

### Список использованной литературы

1. Галкин А.А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. — 2005. — № 74. — С. 24–40.
2. Худошин А.Г. Реакционная способность модельных соединений целлюлозы при гидролизе в субкритической воде / А.Г. Худошин, В.В. Лунин, В.И. Богдан // Тезисы докладов VI Научно-практич. конференции «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». — п. Листвянка, оз. Байкал, Россия. — 4–7 июля 2011. — С. 103–104.
3. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений / Х.Н. Починок. — К.: Наукова думка, 1976. — 336 с.
4. Трегубов Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман и др. / Под ред. Н.Н. Трегубова. — Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 472 с.
5. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G. Brunner // J. of Supercritical Fluids. — 2009. — Vol. 47. — P. 373–381.
6. Mitsuru Sasaki Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water / Mitsuru Sasaki, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai // American Institute of Chemical Engineers. — 2004. — Vol. 50, № 1. — P. 192–202.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под редакцией К.П. Мищенко. - Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
8. Курс физической химии / Под редакцией Я.И. Герасимова. — М.: «Химия», 1973. — Т. 2. — С. 623.
9. В.П. Боровиков В.П. STATISTICA, статистический анализ и обработка данных в среде Windows / В.П. Боровиков, И.П. Боровиков. — М.: «Филинь», 1997. — 592 с.

Поступила в редакцию 20.12.2011 г.

© Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Володченко И.И., 2012

УДК 541.64:542.62:546.23

**В.А. Постников, Н.В. Щebetовская (ДонНАСА), С.В. Горбань (ДонУЭТ им. М. Туган-Барановского)**

### ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАЛЬМИТИНОВОЙ И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ

*Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) исследовано влияние длительного термоциклирования на параметры фазового перехода пальмитиновой и стеариновой кислот для использования их в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ).*

**Ключевые слова:** плавление, кристаллизация, энтальпия плавления, теплоаккумулирующие материалы, термический анализ, термоциклирование.

*Методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА) досліджено вплив тривалого термоциклювання на параметри фазового переходу пальмітинової й стеаринової кислот для використання їх у якості теплоаккумулюючих матеріалів (ТАМ).*

**Ключові слова:** плавлення, кристалізація, ентальпія плавлення, теплоаккумулюючі матеріали, термічний аналіз, термоциклювання.

#### Введение

В современной энергетике большую актуальность имеет направление, связанное с развитием возобновляемых источников энергии [1]. В рамках данного направления задачи аккумулирования теплоты (или холода) на основе фазовых превращений, связанных с плавлением и

кристаллизацией вещества, являются весьма перспективными [2–6]. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к теплоаккумулирующим материалам (ТАМ), являются: наличие достаточно высокого значения удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшое переохлаждение  $\Delta T$  жидкой фазы относительно температуры

плавлення  $T_L$ , повторяемость и стабильность эндо- и экзотермических эффектов при многочисленном термоциклировании относительно  $T_L$ , экологическая безвредность, доступность и низкая стоимость материала. Практически всему вышперечисленному удовлетворяют пальмитиновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  и стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  — наиболее распространенные в природе жирные кислоты [7]. Данные вещества входят в состав глицеридов большинства животных жиров и растительных масел, а также в состав некоторых восков и в связи с этим имеют сравнительно низкую стоимость. Согласно литературным данным [7-8], температура и энтальпия плавления пальмитиновой кислоты (ПК) соответственно  $T_L = 62,9^\circ\text{C}$  и  $\Delta H_L = 212$  кДж/кг, температура кипения  $T_K = 167^\circ\text{C}$  (1 мм рт. ст.). Стеариновая кислота (СК) имеет следующие фазопереходные параметры:  $T_L = 69,4^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_L = 215$  кДж/кг, температура кипения  $T_K = 376^\circ\text{C}$  [7—8].

В литературе встречаются работы, в которых ПК и СК обсуждаются в качестве ТАМ [3,5,9], однако практически отсутствуют исследования влияния важного для технологии термовременного фактора — большого количества термоциклов плавления и кристаллизации.

