

УДК 620.93:544.332:547.21/.91

Михайлик В.А.¹, Снежкин Ю.Ф.¹, Коринчевская Т.В.¹, Парняков А.С.¹, Постников В.А.²

¹ Институт технической теплофизики НАН Украины

² Донбасская Национальная академия строительства и архитектуры

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методом ДСК досліджено фазові переходи в композиційних ТАМ на основі парафіну, буровугільного та поліетиленового воску. Визначено інтервали температур, ентальпії плавлення та кристалізації ТАМ. Встановлено вплив на фазові переходи багаторазового циклічного нагрівання та охолодження.

Методом ДСК исследованы фазовые переходы в композиционных ТАМ на основе парафина, буровугольного и полиэтиленового воска. Определены интервалы температур, энтальпии плавления и кристаллизации ТАМ. Установлено влияние на фазовые переходы многократного циклического нагревания и охлаждения.

Phase changes in SAW composition which consist of paraffin, lignite and polyethylene waxes are researched by DSC method. Intervals of temperatures, enthalpies of fusion and crystallizations of SAW are defined. Influence of multiple cyclic heating and cooling on phase changes is positioned.

t – температура;

m – масса;

S – площадь между ДСК-кривой фазового перехода и базовой линией калориметра;

ΔH – энтальпия.

Индексы верхние:

эт – эталон.

Индексы нижние:

фп – фазовый переход;

пл – плавление;

кр – кристаллизация;

эт – эталон;

об – образец.

Сокращения:

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ТАМ – теплоаккумулирующие материалы.

Введение

Рациональное использование топливно-энергетических ресурсов и создание необходимых условий для перевода экономики страны на энергосберегающий путь развития является одной из приоритетных задач долгосрочной энергетической политики. Сектор теплоснабжения требует разработки мероприятий и технических решений, направленных на повышение надежности, качества и экономичности теплотехнического оборудования. Одним из путей решения этих задач является аккумуляция тепловой энергии. Аккумуляция энергии играет большую роль в энергетике и является важной и неотъемлемой составной частью вопроса стабилизации режима тепловых и энергетических сетей, что позволяет сглаживать, как поступление энергии, так и ее потребление.

Системы аккумуляции энергии могут оказаться дешевле пиковой энергетической установки. Кроме того, при их применении могут быть снижены затраты на топливо (несмотря на некоторые потери в аккумуляторе), поскольку для зарядки аккумулятора может быть использован избыток энергии от установок базисной нагрузки с низкой стоимостью топлива.

Традиционные подходы предусматривают использование для аккумуляции теплоты теплоемкость материалов и зачастую в качестве рабочих тел используют воду, грунт, щебень, кирпич и др. Несмотря на долговечность этих материалов и простоту конструкции аккумуляторов размеры их, в зависимости от конкретных условий применения, могут быть чрезмерно большими. Также одним из основных недостатков является небольшая плотность

аккумуляции тепловой энергии.

Более высокая плотность аккумуляции энергии достигается при применении теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) с фазовым переходом [1]. Энергоемкость аккумуляции в данном случае определяется величиной теплового эффекта при изменении агрегатного состояния. В настоящее время известен достаточно широкий спектр веществ, обеспечивающих температуру аккумуляции от 0 до 1400 °С. Для теплоснабжения наиболее широкое применение получили материалы, которые применяются при небольших рабочих температурах (до 120 °С). Это такие материалы, как кристаллогидраты неорганических соединений и некоторые органические соединения (парафины, жирные кислоты и др.).

Кристаллогидраты широко распространены в природе и стали объектом многочисленных исследований. Они имеют относительно высокие значения удельной теплоты плавления и другие удовлетворительные теплофизические свойства, однако их главным недостатком является нестабильность физико-химических свойств в результате многократных циклов плавления-кристаллизации. Фазовые переходы при охлаждении происходят с большим переохлаждением, наблюдается разделение фаз, а потому кристаллогидраты имеют небольшой ресурс работы [2].

