрация белков. Эти признаки свидетельствуют о протечке в хладоноситель охлаждаемой продукции. Состав и свойства хладоносителя корректировались введением пропиленгликоля 99,9 %, ингибитора коррозии КПП-ПК и противопенного концентрата КПП-ПП (описание процесса разработки и действия концентратов КПП-ПК и КПП-ПП приведено в главе 5 диссертации).

Данные систематизации результатов практического опыта длительной эксплуатации хладоносителей позволили обобщить вероятные причины изменения состава и свойств хладоносителей в процессе эксплуатации, влияющие на энергоэффективность и безопасность СХ. В главах 5 и 6 диссертации описаны разработанные способы профилактики таких ситуаций.

Полученные теоретические и описанные в настоящей главе экспериментальные данные явились научной базой при разработке новых хладоносителей, отвечающих требованиям энергоэффективности и стабильности.

Таблица 3.

Показатели свойств и состава хладоносителя на основе пропиленгликоля в ВКСХ ЗАО МПБК «Очаково»

Показатель	Методы исследования	Даты отбора проб				
		26.10.06 г.	21.05.07 г.	10.07.08 г.	18.08.09 г.	20.07.10 г.
Концентрация пропиленгликоля, %	Газовая хроматография	26	22,1	28,5	26,5	32
Температура начала кристаллизации, °С	Термометрия	-10	-7	-10	-9	-14
Индекс рефракции	Рефрактометрия	1,356	1,353	–	1,361	1,360
Ингибитор КПП-ПК, %	Жидкостная и тонкослойная хроматография	3,67	2,1	–	3,0	2,4
pH	Ионометрия	6,4	6,4	7,4	7,0	7,3
Углеводы, г/л	Спектрофотометрия	2,47	38,0	–	–	–
Время устойчивости пены, с	По ГОСТ 28084	> 60	20	2	20	8
Железо (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ), мг/л	Атомная абсорбционная спектрометрия (ААС)	61,2	20,1	39,0	33,7	25,75
Медь (Cu <sup>2+</sup> ), мг/л	ААС	50	79,2	48,0	46,6	41,56

**Глава 5** посвящена разработке хладоносителей с улучшенными показателями энергоэффективности, безопасности и стабильности в условиях длительной эксплуатации ВКСХ.

Содержание компонентов в составе хладоносителя в начальный момент времени можно описать формулой:

$$X_0 = C_A V_m + C_B V_m + C_Z V_m + C_D V_m, \quad (9)$$

где  $X_0$  – исходный состав хладоносителя в начальный период, время эксплуатации  $t = 0$ ;  $V_m$  – масса хладоносителя;  $C$  – концентрация веществ:  $A$  – молекула основного вещества;  $B$  – ингибитор коррозии;  $Z$  – примеси;  $D$  – присадки (пеногасящие, снижающие вязкость, комплексоны, стабилизаторы).

Изменение состава и свойств хладоносителя в процессе эксплуатации приводит к повышению риска эксплуатации СХ.

Для управления рисками, связанными с эксплуатацией ВКСХ и хладоносителя, необходимо снизить вероятность реализации опасных факторов и степени тяжести их последствий. Риски, связанные с эксплуатацией хладоно-

сителей, рассчитывали по известным формулам классической теории рисков. Анализ данных позволил сформулировать общие требования к хладоносителям и материалам ВКСХ по ключевым параметрам: экологическая опасность, токсикологическая опасность, пожароопасность, взрывоопасность, стабильность теплофизических свойств, коррозионная активность, толерантность, ценовая и производственная доступность, микробиологическая опасность и т.д. При этом безопасный срок эксплуатации хладоносителя в ВК оценивали с учетом  $K_{\text{риска}}$  как функцию локальных коэффициентов эффективности ( $K_{\text{эфф}}$ ), стабильности ( $K_{\text{стаб}}$ ) и опасности ( $K_{\text{оп}}$ ):

$$K_{\text{риска}}(t) = f(K_{\text{эфф}}(t), K_{\text{стаб}}(t), K_{\text{оп}}(t)). \quad (10)$$

Риски каждого коэффициента оценивались по ключевым параметрам хладоносителя и их критическим значениям, оказывающим влияние на данном поле безопасности, с помощью составленной компьютерной программы. Например, эффективность СХ с ВК оценивали по показателям теплофизических свойств хладоносителя:

$$K_{\text{эфф}}(t) = f(c, \mu, \lambda, \rho), \quad (11)$$

где  $c$  – теплоемкость,  $\mu$  – вязкость хладоносителя,  $\lambda$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность хладоносителя.

Стабильность системы «хладоноситель – материалы ВК» ( $K_{\text{стаб}}$ ) оценивали с учетом коррозионной активности (определяется контактной разностью потенциалов и энергией активации химических связей), химической активности (определяется химическим потенциалом) и склонностью к деструкции (определяется термостабильностью компонентов).