Цель данной работы — выяснить влияние длительного термоциклирования на параметры плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот.

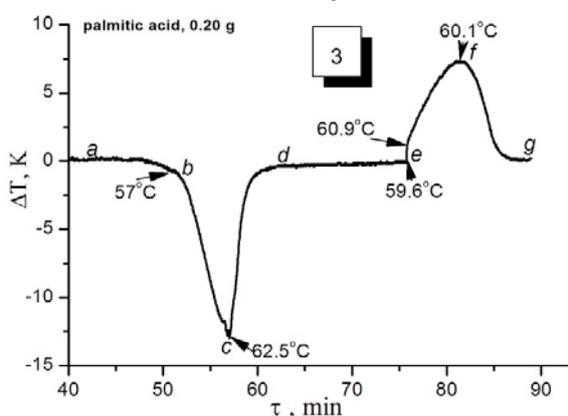
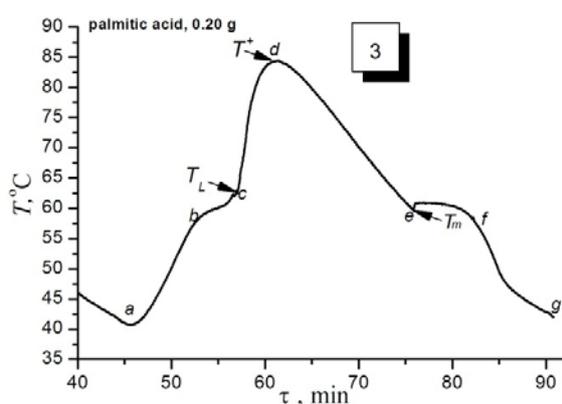
**Методика и результаты исследований.** Исследования процессов плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот проведены методами циклического термического (ЦТА) [6] и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Исследуемые материалы приобретены в ООО НПФ «Синбиас»: пальмитиновая кислота (Ч) - производство Германии (Merck), стеариновая кислота (Ч) — производство Австралии. Многочисленное термоцик-

лирование проводилось на образцах массой 1 г. Образец размещался в стеклянной пробирке, герметизированной пробкой с протянутой сквозь неё термопарой. Для контроля температуры образца использовали ХА-термопару диаметром 0,2 мм. Конец термопары и датчик автоматического терморегулятора размещались внутри образца и были защищены тонкостенной стеклянной гильзой. Термоциклирование ПК проводили в интервале температур от  $40$  до  $85^\circ\text{C}$ , а СК в интервале от  $35$  до  $80^\circ\text{C}$  со средней скоростью нагрева-охлаждения  $0,05$  К/с. Сущность метода ЦТА заключается в том, что в условиях постоянства скорости нагрева и охлаждения на одном образце проводятся сотни непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. При этом нижняя граница термоцикла фиксируется, а верхняя, лежащая выше температуры плавления  $T_L$ , в зависимости от задачи, может меняться от цикла к циклу на заданную величину либо также оставаться строго фиксированной. На каждом веществе всего было произведено около 1000 термоциклов плавления и кристаллизации.

