

М. В. Хутько¹
О. А. Гордієнко¹
Т. І. Сидорук¹
А. П. Ранський¹

ОХОЛОДЖУЮЧІ РІДИНИ З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКОЛОГІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

¹Вінницький національний технічний університет

Проведено аналіз сучасних водно-гліколевих охолоджуючих рідин/антифризів для двигунів внутрішнього згорання та деяких технічних теплоносіїв. Акцентовано увагу на фізико-хімічних властивостях гліколів (густина, температура замерзання, теплоємність, теплопровідність, в'язкість) та на можливість їх використання в різних машинах та механізмах. Показана залежність температури замерзання водно-гліколевих розчинів від їх концентрації. В залежності від металів (сплавів) для охолодження блоків циліндрів і радіаторів двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) проведено класифікацію із зазначенням сучасних інгібіторів корозії. Наведені органічні кислоти, які утворюються при окисненні гліколів різної хімічної природи в процесі їх довготривалої експлуатації. Зазначено, що кислотна корозія та утворення накипу на робочих поверхнях ДВЗ є основними негативними факторами, що сприяють зниженню потужності двигуна, збільшенню газових викидів продуктів згорання ДВЗ в атмосферу та погіршенню стану навколишнього середовища. В залежності від хімічної складової проведено класифікацію інгібіторів, що використовуються, відповідно до їх міжнародного позначення: неорганічні — ІАТ (Inorganic Acid Technology); органічні (карбоксилатні) ОАТ (Organic Acid Technology); «гібридні» (змішані) — НОАТ (Hybrid Organic Acid Technology). Розглянуто токсикологічні та екологічні властивості охолоджуючих рідин (антифризів) залежно від складу водно-гліколевих сумішей. Підкреслено високу токсичність антифризів на основі етиленгліколю для довкілля і відсутність такої для антифризів на основі пропіленгліколю та гліцерину. Акцентується увага на можливості покращення фізико-хімічних (експлуатаційних) характеристик антифризів шляхом зміни основних (базових) компонентів водно-гліколевих сумішей, зміни їх співвідношення та введення нових ефективніших домішок.

Ключові слова: охолоджуючі рідини, антифризи, теплоносії, інгібітори корозії, спеціальні домішки, токсичність, екологія.

Вступ

Охолоджуючі рідини (антифризи) (англ. freeze — замерзати) широко використовуються в бензинових і дизельних двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ), в інших видах спеціальної та військової техніки. Крім ДВЗ, антифризи широко використовуються як теплоносії в промислових теплообмінниках, в системах індивідуального опалення будинків, котеджів, теплиць та пасажирських вагонів залізничного транспорту. При цьому кожна система або об'єкт має свій індивідуальний склад охолоджуючої рідини (ОР) або теплоносія з урахуванням як їх хімічних та теплофізичних властивостей, так і можливостей перебігу корозійно-ерозійних та накипоутворюючих процесів у разі їх довготривалої експлуатації. Так, корозія в системах охолодження призводить до утворення шламу, який осідає переважно в зонах низької швидкості переміщення рідини, а також до підшламової корозії. Швидкість підшламової корозії коливається в межах від 1 міліметра до 10 мм і більше за рік [1]. Тверді продукти корозії, які при цьому утворюються, діють як абразиви на поверхні деталей системи охолодження і ущільнюючих матеріалів, що призводить до їх зношування. Необхідно зазначити, що до процесів, які негативно впливають на системи охолодження (СО), відноситься накипоутворення, зумовлене наявністю в складі ОР карбонатних, сульфатних, силіка-

тних, фосфатних солей і гідроксидів Ca^{2+} та Mg^{2+} : CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSiO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Склад накипу впливає на коефіцієнт теплопровідності λ (табл. 1) та погіршує температурний режим ДВЗ, що призводить до підвищеного використання палива та зниження потужності двигуна.

При цьому шар накипу на деяких металах від 0,5 до 1,2 мм знижує потужність двигуна на 7...13 % [2], а підвищення використання палива може сягати до 4...10 % [3]. Це призводить, в свою чергу, до збільшення газових викидів продуктів згоряння в атмосферу та до погіршення екологічного стану навколишнього середовища. Згідно з наведеною статистикою до 25 % відмов/поломок ДВЗ пов'язано безпосередньо з експлуатаційними фізико-хімічними властивостями ОР і значна кількість, до 30...45 %, — безпосередньо з порушенням оптимального теплового режиму роботи двигуна [4].