Физико-химическую опасность СХ с ВК ( $K_{\text{оп}}$ ) определяли с учетом взрывоопасности, микробиологической опасности и пожароопасности ( $\ddot{Y}$ ), являющейся функцией независимых переменных:

$$\ddot{Y} = f(T_Q, T_{\bar{O}}, T_A, T_{\bar{Y}}), \quad (12)$$

где  $T_Q$  - температура воспламенения;  $T_A$  - температура горения;  $T_{\bar{O}}$  - количество выделяемого тепла;  $T_{\bar{Y}}$  - участие кислорода.

Взрывоопасность СХ определяется по следующим свойствам хладоносителя: температура вспышки, температура самовоспламенения, температура взрыва, максимальное давление, давление во фронте ударной волны.

Микробиологическая опасность СХ определяется по следующим свойствам хладоносителя: рН, температура, питательность среды для микроорганизмов, активность воды, обсемененность.

Экспериментальными исследованиями установлено, что изменение состава хладоносителя во времени носит сложный характер и с учетом (9) и (10) вероятный состав хладоносителя в любой момент времени  $t$  определяется по формуле:

$$X_t = X_0 \cdot K_{\text{риска}}(t) \cdot \Delta P : t, \quad (13)$$

где  $\Delta P$  – вероятность изменения химического состава хладоносителя, является реализациями случайной величины, полученной методом Монте-Карло,  $t$  – время эксплуатации СХ с учетом регламентного обслуживания:

$$t = k_t(1 - t_w/t_r), \quad (14)$$

где  $k_t$  – эмпирический коэффициент,  $t_w$  – время эксплуатации СХ с ВК,  $t_r$  – время эксплуатации СХ с момента последнего ремонта.

Полученные результаты впервые позволили количественно определить границы опасности эксплуатации хладоносителя в ВК:

Если  $K_{\text{риска}} < 0,3$ , эксплуатация ВКСХ безопасна,  $0,3 \leq K_{\text{риска}} \leq 0,8$  – свидетельствует о необходимости проведения ремонтных работ ВКСХ и регенерации хладоносителя, при  $K_{\text{риска}} > 0,8$  – эксплуатация СХ не рекомендуется в связи с вероятностью аварии СХ.

Сравнительный анализ свойств хладоносителей с учетом значений концентрации продуктов коррозии, рассчитанных по разработанной модели (13) при выполнении условия  $\Delta P \rightarrow 0$ , в сравнении с результатами экспериментальных данных (см. табл. 25 – 27 диссертации), показал удовлетворительную сходимость. Расхождение между ними не превышает 10 %.

Для выполнения условия  $\Delta P \rightarrow 0$ , т.е. малой вероятности изменения химического состава хладоносителя, достаточно проведения профилактических мероприятий, обеспечивающих стабильность состава.

Разработку хладоносителей вели путем расчета и апробации добавок, селективно регулирующих свойства по направлениям: химическая стабильность; коррозионная активность; теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность, вязкость, плотность); образование накипно-коррозионных слоев в ВКСХ; биообрастание системы ВКСХ и микробиологическая обсемененность.

Для снижения коррозионной активности хладоносителя помимо известных ингибиторов применили циклические амины и алкилсульфаты, способные формировать барьерный слой и реагировать на изменение потенциала в коррозионном элементе.

Разработанный комплекс ингибиторов коррозии и накипеобразования сертифицировали и наладили промышленный выпуск по ТУ 2422-014-11490846-07 «Концентраты добавок для хладоносителей на основе водного раствора пропиленгликоля» марки КПП-ПК. В состав КПП-ПК также вошли комплексоны и хелатообразующие вещества, замедляющие коррозию в электропроводящей среде ВКСХ, состоящей из групп металлов с различной контактной разностью потенциалов.

На рис. 7 показано снижение концентрации продуктов коррозии в составе хладоносителя после введения ингибитора коррозии КПП-ПК, обусловленное замедлением коррозионных процессов, доокислением и высаживанием

на фильтры системы ВКСХ продуктов коррозии. Применение концентрата КПП-ПК позволило существенно (более чем в 8 раз) снизить коррозионную активность действующих хладоносителей, а комплексоны повысили эффективность фильтрации и снизили концентрацию продуктов коррозии.