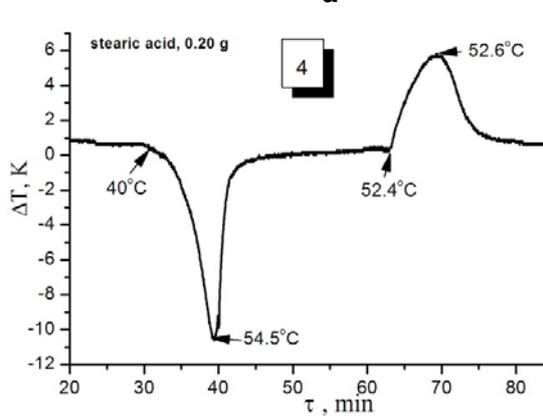
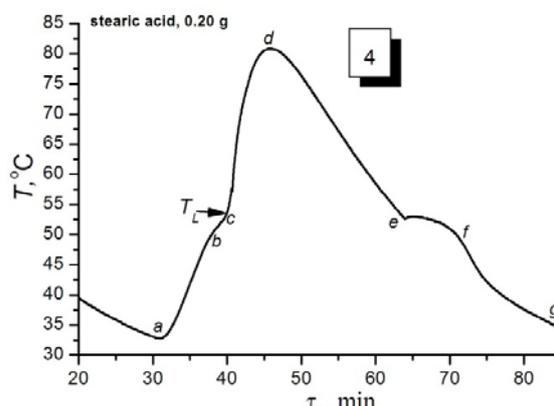
Для записи кривых ДТА была использована специально разработанная малоинерционная печь с ячейкой-держателем, выполненной из дюралюминия. В данном комплексе исследований использовались тестовые образцы массой от  $0,18$  до  $0,30$  г, взятые из необработанного материала и из многократно термоциклированных образцов. В качестве эталона применялось техническое масло. Образец и эталон помещали в небольшие стеклянные пробирки диаметром  $9,5$  мм, высотой  $90$  мм с толщиной стекла  $0,6$  мм. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на ПК. Калибрование термометров проводили по плавлению дифенила и нафталина. Паспортная погрешность прибора  $0,2\%$ , разрешенное  $0,1\text{K}$ .

На рис.1, 2 приведены экспериментальные температурные кривые нагревания и охлаждения (кривые ЦТА) и кривые ДТА тестовых образцов ПК и СК массой по 0,20 г, взятых из необработанных многочисленным термоциклированием материалов. Рассмотрим кривые нагревания и охлаждения данных веществ (рис.1а, рис.2а). Данные кривые разбиты на участки, в рамках которых происходят характерные физические процессы: *a-b* — нагрев твердой фазы; *b-c* — участок плавления, характеризующийся определенной температурой плавления  $T_L$ ; *c-d* — нагрев жидкой фазы до максимальной температуры термоцикла  $T^+$ ; *d-e* — этап охлаждения жидкой фазы от максимальной температуры перегрева  $T^+$  до минимальной температуры жидкой фазы  $T_m$  (точка *e*), определяющей переохладение  $\Delta T$  расплава ( $\Delta T = T_L -$

$T_m$ ,  $T_m < T_L$ ); *e-f* — этап затвердевания материала; *f-g* — охлаждение твердой фазы до минимальной температуры термоцикла. Кривые ДТА пальмитиновой и стеариновой кислот, приведенные на рис.1б и рис.2б соответственно, более четко отображают информацию о фазовых переходах. Так, для ПК пик эндо-эффекта на кривой соответствует температуре плавления  $T_L = 62,5^\circ\text{C}$ , а минимальная температура переохлажденной жидкой фазы, при которой начинается самопроизвольная кристаллизация,  $T_m = 59,6^\circ\text{C}$ . Переохладение жидкости достигает  $\Delta T = 2,9$  К. Пик экзо-эффекта приходится на температуру  $T_f = 60,1^\circ\text{C}$  (точка *f*) и приблизительно соответствует окончанию процесса затвердевания. Для СК (рис.2б) характерные температуры фазового перехода следующие:  $T_L = 54,5^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 52,4^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 2,1$  К и  $T_f = 52,6^\circ\text{C}$ .