Таблиця 1

Коефіцієнти теплопровідності деяких видів накипу [1]

Вид накипу, склад	Ознаки накипу	Коефіцієнт теплопровідності λ , Вт/(м·К)
Силікатний, містить SiO більше 20 %	твердий	0,058...0,232
Гіпсовий, містить CaSO_4 до 50 %	щільний, твердий	0,58...0,29
Карбонатний, містить $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ більше 50 %	від аморфного порошку до твердого каменю	0,58...7,0
Змішаний, містить гіпс, силікати та карбонати	щільний, твердий	0,8...3,5
З вмістом олів	твердий	0,116...0,175
Латунь	—	88...116
Алюміній	—	210
Чавун та сталь	—	47...59

У зв'язку з вищезазначеним актуальним є дослідження альтернативних складових антифризів та теплоносіїв з покращеними екологічними та експлуатаційними властивостями: низькою температурою замерзання (від -30 до -70 °С), високою температурою кипіння (110 °С) та займання, високою теплоємністю і теплопровідністю, малою в'язкістю за низьких температур та помірною загальною токсичністю.

Мета роботи полягає в дослідженні та аналізі складу сучасних антифризів і теплоносіїв, які забезпечують їх оптимальні експлуатаційні та екологічні властивості.

Базові компоненти антифризів (охолоджуючих рідин) та їх характеристики

Базовими компонентами сучасних антифризів є водно-гліколеві суміші, які забезпечують низькі температури замерзання, високу питому теплоємність та задовільну в'язкість за низьких температур (табл. 2).

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості деяких охолоджуючих рідин та антифризу марки А-40 [5]

Показник	Вода	Етилен-гліколь (ЕГ)	Пропілен-гліколь	Гліцерин	Антифриз А-40	Співвідношення EG/H ₂ O в антифризі А-40
Молярна маса	18,01	62,07	76,09	92,09	—	3,45
Густина при 20 °С, кг/м ³	998,2	1113	1036,3	1261	1010	1,115
Температура замерзання, К	273	261	213	291	233	1,046
Температура кипіння при 0,1 МПа, °С	100	197,7	187,4	290	108	1,977
Теплоємність при 20 °С, кДж/(кг·К)	4,184	2,422	2,483	2,350	3,290	0,579
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К)	0,60	0,265	0,218	0,223	0,406	0,438
Кінематична в'язкість 20 °С, м ² /с	1,0	19...20	5,4	1480	1,28	19...20
Теплота випаровування кДж/кг	2,258	0,800	0,914	0,830	—	0,354
Коефіцієнт об'ємного розширення (0...100 °С)	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	1,348

До того ж, антифризи не повинні бути агресивними до деталей та матеріалів системи охолодження (сталь, чавун, алюміній, мідь, латунь, гума). Такі властивості антифризів забезпечуються протикорозійними та протинакипоутворюючими домішками, а також використанням антипінних, миючих та стабілізуючих компонентів. Вода, як теплоносіє, за теплопровідністю, теплоємністю та густиною суттєво перевищує гліколі (табл. 2), однак вона має високу температуру замерзання, що не дозволяє використовувати її в системах охолодження в зимовий період. Використання водно-гліколевих розчинів дозволяє суттєво знизити температуру їх замерзання та забезпечує їх використання в зимовий період. При цьому використання етиленгліколю у складі ОР в кількостях $\sim 52 \dots 63$ % мас. забезпечує температуру замерзання отриманих розчинів від -40 до -60 °C (табл. 3).

Таблиця 3

Залежність температури замерзання та показника заломлення антифризів (ЕГ + Н₂О) від концентрації етиленгліколю [6]

Вміст ЕГ, % мас	78,4	72,1	66,7	66,0	63,1	58,0	52,6	45,6	36,4	26,4
$T_{\text{ЗАМ}}$, °C	-50	-60	-75	-65	-60	-50	-40	-30	-20	-10
Показник заломлення n_D^{25}	1,0983	1,0923	1,0856	—	1,0833	1,0780	1,0713	1,0270	1,0506	1,0340

Виключення таких недоліків ОР на основі етиленгліколю, як агресивність по відношенню до металів та гуми, низьких протизносних властивостей проводиться шляхом введення до їх складу інгібіторів корозії та інших домішок.

Застосування пропіленгліколю (ПГ) у складі охолоджуючих рідин та теплоносіїв пов'язане, в першу чергу, з їх помірною небезпечністю для людини і безпечністю для довкілля. Пропіленгліколь у складі охолоджуючих рідин у кількості $\sim 39 \dots 54$ % мас. забезпечує температуру замерзання отриманих розчинів від -20 до -40 °C (табл. 4). Однак, недоліком таких антифризів є висока вартість вихідного пропіленгліколю.

