

Anna MROCZKOWSKA, Jarosław MOLEND
Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

DIAGNOSTYKA STANU EKSPLOATACYJNEGO GLIKOLOWYCH CIECZY NISKOKRZEPNĄCYCH UŻYTKOWANYCH W PRZEMYSŁOWYCH INSTALACJACH WYMIANY CIEPŁA

Słowa kluczowe

Ciecze niskokrzepnące, wymienniki ciepła, starzenie eksploatacyjne, biocydy, dodatki przeciwkorozyjne, chromatografia gazowa, spektrometria FTIR.

Streszczenie

Za pomocą spektrometrii FTIR oraz chromatografii GC/MS zbadano składy chemiczne dwóch glikolowych cieczy niskokrzepnących: cieczy nieużytkowanej oraz pracującej w układzie chłodzenia pośredniego przez okres 6 miesięcy. Na podstawie porównania wyników przeprowadzonych analiz spektralnych i chromatograficznych stwierdzono znaczne zmiany jakościowe, co wskazuje na przydatność zastosowanych technik analitycznych do monitorowania stanu eksploatacyjnego glikolowych cieczy niskokrzepnących. Należy zwrócić uwagę na powstawanie nowych substancji, a w szczególności długołańcuchowych węglowodorów i estrów oraz obniżenie zawartości wielu składników pochodzących z dodatków uszlachetniających, w szczególności krzemianów, pełniących funkcję inhibitorów korozji oraz pochodnych penicyloaminy, będących biocydami. Zużywanie się w trakcie eksploatacji tych substancji prowadzić może do pogorszenia parametrów eksploatacyjnych cieczy niskokrzepnącej. W związku z powyższym niezbędne jest okresowe uzupełnianie komponentów cieczy, a optymalny czas takiej operacji można zidentyfikować na podstawie monito-

ringu składu jakościowego eksploatowanego płynu za pomocą spektrometrii w podczerwieni oraz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas.

Wprowadzenie

Ciecze niskokrzepnące na bazie glikoli są powszechnie stosowane w różnego typu instalacjach przemysłowych, wyposażonych w pośrednie układy wymiany ciepła. Rozległy obszar aplikacji cieczy glikolowych jest możliwy dzięki ich podstawowym właściwościom fizykochemicznym, tj. relatywnie wysokiej temperaturze wrzenia oraz temperaturze krzepnięcia kształtującej się znacznie poniżej 0°C [1]. Przykładem zastosowania tego typu płynów eksploatacyjnych mogą być instalacje chłodnicze i klimatyzacyjne, w których ciecz glikolowa jest nośnikiem ciepła [2÷4]. Oznacza to, że ciecze niskokrzepnące muszą wykazywać możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur (w zależności od reżimu pracy instalacji przemysłowej, nawet od -20 do 60°C). Dla amplitudy temperatur 80°C rozszerzalność termiczna cieczy wynosi ok. 5%, co gwarantuje, że zmiany temperatur cieczy nie będą wpływały na znaczne zwiększenie jej objętości w układzie [5].

W trakcie eksploatacji glikolowe ciecze niskokrzepnące poddawane są oddziaływaniom chemicznym i termicznym, które mogą wpływać na zmiany ich właściwości fizykochemicznych, np.: gęstości, pH, rezerwy alkalicznej, temperatury krystalizacji oraz oddziaływania korozyjnego na materiały konstrukcyjne instalacji. Zmiany te są efektem konwersji strukturalnej komponentów eksploatowanej cieczy. Aby ograniczyć zmiany właściwości fizykochemicznych cieczy niskokrzepnących, stosuje się dodatki uszlachetniające, takie jak: inhibitory korozji, biocydy, antyutleniające, a także związki alkaliczne spowalniające proces rozkładu glikoli [6]. W skład wyżej wymienionych grup modyfikatorów wchodzi m.in.: fenole, aminy aromatyczne, azotany, krzemiany, borany, fosforany, tolilotriazole, merkaptobenzotiazole, molibdeniany [7–9]. Niemniej jednak wprowadzone dodatki mogą ulegać stopniowemu zużyciu na skutek czynników termicznych oraz chemicznych oddziałujących na nie w warunkach eksploatacji, co w efekcie wpływa na pogorszenie się parametrów użytkowych cieczy.