Перспективным рабочим телом для тепловых аккумуляторов являются материалы на основе органических соединений. Использование этих материалов обеспечивает высокую плотность аккумуляции энергии, фазовый

переход при охлаждении происходит при незначительном переохлаждении [3]. Основным недостатком, препятствующим их широкому применению, является большая стоимость из-за высокой чистоты. Значительно удешевить такие системы возможно за счет применения недорогих модельных смесей, используемых в литейном производстве и производимых промышленностью в больших объемах. Модельные смеси представляют собой однородные легкоплавкие композиции из двух-трех компонентов, обладающие достаточной пластичностью, прочностью и термостойкостью. Однако физико-химические и теплофизические свойства этих смесей недостаточно изучены – отсутствуют достоверные данные об удельной теплоте фазовых переходов, а также о влиянии многократного нагревания и охлаждения (термоциклирование). Для определения пригодности модельных литейных смесей в качестве рабочих тел в тепловых аккумуляторах нами методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы фазовые переходы при нагревании и охлаждении до и после термоциклирования.

Методика исследований

В исследовании были использованы смеси, производимые ООО «Химвоскпром» (г. Александрия), представляющие композиции из парафина, буроугольного и полиэтиленового воска (табл. 1).

Для определения возможного изменения теплофизических свойств смесей при работе в тепловых аккумуляторах, они были подвергнуты многократному циклическому нагреванию и

Табл. 1. Состав модельных смесей и кратность термоциклирования

Композиция, №	Состав смеси, %			Количество циклов «нагрев-охлаждение»
	Парафин	Буроугольный воск	Полиэтиленовый воск	
1	90	10		616
2	85	15		506
3	80	20		526
4	75	20	5	506
5	70	20	10	528

охлаждению (табл. 1) в специальном устройстве с программным управлением. С помощью дифференциально включенных термопар осуществлялся контроль над полнотой завершения процессов плавления и кристаллизации.

Фазовые переходы в указанных композициях были исследованы в модернизированном дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. Образцы ТАМ размещали в герметичные контейнеры и охлаждали в калориметре до 5 °С. После достижения термического равновесия в измерительном блоке, образец нагревали со скоростью 4 К/мин до полного превращения ТАМ из твердого в жидкое состояние, о чем судили по кривой ДСК. После непродолжительной выдержки образца в расплавленном состоянии (~5 мин) его охлаждали до 5 °С со скоростью 4 К/мин, записывая ДСК-кривую кристаллизации. Интегральную теплоту фазовых переходов, наблюдавшихся при нагревании и охлаждении композиций, определяли по площадям пиков плавления и кристаллизации. В связи с небольшим переохлаждением, вызывающим гомогенную кристаллизацию компонентов смеси, и нарастающей вязкостью расплава при охлаждении, скорости тепловыделения близки скоростям теплопоглощения, поэтому процессы кристаллизации рассматривались как близкие равновесным.

Градуировка микрокалориметра осуществлена по химически чистому кристаллическому нафталину ($t_{пл} = 80,28$ °С, $\Delta H_{пл} = 18,8$ кДж/моль) [4]. Взвешивание образцов производилось на микроаналитических весах ВЛМ-1 с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Определение температур начала и конца фазовых переходов и регистрируемых при этом максимумов пиков, а также площадей, заключенных между ДСК-кривыми плавления и кристаллизации и базовой линией калориметра, осуществлялось с помощью специальной прикладной компьютерной программы.

Вычисление энтальпии фазовых переходов производили по формуле:

$$\Delta H_{фп} = \frac{\Delta H_{пл}^{эТ} \cdot m_{эТ} \cdot S_{об}}{S_{эТ} \cdot m}$$

Результаты исследования

Полученные ДСК-кривые нагревания и охлаждения образцов ТАМ до и после термоциклирования (рис. 1 – 5) содержат пики теплопоглощения и тепловыделения, отражающие процессы плавления и кристаллизации компонентов смесей. Кривые имеют несколько пиков, что свидетельствует о многокомпонентном составе композиций. Кристаллизационные процессы наблюдаются после достижения определенного переохлаждения, отчего нарастание скорости тепловыделения идет более интенсивно, чем завершающая стадия.

