

УДК 620.93:544.332:547.21/.91

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ КОМПОНЕНТІВ ТЕПЛОАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Снєжкін Ю.Ф., д-р техн. наук, професор,  
Михайлик В.А., канд. техн. наук, ст. наук. співробітник, Корінчевська Т.В.  
Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, м. Київ

*Методом ДСК досліджено фазові переходи в компонентах теплоакumuлюючих матеріалів на основі органічних сполук - парафіну, буровугільного та поліетиленового воску. Визначено інтервали температур фазових переходів, ентальпії плавлення та кристалізації.*

*Phase change in the components of the heat storage materials based on organic compounds (paraffin, brown coal wax and polyethylene wax) are researched by DSC method. Temperature range of the phase change and enthalpy of melting and crystallization are defined.*

**Ключові слова:** теплота, акумулювання, фазовий перехід.

Зростаючий дефіцит енергетичних ресурсів і підвищення цін на паливо та електроенергію гостро ставлять питання раціонального використання паливно-енергетичних ресурсів. Акумулювання енергії є одним із шляхів вирішення проблеми енергозбереження. Акумулювання теплоти – найпоширеніший спосіб накопичення сонячної та електричної енергії для створення комфортних умов в житлових і виробничих приміщеннях тощо. Програмою «Енергетична стратегія України на період до 2030 року» передбачено широке впровадження в житловому будівництві систем опалення, які працюють з використанням електричної енергії.

Найбільш ефективним є використання електричних теплових акумуляторів, які працюють за рахунок пільгового нічного тарифу на електроенергію, що вже давно використовується в ряді країн західної Європи, а і з недавнього часу вступив в силу в нашій країні. Наявність пільгового нічного тарифу [1, 2] стимулює перехід до споживання електроенергії в нічний час, коли потужності електростанцій використовуються не повністю. Акумулятори накопичують теплоту, одержану за допомогою електричних нагрівачів, вночі і віддають її поступово протягом доби, що дозволяє при масовому їх використанні в певній мірі згладити добовий характер кривих споживання електроенергії.

Одним з поширених методів акумулювання теплоти є використання властивості деяких речовин (або їх сумішей) перетерплювати фазовий перехід першого роду. Акумулювання відбувається за рахунок поглинання теплоти, що витрачається на процес плавлення. Виділення теплоти в акумуляторі здійснюється в результаті кристалізації розплавленої речовини при охолодженні нижче температури фазового переходу. Серед речовин з фазовим переходом органічні сполуки на основі парафінів займають особливе місце, тому що здебільше мають перехід в області температур, дозволених санітарними нормами для жилих приміщень, а в процесі багаторазового циклічного нагрівання та охолодження не погіршують свої теплофізичні властивості. Однак на сьогоднішній день вирішальним фактором при широкому їх впровадженні є ціна. Тому розробка більш дешевих теплоакumuлюючих матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками стає необхідною. Проте для прогнозування їхніх властивостей необхідні достовірні дані про теплофізичні, термодинамічні характеристики компонентів та фазові діаграми їхніх сумішей.

Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), шляхом вимірювання температури та теплоти фазових переходів, нами була вивчена можливість використання в якості теплоакumuлюючих матеріалів модельних сумішей (табл.), що застосовуються у ливарному виробництві [3].

Досліджені матеріали використовують для масового та індивідуального виготовлення моделей відливок і являють собою сплав різних восків та воскоподібних компонентів, які відповідають вимогам до таких сумішей – достатньо пластичні та міцні.

Основним компонентом сумішей є парафін, який являє собою суміш твердих високомолекулярних насичених вуглеводнів з незначною домішкою циклічних вуглеводнів, одержаний головним чином з нафти, озокериту, а також синтетично – відновленням СО воднем. Вуглеводні, що входять до складу парафіну, ділять на тверді парафіни (температура плавлення 45 – 65 °С) та церезини (температура плавлення 60 – 80 °С). Фізико-хімічні та структурно-механічні властивості парафіну залежать від співвідношення вуглеводнів різних груп, що входять до його складу [4]. Це найбільш дешевий та недефіцитний компо-

нент модельної суміші. Її використовують з метою надання моделям пластичності та стійкості до утворення тріщин. Представляє собою білу або блідо-жовту масу з кристалічною структурою.