Do badania zmian jakościowych i ilościowych przebiegających z udziałem glikoli stosuje się w szczególności instrumentalne techniki chromatograficzne. Specyfika fizykochemiczna tego typu związków chemicznych wymaga opracowania dedykowanych procedur analitycznych umożliwiających rozdzielanie substancji chemicznych generowanych w wyniku konwersji glikoli [10]. Pewne trudności analityczne wynikają z polarności dioli, powodującej występowanie ogonowania pików. Natomiast ich wysoka temperatura wrzenia odpowiada za długie czasy retencji oraz rozmycie pików. Dwie grupy hydroksylowe w cząsteczkach dioli są przyczyną dużej liczby izomerów, mających podobne wartości temperatur wrzenia, gęstości i innych właściwości fizykochemicznych, od-

powiedzialnych za dodatkowe trudności w ich separacji za pomocą technik chromatograficznych [11]. W związku z tym do ich oznaczenia konieczny jest dobór odpowiedniej kolumny, a także ustalenie odpowiedniej temperatury w iniektorze, pozwalającej na szybkie odparowanie agalitu. W celu oznaczenia związków diolowych wykonuje się dodatkowe zabiegi podczas przygotowania próbek polegające na ich derywatywacji, co wpływa na podstawowe parametry procesu chromatograficznego, tj. selektywność, rozdzielczość, kształt sygnału chromatograficznego. Technika ta polega na przeprowadzeniu analitów w odpowiednie pochodne o właściwościach umożliwiających ich oznaczenie. Przykładowo 1,2-diole mogą być utleniane nadjodanami do związków karbonylowych. Następnie produkty są identyfikowane za pomocą GC/MS i porównywane z widmem mas substancji wzorcowej [12]. Niemniej jednak derywatywacja może wpływać istotnie na zmianę struktury chemicznej nie tylko dioli, ale także innych substancji zawartych w badanej próbce, co w wielu aplikacjach eliminuje możliwość stosowania tego typu metody przygotowania próbek. Każda procedura analizy instrumentalnej ma własne ograniczenia, tak więc ważny jest jej odpowiedni dobór i optymalizacja do oznaczenia konkretnego analitu.

Celem pracy było zbadanie przydatności metod spektralnych i chromatograficznych do identyfikacji zmian składu chemicznego niskokrzepnącej cieczy glikolowej, przebiegających podczas jej eksploatacji w przemysłowych instalacjach wymiany ciepła, co pozwoli wnioskować o dynamice i kierunkach starzenia eksploatacyjnego. Nowością podjętych prac było opracowanie i przetestowanie dedykowanej procedury analitycznej, pozwalającej na zbadanie zmian nie tylko w zakresie konwersji strukturalnej glikoli, ale także komponentów uszlachetniających, wprowadzonych do cieczy niskokrzepnącej.

1. Metodyka badań

Obiektem badań była ciecz niskokrzepnąca na bazie glikolu propylenowego przygotowywana przez użytkownika oraz eksploatowana w instalacji chłodniczej (układ chłodzenia pośredniego) zakładu przemysłu mięsnego przez okres 6 miesięcy. W celu ustalenia zmian składu jakościowego podczas eksploatacji zbadano również próbkę cieczy nieużytkowanej.

Do identyfikacji przemian chemicznych zastosowano techniki spektralne i chromatograficzne. W szczególności dokonano:

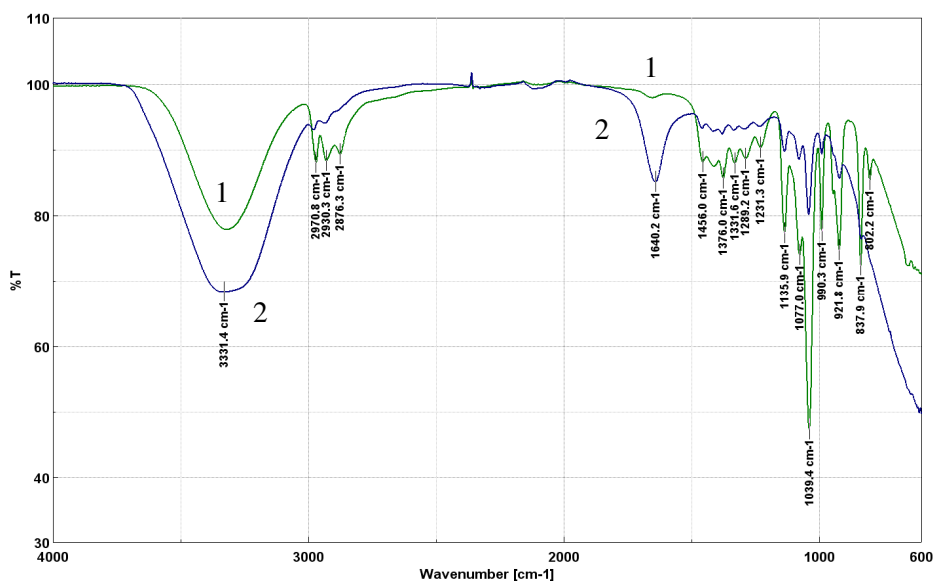
- badań spektralnych w podczerwieni za pomocą spektrometru FTIR 6200 firmy Jasco (w zakresie $4400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, wykorzystując technikę jednokrotnego odbicia w przystawce z kryształem diamentowym);
- analizy składu cieczy za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas GC/MS Clarus 680 firmy Perkin Elmer. Elucję przeprowadzono, stosując następujący gradient temperatury pieca chromatograficznego: 40°C (3 min) – przyrost $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 260°C (5 min) z użyciem kolum-

ny Elite-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,2 μm). Jako gaz nośny wykorzystano hel o czystości 6,0.

Detekcję masową prowadzono w zakresie od $m/z = 30$ do $m/z = 300$ w trybie jonizacji elektronowej. Podczas identyfikacji związków chemicznych na podstawie uzyskanych widm masowych wykorzystano bazy danych spektralnych NIST.

2. Wyniki badań i ich analiza

Podczas prac laboratoryjnych oceniono zmiany składu jakościowego badanych cieczy. Rezultaty badań spektralnych próbki przed i po eksploatacji porównano na rys. 1.

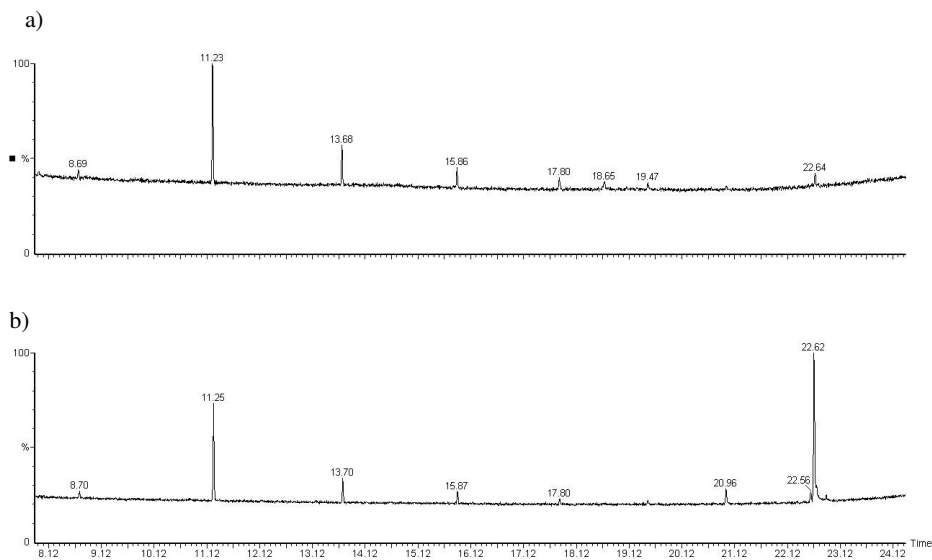


Rys. 1. Porównanie widm FTIR cieczy niskokrzepnących: 1) ciecz przed eksploatacją, 2) ciecz po eksploatacji

Na podstawie widma spektroskopowego stwierdzono wzrost intensywności szerokiego pasma spektralnego 3331 cm^{-1} związanego z drganiami rozciągającymi wiązania tlen-wodór w grupie hydroksylowej. Zwrócić również należy uwagę na obniżenie intensywności sygnału multipletowego od 1231 do 1370 cm^{-1} (drżania zginające O-H i rozciągające C-O) właściwego dla grupy COOH w długich łańcuchach alifatycznych oraz sygnału 1456 cm^{-1} charakterystycznego dla estrów kwasów karboksylowych. Ponadto zaobserwowano wzrost sygnału przy liczbie falowej 1640 cm^{-1} charakterystycznego dla wiązań rozciągających C=C. Zaob-

serwowano zmniejszenie intensywności sygnału w zakresie $2876\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla wiązań rozciągających w grupie --CH_3 oraz sygnału w zakresie $820\text{--}837\text{ cm}^{-1}$ wskazujących na obecność związków krzemu. Zaobserwowano również obniżenie intensywności sygnału przy liczbie falowej 1039 cm^{-1} , specyficznego dla związków cyklicznych.

