

У.С. Сулейменов<sup>1</sup>, Р.Б. Кудабаяев<sup>2</sup>, Н.Ж. Жаңабай<sup>3</sup>, Х.А. Абшенов<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>д.т.н., проф., <sup>2</sup>магистр, <sup>2,3,4</sup>к.т.н., доц.,

<sup>1,2,3,4</sup> Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,  
г. Шымкент, Республика Казахстан)

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УСАДКИ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИТУМОПАРАФИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования теплотехнических свойств теплоаккумулирующих материалов на основе битумопарафинов. Рассматривались теплоаккумулирующие материалы фазового перехода с заданной температурой плавления и фазового перехода, полученные на основе смешения товарных твердых битумопарафинов и жидких парафинов и на основе смешения индивидуальных *n*-алканов соседнего ряда. Показано, что сумма энтальпии плавления и фазового перехода в кристаллическом состоянии теплоаккумулирующих материалов на основе битумопарафинов зависит от ширины фракционного состава теплоаккумулирующих материалов и чистоты по содержанию *n*-алканов, от фракционного состава теплоаккумулирующих материалов и от содержания числа четных и нечетных *n*-алканов и их соотношения, при одинаковой температуре плавления.

**Ключевые слова:** теплофизические свойства, битумопарафины, товарные парафины, фазовый переход, энергосберегающие строительные материалы, теплоаккумулирующие материалы, *n*-алканы.

Вопросам аккумулирования тепловой энергии уделяется в последнее время обширное внимание. В ряде практических ситуаций становятся необходимыми обратимые процессы, связанные с накоплением, хранением и своевременной отдачей теплоты в соответствии с особенностями технологии и нуждами потребителей. Особую роль здесь играют теплоаккумулирующие материалы (ТАМ), работающие по принципу «плавление – отвердевание». Их использование в составе теплоносителей аппаратов химических, нефтеперерабатывающих производств или ограждающих конструкций позволит повысить эффективность работы данных объектов [1-11].

Товарные битумопарафины в закристаллизованном состоянии представляют собой твердую массу и при заполнении ими аккумуляторов тепла, различных теплоаккумулирующих устройств с последующим плавлением парафина происходит его увеличение объема. Разное расширение теплоаккумулирующего материала может вызвать повышение давления в герметическом аккумуляторе тепла. Известно, что повышение давления в аккумуляторе тепла с теплоаккумулирующими материалами на основе товарных парафинов может достигнуть 10...50 МПа. Но следует также отметить, что повышение давления в теплоаккумулирующем устройстве или аппарате вызывает повышение температуры плавления ТАМ на несколько градусов. В связи с этим при выборе теплоаккумулирующего материала для аккумуляторов тепла и оценки давления, развивающегося

при заполнении в твердом состоянии и в последующем плавлении материала, возникает необходимость оценки усадки и расширения теплоаккумулирующего материала в процессе эксплуатации [12, 13].

Парафины и n-алканы в жидком состоянии представляют собой маловязкие прозрачные жидкости с относительной плотностью в пределах 750-800 кг/м<sup>3</sup>. Вследствие усадки парафины и n-алканы в кристаллическом состоянии представляют собой твердые вещества с плотностью 860-900 кг/м<sup>3</sup>.

Рассматривались теплоаккумулирующие материалы фазового перехода с заданной температурой плавления и фазового перехода (25<sup>0</sup>С), полученные на основе смешения товарных твердых битумопарафинов и жидких парафинов (ТАМ-25-3) и на основе смешения индивидуальных n-алканов соседнего ряда (ТАМ-25-1, ТАМ-25-2).