На рис. 1 представлены ДСК-кривые нагревания и охлаждения образцов композиции № 1 до и после 616 разового термоциклирования. На ДСК-кривых нагревания в интервале 28...86 °С наблюдается непрерывное теплопоглощение, свидетельствующее о плавлении компонентов смеси. Плавление, как исходной смеси, так и смеси после термоциклирования происходит с переменной интенсивностью теплопоглощения, характеризующейся тремя пиками. Температурный интервал плавления композиции не изменяются в процессе термоциклирования, в то же время максимумы первых двух пиков плавления (40,5 и 56,5 °С) смещаются в область более высоких температур (41,5 и 58,2 °С). Интервал третьего пика плавления (69...86 °С) после термоциклирования не изменяется. Теплопоглощение, а равно и тепловыделение, после каждого из пиков не спадает до уровня базовой линии калориметра, что является следствием наложения тепловых эффектов. Так, при нагревании смеси завершение плавления низкотемпературного компонента происходит на фоне начавшегося плавления более высокотемпературного компонента.

Кристаллизация в исходной смеси начинается после переохлаждения на 14,5 К и наблюдается в диапазоне 71,5...20,0 °С. Максимумы пиков кристаллизации после термоциклирования смещаются в область более высоких температур.

В результате термоциклирования энтальпия плавления композиции № 1 увеличилась на

15,2 кДж/кг, а энтальпия кристаллизации – на 11,8 кДж/кг (табл. 2).

Уменьшение доли парафина с 90 до 85 % и увеличение содержания буроугольного воска до 15 % повышает температуру начала плавления композиции № 2 на 1,5 К. Завершение плавления остается при той же температуре, равной 86 °С, что и композиции № 1 (рис. 2). Максимумы первого и второго пиков плавления

также смещаются на 1,5 К в область более высоких температур. Положение третьего пика плавления остается неизменным. Термоциклирование (506 циклов) приводит к увеличению температуры максимумов первого пика на 1,5, второго – на 1,7 К. Температурный диапазон кристаллизации компонентов композиции № 2 после термоциклирования уменьшается за счет увеличения переохлаждения с 13,5 до 14 °С.