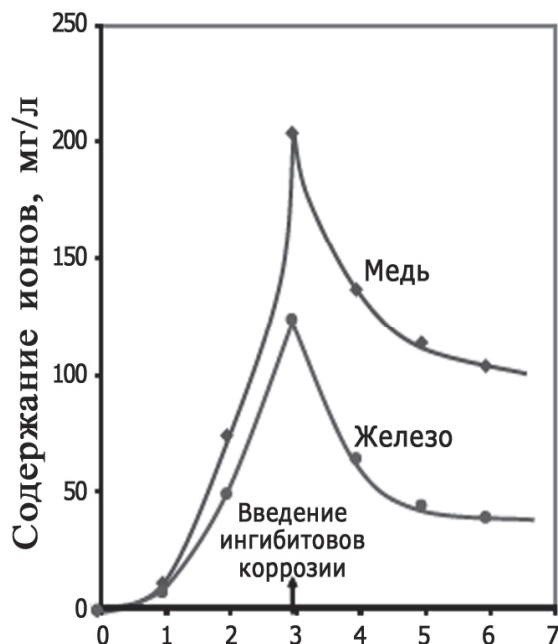


Рис. 7. Изменение концентрации продуктов коррозии в составе хладоносителя после введения ингибитора КПП-ПК

(ГОСТ 380-94) менее 0,03 гр/м<sup>2</sup> в сутки, что в 3 раза ниже допустимых показателей ГОСТ 28084-89 «Жидкости охлаждающие низкотемпературные». Полученные на практике результаты подтвердили правильность сделанных расчетов оценки селективного влияния каждого из компонентов на эксплуатационные свойства хладоносителей. Хладоносители ХНТ успешно эксплуатируют более 100 промышленных предприятий. Однако, из-за высокой вязкости применение хладоносителей этой серии при температуре ниже минус 20 °С остается не целесообразным. Для снижения вязкости хладоносителя применили водно – спиртовой растворитель для органических солей. Разработанная новая рецептура низковязкого хладоносителя получила марку ХНТ-НВ – хладоноситель **низкотемпературный низковязкий** – и защищена патентом №2296790.

Вязкость разработанных энергоэффективных хладоносителей ХНТ-НВ, как показали измерения, как минимум в два раза меньше, чем у базового хладоносителя (водного 54 %-го раствора пропиленгликоля) (табл. 4).

Относительная погрешность при определении кинематической вязкости в интервале температур от плюс 20 °С до минус 40 °С составила не более 2 %. Энергоэффективные хладоносители серии ХНТ-НВ сохранили харак-

Для снижения скорости образования накипных и коррозионных отложений на внутренней поверхности ВКСХ в состав хладоносителей ввели комплекс ингибированных кислот органической и неорганической природы.

На базе этого комплекса и ингибитора КПП-ПК нами разработан эффективный, коррозионно-, и токсикологически безопасный хладоноситель марки ХНТ, выпускаемый по ТУ2422-015-11490846-08 «Хладоносители и низкотемпературные теплоносители на основе водного раствора пропиленгликоля». Хладоноситель ХНТ имеет коррозионную активность по отношению к Ст3кп

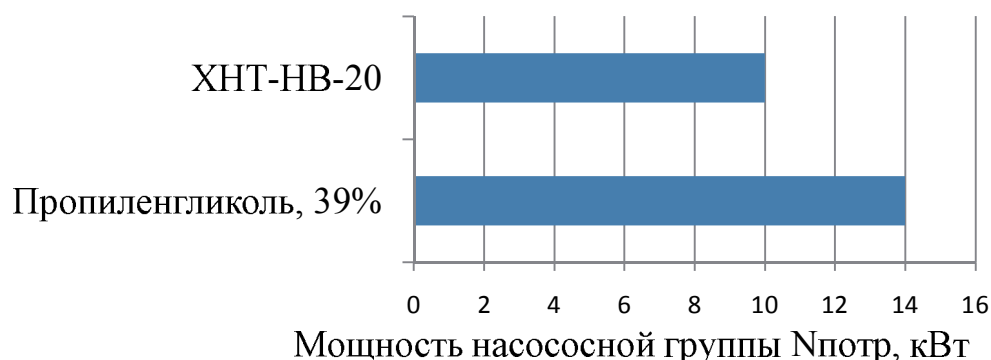
терные для базовых хладоносителей ХНТ низкую коррозионную активность, токсичность и стали пригодны для работы при температуре до минус 40 °С. Хладоносители ХНТ-НВ выпускаются по ТУ 2422-011-11490846-07 «Хладоносители на основе пропиленгликоля с низкой вязкостью», официально зарегистрированы в Ростесте и разрешены Роспотребнадзором РФ к применению в системах охлаждения, в том числе для пищевых производств.

**Таблица 4.**

Динамическая вязкость хладоносителей с температурой начала кристаллообразования минус 40 °С, мПа•с

Название хладоносителя	Динамическая вязкость при		
	-40 °С	-20 °С	0 °С
Пропиленгликоль, 54 %	950	110	23
ХНТ-НВ-40	190	43	10

На рис. 8 показана расчетная мощность насосной группы ВКСХ при напоре 20 м ( $N_{\text{потр.}}$ ), температура хладоносителя после испарителя составляет минус 15 °С, температура хладоносителя на входе в испаритель составляет минус 10 °С. Расчет произведен для системы холодопроизводительностью 1000 кВт с аммиачной холодильной машиной, состоящей из винтового агрегата ( $N_{\text{потр.}} = 320$  кВт) с испарительным конденсатором при температуре окружающей среды плюс 32 °С ( $N_{\text{потр.}} = 48$  кВт), теплообменника (испарителя) аммиак/хладоноситель, насосного агрегата обратного водоснабжения при напоре 20 метров ( $N_{\text{потр.}} = 14$  кВт). Максимальная суммарная потребляемая мощность при условии 100 % нагрузки при самой высокой температуре окружающей среды будет достигать  $N_{\text{потр.}} = 400$  кВт.