Данные газохроматографического анализа рассмотренных теплоаккумулирующих материалов фазового перехода ТАМ-25-1, ТАМ-25-2 и ТАМ-25-3 приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1. Данные по компонентному составу ТАМ-25-1 (по результатам газохроматографического анализа)

№	n-алканы	Значения, %		
		Образец 1	Образец 2	Образец 3
1	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,95	0,94	0,93
2	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	42,9	42,8	43,9
3	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	52,7	52,8	52,7
4	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,83	0,86	0,83
5	Массовая доля воды, не более, %	0,1	0,1	0,1
6	Массовая доля кислот на пересчете HCl, не более, %	0,04	0,04	0,04
7	Массовая доля твердых примесей, %, не более	0,05	0,05	0,05
8	Массовая доля предельных углеводородов, %, не более	97,38	97,4	97,38

Таблица 2. Данные по компонентному составу ТАМ-25-2 (по результатам газохроматографического анализа)

№	n-алканы	Значения, %		
		Образец 1	Образец 2	Образец 3
1	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,95	0,96	0,95
2	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	43,4	43,14	43,3
3	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	2,71	2,36	2,62
4	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	50,8	50,61	50,59
5	Массовая доля воды, не более, %	0,1	0,1	0,1
6	Массовая доля кислот на пересчете HCl, не более, %	0,04	0,04	0,04
7	Массовая доля твердых примесей, %, не более	0,05	0,05	0,05
8	Массовая доля предельных углеводородов, %, не более	97,86	97,07	97,46

Таблица 3. Данные по компонентному составу ТАМ-25-3 (по результатам газохроматографического анализа)

№	n-алканы	Значения, %		
		Образец 1	Образец 2	Образец 3
1	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3,26	3,25	3,28
2	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	8,14	8,11	8,12
3	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	11,4	11,5	11,6
4	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	13,6	13,4	13,3
5	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	13,5	13,4	13,5

6	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10,2	10,2	10,3
7	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	7,3	7,1	7,1
8	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	5,4	5,5	5,6
9	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	5,5	5,6	5,4
10	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	2,3	2,2	2,3
11	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	1,15	1,16	1,16
12	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	1,13	1,17	1,16
13	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	1,65	1,66	1,67
14	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	3,12	3,12	3,13
15	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1,6	1,7	1,7
16	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0,8	0,7	0,8
17	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,7	0,7	0,7
18	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	следы	следы	следы
19	Массовая доля воды, не более, %	0,1	0,1	0,1
20	Массовая доля кислот на пересчете HCl, не более, %	0,04	0,04	0,04
21	Массовая доля твердых примесей, %, не более	0,05	0,05	0,05
22	Массовая доля предельных углеводородов, %, не более	90,45	90,36	90,39

Согласно методике проведения исследования, на первом этапе были определены и проанализированы изменения объема и усадки индивидуальных н-алканов и разработанных теплоаккумулирующих материалов ТАМ-25-1 и ТАМ-25-2. Усадку индивидуальных н-алканов и смесей парафинов определяли в стеклянном дилатометре по методике, описанной в отчете [14].

Усадку смеси парафинов и ТАМ определяли в стеклянном дилатометре, который представляет собой стеклянный шарик с капилляром. Капилляр тщательно тарировался. В дилатометр вводили навеску исследуемого ТАМ и помещали в водяную баню, которую нагревали или охлаждали со скоростью 1<sup>0</sup>С/мин. Усадку ТАМ определяли по изменению объема навески. По результатам замеров строился график зависимости скорости усадки от температуры  $f = (\Delta v / \Delta t)$ .

На рисунке 1 представлены кривые усадки ТАМ-25-3, полученного смешением товарного жидкого парафина и твердого битумопарафина