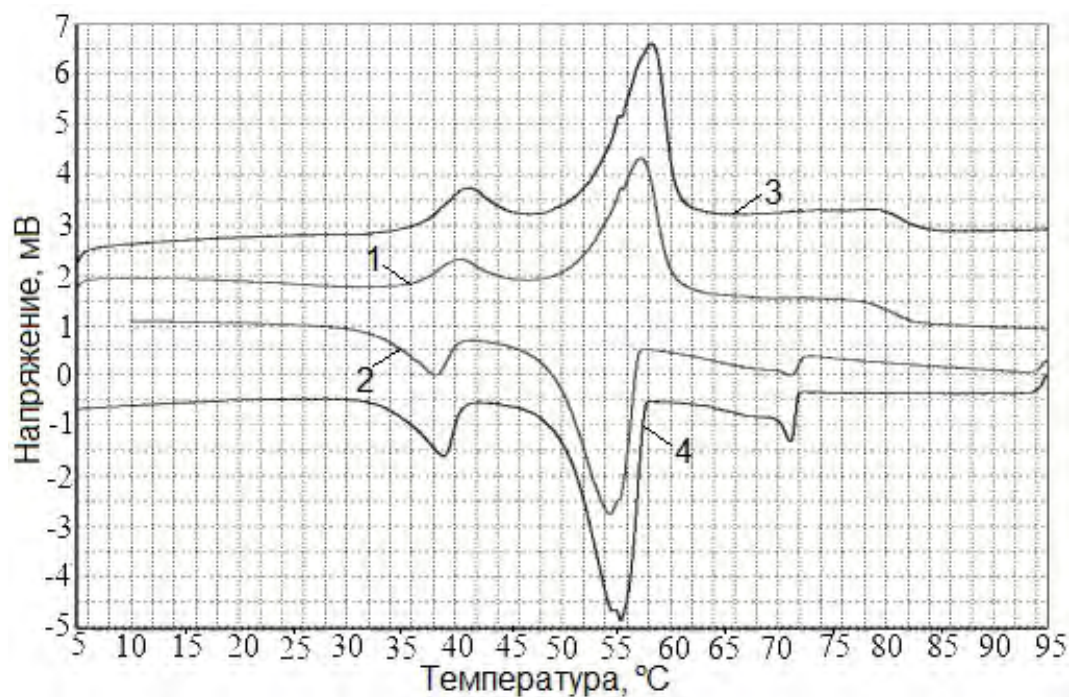


Рис. 1. ДСК-кривые нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов ТАМ состава № 1 до (1, 2) и после (3, 4) термоциклирования. Масса образцов смеси: исходной – 10,26 мг; после циклического нагрева и охлаждения – 13,19 мг.

Табл. 2. Энтальпии плавления и кристаллизации ТАМ до и после термоциклирования

Композиция, №	$\Delta H_{\text{фл}}$, кДж/кг			
	$\Delta H_{\text{пл}}$		$\Delta H_{\text{кр}}$	
	До термоциклирования	После термоциклирования	До термоциклирования	После термоциклирования
1	170,3	185,5	-152,1	-163,9
2	174,1	191,3	-164,4	-173,8
3	157,2	169,3	-157,2	-163,4
4	163,1	172,0	-139,8	-132,2
5	140,7	139,8	-88,7	-89,6

Термоциклирование композиции № 2 приводит к увеличению энтальпии плавления на 17,2 кДж/кг, энтальпии кристаллизации – на 9,4 кДж/кг (табл. 2).

Увеличение содержания буроугольного воска до 20 % и уменьшение доли парафина приводит к смещению температуры окончания плавления композиции № 3 до 90,0 °С (рис. 3). В область более высоких температур смещаются и максимумы пиков плавления. Первый пик плавления теряет явно выраженный максимум, в то же время площадь третьего пика увеличивается.

После термоциклирования (526 циклов) температурный диапазон плавления не изменился, однако максимумы первых двух пиков плавления сместились в положительную область.

Кристаллизация расплава композиции состава № 3 наблюдается в диапазоне 74,3...20,0 °С. После термоциклирования кристаллизация начинается с 74,9 и заканчивается при 25 °С. По-

ложение максимума низкотемпературного пика кристаллизации остается неизменным, максимумы двух высокотемпературных пиков смещаются в область более высоких температур.

В результате термоциклирования композиции № 3 наблюдается увеличение энтальпии плавления на 12,1 кДж/кг, а энтальпии кристаллизации – на 6,2 кДж/кг (табл. 2).

Добавка 5 % полиэтиленового воска к смеси парафина и буроугольного воска (композиция состава № 4) отражается на ДСК-кривых нагревания появлением двух более высокотемпературных пиков плавления с максимумами при 83,0 и 92,5 °С, при этом температурный интервал плавления смеси расширяется до 102,0 °С (рис. 4). В результате термоциклирования (506 циклов) на кривых ДСК обнаруживается два новых пика плавления с максимумами при 66,3 и 69,9 °С. Существовавшие до термоциклирования пики плавления сдвигаются в область более высоких температур, расширяя зону плавления на 3 К. Причем пики полиэтилено-

