

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПАРАФІНІВ ТА ЇХ СУМІШЕЙ З НАНОЧАСТИНКАМИ МЕТАЛІВ ОПТИЧНИМ МЕТОДОМ

Є. О. АНТИПОВ, кандидат технічних наук,
старший викладач кафедри теплоенергетики
**Національний університет біоресурсів і природокористування
України**

Ю. М. НАСЄКА, кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
E-mail: ievgeniy_antypov@ukr.net

Анотація. Розглянуто можливість підвищення робочих характеристик акумуляторів теплоти на основі фазоперехідних акумулюючих матеріалів. Досліджено параметри структурно-фазових перетворень парафінів та їх сумішей з наночастинками металів оптичним методом, який є безконтактним та неруйнівним методом відображення процесів кристалізації для аналізу термодинамічних властивостей, а також взаємодії в молекулярних ланцюгах досліджуваних зразків. Як вихідний матеріал було використано парафін марки ТЗ.

Для того, щоб методично правильно проаналізувати вплив даних порошків на динаміку фазових переходів у суміші парафіну з конкретним порошком, спочатку було проведено дослідження структурних та коливних властивостей вихідних порошків. Отримано температурні залежності спектрів КРС і структурних параметрів для чистих парафінів та їх сумішей з металічними теплопровідними наповнювачами.

Встановлено, що додавання останніх не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні, та покращує теплопровідні властивості парафіну з наповнювачами. Досліджено підвищення теплопровідності, більш рівномірний розподіл теплового поля та зниження температури основних фазових переходів у підсилених теплоакumuлюючих речовинах. Встановлено та пояснено різницю у динаміці структурно-фазових перетворень чистих (вихідних) парафінів і підсилених теплопровідними наповнювачами.

Ключові слова: акумулятор теплоти, акумулюючий матеріал, фазовий перехід, наночастинки металів, КРС (раманієська спектроскопія)

Актуальність. Обмеженість традиційних паливно-енергетичних ресурсів (газоподібного, рідкого і твердого палива), постійне зростання цін на них, а також негативний вплив продуктів їх згоряння на навколишнє середовище, свідчать про необхідність більш раціонального їх

використання, яке може бути досягнуто як за рахунок використання сучасного енергозберігаючого обладнання, так і створення й практичного застосування акумуляторів енергії різних типів, що дасть змогу не тільки підвищити ефективність використання теплової та електричної енергії, а й знизити її вартість.

Відомо, що з усіх типів існуючих конструкцій теплоакумуляторів найбільш перспективними є акумулятори теплоти з фазовими або хімічними перетвореннями акумуляуює матеріалу, які дозволяють забезпечити високу щільність накопиченої енергії та стабільну температуру на виході з теплового акумулятора. Однак, аналіз робіт [1–4] свідчить, що такі апарати мають певні недоліки, тому необхідне проведення нових досліджень, спрямованих на пошук шляхів підвищення робочих характеристик таких теплоакумуляторів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Беручи до уваги розвиток сфери нанотехнологій, які передбачають також синтез та дисперсію високо- теплопровідних частинок мікронного та нанометрового розміру та введення їх в акумуляуючий матеріал, згадані проблеми [1–4] у теплоакумуляторах на основі фазоперехідних матеріалів можуть бути вирішені. Проте, ряд питань стосовно залежностей теплопровідності й теплового коефіцієнта дифузії від концентрації, виду та розмірів введених наночастинок залишаються на сьогодні дослідженими недостатньо.

Для розв'язання задач з оптимізації технології виготовлення вітчизняних високоефективних теплових акумуляторів на основі фазоперехідних матеріалів (парафінів) необхідно: дослідити структуру й термодинамічну поведінку парафінів та їх сумішей з різними за хімічним складом твердотільними нано- та мікрочастинками; оцінити їх вплив на ефективність зазначених процесів.

Мета дослідження – аналіз параметрів структурно-фазових перетворень парафінів та їх сумішей з наночастинками металів оптичним методом.

Матеріали і методи дослідження. Для встановлення впливу температури та домішок на структурні перетворення теплоакумуляуючих речовин експериментальним шляхом, застосовано метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС, або в закордонній літературі – раманівська спектроскопія), який є безконтактним та неруйнівним методом відображення процесів кристалізації для аналізу термодинамічних властивостей, а також взаємодії в молекулярних ланцюгах досліджуваних зразків. Як вихідний матеріал було використано парафін марки ТЗ.

