

Краткие сообщения

УДК 541.123.3:543.226

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕПЛОПЕРЕДАЮЩИХ И ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

И.К. Гаркушин, А.А. Шамитов, И.А. Журавлёв, А.В. Колядо

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: baschem@samgtu.ru, ivan_9687@mail.ru

*Для оптимизации разработки новых теплопередающих и теплоаккумулирующих материалов предложен метод прогнозирования фазовых равновесий в трехкомпонентных системах, базирующийся на теории идеальных растворов. Для апробации метода были выбраны системы *n*-тетрадекан – *n*-докозан – циклододекан и *n*-тетрадекан – *n*-докозан – тетрахлорэтилен. Экспериментально выбранные системы были исследованы проекционно-термографическим методом с помощью микрокалориметра теплового потока. Отмечена удовлетворительная сходимостъ расчетных данных с экспериментом.*

Ключевые слова: **n*-алкан, тетрахлорэтилен, теплоноситель, теплоаккумулирующий материал.*

В настоящее время все более широкое применение в промышленности находят теплоносители и теплоаккумулирующие материалы на основе композиций из предельных углеводородов, в том числе и алканов нормального строения. Разработка новых теплопередающих и теплоаккумулирующих материалов приводит к необходимости изучения фазовых равновесий в системах различной мерности. Как известно, трудоемкость при исследовании фазовых равновесий многократно возрастает с увеличением мерности системы, поэтому актуальной является задача по разработке методов расчета температур плавления и составов эвтектик [3-5].

При выборе новых объектов достаточно трудно оценить один из значимых параметров системы – межмолекулярное взаимодействие между ее отдельными компонентами. Существующие корреляции на основе современных моделей UNIFAC, ASOG и др., как правило, показывают недостоверные результаты в области отрицательных температур [1], т. к. параметры межмолекулярного взаимодействия этих моделей определены для температур более 293 К. С использовани-

Иван Кириллович Гаркушин (д.х.н., проф.), заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия»).

Александр Анатольевич Шамитов, аспирант.

Иван Анатольевич Журавлёв, аспирант.

Александр Владимирович Колядо, аспирант.

ем данных по индивидуальным компонентам системы и математического аппарата, разработанного в рамках теории идеальных растворов [2], предложен следующий метод расчета фазовых равновесий в трехкомпонентных системах, индивидуальные компоненты которых в рассматриваемой области температур не претерпевают полиморфных превращений.

Для определения температуры плавления эвтектики T_e в трехкомпонентной системе минимизировалась целевая функция

$$f(T_e) = \left| 1 - \sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{\Delta_m H_i (T_e - T_i)}{RT_i T_e}\right) \right|,$$

где $\Delta_m H_i$ – энтальпия плавления компонента i , Дж/моль;

T_i – температура плавления компонента i , К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Мольная доля компонента j в сплаве эвтектического состава определялась из соотношения

$$x_j = \exp\left(\frac{\Delta_m H_j (T_e - T_j)}{RT_i T_e}\right) : \sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{\Delta_m H_i (T_e - T_i)}{RT_i T_e}\right).$$

Результаты расчета для трехкомпонентных систем $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ и $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_2\text{Cl}_4$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные данные для сплавов эвтектического состава в системах $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ и $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_2\text{Cl}_4$

Содержание компонентов в сплаве эвтектического состава								Температура плавления T_E	
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$		$n\text{-C}_{20}\text{H}_{46}$		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$		C_2Cl_4			
мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	К	°С
63,57	65,71	3,95	5,81	32,48	28,48	–	–	272,66	-0,49
7,83	9,19	0,23	0,38	–	–	91,94	90,43	246,68	-26,47

Данные по двухкомпонентным системам, входящим в исследуемые трехкомпонентные системы, были ранее получены авторами и опубликованы в работах [1, 6–9]. Экспериментальные исследования фазовых превращений в системах проводили проекционно-термографическим методом [3, 5] с использованием микрокалориметра теплового потока [10]. В трехкомпонентных системах были исследованы политермические разрезы АВ, CD (рис. 1) и FG, KM (рис 2). По данным термического анализа изученные системы относятся к системам эвтектического типа. В системе $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ сплав эвтектического состава содержит 70,0 мас. % $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$; 2,3 мас. % $n\text{-C}_{20}\text{H}_{46}$; 27,7 мас. % $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ и кристаллизуется при температуре $-1,8$ °С; в системе $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{46} - \text{C}_2\text{Cl}_4$ эвтектический состав кристаллизуется при температуре $-25,4$ °С и содержит 9,5 мас. % $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$; 0,3 мас. % $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$; 90,2 мас. % C_2Cl_4 .