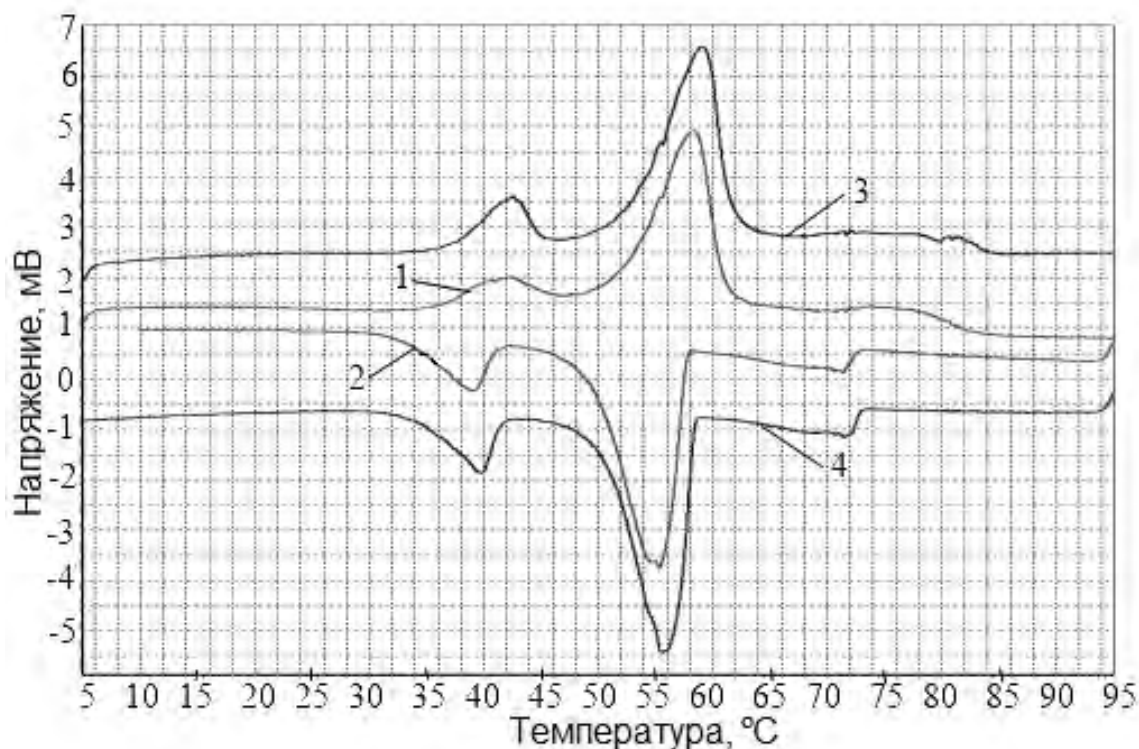


Рис. 2. ДСК-кривые нагревания (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов ТАМ состава № 2 до (1, 2) и после (3, 4) термоциклирования. Масса образцов смеси: исходной – 13,23 мг; после циклического нагревания и охлаждения – 13,60 мг.