Таблиця 4

Залежність температури замерзання та густини антифризів (ПГ + Н₂О) від концентрації пропіленгліколю [7]

Вміст ПГ, % мас	54	48	39	25	15	1
$T_{\text{ЗАМ}}$, °C	-40	-30	-20	-10	-5	0
Густина, при 20 °C, кг/м ³	1040	1037	1031	1019	1010	999,3

Інколи використовують антифризи на основі водно-гліцеринових розчинів. Так, суміш 70 % мас. гліцерину і 30 % мас. води замерзає за -40 °C, однак поступається антифризу (ЕГ + Н₂О) за в'язкістю та теплофізичними властивостями. Крім того, гліцерин має більшу вартість ніж етиленгліколь.

Інгібітори корозії, які використовуються у складі водно-гліколевих охолоджувальних рідин

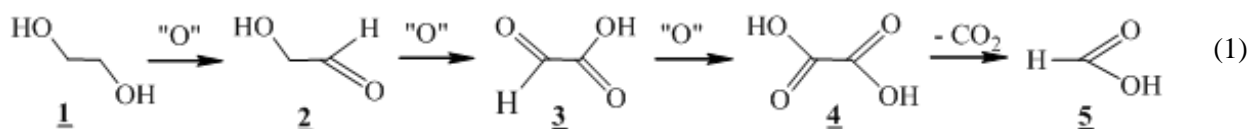
Сучасні водно-гліколеві рідини використовуються для охолодження блока циліндрів і радіаторів ДВЗ. При цьому необхідно обов'язково враховувати метал/сплав з якого виготовлені ці деталі, адже за довгострокової експлуатації вони будуть піддаватися електрохімічній та хімічній корозії [22]. Для запобігання цих негативних явищ до складу ОР вводять різні за своїм складом хімічні інгібітори корозії (табл. 5). До складу перших етиленгліколевих антифризів входили інгібітори корозії неорганічної природи («лужні буфери») — нітрити [9]—[12], [14], [18], [19], нітрати, силікати [11], борати [8], [12], [15], [16], карбонати [16], фосфати [9], [10], [13], [14], [20], [21], інші неорганічні солі або суміш їх комбінації (табл. 5). Міжнародне позначення цього неорганічного блоку інгібіторів — IAT (Inorganik Acid Technology).

Склади інгібіторів корозії водно-етиленгліколевих антифризів

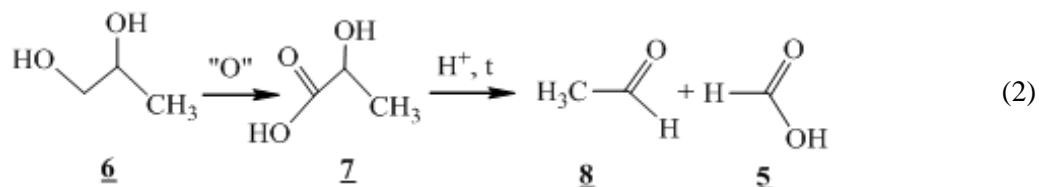
№ з/п	Інгібітори корозії	Вміст, % мас	Метал що підлягає захисту	Література
1	NaBO ₂	0,5...7,5	чорні метали	[8]
2	NaNO ₂	0,05		[9]
	NaH ₂ PO ₄	1,46		
	Na ₂ HPO ₄	1,53		
	C ₆ H ₅ COONa	5,0		
3	NaNO ₂	1,5	[10]	
	C ₆ H ₅ COONa	0,1		
	β-феніл-β-нафтиламін	0,1		
4	[(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N] ₃ ·H ₃ PO ₄ (триетаноламінофосфат)	3,0	[10]	
5	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0,5...1,5	[11]	
	NaNO ₂	0,5...1,0		
	Na ₂ SiO ₃	0,02...0,1		
6	NaNO ₂	0,2	чорні метали, мідь	[9]
	Na ₂ HPO ₄	0,8		
7	NaNO ₂	0,01...2,0	[12]	
	Ca(BO ₂) ₂	1,0...5,0		
	C ₆ H ₆ N ₃ (1,2,3-бензотриазол)	0,05...2,0		
8	[(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N] ₃ ·H ₃ PO ₄	10,0	[13]	
	C ₆ H ₆ N ₃	3,0		
9	NaNO ₂	0,45...0,55	чорні метали, алюміній	[14]
	C ₆ H ₅ COONa	5,0...7,5		
10	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0,45	чорні метали, алюміній, мідь	[11]
	NaNO ₂	0,67		
	Na ₂ SiO ₃	0,18		
	C ₇ H ₄ NS ₂ Na (натрій-2-меркаптобензотриазол)	0,16		
11	Na ₂ HPO ₄	4,4...5,6	[14]	
	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (декстрин)	1,80...1,85		
12	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0,5...7,5	чорні та кольорові метали	[15]
	C ₇ H ₄ NS ₂ Na	0,001...0,5		
13	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	0,7	[16]	
	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ (триетаноламін)	0,5		
	C ₅ H ₁₁ NO (N-метилморфолін)	1,0		
14	Na ₂ CO ₃	0,1...0,2	алюміній, латунь C352 (~30 % Zn + 63 % Cu)	[17]
	C ₆ H ₅ COONa	1,5...3,0		
	C ₆ H ₆ N ₃	0,05...0,15		
	C ₅ H ₁₁ NO	0,01...0,1		
15	NaNO ₂	0,5	чавун, лужена сталь, алюміній, мідь, латунь	[18]
	C ₆ H ₅ COONa	0,5		
	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0,5		
16	NaNO ₂	0,1...5,0	[19]	
	C ₆ H ₅ COONa	1,5		
17	[(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N] ₃ ·H ₃ PO ₄	3,0	[20], [21]	
	C ₇ H ₄ NS ₂ Na	0,2...0,3		