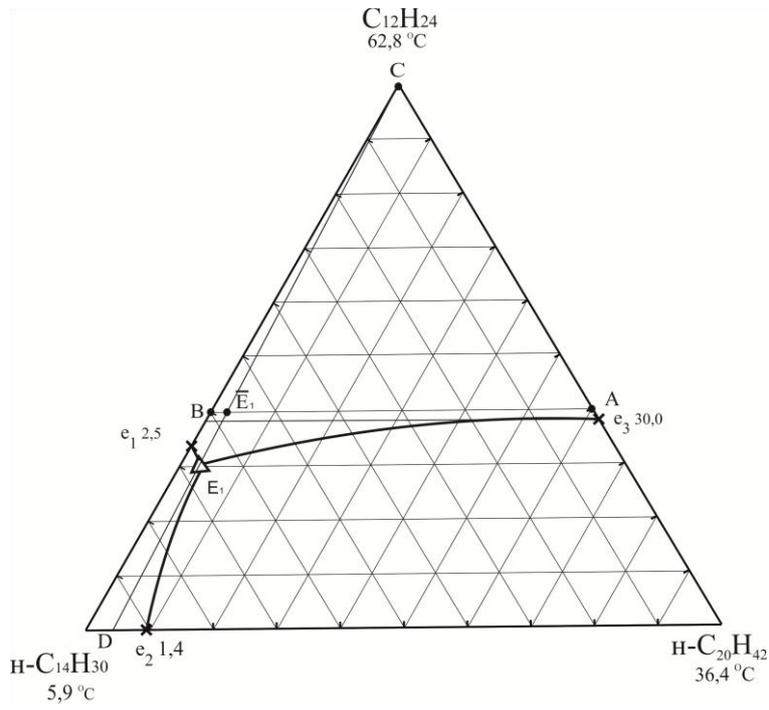


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$

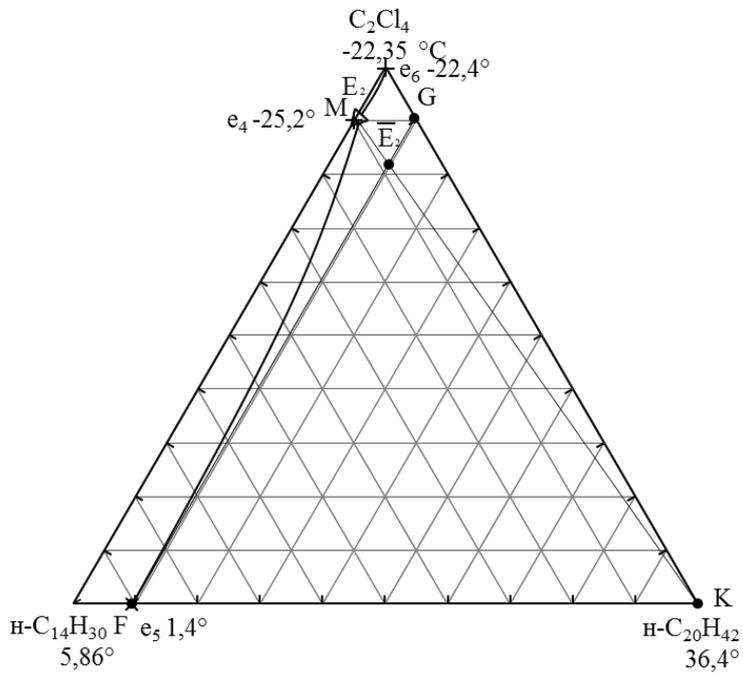


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_2\text{Cl}_4$

Таблица 2

Расчетные характеристики сплавов эвтектического состава

Расчетные данные для сплава эвтектического состава				Экспериментальные данные для сплава эвтектического состава					
Содержание компонента, мас. %				t _e , °C	Содержание компонента, мас. %				t _e , °C
C ₁₄ H ₃₀	C ₂₀ H ₄₂	C ₁₂ H ₂₄	C ₂ Cl ₄		C ₁₄ H ₃₀	C ₂₀ H ₄₂	C ₁₂ H ₂₄	C ₂ Cl ₄	
65,71	5,81	28,48	–	-0,49	70,0	2,3	27,7	–	-1,8
9,19	0,38	–	90,43	-26,47	9,5	0,3	–	90,2	-25,4