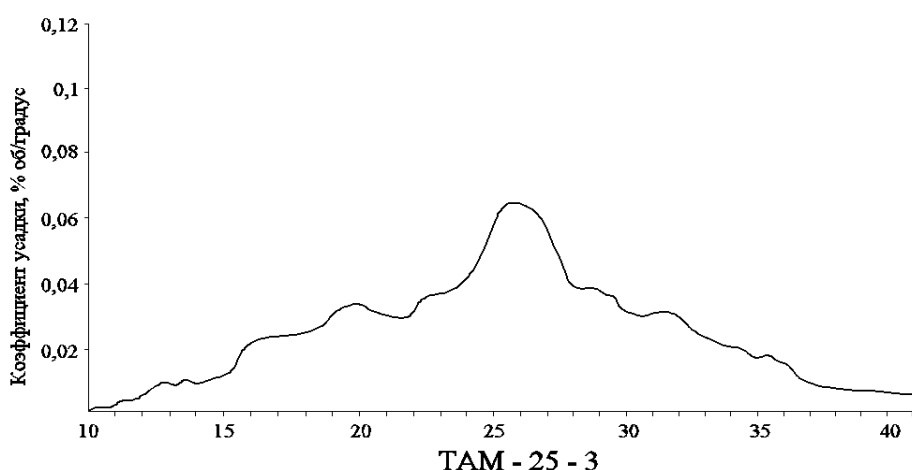


Рис. 1. График зависимости коэффициента усадки ТАМ-25-3, полученного смешением товарного жидкого парафина и твердого битумопарафина от температуры

График рисунка 9 показывает, что в ТАМ – 25-3 имеется четыре основных пика усадки. Это объясняется тем, что при 25<sup>0</sup>С при охлаждении этого теплоаккумулирующего материала одновременно кристаллизуется ряд углеводородов. Следует отметить, что суммарная величина теплового эффекта у ТАМ-25-3 заметно ниже, чем у смеси индивидуальных н-алканов с той же температурой плавления.

Это объясняется сложностью химического состава товарного парафина, содержащего наряду с н-алканами углеводороды других групп, считается, что эти углеводороды имеют значительно меньше температуры плавления по сравнению с индивидуальными н-алканами. Кроме того, часть этих углеводородов может не кристаллизоваться при охлаждении, образуя твердую кристаллическую массу. Для этих ТАМ-25-3 усадка при кристаллизации составила 9,02% объема, при фазовом переходе в кристаллическое состояние – 0,77% объема, а общая усадка составила 9,79% объема.

Отсюда можно сделать заключение, что ширина фракционного состава теплоаккумулирующего материала значительно влияет на усадку ТАМ-25-3: для фазового перехода она не меняется, при плавлении – незначительно снижается.

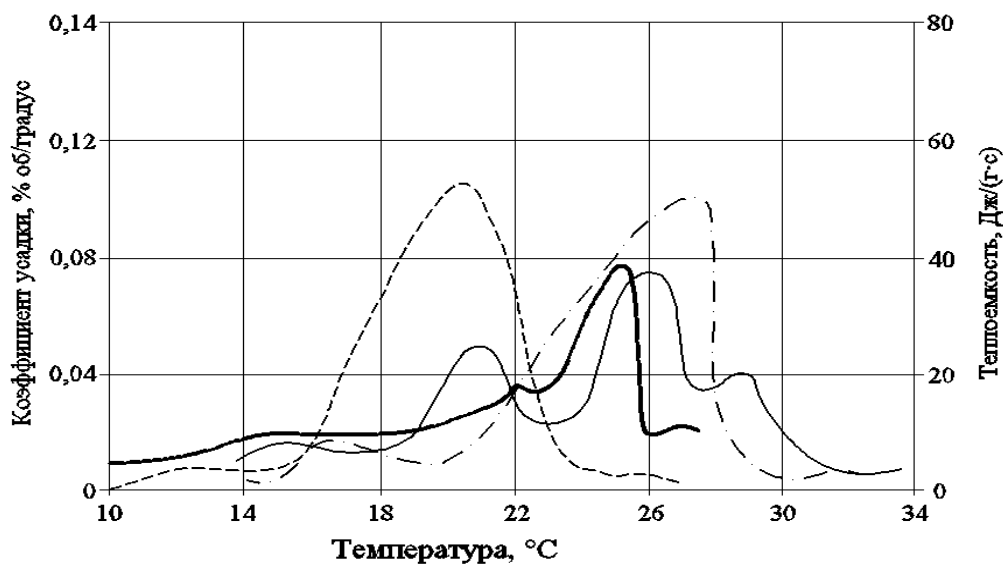
Сравнение данных по усадкам разработанных теплоаккумулирующих материалов, полученных смешением н-алканов ТАМ-25-1 и ТАМ-25-2 и смешением жидких парафинов и твердых битумопарафинов ТАМ-25-3, показывает, что ТАМ-25-1 и ТАМ-25-2 имеют более высокие величины усадки, чем ТАМ-25-3.