**Рис. 8.** Мощность насосной группы, затраченной на перекачивание низковязкого хладоносителя ХНТ-НВ и водного раствора пропиленгликоля, необходимой для выработки 1000 кВт холода

Из рис. 8 видно, что разработанный хладоноситель ХНТ-НВ обеспечивает снижение энергозатрат на перекачивание до 30 %. Усредненные затраты на потребленную насосами ВКСХ электроэнергию ( $P_n$ ), рассчитанные по

формуле (2) при длительной эксплуатации, приведены в таблице 5, подтверждены результатами практических измерений и подтверждают экономическую целесообразность внедренного решения.

Анализ данных показал, что отличие значений энергоэффективности СХ, полученных практическим путем и рассчитанных по приведенным формулам, не превышает 8 %. Например, применение низковязкого хладоносителя ХНТ-НВ-20 в одном из ресторанов сети Макдональдс (г.Москва) позволило стабилизировать температуру в холодильной камере и исключить нештатную работу компрессора при температурах хладоносителя ниже минус 13 °С (см. приложение 7 диссертации).

**Таблица 5.**

Усредненные затраты СХ холодопроизводительностью 1 МВт на потребленную насосами ВК электроэнергию в временных периодах эксплуатации, руб/час

Название хладоносителя	Усредненные затраты на потребленную насосами ВК электроэнергию в периодах		
	краткосрочный (до 3-х лет)	среднесрочный (4-10 лет)	долгосрочный (10-30 лет)
Пропиленгликоль, 39 %	43	48	57
ХНТ-НВ-20	31	33	36

Примечание: стоимость кВт·ч принята из расчета 3 руб/кВт·ч

Для прогнозирования стабильности, эффективности и безопасности разработанного хладоносителя при длительной эксплуатации и обеспечения  $K_{\text{риска}} \rightarrow 0$  (см. уравнение (10)) нами разработан алгоритм контроля состава и свойств хладоносителей (мониторинг) (рис. 9).

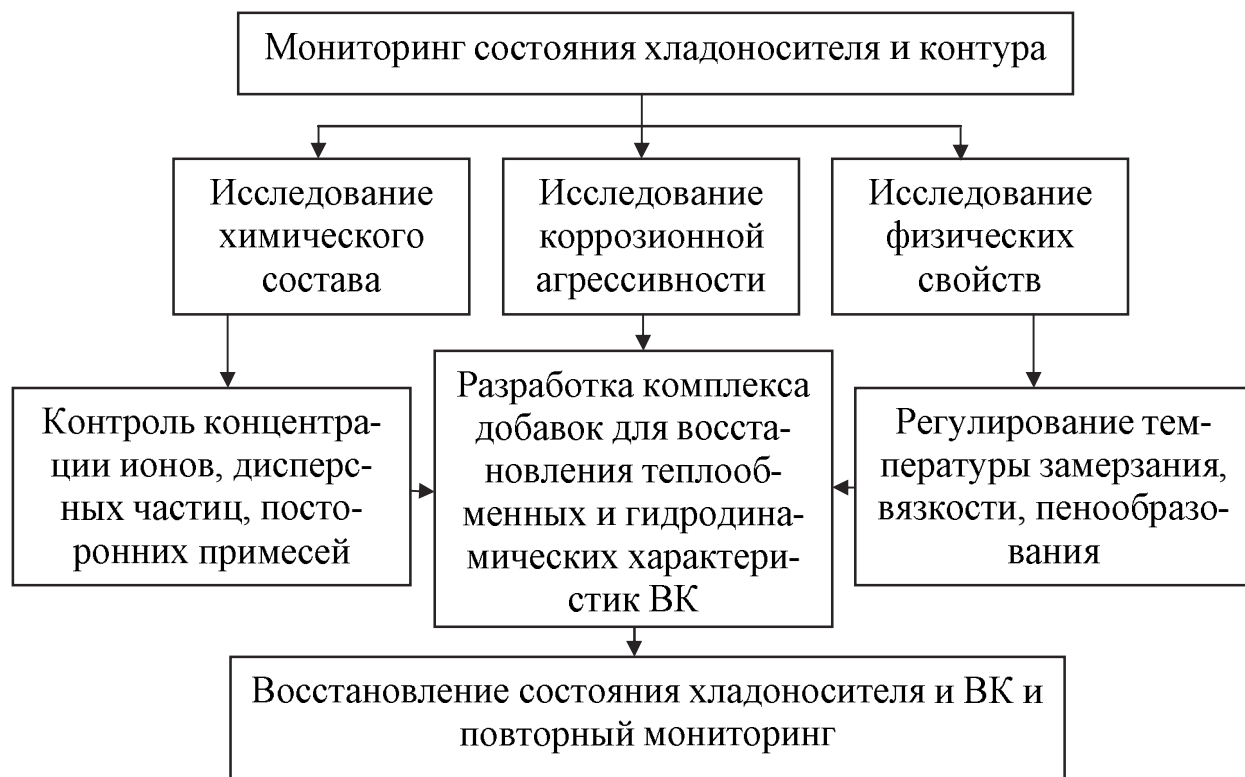
Минимальная периодичность мониторинга хладоносителей определена опытным путем с учетом вероятности событий и составляет для систем объемом до 50 м<sup>3</sup> не реже одного раза в год и свыше 50 м<sup>3</sup> один раз в 6 месяцев. Мониторинг хладоносителя используют сегодня более 100 предприятий на территории РФ, в том числе ОАО «Московский комбинат шампанских вин» (г. Москва), ЗАО «МПБК «Очаково» (г. Москва, г. Краснодар, г. Пенза) и др.