Wyniki badań spektralnych jednoznacznie pokazały, że skład chemiczny cieczy wskutek jej eksploatacji uległ zmianie, a szczególnie w zakresie zawartości związków: krzemooorganicznych, estrowych, karboksylowych i hydroksylowych. W celu weryfikacji obserwowanych zmian na podstawie analizy chromatograficznej GC/MS cieczy przed i po eksploatacji przeprowadzono identyfikację związków chemicznych, które ulegają konwersji strukturalnej. Na rys. 2 przedstawiono chromatogramy analizowanych cieczy niskokrzepnących.

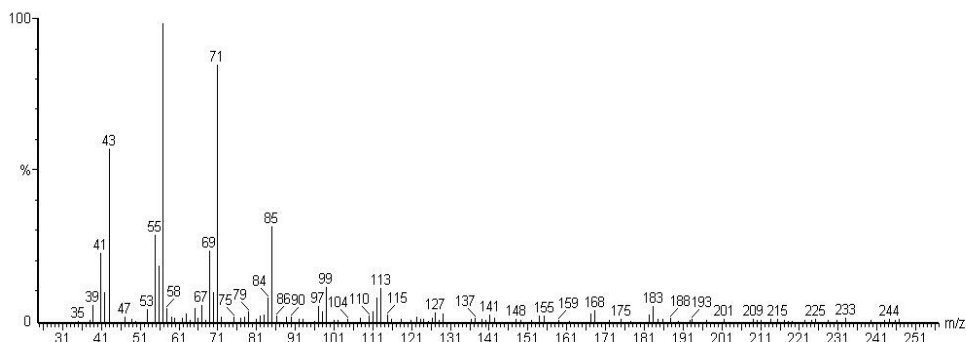


Rys. 2. Zestawienie chromatogramów cieczy niskokrzepnących: a) przed eksploatacją, b) po eksploatacji

Analiza wyników badań chromatograficznych potwierdza zmiany w składzie cieczy glikolowej, będące efektem eksploatacji w instalacji przemysłowej. W szczególności obniżyła się zawartość substancji wyeluowanych przy czasach retencji 8,65; 11,25; 13,70; 15,87; 17,80 i 19,47 min, co jest obserwowane jako zmniejszenie wysokości odpowiednich pików chromatograficznych. Zauważyć można, że substancja wyeluowana z nieużytkowanej cieczy w czasie retencji 18,65 min nie daje sygnału na chromatogramie cieczy przepracowanej, co może oznaczać, że podczas eksploatacji uległa ona całkowitemu zużyciu lub przemianie w inne substancje wyeluowane w odmiennych czasach retencji. Zaobserwo-

wano również na chromatogramie cieczy eksploatowanej nowy pik substancji wyeluowanej w czasie retencji 20,96 min oraz znaczny wzrost zawartości substancji wyeluowanej w czasie 22,62 min. Strukturę chemiczną poszczególnych substancji wyeluowanych z badanych próbek zidentyfikowano na podstawie analizy widm masowych.

Na rys. 3 przedstawiono widmo masowe substancji wyeluowanej z cieczy niskokrzepnącej w czasie retencji 18,65 min.