Агресивність водно-гліколевих рідин визначається утворенням суміші різних кислот в процесі довгострокової експлуатації охолоджуючих рідин:

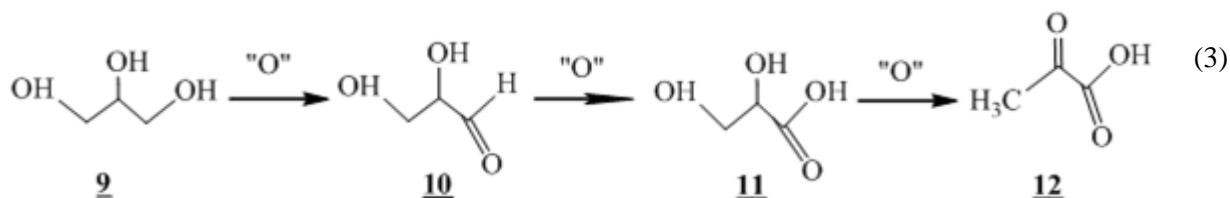
– у випадку етиленгліколю 1 окиснення проходить через утворення гліколевого альдегіду 2, гліоксалевої кислоти 3, щавлевої кислоти 4, до мурашиної кислоти 5



– у випадку пропіленгліколю 6 окиснення проходить через утворення молочної кислоти 7 → альдегіду оцтової кислоти 8 та мурашиної кислоти 5. Альдегід оцтової кислоти 8, в подальшому, окиснюється до оцтової кислоти $\text{CH}_3\text{C(=O)OH}$.



– у випадку гліцерину 9 окиснення проходить через утворення гліцеринового альдегіду 10 → гліцеринової кислоти 11 та пірвіноградної кислоти 12.



Наведені на схемах (1) — (3) продукти реакції окиснення вказують на обов'язкове використання у складі антифризів ефективних інгібіторів кислотної корозії, а також на те, що продукти окиснення багатоатомних спиртів можуть бути токсичнішими, ніж самі спирти. Інгібітори ІАТ під час роботи в охолоджуючих системах утворюють на поверхні деталей сорбований прошарок, що стійкий до дії цілої низки органічних 3—5 та оксиорганічних 7, 11, 12 карбонових кислот. Термін захисної дії таких сорбованих поверхонь незначний і не перевищує 2—3 років, адже під дією високих температур, особливо у разі перегрівання двигуна до $\sim 105^\circ\text{C}$, вони швидко руйнуються. В роботах [2], [3] встановлено, що оптимальне значення рН для ОР повинно знаходитися в інтервалі від 6 до 9; вихід за означені межі веде до значного збільшення швидкості корозії.