Результаты исследования усадки разработанных теплоаккумулирующих материалов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Значения усадок теплоаккумулирующих материалов ТАМ-25-1, ТАМ-25-2 и ТАМ-25-3

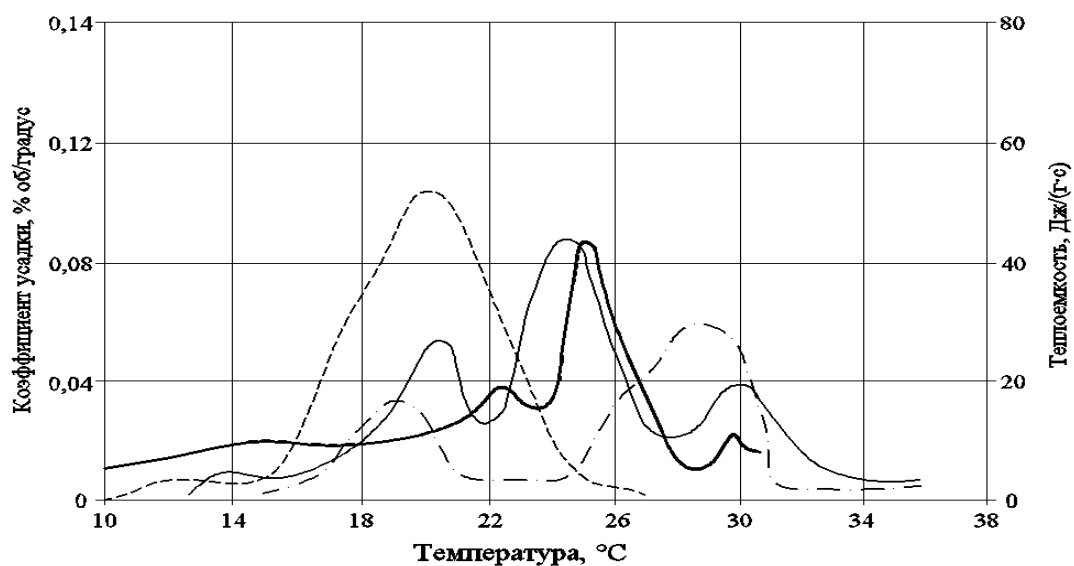
ТАМ	Температура плавления, °С	Усадка по объему, %		
		при фазовом переходе	при кристаллизации	сумма усадки при плавлении и фазовом переходе
ТАМ-25-1	25	1,39	8,17	9,56
ТАМ-25-2	25	1,41	8,6	10,01
ТАМ-25-3	25	0,77	9,02	9,79

Для оценки связи выделения тепла при кристаллизации и фазовом переходе и усадки на рисунках 2, 3 и 4 приведены их зависимости от температуры для ТАМ-25-1, ТАМ-25-2, полученных смешиванием индивидуальных н-алканов и ТАМ-25-3, полученного смешиванием жидкого парафина и твердого битумопарафина.