В ряде случаев мониторинг уже позволил на ранних стадиях выявить и устранить причину изменения состава и свойств хладоносителя (см. табл. 3).

**В главе 6** изложены методы восстановления эффективной и безопасной работы действующих СХ с ВК и рабочих свойств хладоносителей.

Продавливание прокладок теплообменников (фиксировалось в более 30 % анализов) сопровождается протечкой в хладоноситель охлаждаемой продукции (масло, виноматериалы и др.). Это приводит к понижению поверхностного натяжения хладоносителя и, как следствие, его вспениванию (см. табл. 3). Длительное время устойчивости пены хладоносителя ответст-

венно за кавитацию в турбулентных зонах ВКСХ, а время устойчивости пены более 60 с приводит к срыву работы циркуляционных насосов из-за завоздушивания. Для снижения времени устойчивости пены разработан и сертифицирован концентрат КПП-ПП (ТУ2422-014-11490846-07).



**Рис. 9.** Алгоритм мониторинга и восстановления состава и свойств хладоносителей

Действующим веществом в КПП-ПП являются силиконовые или минеральные масла. Капли масла, эмульгированные в КПП-ПП, адсорбируются на поверхности хладоноситель – воздух и растекаются на ней, вызывая утончение пенной пленки вплоть до ее разрушения. Условием растекания масла по поверхности воды является положительный коэффициент растекания:

$$Y_S = Y_w - Y_{w/0} - Y_0 > 0, \quad (15)$$

где  $Y_w$  и  $Y_0$  — поверхностное натяжение хладоносителя и гасящего пену масла соответственно;  $Y_{w/0}$  — межфазное натяжение на границе между хладоносителем и КПП-ПП. Поверхностное натяжение хладоносителя на основе пропиленгликоля обычно находится в интервале от 25 до 40 мН/м. В связи с этим условие растекания требует, чтобы межфазное натяжение границы раздела КПП-ПП – хладоноситель было очень низким. Если вышеприведенное неравенство не выполняется, масло в составе КПП-ПП образует на поверхности вода – воздух линзы.

Для сложных многокомпонентных хладоносителей в состав КПП-ПП входят пеногасители на базе минеральных масел. Эти масла имеют более вы-

сокие межфазные натяжения на границе минеральное масло – хладоноситель и не растекаются самопроизвольно по поверхности хладоноситель – воздух. Для инициирования растекания в минеральные масла ввели в состав поверхностно – активные вещества (ПАВ) – длинноцепочечные жирные амиды. ПАВ адсорбируется на межфазной границе масло – хладоноситель, понижая межфазное натяжение. Концентрат КПП-ПП был применен ООО «СтекТелеком», г. Москва, в количестве 0,5 % массы хладоносителя. Время устойчивости пены было снижено с 60 с до 1 с (см. приложение 3 диссертации).

Кроме того разработаны добавки, регулирующие рН, температуру начала кристаллизации, коррозионную активность и другие свойства хладоносителей, адаптирующие его к условиям эксплуатации.

На рис. 6.1 диссертации приведен алгоритм восстановления эффективности и безопасности СХ с ВК, т.е. снижения  $K_{\text{риска}}$ .