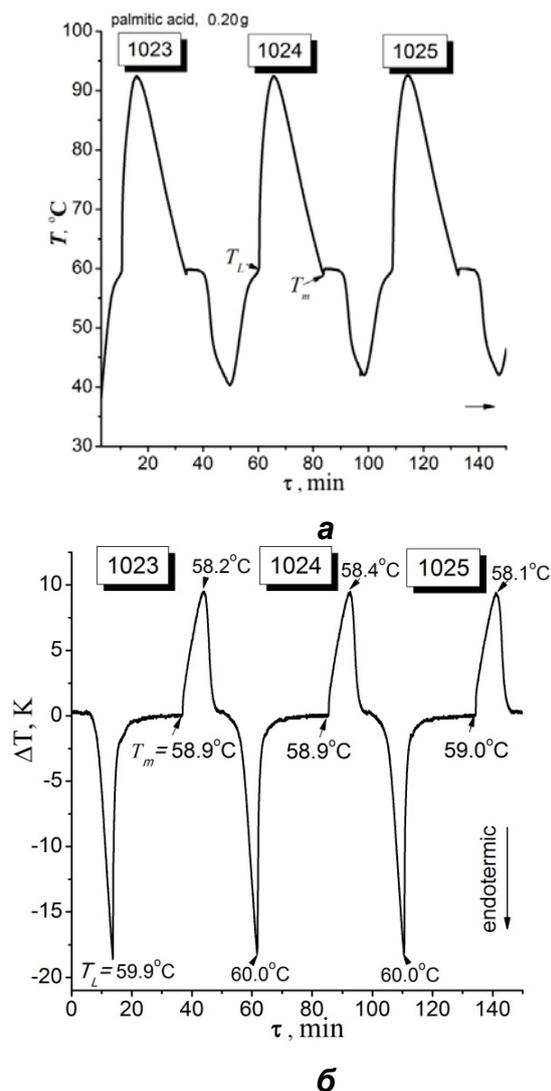
**Рис.1.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б) пальмитиновой кислоты, характеризующие плавление и кристаллизацию в 3-м термоцикле (масса образца 0,20 г).



**Рис.2.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б) стеариновой кислоты, характеризующие плавление и кристаллизацию в 4-м термоцикле (масса образца 0,20 г).

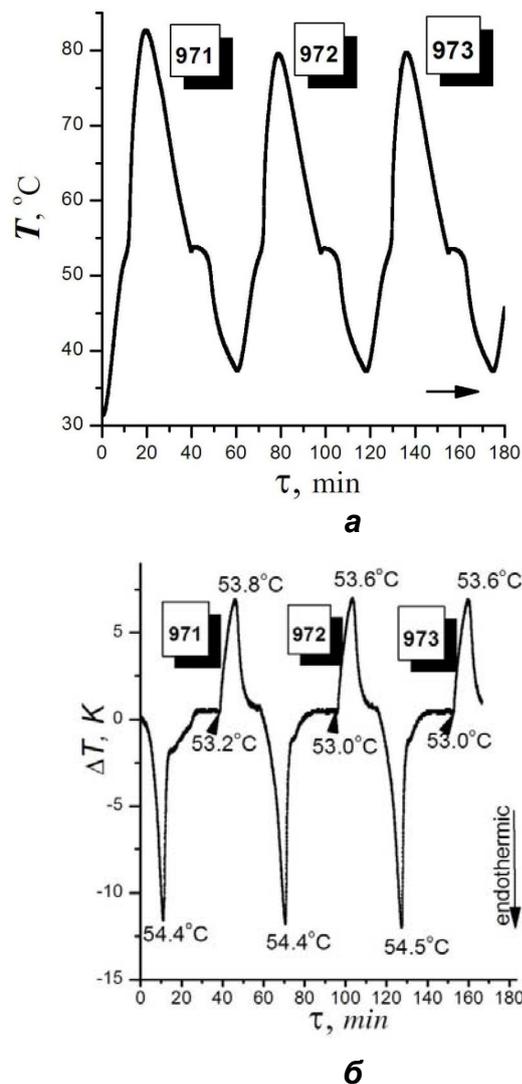
На следующем этапе исследования после многократного термоциклирования изучаемых материалов отбирались тестовые образцы для термографирования. На рис. 3, 4 приведены серии кривых ЦТА и ДТА, характеризующие плавление и кристаллизацию, соответственно образца ПК массой 0,24 г (1020 предварительных термоциклов) и образца СК

массой 0,18 г (970 предварительных термоциклов). Данные рисунки свидетельствуют о стабильной картине процессов плавления и кристаллизации этих веществ. Для ПК наблюдается уменьшение температуры плавления до  $T_L=60,0^\circ\text{C}$  и переохлаждения до  $\Delta T=1,0$  К. Для СК  $T_L$  практически не изменилась, а величина  $\Delta T$  уменьшилась до  $1,0\div 1,5$  К.