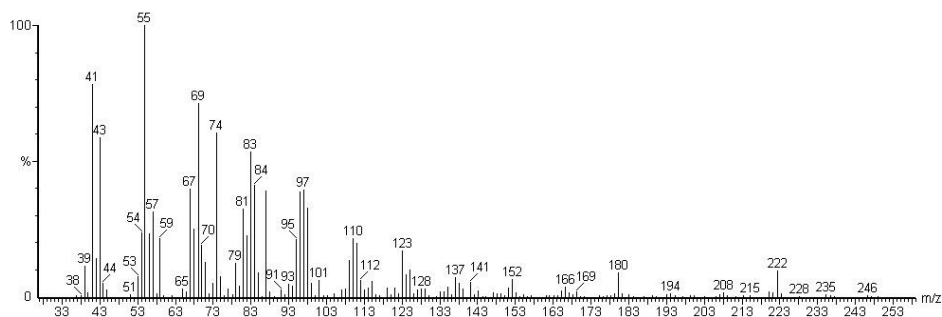
Rys. 3. Widmo masowe substancji wyeluowanej w czasie retencji 18,65 min (2,6,10,15 – tetrametyloheptadekanu)

Analiza widma masowego, a także jego porównanie z widmami substancji wzorcowych pozwoliło na ustalenie struktury wyeluowanego związku, którym jest 2,6,10,15-tetrametyloheptadekan. Na widmie masowym tego związku (rys. 3) brak jest jonu molekularnego $m/z = 296$, co oznacza, że podczas detekcji w kwadrupolu spektrometru masowego związek uległ całkowitej fragmentacji.

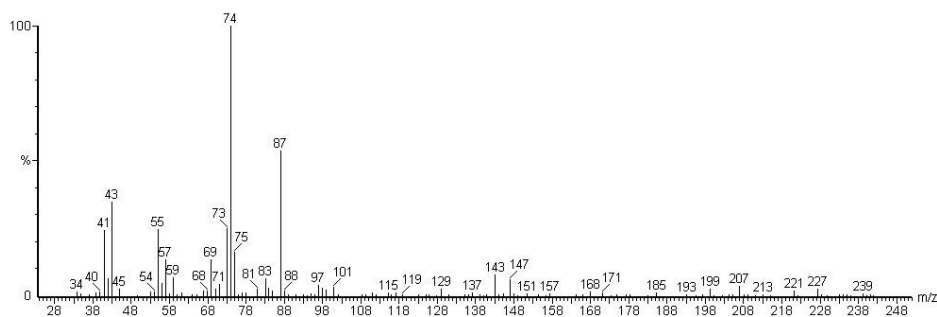
Analiza uzyskanych chromatogramów pozwala na zidentyfikowanie wzrostu zawartości niektórych substancji w cieczy glikolowej podczas jej użytkowania. W szczególności substancję taką wyeluowano z eksploatowanej cieczy glikolowej w czasie retencji 22,64 min. Wyeluowana z cieczy eksploatowanej substancja odpowiada strukturze cząsteczkowej substancji wyeluowanej w czasie 22,62 min z cieczy świeżej.

Identyfikacja sygnałów sfragmentowanych struktur oraz porównanie uzyskanego widma z bazami danych pozwoliło na określenie budowy chemicznej wyeluowanego związku, którym jest ester metylowy kwasu 9-oktadekenowego (rys. 4). Brak pików $m/z = 296$ na widmie wskazuje, że ester całkowicie uległ procesowi fragmentacji.

Podczas badań GC/MS zauważa się również wzrost ilości substancji wyeluowanej w czasie retencji 20,96 min, której widmo masowe przedstawiono na rys. 5.



Rys. 4. Widmo masowe substancji wyeluowanej w czasie retencji 22,64 min (estru metylowego kwasu 9-oktadekenowego)

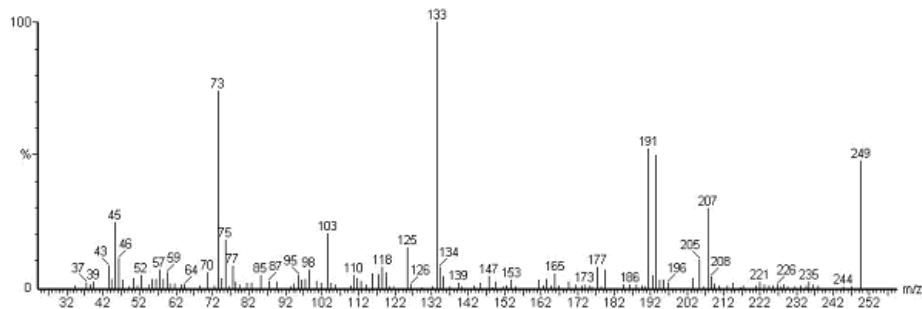


Rys. 5. Widmo masowe substancji wyeluowanej w czasie retencji 20,96 min (estru metylowego kwasu 14-metylopentadekanowego)