**Таблиця – Склад модельних сумішей та питома теплота фазових переходів [3]**

Су-міш, №	Склад суміші, %			Теплота фазового переходу, кДж/кг	
	Парафін	Буровугільний віск	Поліетиленовий віск	плавлення	кристалізація
1	90	10		170,3	152,1
2	85	15		174,1	164,4
3	80	20		157,2	157,2
4	75	20	5	163,1	139,8
5	70	20	10	140,7	88,7

Буровугільний віск – суміш воску, смоли та асфальтоподібних речовин, продукт переробки бітумного бурого вугілля. Являє собою однорідну масу темно-бурого кольору. Має високу міцність і твердість, сприяє утворенню твердої блискучої поверхні моделі, плавиться при температурі 82 – 90 °С [5].

Поліетиленовий віск – синтетична високомолекулярна сполука з температурою плавлення 80 – 115 С, одержана в процесі високо-температурної деполімеризації поліетилену високого тиску. Це нетоксична речовина білого, жовтого або світло-сірого кольору, нерозчинна у воді, підвищує термостійкість і міцність парафіну в 1,5 – 2 рази [6].

Для вивчення впливу на теплофізичні властивості складу модельних сумішей (табл.) нами були досліджені фазові переходи в парафіні, буровугільному та поліетиленовому воску за допомогою модернізованого диференціального скануючого мікροкалориметра ДСМ–2М. Зразки матеріалів розміщували в герметичні контейнери і охолоджували в калориметрі до 5 °С. Після досягнення термічної рівноваги в вимірювальному блоці, зразок нагрівали зі швидкістю 4 К/хв до повного перетворення матеріалу з твердого в рідкий стан, що відображалось на кривій ДСК в вигляді піка плавлення. Після нетривалої витримки зразка в розплавленому стані (~ 5 хв) його охолоджували зі швидкістю 4 К/хв, записуючи ДСК–криву кристалізації. Теплоту фазових переходів визначали за площами піків плавлення та кристалізації. При цьому допускали, що у зв'язку з порівняно невеликим переохолодженням при кристалізації і незначною різницею між швидкостями теплопоглинання і тепловиділення, процес кристалізації в досліджуваних матеріалах можна вважати як рівноважний.

Градування мікροкалориметра виконано з використанням в якості еталонної речовини хімічно чистого кристалічного нафталіну з температурою плавлення 80,28 °С та ентальпією 18,8 кДж/моль [7]. Зважування зразків проводилося на мікροаналітичних вагах ВЛМ–1 з точністю 1·10<sup>-5</sup> г.

Визначення температур початку та кінця фазових переходів, максимумів піків, а також площ між ДСК–кривими плавлення і кристалізації та базовою лінією калориметра, здійснювалося за допомогою прикладної комп'ютерної програми.

Обчислення ентальпії фазових переходів виконували за формулою:

$$\Delta H_{fn} = \frac{\Delta H_{nl}^{em} \cdot m_{em} \cdot S_{zp}}{S_{em} \cdot m_{zp}}$$

де,  $\Delta H_{nl}^{em}$  — ентальпія плавлення еталонної речовини;

$S_{em}$  та  $S_{zp}$  — площі піків плавлення еталонної речовини та зразка;

$m_{em}$  та  $m_{zp}$  — маси еталонної речовини та зразка.