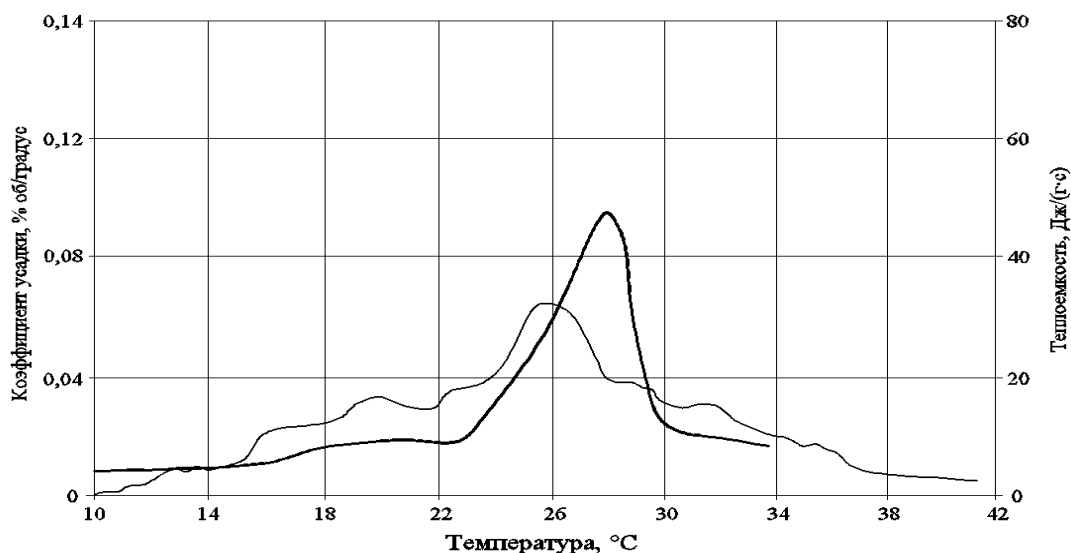
Обозначения в соответствии с рисунками 2.2а и 3.2

Рис. 2. Графики зависимости коэффициента усадки и теплоемкости ТАМ-25-1 от температуры



Обозначения в соответствии с рисунками 2.2б и 3.3

Рис. 3. Графики зависимости коэффициента усадки и теплоемкости ТАМ-25-2 от температуры



Обозначения в соответствии с рисунками 2.3а и 3.6

Рис. 4. Графики зависимости коэффициента усадки и теплоемкости ТАМ-25-3 от температуры

Сравнение графиков зависимости теплоемкости и кривой усадки от температуры ТАМ-25-1 и ТАМ-25-2, полученных смешением индивидуальных н-алканов (рис. 2 и 3), показывает, что кривая усадки подобна кривой выделения тепла.

Кривая усадки ТАМ-25-3, полученного смешением жидкого парафина и твердого битумопарафина, заметно отличается от кривой выделения тепла (рис. 4). На графиках рисунка можно заметить, что у ТАМ-25-3 несколько пиков усадки и два пика выделения тепла при кристаллизации и фазовом переходе, т.е. следует отметить, что кривые коэффициента усадки и графики выделения тепла не совпадают. Это объясняется сложностью химического состава товарного битумопарафина, содержащего наряду с н-алканами, углеводороды других групп.

В заключение отметим, что сумма энтальпии плавления и фазового перехода в кристаллическом состоянии теплоаккумулирующих материалов на основе битумопарафинов зависит от ширины фракционного состава, чистоты по содержанию н-алканов и от фракционного состава теплоаккумулирующих материалов, от содержания числа четных и нечетных н-алканов и их соотношения, при одинаковой температуре плавления.

#### Литература:

1. UrosStritih. *Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage system for buildings// Energy and Buildings.* – 2003. – 35: 1097-1104.
2. Ye Hong, GeXin-shi. *Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material// Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2000. – 64: 37-44.
3. Ahmet Sari. *Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties// Energy Conversion and Management.* – 2004. – 45: 2033-2042.