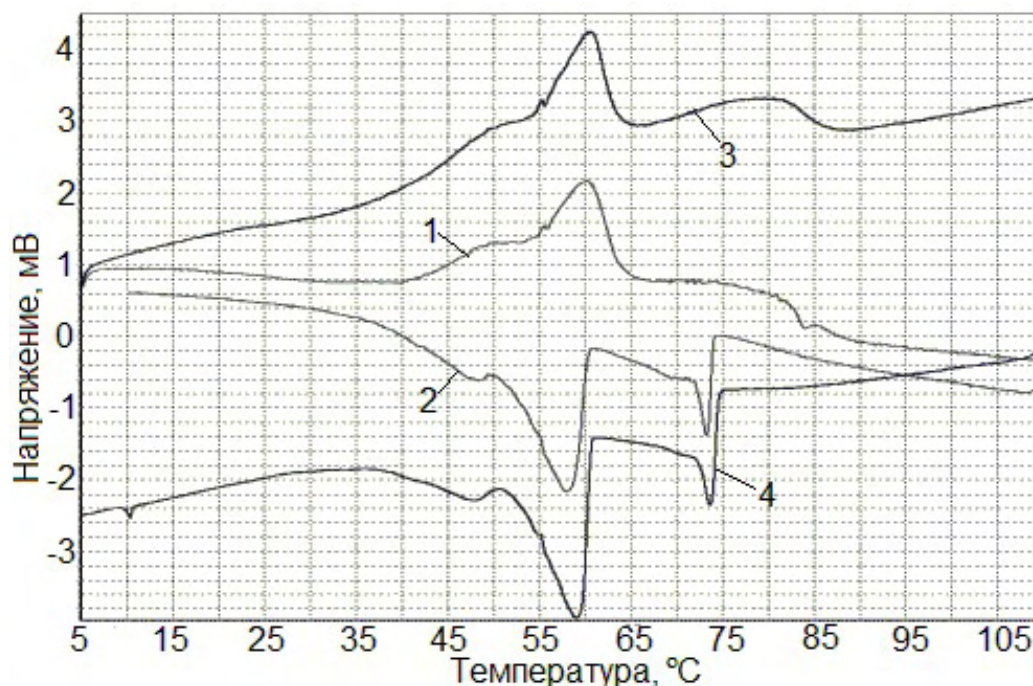


Рис. 3. ДСК-кривые нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов ТАМ состава № 3 до (1, 2) и после (3, 4) термоциклирования. Масса образцов смеси: исходной – 11,86 мг; после циклического нагрева и охлаждения – 13,64 мг.

вого воска после термоциклирования смеси становятся более выраженными, с явно очерченными максимумами, и претерпевают наибольшее смещение.

Кристаллизация в композиции № 4 начинается при 87,9 °С после переохлаждения расплава и завершается при 22,1 °С. На кривой ДСК отмечаются 6 экзотермических пиков разной интенсивности. Термоциклирование смещает максимумы пиков кристаллизации в область более высоких температур и расширяет температурный диапазон кристаллизации (92,1...15,0 °С).

После термоциклирования энтальпия плавления композиции состава № 4 увеличилась на 8,9 кДж/кг, в то же время энтальпия кристаллизации уменьшилась на 7,6 кДж/кг (табл. 2).

Дальнейшее увеличение содержания полиэтиленового воска и уменьшение доли парафина (композиция № 5) вызывает изменение ДСК-кривых – уменьшается интенсивность пиков плавления парафина и более выразительными становятся пики плавления полиэтиленового

воска (рис. 5). На кривой ДСК-нагрева композиции состава № 5 до термоциклирования регистрируется 7 пиков плавления в интервале 30,0...103,4 °С. После термоциклирования (528 циклов) количество пиков плавления возрастает до восьми.

Кристаллизация компонентов в расплаве этой смеси наблюдается с явно выраженными 5 экзотермическими пиками в интервале от 92,4 до 13,1 °С и протекает с небольшим переохлаждением или без него. Процессы кристаллизации не отличаются спонтанностью, нисходящие ветви пиков кристаллизации пологи и не имеют баллистического характера.

После термоциклирования композиции состава № 5 энтальпии фазовых переходов практически не изменились, их отклонения находятся в пределах ошибки измерений (табл. 2).

Проведенные исследования показали, что многократное термоциклирование смесей композиций № 1 – 3, состоящих из парафина и бурого угольного воска, приводит к смещению максимумов пиков плавления и кристаллизации в об-