Porównanie widma uzyskanego i wygenerowanego z bazy danych wskazuje na dużą zgodność, a tym samym można przyjąć, że jest to ester metylowy kwasu 14-metylopentadekanowego. Na widmie masowym tego związku (rys. 5) również brak jest jonu molekularnego $m/z = 270$, co świadczy, że związek uległ całkowitej fragmentacji. Związek ten nie był obecny w cieczy przed eksploatacją, co oznacza, że utworzony został w procesie użytkowania cieczy. Związki długołańcuchowe pochodzą prawdopodobnie z wieloetapowych reakcji konwersji glikolu propylenowego, połączonej z wydłużaniem łańcucha węglowego. Na pierwszym etapie, na skutek reakcji dehydratacji powstaje alkohol allilowy, następnie po odłączeniu kolejnej cząsteczki wody otrzymujemy propadien. Z połączenia allenów powstają wydłużone łańcuchy węglowodorowe, których utlenianie może doprowadzić do powstania długołańcuchowych związków tlenoorganicznych.

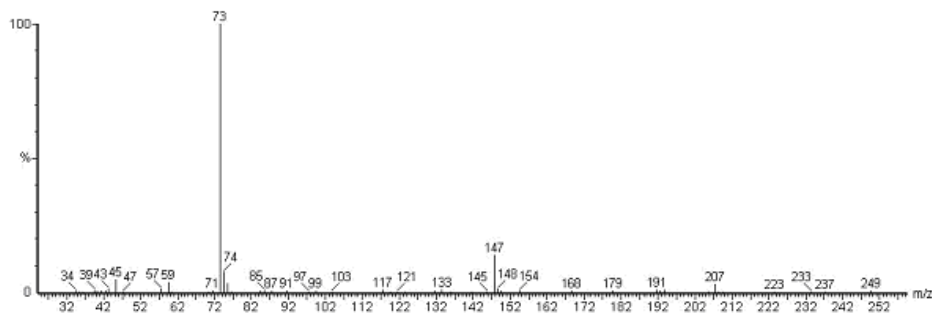
W wyniku eksploatacji zmniejszyła się w badanej próbce zawartość wielu składników, głównie związków zawierających krzem, a w szczególności

1,1,3,3,5,5-heksametylotrisiloksanu (czas retencji 8,68 min), którego widmo masowe przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Widmo masowe substancji wyluowanej w czasie retencji 8,68 min (1,1,3,3,5,5-heksametylotrisiloksanu)

Zmniejszyła się także zawartość innych związków krzemorganicznych, w tym: 3,3-difenylo-1-trimetylosilylocyklopropanu (czas retencji 11,23 min) oraz estru bis (2-trimetylosilyloetylowego) kwasu malonowego (czas retencji 15,68 i 17,80 min). Organiczne związki krzemu stanowiły w kompozycji glikolowej grupę inhibitorów korozji [13]. Obniżyła się również ilość tri-TMS-penicylaminy (czas retencji 13,68 min), zidentyfikowanej na podstawie analizy widma masowego (rys. 7), pochodzącej z biocydów [14]. Mniejsze stężenie tych związków jest wynikiem zużycia eksploatacyjnego cieczy.



Rys. 7. Widmo masowe substancji wyluowanej w czasie retencji 13,68 min (tri-TMS-penicylaminy)

Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz chromatograficznych możliwe jest zidentyfikowanie granicznego ubytku dodatków, kluczowych dla poprawnego funkcjonowania cieczy, a tym samym określenie okresów ich uzupełniania, przez co możliwe jest wydłużenie czasu pracy cieczy niskokrzepnącej.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz spektralnych i chromatograficznych potwierdzono ich przydatność do identyfikacji zmian w składzie cieczy po eksploatacji w porównaniu z cieczą nieużytkowaną. Obserwowane różnice mają związek z przemianami chemicznymi komponentów cieczy niskokrzepnącej, które zachodzą w trakcie eksploatacji i prowadzą do zużywania się dodatków uszlachetniających, a także tworzenie nowych substancji na skutek reakcji między składnikami cieczy i pośrednimi produktami reakcji chemicznych. Zastosowane metody analityczne pozwalają na kontrolowanie zmian eksploatacyjnych w składzie glikolowych cieczy niskokrzepnących, a tym samym umożliwiają zidentyfikowanie właściwego okresu uzupełnienia odpowiednich komponentów lub usunięcia powstających produktów niekorzystnie wpływających na przydatność eksploatacyjną cieczy. W związku z powyższym wyniki tego typu monitoringu mogą stanowić podstawę do opracowania szczegółowych procedur zrównoważonej gospodarki tymi cieczami.