Для очистки внутренней поверхности оборудования и трубопроводов от ржавчины и накипи разработан, сертифицирован и промышленно выпускается по ТУ 2458-012-11490846–07 состав СП-ОМ. СП-ОМ включает соли щелочных металлов, аммония и алканоламмониевые соли полифосфатов (представленные триполифосфатами, пирофосфатами и стекловидными полимерными метафосфатами), фосфонаты, фитиновую кислоту, силикаты, карбонаты, сульфаты и алюмосиликаты. Соотношение компонентов СП-ОМ определяется по составу накипи, температуре и времени промывки, износа системы, ее проектной мощности, состояния хладоносителя (оцененное путем мониторинга (см. рис. 9)) и производственного цикла предприятия. Суммарная концентрация компонентов составляет от 3 до 30 %. Разработанный алгоритм (см. рис. 6.1 диссертации) и СП-ОМ были применены при промывке системы холодоснабжения ОАО «МКШВ» объемом более 140 м<sup>3</sup> (см. приложение 1 диссертации). Важно отметить, что в ОАО «МКШВ» впервые в мире была успешно применена разработанная нами технология смены типа хладоносителя с рассола на основе CaCl<sub>2</sub> на органический хладоноситель на основе пропиленгликоля. СП-ОМ продемонстрировал высокую эффективность при растворении накипно-коррозионных отложений, скопившихся за много лет на стенках теплообменного оборудования (рис. 10).

Восстановление энергоэффективности действующего хладоносителя по методу кратковременной остановки системы холодоснабжения предполагает слив хладоносителя в резервные емкости и введение в хладоноситель коагулянтов для удаления продуктов коррозии и др. примесей. Затем в состав очищенного хладоносителя вводятся ингибиторы коррозии. Как правило, слив хладоносителя из системы производится в емкости объемом 40 ... 70 м<sup>3</sup> не оборудованных перемешивающим устройством. Однако, для очистки хладоносителя коагулянт необходимо равномерно распределить в объеме хладоносителя.

Установлено, что решающее значение в условиях, не обеспечивающих равномерного перемешивания, приобретает соотношение плотностей реаген-

тов и их реакционная способность, оцениваемая по изменению энергии Гиббса ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + m\Delta X, \quad (16)$$

где  $m$  - химический потенциал, равный энергии, затраченной на ввод в систему еще одной частицы;  $T\Delta S$  – энтропийный фактор;  $\Delta H$  - энтальпийный фактор. Вычисляется  $\Delta S$  по стехиометрической модели смешения.  $\Delta H$  вычисляется по изменению при смешении сил межмолекулярного взаимодействия. Для чистых веществ  $T\Delta S$  и  $\Delta H$  являются справочными величинами.



**Рис. 10.** Очистка резервуаров ОАО «МКШВ»: а – схема течения хладоносителя в рубашке резервуаров ОАО «МКШВ»; б – общий вид резервуара с вырезанным в рубашке смотровым люком; в – фото смотрового люка до промывки, свидетельствующее об отсутствии циркуляции хладоносителя в нижней части рубашки резервуара; г – фото смотрового люка резервуара после промывки

Процесс химического взаимодействия может протекать в направлении уменьшения энергии Гиббса, т.е. при  $\Delta G < 0$ . При этом на момент начала регенерации хладоноситель, собранный в емкости, находится в равновесном состоянии при постоянной температуре и давлении.

Для инициирования коагуляции примесей в водном 30 %-м растворе пропиленгликоля необходимо вначале увеличить  $G$ , которая, в свою очередь, непосредственно связана с концентрацией ионов водорода  $H^+$ , а также с теплоемкостью и плотностью коагулянта.

Расчет изменения энергии Гиббса для рабочих веществ, состоящих из разных видов частиц  $i$  с числом  $X_i$ , производился по уравнению:

$$G(p, T, X \dots) = m_1 X_1 + m_2 X_2 + \dots, \quad (17)$$

Проведенные расчеты показали, что добиться искомым значений  $G$  можно введением в исходный хладоноситель фосфорной кислоты  $H_3PO_4$  в количестве 0,2 %. Как следствие, рН хладоносителя снижен с 5,2 до 3,5 и плотность увеличена с 1,031 до 1,033 г/см<sup>3</sup>. На втором этапе на поверхность хладоносителя заливается щелочной комплексобразователь. Искусственно полученный градиент концентрации ионов водорода в поверхностных и придонных слоях хладоносителя создает для частиц комплексобразователя

электрокинетический (дзета) потенциал, вовлекающий молекулы хладоносителя в тангенциальное движение относительно межфазной поверхности. Коагуляция начинается практически сразу после введения в регенерируемый хладоноситель растворенных в щелочной среде коагулянтов, имеющих  $pH=10$ . Из-за большей плотности реагентов (гравитационной составляющей) движение регенерирующего концентрата направлено вниз. Сдвиг кислотно – щелочного баланса в хладоносителе за счет введения  $OH^-$  групп приводит к их взаимодействию с кислотными группами, как следствие, энтропия снижается и  $\Delta G < 0$ , поэтому химическое взаимодействие продуктов коррозии в кислой среде с щелочными комплексообразователями инициируется во всем регенерируемом объеме хладоносителя без механического перемешивания. Разработанная технология внедрена на ООО «ОПХ» филиал «Шихан» при регенерации  $200\text{ м}^3$  хладоносителя (рис. 11).