Часто використовують як інгібітор корозії для етиленгліколевих розчинів бору $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [11], [15], [16]. Вона як неорганічний буфер, підтримує значення рН в інтервалі від 8,0 до 9,5 [24]. Крім того, в деяких роботах встановлено, що дія бору не зводиться лише до підтримання буферної ємності ОР, вона самостійно може використовуватися як інгібітор кислотної корозії [25]—[27]. Разом з бурою часто використовують нітрит натрію [9], [11], який ефективно захищає залізо, чорні та інші метали від корозії навіть за наявності Cl^- іонів. Ефективність дії NaNO_2 збільшується і стає максимальною, коли $\text{pH} = 9 \dots 10$ [28]. Крім того, в роботі [29] відмічається, що за недостатньої концентрації NaNO_2 в ОР може мати місце пітінгова корозія. Для захисту міді (Cu) та її сплавів від корозії у водно-гліколевій ОР часто вводять 2-меркаптобензотіазол або його сіль натрій 2-меркаптобензотіазол [11], [20], [21], [30], а для алюмінію (Al) та його сплавів рекомендують розчини силікатів, нітритів та карбонатів [11], [17]—[19], [31], [32].

В зв'язку з введенням жорстких вимог до екологічності та економічності автотранспорту (кінець 1990-х років) стали активно використовуватись двигуни з жорсткішим температурним режимом. Використання інгібіторів корозії ІАТ стало малоефективним, тому що в таких умовах вони були не стійкими і швидко виходили з експлуатації. На заміну їм прийшли карбоксилатні інгібітори, які є металічними солями органічних карбонових кислот. Мабуть правильно буде припустити, що першим представником карбоксилатних інгібіторів буде бензоат натрію, міжнародне позначення цього класу інгібіторів — ОАТ (Organic Acid Technology). Механізм захисної дії інгібіторів ОАТ порівняно з інгібіторами ІАТ інший. Вони, на відміну від ІАТ, не утворюють на поверхні сорбований прошарок, а сорбуються вибірково лише в зонах активної корозії з утворенням захисного шару, який не перевищує товщину в 0,1 мікрону. Карбоксилатні інгібітори мають суттєво

більший термін експлуатації (> 5 років) і краще захищають деталі сучасних автомобілів від звичайної та кавітаційної корозії.

Потрібно зазначити, що не дивлячись на широке використання інгібіторів класу ОАТ, їх склад є комерційною таємницею і у відкритих джерелах інформації не публікується.

На сьогодні використовуються і так звані «гібридні» інгібітори корозії — суміш солей карбонових органічних та неорганічних кислот (силікатів, нітритів або фосфатів) [10], [14], [17]—[19]. Такі антифризи дешевше карбоксилатних, але мають гірші експлуатаційні властивості. Міжнародне позначення цього класу інгібіторів — НОАТ (Hybrid Organic Acid Technology). Активні дослідження нових інгібіторів корозії для ДВЗ проводяться і сьогодні. Перш за все — це органічні інгібітори корозії в поєднанні зі сполуками кремнію — міжнародне найменування SOAT (Siliconenhanced Organic Acid Technology) Lohrid (Lowhybrid).

Токсикологічні та екологічні властивості охолоджуючих рідин (антифризів) визначаються, в першу чергу, відповідними показниками базових рідин: багатоатомного спирту і води (табл. 6).

Таблиця 6

Токсикологічні властивості гліколів

Структура молекули	Назва IUPAC	ЛД ₅₀ , мг/кг	ГДК, мг/м ³	Швидкість розкладання, %/дб	Номер CAS	Література
	1,2-етандіол	4700	5,0	швидке біологічне розкладання, 83–96/14	107-21-1	[33]
	1,2-пропандіол	20000	7,0	швидке біологічне розкладання, 82/28	57-55-6	[34,35]
	1,2,3-пропантріол	12600	10,0	швидке біологічне розкладання, 82/28	56-81-5	[36]

В табл. 6 наведені складові спиртово-водних сумішей які найбільш широко використовуються при промисловому виробництві різних марок антифризів. Для всіх спиртових розчинів характерним є швидке біологічне розкладання (ферментативний каталіз НАД(Ф)) до 63...96 % за 14—28 дб. Однак, за токсичністю зазначені багатоатомні спирти сильно відрізняються.

Етиленгліколь (1,2-етандіол) у разі потрапляння до організму людини (перорально) швидко всмоктується шлунково-кишковим трактом і є надзвичайно токсичним. Впливає головним чином на центральну нервову систему та печінку (судинна та протоплазматична отрута), викликає ацидоз [37]. Летальна доза може складати ~100 мл, якщо не застосувати термінові засоби детоксикації. Необхідно зазначити, що токсичним є не лише етиленгліколь, а й продукти його метаболізму.