**Рис.3.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б), характеризующие плавление и кристаллизацию пальмитиновой кислоты после 1020 непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации

По площади пиков эндоэффектов, используя калибровку по дифенилу, определены удельные энтальпии плавления  $\Delta H_L$  [10]. Анализ показал, что длительное термоциклирование способствует увеличению величины  $\Delta H_L$  как для пальмитино-



**Рис.4.** Кривые ЦТА (а) и ДТА (б), характеризующие плавление и кристаллизацию стеариновой кислоты после 970 непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации

вой, так и для стеариновой кислот. Данные о параметрах фазового перехода ПК и СК в ходе многочисленного термоциклирования приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, параметры  $T_L$  и  $\Delta H_L$  для ПК хорошо согласуются с литературными дан-

ными [5, 6], что свидетельствует об удовлетворительной чистоте материала. Процесс длительного термоциклирования в целом не снизил значение величины  $\Delta H_L$  и привел к небольшому уменьшению температуры плавления. Для СК значение теплоты плавления  $\Delta H_L$  в результате длительного термоциклирования увеличилось более чем в 1,3 раза, температурные же параметры фазового перехода остались практически неизменными. Однако, как видно из таблицы, имеется достаточно ощутимое различие установленных данных

по  $T_L$  и  $\Delta H_L$  со справочными значениями, что, по всей видимости, отражает низкую степень чистоты материала. Несмотря на это, стеариновая кислота производства Австралии вместе с пальмитиновой кислотой производства Германии (фирма Merck) имеют хорошие показатели для ТАМ: достаточно высокое значение удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшие переохлаждения  $\Delta T$ , стабильность температуры плавления  $T_L$  и не уменьшение величины  $\Delta H_L$  по прошествии тысячи термоциклов плавления и кристаллизации.

**Таблица.** Параметры фазового перехода пальмитиновой и стеариновой кислот в ходе многочисленного термоциклирования: температура плавления  $T_L$ , удельная энтальпия плавления  $\Delta H_L$ , переохлаждение жидкой фазы перед кристаллизацией  $\Delta T$

Вещество	Формула	Мол. масса M, г/моль	№ термоцикла	$T_L$ , °C	$\Delta H_L$ , кДж/кг	$\Delta T$ , К
Пальмитиновая кислота, Ч (Merck, Германия)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256,43	<2÷3>	62,5	208	2,9
			606	63,0	188	3,0
			<1023÷1024>	60,0	228	1,0
			лит-ра [5,6]	62,9	212	–
Стеариновая Кислота, Ч (Австралия)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284,48	<2÷4>	54,5	136	2,1
			<562÷563>	56,0	140	3,0
			<971÷973>	54,4	182	1,4
			лит-ра [5,6]	69,4	215	--

**Выводы.** Т.о., методами термического анализа проведено исследование влияния длительного термоциклирования на процессы плавления и кристаллизации пальмитиновой и стеариновой кислот. На каждом веществе отработано около тысячи непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. Анализ параметров фазового перехода до, в ходе и после термоциклической обработки показал, что пальмитиновая и стеариновая кислоты имеют хорошие показате-

тели для теплоаккумулирования на основе фазовых превращений: достаточно высокое значение удельной энтальпии плавления  $\Delta H_L$ , небольшие переохлаждения  $\Delta T$ , стабильность температуры плавления  $T_L$  и величины  $\Delta T$ , а также не уменьшение величины  $\Delta H_L$  по прошествии тысячи термоциклов плавления и кристаллизации. Вышеперечисленное позволяет рекомендовать данные вещества в качестве ТАМ с длительным сроком эксплуатации.