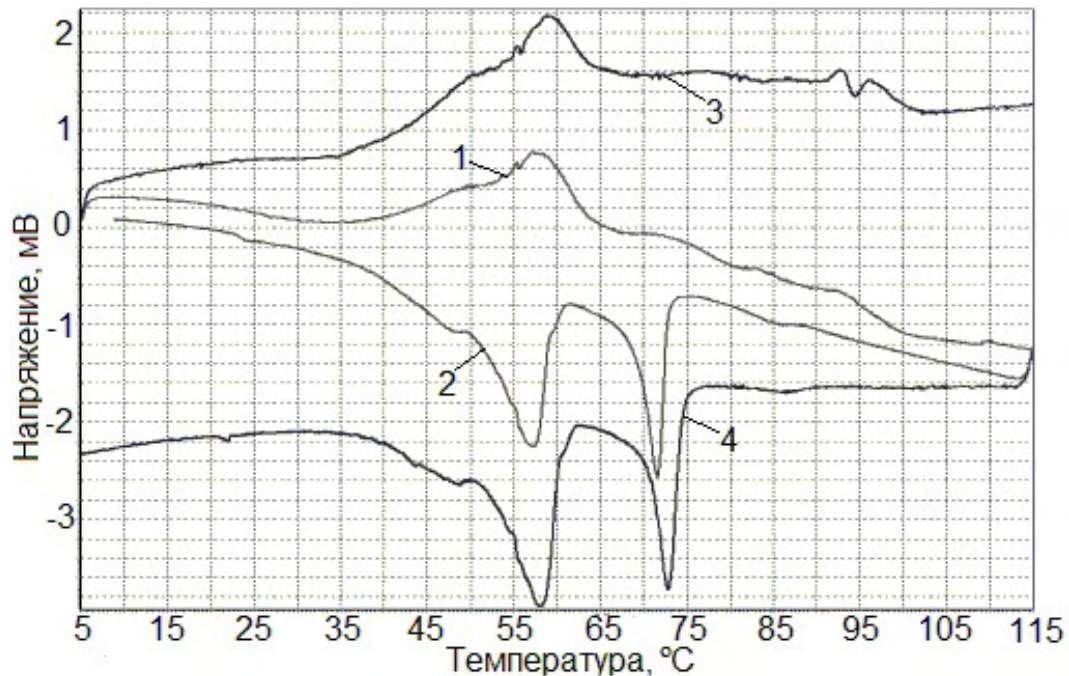


Рис. 4. ДСК-кривые нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов ТАМ состава № 4 до (1, 2) и после (3, 4) термоциклирования. Масса образцов смеси: исходной – 11,81 мг; после циклического нагрева и охлаждения – 13,70 мг.