Пропіленгліколь (1,2-пропандіол) крім антифризів у ДВЗ використовується як рідина проти обмерзання літаків. Традиційно антифризи на пропіленгліколі мають рожеве забарвлення, що вказує на їх нетоксичність та можливість використання в елітних екологічно чистих автомобілях. Такі антифризи мають марку RV. Пропіленгліколь помірно небезпечний для організму людини. Безпечний для довкілля, однак, з інших джерел — дуже токсичний для водних організмів.

Гліцерин (1,2,3-пропантріол) нетоксичний для людини. При потраплянні у шлунково-кишковий тракт викликає нудоту, головний біль, циноз. Безпечний для довкілля і водного середовища. Екологічні питання гліколей стосуються не лише їх виробництва і використання, а і подальшої утилізації після закінчення терміну експлуатації. Суттєве зменшення екологічного навантаження на довкілля, що стосується перших питань, може бути досягнуте оптимізацією водно-спиртової основи антифризів та заміною екологічно небезпечних домішок та інгібіторів корозії на нові, ефективніші і менш екологічно небезпечні [38]. Питання утилізації відпрацьованих антифризів в сучасній технічній літературі знаходяться на рівні загальноприйнятих декларованих технологічних процесів: відстоювання, фільтрування, коагуляція, адсорбція та вакуумна перегонка [7]. Якщо виходити з принципів «зеленої хімії», що відходить необхідно спалювати лише в останню чергу, то утилізація антифризів потребує детального дослідження. Очевидно, що їх склад буде визначатись, в першу чергу, можливими продуктами окиснення (кислотами) що утворюються під час їх експлуатації та викликають активну корозію металевих деталей ДВЗ. Найвірогідніші реакції окиснення гліколей та їх кислі продукти показано на схемах (1)—(3).

Висновки

1. Проведено аналіз сучасних водно-гліколевих охолоджуючих рідин (антифризів) для двигунів внутрішнього згорання та деяких технічних теплоносіїв з урахуванням їх корозійних та накипоутворюючих процесів, а також екологічної безпечності для людини та довкілля.

2. Показано, що в залежності від матеріалів деталей охолодження ДВЗ всі інгібітори корозії можна класифікувати як:

- неорганічні – ІАТ (Inorganic Acid Technology);
- органічні/карбоксилатні ОАТ (Organic Acid Technology);
- «гібридні» / змішані – НОАТ (Hybrid Organic Acid Technology)