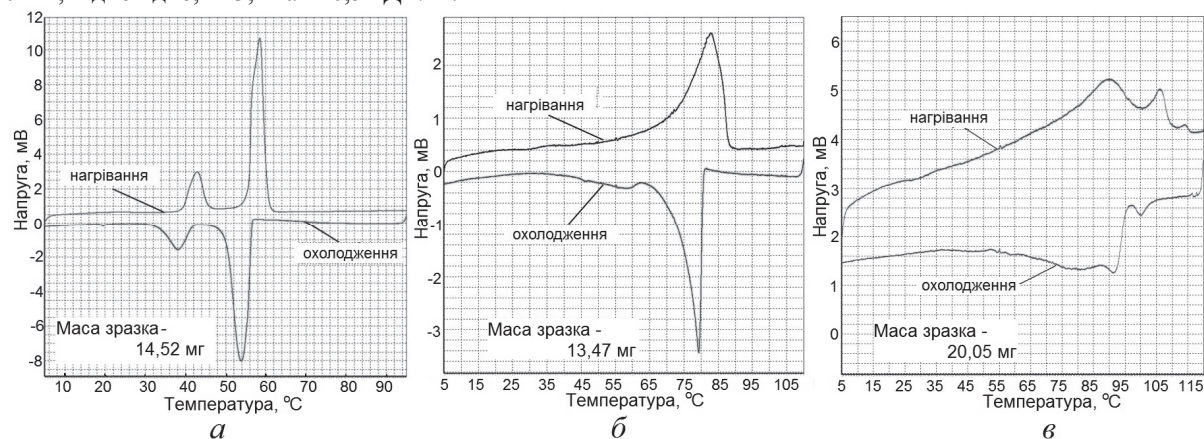
ДСК–криві плавлення – кристалізації компонентів сумішей – парафіну, буровугільного та поліетиленового восків зображено на рис. 1.

Плавлення парафіну (рис. 1, а) відбувається в інтервалі 35 – 62 °С та характеризується двома піками з максимумами при 43 та 58 °С. Наявність двох піків плавлення у парафіну пояснюється тим, що парафін являє собою суміш насичених вуглеводнів з різними температурами плавлення – кристалізації. Кристалізація починається після переохолодження на 5 °С при 57 і закінчується при 28 °С. Максимуми піків кристалізації зареєстровані при 54 та 38 °С. Ентальпії плавлення та кристалізації становлять, відповідно, 220,7 та 221,4 кДж/кг.

На кривій нагрівання буровугільного воску (рис. 1, б) реєструється один пік плавлення в інтервалі температур 30 – 90 °С з максимумом при 83 °С. Кристалізація буровугільного воску відбувається після

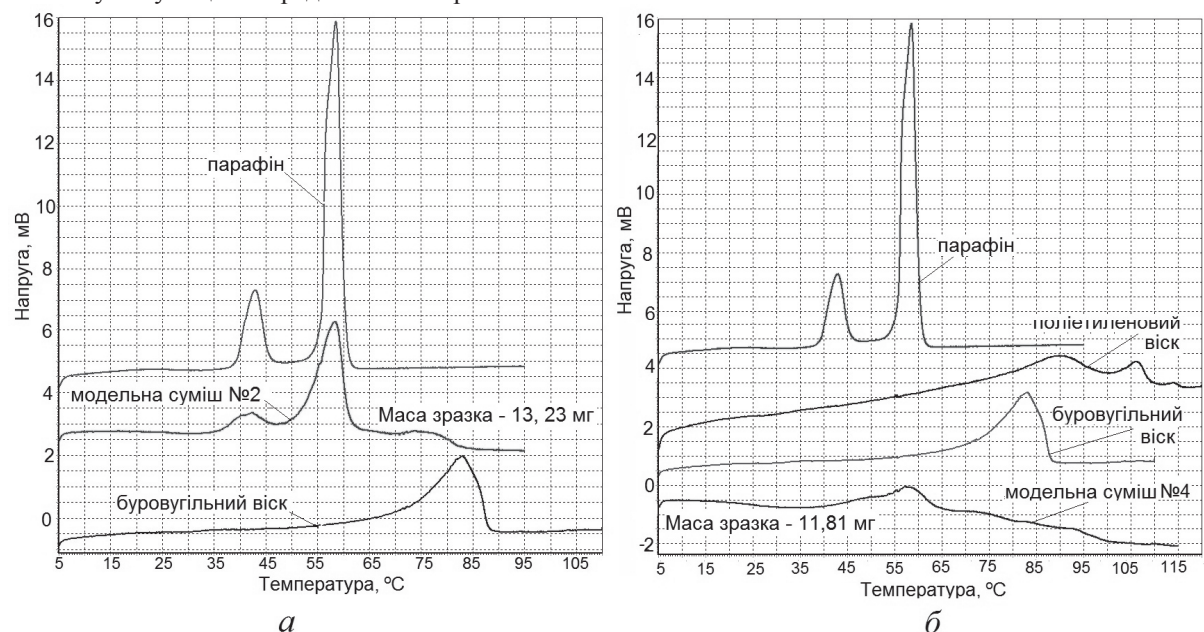
переохолодженням на 9 °С і спостерігається в інтервалі 81 – 30 °С. Зареєстровано два піки кристалізації з максимумами 79,5 та 57,5 °С. Ентальпії плавлення та кристалізації становлять, відповідно, 147,2 та 137,9 кДж/кг.