**Рис. 11.** Фотография хладоносителя до регенерации (а) и после регенерации (б)

нокарбоксилаты: этилендиаминтетраацетат, N-гидроксиэтилендиаминтриацетат, нитрилотриацетат, этилендиаминди-сукцинат, этилендиаминтетрапропионат, триэтилентетраамингексаацетат, диэтилентриаминпентаацетат и этанолдиглицин. Хелатообразователи применили в концентрациях 0,0005 ... 0,1 %. Важным ограничением при выборе компонентов являются их низкая токсичность, допускающая их применение в условиях пищевых предприятий, а также пожаровзрывоопасность.

Таким образом, применение разработанных и описанных в настоящей работе следующих трех инструментов: 1) выбор толерантных друг к другу хладоносителей и материалов ВКСХ; 2) корректировка состава и свойств хладоносителя по результатам мониторинга и биомониторинга с применением разработанных концентратов (подавляющих коррозионную активность и накипеобразование, корректирующих состав и свойства действующих хладоносителей, растворяющих накипно-коррозионные отложения на стенках ВКСХ, снижающих вязкость, не поддерживающих рост микроорганизмов); 3) технология регенерации хладоносителя и очистки ВКСХ, - позволило повы-

Для селективного удаления из состава хладоносителей вредных примесей ввели комплексообразователи (хелатообразователи). Например, для удаления из состава хладоносителя ионов никеля использовали комплексообразователи на основе фосфонатов (см. табл. 3). Для удаления ионов железа, меди, а также оксидов и/или гидроксидов переходных металлов высокую эффективность проявили ами-

снять безопасность, стабильность и энергоэффективность СХ с ВК и обеспечить длительный прогнозируемый срок эффективной и безопасной эксплуатации СХ с ВК и хладоносителя, в том числе ряда действующих предприятий (см. приложения 1 – 4, 7, 8 диссертации). Оформлено более 50-ти рекомендаций для предприятий разного профиля по внедрению результатов работы.

### **Основные выводы**

1. Разработаны методики расчета и прогнозирования энергоэффективного и безопасного срока эксплуатации хладоносителя в холодильной системе, учитывающие: изменение состава и свойств хладоносителя и факторы, влияющие на изменение состава; изменение прочностных характеристик конструкционных материалов ВКСХ под действием коррозионных процессов, химической и механической устойчивостью прокладочных материалов; риски, обусловленные нестабильностью теплообмена, пожаро-, взрыво-, химической, токсикологической, экологической и впервые – микробиологической безопасностью.

2. В процессе эксплуатации выявлены и систематизированы случаи протечек хладоносителей в охлаждаемую продукцию и охлаждаемой продукции в хладоноситель. На различных производствах оценена опасность протечек, разработаны количественные критерии оценки опасности на основе спектральных, атомноабсорбционных, колориметрических и хроматографических методов измерения.

3. Впервые выявлена и идентифицирована микробиологическая опасность для хладоносителей на основе органических солей. Установлена зависимость влияния ряда микроорганизмов и степени обсемененности хладоносителя на энергоэффективность СХ с ВК. Подобраны компоненты к хладоносителям, предотвращающие рост микроорганизмов, не ухудшающие теплофизические свойства хладоносителей и не снижающие эффективность ингибиторов коррозии.

4. Разработаны и широко внедрены в практику составы безопасных хладоносителей на основе пропиленгликоля марки ХНТ (ТУ 2422-015-11490846-08, разрешение Санитарно-эпидемиологической службы РФ по применению хладоносителя № 40.01.05.242.П.000291.04.08), позволяющие безопасно эксплуатировать вторичный контур холодильного оборудования пищевых производств при непреднамеренном попадании хладоносителя до 0,5 % от массы охлаждаемой продукции и при проникновении в хладоноситель охлаждаемой продукции до 5% от массы хладоносителя. Хладоносители получили широкое распространение (более 100 внедрений).

5. Разработана, сертифицирована для применения на пищевых предприятиях и промышленно выпускается серия энергосберегающих хладоносителей на основе пропиленгликоля с пониженной вязкостью ХНТ-НВ (ТУ 2422-011-11490846-07).

6. Впервые разработана и внедрена методика заправки нового типа

энергоэффективного и безопасного хладоносителя в систему, ранее эксплуатирующуюся на рассоле на основе  $\text{CaCl}_2$ , позволяющая эксплуатировать хладоноситель до срока морального износа системы.

7. Разработаны и внедрены методы восстановления работоспособности (регенерации) хладоносителя и ВКСХ. Разработаны составы и организовано производство добавок, корректирующих свойства хладоносителей, и составы для очистки ВКСХ от накипно-коррозионных отложений.

8. Разработаны алгоритмы мониторинга и биомониторинга хладоносителей, увеличивающих срок эксплуатации ВКСХ более чем на 30% и повышающих безопасность СХ.

9. Разработаны и внесены предложения в федеральный закон о Техническом регламенте «О требованиях к безопасности холодильного оборудования» в подраздел «безопасность эксплуатации хладоносителей во вторичном контуре холодильного оборудования».