3. Показана перспективність розробки нових водно-охолоджуючих рідин/антифризів та технічних теплоносіїв за рахунок зміни співвідношення базових рідин, введення нових складових, а також підвищення їх експлуатаційних властивостей введенням до їх складу нових спеціальних додатків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] П. А. Акользин, *Предупреждение коррозии металлов паровых котлов*. Москва: Энергия, 1975, 294 с.
- [2] С. М. Суриц, *Подготовка и контроль качества воды для судовых энергетических установок*. Москва: Транспорт, 1978, 152 с.
- [3] М. В. Стародомський, В. С. Маляров, и А. В. Гальченко, «Измерения термического сопротивления отложений в системах охлаждения ДВЗ», *Двигателестроение*, № 3, с. 23-24, 1988.
- [4] В. А. Жуков, «Обеспечение надежности жидкостных систем охлаждения», *Вестник РГАТУ*, № 1(24), с. 156-160, 2013.
- [5] Тенденции в производстве охлаждающих жидкостей. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_td=342. Дата обращения: Янв. 19, 2021.
- [6] Новые химические технологии. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_td=4975&cat_id=58page_id=2. Март. 10, 2021.
- [7] Б. Б. Бобович, и др. *Химики — автолюбителям*. Ленинград: Химия, 1989, 320 с.
- [8] R. C. Cutlip, and R. D. Scheer, "Antifreeze composition," *U. S. Patent 2937145*, May 17, 1960.
- [9] J. E. Deakin, and A. M. Spivey, "Corrosion inhibitors," *G. B. Patent 1013707*, Dec 22, 1965.
- [10] D. Wyllie, and A. W. Morgan, "Admiralty Oil Laboratory," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 15, no 7, pp. 289, 1965.
- [11] J. Green, and D. Bainbridge, "Korrosions schutzmittel," *D. E. Patent 946859*, Aug. 30, 1956.
- [12] M. Cohen, "Corrosion inhibitors," *J. Phys. Chem.*, v. 56, pp 451, 1952.
- [13] P. F. Thompson, and K. F. Lorking, *Corrosion*, v. 13, no. 8. pp. 531, 1957.
- [14] О. Н. Дымент, К. С. Казанский, и А. М. Мирошников, *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. Москва: Химия, 1976, 373 с.
- [15] С. Е. Johnson, and L. E. Hummel, "Corrosion inhibitor composition and cooling solution," *U. S. Patent 2972581*, Feb. 21, 1961.
- [16] А. М. Сухотин, и др., *Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости*. Ленинград: Химия, 1979, 360 с.
- [17] L. Clifford, and Jr. Lambert, "Antifreeze composition containing a corrosion inhibitor combination," *U. S. Patent 4.242.214*, Oct. 17, 1979.
- [18] В. И. Кельбас, А. Ф. Казанкина, и Н. Г. Шушкова, «Охлаждающая жидкость», *Патент РФ 215685*, 20.07. 1998.
- [19] A. D. Mercer, *Journal of Applied Chemistry*, no. 9. pp. 589, 1959.
- [20] P. Schlapfer, and A. Rukowicki, "Schweiz Ges.," *Fur das Statium der Motarbrennstoff*. Zurich, 1949.
- [21] A. T. Squires, *Soc. Chem. Ind. Monograph.*, 1958, № 4. pp. 51.
- [22] В. В. Скарлетти, *Теоретические основы коррозии металлов*. Ленинград: Химия, 1973. 287 с.
- [23] R. I. Agnew, I. K. Truitt, and W. D. Roberson, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, pp. 649, 1958
- [24] Дж. И Бергман. *Ингибиторы коррозии*, пер. с англ., ред. Л. И. Антропова. Москва: Химия, 1966.
- [25] I. Newlin, *Civil Eng.*, vol. 22, no. 4, pp. 76, 1952.
- [26] I. E. Mayne, and I. W. Menter, *Journal of the Chemical Society*, no. 1, pp.103, 1954.
- [27] I. P. Hancock, and I. E. Mayne, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 9, pp. 345, 1959.
- [28] A. Washter, *Ind. End. Chem.*, vol. 37, no. 8, pp. 349, 1945.
- [29] И. Н. Пушилова, С. А. Балезин, и В. П. Баранник, *Ингибиторы коррозии металлов*. Москва: Госхимиздат, 1958.
- [30] I. V. Cotton, "Abstracts of Papers to be presented," at 2nd Int. Congr. of Met. Corrosion. New York, 1963.
- [31] И. Л. Розенфельд, «Ингибиторы коррозии», *ДАН СССР*, т. 78, № 3, с. 523, 1951.
- [32] А. И. Алцыбеева, и С. З. Левин, *Ингибиторы коррозии металлов*. Ленинград: Химия, 1968. 264 с.
- [33] *Паспорт безопасности*. «Этиленгликоль», *GOST 30333-2007*. Составлен 10.08.2018. Пересмотрен 27.08.2019
- [34] BASF. *Паспорт безопасности 1,2 – Propandiol USP* в соответствии с регламентом (ЕС) №1907/2006 с внесенными поправками. Версия 8.3 от 22.10.2019
- [35] ГОСТ 30333-2007, «Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования.» Дата введения 01.01.2009
- [36] *Паспорт безопасности*, «Глицерин Ph. Eur.» *USP GOST 30333-2007*. Составлен 28.06.2018. Пересмотрен 25.04.2019.
- [37] *Вредные вещества в промышленности*, справочник для химиков, инженеров и врачей, Ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Ленинград: Химия, 1976, т. 1. *Органические вещества*. 592 с.

[38] А. С. Ермаков, «Разработка и исследования экологически безопасного теплоносителя (антифриза) на основе этилового эфира диэтиленгликоля.» дис. канд. хим. наук, Московский педагогический университет, Москва, РФ, 2000. 123 с.

[39] Е. С. Климов, М. В. Бузаева, и А. В. Шарапова, «Способ утилизации отработанных противообледенительных жидкостей.» *Патент РФ 2583259С2*. Опубликовано:10.05.2016

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 17.05.2021

Хутько Марина Василівна — завідувач лабораторіями кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: hutko270892@gmail.com ;

Гордієнко Ольга Анатоліївна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: olgordienko@vntu.edu.ua ;

Сидорук Тетяна Іванівна — канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: tpanchenko88@gmail.com ;