4. Александров В.Д., Соболев О.В., Александрова О.В., Соболев А.Ю., Покинтелица Е.А., Лойко Д.П., Амерханова Ш.К. Применение фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в строительстве// Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – 2016. – №1(117). – С. 5-13.
5. YinpingZhang, JianhongDing, XinWang, RuiYang, KunpingLin. Influence of additives on thermal conductivity of shape-stabilized phase change material. *SolarEnergyMaterials&SolarCells* 2006; 90: 1692-1702.
6. Левина Ю.С., Усачев С.М., Усачев А.М. Получение энергосберегающих строительных материалов на основе традиционного сырья и теплоаккумулирующих добавок// Международный научно-исследовательский журнал. – Воронеж, 2018. – №4 (46). – С. 124-126.
7. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. –13: 318-345.
8. Peng S., Fuchs A. Polymeric phase change composites for thermal energy storage// *J App. Polymer Science*. – 2004. – 93:1240-51.
9. Krupa I., Mikova G., Luyt A.S. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends// *European Polymer Journal*. – 2007. – 43:4695-4705.
10. Xiao M, Feng B, Gong KC. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity// *Energy Converse Manage*. – 2002. – 43:103-8.
11. Yibing CAI, Qufu Wei, Fenglin Huang, Weidong GAO. Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form stable phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites// *AppliedEnergy*. – 2008. – 85:765-775.
12. Переверзев А.Н., Калинин А.Ю., Баташева А.А. Применение n-алканов в качестве ТАМ как экологически безопасного материала// *Мат. VII регион. науч.-техн. конф. «Вузовская наука-Северо-Кавказскому региону». Естественные и точные науки, технические и прикладные науки. – Т.1. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. – С. 110.*
13. Suleymenov U.S., Aiyumbetova I.O., Ristavletov R.A., Kalshabekova E.N., Kudabayev R.B. Shrink dependence of heat storage materials based on individual n-alkanes on temperature// *Proceedings VI International annual conference «Industrial technologies and engineering» ICITE-2019. – Shymkent. – Pp. 37-42.*
14. Промежуточный отчет по договору №212 по теме «AP05130618 Разработка и исследование теплоаккумулирующих материалов на основе товарных парафинов с заданными теплотехническими свойствами для ограждающих конструкций зданий». – Туркестан, 2018. – 40 с.

Мақалада битумопарафиндер негізіндегі жылуаккумуляциялаушы материалдардың жылу техникалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Тауарлық қатты битумопарафиндер мен сұйық парафиндерді араластыру негізінде және көршілес қатардағы жеке n-алкандардың араласу негізінде алынған, берілген балқыту және фазалық өту температурасымен фазалық ауысудың жылуаккумуляциялаушы материалдары қарастырылды. Битумопарафиндер негізінде жылу жинақтайтын материалдардың кристалдық күйіндегі балқыту энтальпиясы мен фазалық өту қосындысы жылу жинақтайтын материалдардың фракциялық құрамының еніне және n-алкандардың құрамы бойынша тазалыққа, жылу жинақтайтын материалдардың фракциялық құрамына және жұп және тақ n-алкандардың санына және балқу температурасы бірдей болған кездегі олардың арақатынасына байланысты екені көрсетілген.

**Түйін сөздер:** жылу физикалық қасиеттері, битумопарафиндер, тауарлық парафиндер, фазалық өту, энергия үнемдеуші құрылыс материалдары, жылу аккумуляциялаушы материалдар, n-алкандары.

*The article presents the results of a study of the thermal properties of heat-accumulating materials based on bitumen paraffins. Heat-accumulating materials of a phase transition with a given melting point and phase transition obtained by mixing commercial solid bitumen paraffins and liquid paraffins and by mixing individual n-alkanes of a neighboring series were considered. It is shown that the sum of the enthalpies of melting and phase transition in the crystalline state thermal storage materials based on metamoderation depends on the width of the fractional part of the heat storage materials and cleanliness on the content of n-alkanes, from the fractional part of the heat storage material and the number of odd and even n-alkanes and their correlation, with the same melting point.*

**Key words:** *thermal properties, bitumen paraffins, commercial paraffins, phase transition, energy-saving building materials, heat-accumulating materials, n-alkanes.*