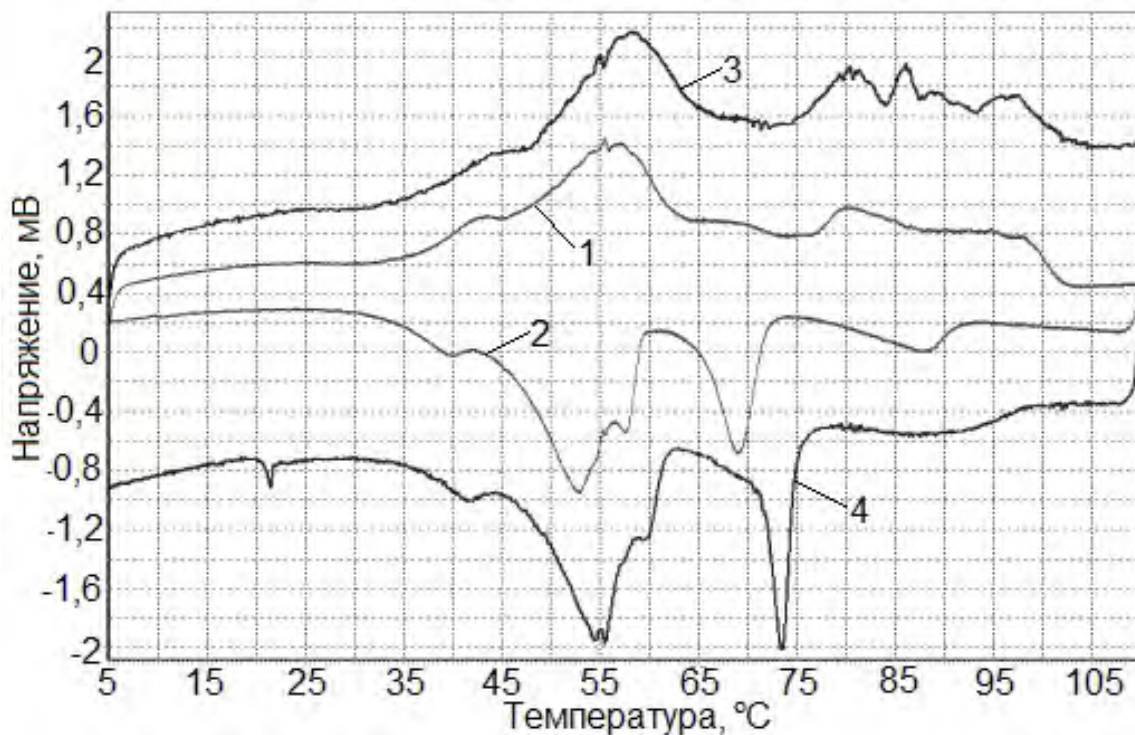


Рис. 5. ДСК-кривые нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4) образцов ТАМ состава № 5 до (1, 2) и после (3, 4) термоциклирования. Масса образцов смеси: исходной – 11,85 мг; после циклического нагрева и охлаждения – 13,84 мг.

ласть более высоких температур и возрастанию энтальпии фазовых переходов (табл. 2). При этом наибольшие значения энтальпии плавления и кристаллизации имеет смесь, состоящая из 85 % парафина и 15 % буроугольного воска. Эта же смесь дает наивысшее приращение энтальпии плавления при термоциклировании. Приращение энтальпии кристаллизации после термоциклирования уменьшается с 11,8 до 6,2 кДж/кг с увеличением содержания буроугольного воска с 10 до 20 %.

Добавка полиэтиленового воска к смеси парафина с буроугольным воском за счет уменьшение содержания парафина снижает энтальпию фазовых переходов. Так энтальпия кристаллизации смеси композиции № 5 уменьшилась почти на 55 % по сравнению с энтальпией кристаллизации смеси состава № 3.

Увеличение энтальпии фазовых переходов ТАМ и смещение максимумов пиков плавления и кристаллизации компонентов смесей в сторону более высоких температур после термоциклирования вероятней всего является следствием самоочистки компонентов в результате многократного плавления и кристаллизации.

Энтальпия кристаллизации для всех составов ТАМ меньше энтальпии плавления, что является следствием незавершенности процесса кристаллизации за строго регламентируемый период охлаждения. Из-за переохлаждения температурные интервалы кристаллизации меньше температурных интервалов плавления.

Выводы

Методом ДСК, путем измерения температуры и теплоты фазовых переходов, изучена возможность использования в качестве теплоаккумулирующих материалов модельных смесей, применяемых в литейном производстве.

Определено, что наиболее пригодными для аккумулирования тепловой энергии являются композиции, содержащие 85...90 % парафина и 10...15 % буроугольного воска, которые имеют наибольшую удельную теплоту фазовых переходов ($\Delta H_{\text{пл}} = 174,1$ кДж/кг; $\Delta H_{\text{кр}} = 164,4$ кДж/кг) в интервале 28...86 °С.

Обнаружено, что многократное циклическое нагревание и охлаждение модельных смесей, содержащих парафин и буроугольный воск, приводит к смещению максимумов пиков плавления и кристаллизации в область более высоких температур, увеличению удельной теплоты фазовых переходов и не вызывает расслоения всех исследованных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А.* Аккумулирование тепла. – Киев: Техника, 1991. – 112 с.
2. *Мозговой А.Г., Штильрайн Э.Э., Дибиров М.А., Бочков М.М., Левина Л.Н., Кенисарин М.М.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / ТФЦ – М.: ИВТАН, 1990. – № 2 (82). – С. 3 – 105.
3. *Корінчевська Т.В.* Перспективні методи акумулювання теплової енергії // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій, Мін. освіти і науки України. – Одеса: 2010. – Вип. 37. – С. 236 – 241.
4. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. – Ленинград: Издательство «Химия», 1978. – 392 с.

Получено 28.07.2011 г.