У поліетиленового воску плавлення починається при 27 і закінчується при 117 °С (рис. 1, в). У даному інтервалі спостерігається три піки плавлення з максимумами при 90, 106 та 114 °С. Температурний інтервал кристалізації 107 – 36 °С, через переохолодження (10 °С) максимуми піків кристалізації змістилися в область більш низьких температур (100, 92 та 80 °С). Ентальпії плавлення та кристалізації становлять, відповідно, 123,4 та 120,5 кДж/кг.



**Рис. 1 – ДСК-криві нагрівання та охолодження:**  
**а – парафіну; б – буровугільного воску; в – поліетиленового воску**

Для порівняння та визначення змін, що відбуваються при з'єднанні компонентів, ДСК-криві плавлення були суміщені і представлені на рис. 2.



**Рис. 2 – ДСК-криві нагрівання модельної суміші №2 (а) та №4 (б) та їхніх компонентів**

Розглянемо модельні суміші № 2, яка складається з 85 % парафіну та 15 % буровугільного воску (рис. 2, а) та № 4, що містить 75 % парафіну, 20 % буровугільного воску та 5 % поліетиленового воску (рис. 2, б).

В суміші № 2 температури перших двох максимумів піків плавлення (42,5 та 57,5 °С) майже співпадають з температурами піків плавлення парафіну (43 та 58 °С). Температура максимуму третього піка плавлення, порівняно з максимумом піка плавлення буровугільного воску (83 °С), зміщена на 7 °С в сторону низьких температур. Зміщення температур плавлення компонентів в суміші відповідає її складу.

В суміші №4 перший максимум піка плавлення парафіну, зміщений на 6 °С в область більш високих температур, другий – майже співпадає з максимумом відповідного піка плавлення чистого парафіну. Максимум третього піка плавлення суміші, що належить буровугільному воску, перемістився на 11 °С в область більш низьких температур. Наявність у суміші 5 % поліетиленового воску додає ще два піки з максимумами при 83 та 92,5 °С, положення яких зміщені, щодо відповідних максимумів піків плавлення чистого компонента, в область більш низьких температур відповідно на 7 та 14 °С.

Дослідження фазових переходів модельних сумішей № 1, 2 та 3 (рис. 3) показали, що збільшення вмісту буровугільного воску викликає зміщення температури максимумів піків плавлення парафіну в область більш високих температур, при одночасному зменшенні температури максимуму плавлення буровугільного воску.