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, email: ranskiy@gmail.com

M. V. Khutko¹
O. A. Gordienko¹
T. I. Sydoruk¹
A. P. Ranskiy¹

Cooling Liquids with Improved Ecological and Operating Properties

¹Vinnitsia National Technical University

The analysis of modern water-glycol coolants / antifreezes for internal combustion engines and some technical coolants has been carried out. Attention is focused on the physicochemical properties of glycols (density, freezing point, heat capacity, thermal conductivity, viscosity) and the possibility of their use in various machines and mechanisms. The dependence of the freezing temperature of water-glycol solutions on their concentration has been shown. Depending on the metals (alloys) for cooling the cylinder blocks and radiators of internal combustion engines (ICE), the classification has been carried out with the indication of modern corrosion inhibitors. It has been shown the formation of the organic acids of various chemical nature during oxidation of glycols in the course of their long-term operation. It has been noted that acid corrosion and scale formation on the working surfaces of the ICE are the main negative factors that reduce engine power, increase gas emissions from the combustion products of the ICE into the atmosphere which leads to environmental degradation. Depending on the chemical component, the classification of used inhibitors has been carried out according to their international designation: inorganic — IAT (Inorganic Acid Technology); organic (carboxylate) OAT (Organic Acid Technology); "hybrid" (mixed) — HOAT (Hybrid Organic Acid Technology). The toxicological and ecological properties of coolants (antifreezes) depending on the composition of water-glycol mixtures have been considered. The high toxicity of antifreezes based on ethylene glycol for the environment and the absence of such for antifreezes based on propylene glycol and glycerin has been emphasized. Emphasis has been placed on the possibility of improving the physicochemical (operational) characteristics of antifreezes by changing the main (basic) components of water-glycol mixtures, changing their ratio and introducing new more effective additives.

Keywords: coolants, antifreezes, heat carriers, corrosion inhibitors, special additives, toxicity, ecology.

Khutko Maryna V. — Head of laboratories of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: hutko270892@gmail.com ;

Gordienko Olha A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor at the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: olgordienko@vntu.edu.ua ;

Sydoruk Tetiana I. — Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: tpanchenko88@gmail.com ;

Ranskiy Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: ranskiy@gmail.com

М. В. Хутько¹
О. А. Гордиенко¹
Т. И. Сидорук¹
А. П. Ранский¹

Охлаждающие жидкости с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами

¹Винницкий национальный технический университет

Проведен анализ современных водно-гликолевых охлаждающих жидкостей/антифризов для двигателей внутреннего сгорания и некоторых технических теплоносителей. Акцентировано внимание на физико-химических свойствах гликолей (плотность, температура замерзания, теплоемкость, теплопроводность, вязкость) и возможность их использования в различных машинах и механизмах. Показана зависимость температуры замерзания водно-гликолевых растворов от их концентрации. В зависимости от металлов (сплавов) для охлаждения блоков цилиндров и радиаторов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) проведена классификация с указанием современных ингибиторов коррозии. Приведены органические кислоты, образующиеся при окислении гликолей различной химической природы в процессе их длительной эксплуатации. Отмечено, что кислотная коррозия и образование накипи на рабочих поверхностях ДВС являются основными негативными факторами, способствующими снижению мощности двигателя, увеличению газовых выбросов продуктов сгорания ДВС в атмосферу и ухудшению состояния окружающей среды. В зависимости от химической составляющей проведена классификация ингибиторов, используемых в соответствии с их международным обозначением: неорганические — ИАТ (Inorganik Acid Technology); органические (карбоксилатные) ОАТ (Organic Acid Technology); «гибридные» (смешанные) — НОАТ (Hybrid Organic Acid Technology). Рассмотрены токсикологические и экологические свойства охлаждающих жидкостей (антифризов) в зависимости от состава водно-гликолевых смесей. Отмечена высокая токсичность антифризов на основе этиленгликоля для окружающей среды и отсутствие таковой для антифризов на основе пропиленгликоля и глицерина. Акцентируется внимание на возможности улучшения физико-химических (эксплуатационных) характеристик антифризов путем изменения основных (базовых) компонентов водно-гликолевых смесей, изменения их соотношения и введение новых более эффективных приложений.

Ключевые слова: охлаждающие жидкости, антифризы, теплоносители, ингибиторы коррозии, специальные примеси, токсичность, экология.

Хутько Марина Васильевна — заведующая лабораториями кафедры химии и химической технологии, e-mail: hutko270892@gmail.com ;

Гордиенко Ольга Анатольевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и химической технологии, e-mail: olgordienko@vntu.edu.ua ;

Сидорук Татьяна Ивановна — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии и химической технологии, e-mail: tranchenko88@gmail.com ;

Ранский Анатолий Петрович — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, e-mail: ranskiy@gmail.com