Анализ полученных расчетных и экспериментальных данных, представленных в табл. 2, показывает, что прогнозирование фазовых равновесий в системах с участием н-тетрадекана, н-эйокозана, циклододекана и тетрахлорэтилена возможно с помощью математического аппарата, разработанного в рамках теории идеальных растворов. Разработанный метод прогноза позволяет оптимизировать поиск и разработку новых теплопередающих и теплоаккумулирующих материалов.

Выводы:

1. Система н-тетрадекан – н-эйокозан – циклододекан относится к системам эвтектического типа, сплав эвтектического состава содержит 2,3 мас. % C₂₀H₄₆; 70,0 мас. % C₁₄H₃₀; 27,7 мас. % C₁₂H₂₄ и имеет температуру кристаллизации -1,8 °C.

2. Система н-тетрадекан – н-эйокозан – тетрахлорэтилен относится к системам эвтектического типа, эвтектика кристаллизуется при температуре -25,4 °C и содержит 0,3 мас. % C₂₀H₄₆; 9,5 мас. % C₁₄H₃₀; 90,2 мас. % C₂Cl₄.

3. Сплавы, отвечающие эвтектическим составам в системах н-C₁₄H₃₀ – н-C₂₀H₄₆ – C₁₂H₂₄ и н-C₁₄H₃₀ – н-C₂₀H₄₆ – C₂Cl₄, могут быть использованы в качестве среднетемпературного теплоносителя гелиоэнергетических установок с температурой эксплуатации от 0 до 240 °C и от -25 до 120 °C соответственно.

4. Предлагаемый метод прогнозирования фазовых равновесий в трехкомпонентных системах эвтектического типа может быть использован для оптимизации поиска и разработки новых теплопередающих и теплоаккумулирующих материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В. Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 191 с.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с., ил. – Нью-Йорк, 1977.
3. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: Учеб. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с. – Ил.
4. Мощенская Е.Ю., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах: Учеб. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 112 с.
5. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А., Колядо А.В. Курс физико-химического анализа: Учеб. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 352 с. – Ил.
6. Гаркушин И.К., Агафонов И.А., Копнина А.Ю., Калинина И.П. Фазовые равновесия в си-

- стемах с участием n-алканов, циклоалканов и аренов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 127 с.
7. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.* Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 191 с.
 8. *Петров Е.П., Журавлев И.А.* Исследования фазовых равновесий в системе n-тетрадекан – циклододекан // Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: Сб. тр. в 2 т. – Т. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 332 с.
 9. *Журавлев И.А., Колядо А.В., Гаркушин И.К.* Исследования фазовых равновесий в системах с участием тетрахлорэтилена и некоторых n-алканов // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21. – № 3. – С. 114-120.
 10. *Мощенский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК 500 // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 6. – С. 143.

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2014 г.

USING PREDICTION PHASE EQUILIBRIA IN THREE-COMPONENT SYSTEMS FOR OPTIMIZATION OF DEVELOPING NEW HEAT TRANSFER AND HEAT-RETAINING MATERIALS

I.K. Garkushin, A.A. Shamitov, I.A. Zhuravlev, A.V. Kolyado

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia

To optimize the development of new heat transfer and heat storage materials proposed method of predicting the phase equilibria in three-component systems based on the theory of ideal solutions. For the validation of the method were chosen system of n-docosane - cyclododecane - n-tetradecane and n-tetradecane - n docosane - tetrachloroethene. Experimentally selected systems were investigated projection-thermographic method using heat flow microcalorimeter. Recorded a satisfactory convergence of calculated and experimental data.

Keywords: *n-alkane, tetrachloroethene, coolant, heat storage material.*

*Ivan K. Garkushin (Dr. Sci. (Chem.)), Professor.
Alexander A. Shamitov, Postgraduate Student.
Ivan A. Zhuravlev, Postgraduate Student.
Alexander V. Kolyado, Postgraduate Student.*