### Список использованной литературы

1. Голицын М.В. Альтернативные энергоносители / М.В. Голицын, А.М. Голицын, Н.М. Пронина. — М.: Наука, 2004. — 159 с.
2. Левенберг В. Д. Аккумуляция тепла / В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач, В. А. Гольстрем. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
3. Sharma S.D. Latent heat storage materials and systems: a review / Sharma S.D. // Int. Journal of Green Energy. — 2005. — V. 2. — P. 1–56.

4. Шульгин В.В. Тепловые аккумуляторы автотранспортных средств / В.В. Шульгин. — Спб: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. — 268 с.
5. Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid. Solar energy storage using phase change materials / Kenisarin Murat, Mahkamov Khamid // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2007. — Vol. 11. — P. 1913–1965.
6. Постников В. А. Кинетика плавления и кристаллизации ацетата натрия тригидрата / В. А. Постников, А.Ю. Соболев, С. В. Горбань // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2010. — Вип. 2. — С. 205–210.
7. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия. Т. 3, 4 / И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1988.
8. R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif. Thermodynamic properties of the normal alkanolic acids. II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanolic acids / R.C.F.A. Schaake, J.C. van Miltenburg, C. G. de Kruif // J. Chem. Thermodynam. — 1982. — V. 14. — P. 771–778.
9. Sari Ahmet. Thermal performance of palmitic acid as a phase change energy storage material / Sari Ahmet // Energy Conversion and Management. — 2002. — Vol. 43, Iss. 6. — P. 863–876.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Мир, 1978. — 526 с.

Поступила в редакцию 22.12.2011 г.

© Постников В.А., Щebetовская Н.В., Горбань С.В., 2012

УДК 537.523

**Г. С. Столяренко, А. В. Громико** (Черкаський державний технологічний університет)

### ИОНО-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ ОЗОННЫХ СИСТЕМАХ $\text{NO}_x\text{-SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ В ЗОНЕ РОЗРЯДУ

*Вивчено процес іон-радикального окиснення оксидів азоту та оксиду сірки(IV) в реакторі-озонаторі за присутності вологи та каталізаторів. Визначено, що наявність вологи в газі з зони дії тихого розряду змінює механізм окиснення оксидів з іон-молекулярного в іон-радикальний, що підвищує швидкість окиснення в  $10^4$  разів. Внесення в зону розряду каталізатора привело до зростання ступеня окиснення оксидів в 2-2,5 рази.*

**Ключові слова:** виробництво, відхідний газ, іон-радикальні реакції, розряд, окиснення оксиду сірки(IV).

*Изучен процесс ион-радикального окисления оксидов азота и оксида серы(IV) в реакторе-озонаторе в присутствии влаги и катализаторов. Определено, что наличие влаги в газе с зоне действия тихого разряда изменяет механизм окисления оксидов с ион-молекулярного в ион-радикальный, что повышает скорость окисления в  $10^4$  раз. Внесение в зону разряда катализатора привело к росту степени окисления оксидов в 2-2,5 раза.*

**Ключевые слова:** производство, отходящий газ, ионо-радикальные реакции, разряд, окисление оксида серы(IV).

**Постановка задачі.** Традиційні методи очищення відхідних газових потоків виробництв, що містять оксиди азоту та оксид сірки (IV) вимагають комплексного підходу до організації технологічних процесів. Такі технології вимагають значних капіталовкладень в організацію та експлуатацію очисних споруд. Між тим ступінь очищення відхідних газів від цих забруднювачів рідко перевищує 90%. Останнім часом в США були проведені дос-

лідження з очищення димових газів від оксидів азоту та сірки з використанням ЕДТА технології. За даними досліджень ефективність очищення газів складала 60% для  $\text{NO}_x$  та 100% для  $\text{SO}_2$ . Але випробування цієї технології в Німеччині показали, що висока вартість каталізатора, його втрати в процесі очищення газів та недостатня кількість напрацювань на стадії регенерації роблять цей процес нерентабельним [9].