Bibliografia

1. Kim K.N., Hoffman M.R.: Heterogenous photocatalytic degradation of ethylene glycol and propylene glycol. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25, 1, 89–94.
2. Rincón C., Ortiz de Zarate J.M., Mengual J.I.: Separation of water and glycols by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 1999, 158, 1–2, 155–165.
3. Veltman S., Schoenberg T., Switzenbaum M.: Alcohol and acid formation during the anaerobic decomposition of propylene glycol under methanogenic conditions. *Biodegradation*, 1998, 9, 113–118.
4. Jehle W., Staneff T., Wagner B., Steinwandel J.: Separation of glycol and water from coolant liquids by evaporation, reverse osmosis and pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 1995, 102, 9–19.
5. Właściwości fizykochemiczne płynów niezamarzających. *Chłodnictwo i Klimatyzacja*, 2011, 1–2, 68–69.
6. Szymonik M.: Wodne roztwory glikoli z inhibitorami. *Chłodnictwo i Klimatyzacja*, 2010, 1–2, 26–30.
7. Johnson J.J., Varney N., Switzenbaum M.S.: Comparative toxicity of formulated glycol deicers and pure ethylene and propylene glycol. Environmental engineering program dept of Civil and Environmental Engineering University of Massachusetts/Amherst, Water Resources Research Center, 2001.
8. Woodward S.M., Gershun A.V.: Characterization of used engine coolant by statistical analysis. *Engine coolant testing*, 1993, 3, 234–245.

9. Assael M.J., Charitidou E., Avgoustiniatos S., Wakeham W.A.: Absolute Measurements of the thermal conductivity of mixtures of alkene-glycols with water. *International Journal of Thermophysics*, 1989, 10, 6, 1127–1140.
10. Sparkman O.D., Penton Z.E., Kitson F.G.: *Gas chromatography and mass spectrometry (Second Edition)*, Glycols, 2011, 19, 319–322.
11. Afanassiev A.M., Demeshev V.N., Kalyazin E.P., Kovalev G.V.: Chromatography of diols. Regularities in the retention of linear diprimary diols in gas-solid and gas-liquid chromatography, *Chromatographia*, 1985, 20, 2, 102–108.
12. Gupta M., Jain A., Verma K.K.: Optimization of experimental parameters in single-drop microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of periodate by the Malaprade reaction, and its application to ethylene glycol, *Talanta*, 2007, 71, 3, 1039–1046.
13. Anioł S.: Inhibitory korozji metali. *Ochrona przed korozją – poradnik*, 1986, 2, 10, 294–324.
14. Rupiński S.: Substancje z licencją na zabijanie, *Chemical Review*, 2004, 4.

Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

Recenzent:
Jacek NAMIEŚNIK

Diagnostics of the exploitative state of glycol coolants used in industrial heat exchange installations

Key words

Coolants, heat exchangers, exploitative ageing, biocides, anticorrosive additives, gas chromatography, Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

Summary

Chemical compositions of two glycol coolants, unused liquid, and another liquid working in an indirect cooling system for 6 months were tested by means of FTIR spectroscopy and GC-MS gas chromatography. Using the results of these tests, a comparison was made of the chromatographic and spectral analyses, and considerable qualitative changes were found, which indicates the utility

of these analytical techniques for monitoring the exploitative state of glycol coolants. The formation of new substances, like long-chain hydrocarbons and esters, should be taken under consideration as well as the decrease of components derived from additives, like silicates, acting as corrosion inhibitors and penicillamine derivatives, which are biocides. Deterioration of these substances during operation may lead to the general deterioration of the coolants. Therefore, periodic replacement of coolant components is essential. The optimal time of the operation can be identified on the basis the qualitative composition monitoring of the exploited liquid by means of an FTIR spectrometer and GC-MS chromatograph.