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

1. Генель Л.С., Галкин М.Л., Сорокин С.С. Некоторые особенности применения теплоносителя на основе пропиленгликоля в холодильном оборудовании // Холодильная техника. 2000. №5. С. 26-27.

2. Генель Л.С., Галкин М.Л., Сорокин С.С. Концентрат противокоррозионных и окрашивающих добавок для теплоносителей на основе пропиленгликоля // Холодильная техника. 2000. №10. С. 28.

3. Генель Л.С., Галкин М.Л. Влияние выбора промежуточных хладоносителей для холодильного оборудования на качество и безопасность пищевой продукции // Индустрия Холода в XXI веке: Материалы международной конф. М., 2004. С. 50-54.

4. Генель Л.С., Галкин М.Л. Выбор промежуточных хладоносителей. Ч.1. // Холодильный бизнес. 2004. № 12. С. 31-35.

5. Генель Л.С., Галкин М.Л. Выбор промежуточных хладоносителей. Ч.2. // Холодильный бизнес. 2005. № 1. С. 17-20.

6. Генель Л.С., Галкин М.Л. Мониторинг хладоносителя как фактор стабильности и долговечности холодильного оборудования // Холодильная техника. 2006. №6. С. 51-53.

7. Галкин М.Л. Безопасность хладоносителей // Новые технологии, старые проблемы и их решения. Безопасность аммиачных холодильных установок: Тез. докл. 5-ой международной научно-технической конф. М., 2006. С. 72-74.

8. Галкин М.Л. Ингибиторы коррозии и отложения солей в системах охлаждения литевых форм // Полимерные материалы. 2006. №4. С. 34-39.

9. Генель Л.С., Галкин М.Л. Ингибирование коррозии изделий из чёрных сталей // Конструктор. Машиностроитель. 2007. №2. С. 20.

10. Теплопередающая жидкость: пат. 2296790 РФ / Л.С. Генель, М.Л. Галкин заявл. 31.08.05; опубл. 10.04.07. Бюлл. №10.

11. Генель Л.С., Галкин М.Л. Изменение некоторых параметров эффективности и безопасности хладоносителей в процессе их эксплуатации // Холодильный бизнес. 2008. № 3. С. 12-17.

12. Генель Л.С., Галкин М.Л. Влияние типа и состава хладоносителя систем холодоснабжения на качество производимого пива и напитков // Пиво и напитки. 2008. № 4. С. 44-45.

13. Галкин М.Л. Хладоносители для ледовых арен и других общественных объектов // Холодильная техника. 2008. №5. С. 42-44.

14. Галкин М.Л., Генель Л.С. Комплексный ингредиент для сохранения свежести и повышения сроков хранения пищевых продуктов // Пищевая промышленность. 2008. № 5. С. 30-31.

15. Генель Л.С., Галкин М.Л. Микробиологическая безопасность систем охлаждения и кондиционирования воздуха // Холодильная техника. 2009. №2. С. 48-52.

16. Галкин М.Л. Снижение коррозионной активности воды и скорости осадко- и накипеобразования как фактор эффективности и надежности работы оборудования // Химическая техника. 2009. №1. С. 8-9.

17. Галкин М.Л. Эксплуатационная безопасность систем холодоснабжения // Энергобезопасность и энергосбережение. 2009. №2. С. 14-20.

18. Галкин М.Л. Пропиленгликоль как основной компонент хладоносителя // Холодильная техника. 2009. №9. С. 36-38.

19. Галкин М.Л. Метод оценки коррозионной активности хладоносителей в процессе длительной эксплуатации холодильных установок // Холодильная техника. 2010. №2. С. 56-59.

20. Галкин М.Л. Метод оценки коррозионной активности хладоносителей в процессе длительной эксплуатации холодильных установок // Холодильная техника. 2010. №3. С. 48-51.

21. Галкин М.Л. Контроль состояния хладоносителей в производственных условиях // Холодильная техника. 2010. №5. С. 52-54.

22. Галкин М.Л. Сохранение свежести мяса птицы и продуктов его переработки // Птица и птицепродукты. 2010. №4. С. 45-46.

23. Галкин М.Л., Генель Л.С., Рукавишников А.М. Особенности длительной эксплуатации хладоносителей // Молочная промышленность. 2010. №8. С. 15-17.

24. Галкин М.Л., Низаметдинов Н.Х. Холодообеспечение как фактор качества пива и напитков // Пиво и напитки. 2010. №5. С. 44-45.

25. Галкин М.Л. Биообрастание как фактор снижения эффективности теплообмена // Холодильная техника. 2011. №5. С. 52-54.

26. Галкин М.Л. Обзор опыта эксплуатации промежуточных хладоносителей. Повышение эксплуатационной безопасности и надежности систем хладоснабжения с промежуточным хладоносителем // Холодильные системы и пищевые технологии – эффективное взаимодействие: Тез. докл. 4-го технического семинара, СПб., 2012. С. 58-66.