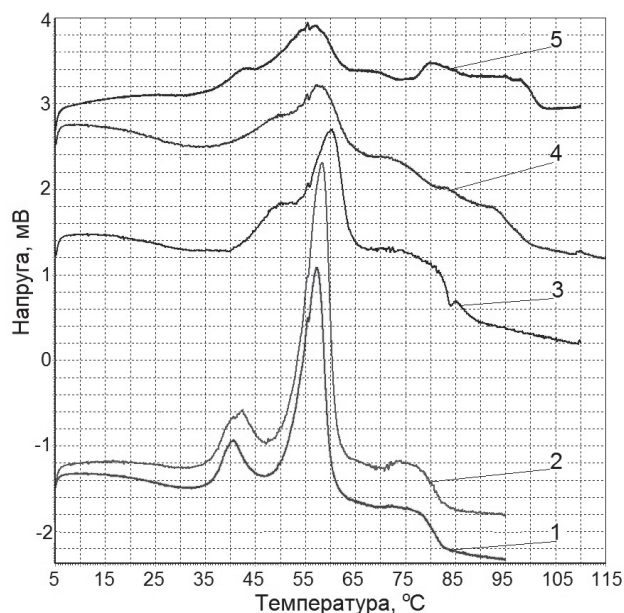


Рис. 3 – ДСК-криві нагрівання модельних сумішей № 1 – 5

ріалів на основі органічних сполук може бути застосований тільки на стадії підготовки. Через взаємодію компонентів суміші можуть набувати нових термодинамічних властивостей, що потребує обов'язкового експериментального визначення теплоти фазових переходів робочих тіл теплоаккумуляторів.

#### Література

1. Постанова Кабінету міністрів України від 15.08.2005 № 745 “Про перехід до єдиних тарифів на електричну енергію, що відпускається споживачам”.
2. Постанова НКРЕ від 21.10.2011 № 2025 “Щодо затвердження роздрібних тарифів на електроенергію з урахуванням граничних рівнів при поступовому переході до формування єдиних роздрібних тарифів для споживачів на території України”.
3. Михайлик В.А. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов на основе органических соединений / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снежкин, Т.В. Коринчевская, А.С. Парняков, В.А. Постников // Промышленная теплотехника – 2011. – Т. 33, №5. – С. 96–103.
4. Переверзев А.Н. Производство парафинов / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов, Ю.Н. Рощин – М. : Химия, 1973. – 224 с.
5. Модельные составы. Исходные материалы [Электронный ресурс] // УЗЦМ [сайт] – Режим доступа: <http://www.uzcm.ru/spravka/tech/model/1.php>
6. Воск полиэтиленовый [Электронный ресурс] // Укрбелполимир [сайт] – Режим доступа: <http://ubp.kh.ua/faq/linejnyj-polijetilen-nizkoj-plotnosti.html>
7. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин ; ред. А. А. Потехин. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1991. – 432 с.

Добавка до суміші парафіну з буровугільним воском поліетиленового воску (суміші № 4 та 5) викликає зменшення температур піків плавлення парафіну. Буровугільний та поліетиленовий воски збільшують температурні діапазони як плавлення так і кристалізації сумішей.

Обчислені величини ентальпії плавлення модельних сумішей, як суми парціальних величин експериментально визначених ентальпій плавлення компонентів, перевищує експериментально одержані в роботі [3] значення ентальпії плавлення суміші № 1 на 18,5, № 2 на 15,3, № 3 на 22,2, № 4 на 17,4 та № 5 на 27,0 %.

Розбіжність, що є між експериментально визначеними величинами питомої теплоти плавлення сумішей та розрахованими, може бути наслідком відмінностей складу матеріалів, що були застосовані при виготовленні сумішей на підприємстві (ТОВ «Хімвоскпром», м. Олександрія), і наданих нам для дослідження, а також через можливі міжкомпонентні взаємодії.

Проведені дослідження показали, що механістичний підхід до прогнозування теплофізичних властивостей сумішей теплоакуючих матеріалів