

## 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 $T_E$	
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$		$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$		$\text{C}_2\text{Cl}_4$			
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. %  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ ; 27,7 мас. %  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  и кристаллизуется при температуре  $-1,8$  °С; в системе  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_2\text{Cl}_4$  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. %  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

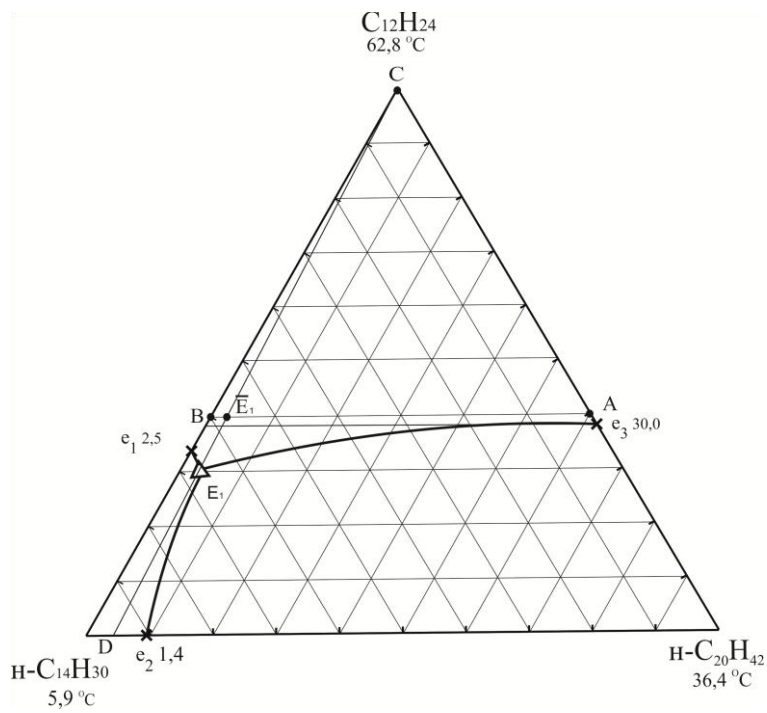


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$

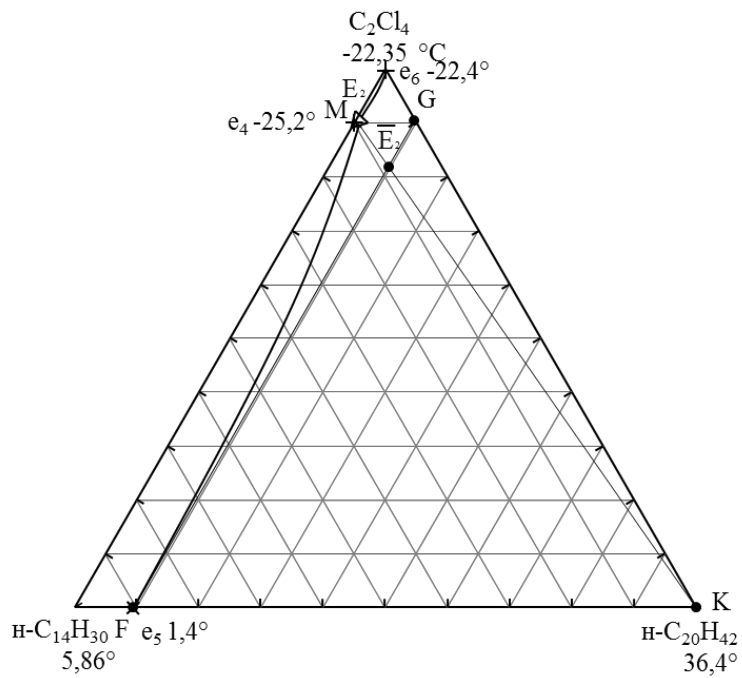


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_{20}\text{H}_{42} - \text{C}_2\text{Cl}_4$

Таблица 2

## Расчетные характеристики сплавов эвтектического состава

Расчетные данные для сплава эвтектического состава				Экспериментальные данные для сплава эвтектического состава					
Содержание компонента, мас. %				t <sub>e</sub> , °C	Содержание компонента, мас. %				t <sub>e</sub> , °C
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>		C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	
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. % C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>; 70,0 мас. % C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>; 27,7 мас. % C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> 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. % C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>; 9,5 мас. % C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>; 90,2 мас. % C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>.

3. Сплавы, отвечающие эвтектическим составам в системах н-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> – н-C<sub>20</sub>H<sub>46</sub> – C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> и н-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> – н-C<sub>20</sub>H<sub>46</sub> – C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 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.*