Результати дослідження та їх обговорення. Для підвищення теплопровідності у досліджуваному парафіні було вибрано 3 види вуглецевих порошоків, які випускаються вітчизняною промисловістю. Для того, щоб методично правильно проаналізувати вплив даних порошоків на динаміку фазових переходів у суміші парафіну з конкретним порошком, спочатку було проведено дослідження структурних та коливних властивостей вихідних порошоків. На рис. 1 подано спектри КРС трьох видів порошоків, які відрізняються фракцією – 0.5, 0.2 та 0.1 мм.

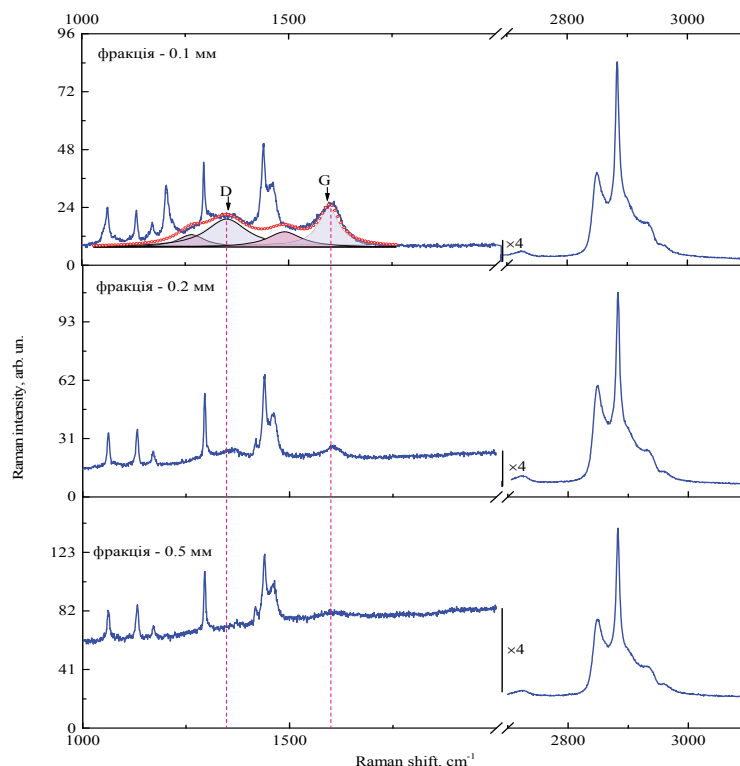


Рис. 1. Спектри КРС сумішей парафіну Т3 з наповнювачами (металевими порошками різної фракції)

Як свідчить рис.1, у спектрах КРС сумішей парафіну з порошками спостерігаються коливні смуги, пов'язані з коливаннями атомів вуглецю у графітовій матриці. Зокрема, можна чітко виокремити смуги близько 1200 та 1515 cm^{-1} . Як видно, вуглецеві наповнювачі по-різному розподіляються в об'ємі парафіну. Слід зазначити, що найбільша кількість порошку входить в об'єм основної речовини, та найбільш рівномірно розподіляється тоді, коли даний порошок має найменшу фракцію. При ретельному порівнянні частотних положень відповідних коливних смуг у спектрах КРС вихідного парафіну Т3 та його сумішах із наповнювачами, було встановлено, що додавання теплопровідних наповнювачів не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні. Останнє свідчить про те, що порошки хімічно не реагують із матеріалом основної матриці. Хоча у коливних спектрах КРС смуги, пов'язані з наявністю вуглецю, спостерігалися. Це пояснюється тим, що частинки вуглецю мали достатній розмір та кількість речовини, щоб дати достатній сигнал.

У спектрах КРС сумішей з порошками, які мали фракції 0.2 мм і більше, сигнал, який свідчить про наявність порошку, зменшувався зі збільшенням температури. Тобто, частинки осідали на дно кювети після розплавлення парафіну. Тому в даній роботі відображено результати експериментів з порошками, які не мали ефекту осідання. Такі ефекти, на нашу думку, є шкідливими, адже після декількох робочих циклів теплового акумулятора буде відбуватися нагромадження частинок наповнювача у

місцях, де температура робочої речовини була меншою, або взагалі на дні резервуару акумулятора.

Рис. 2 відображає порівняння температурних залежностей параметрів $S_{lateral}$ (параметр, який характеризує ступінь латерального внутрішньоланцюгового порядку та локалізованого конформаційного порядку) для чистого парафіну та підсиленого теплопровідними наповнювачами.

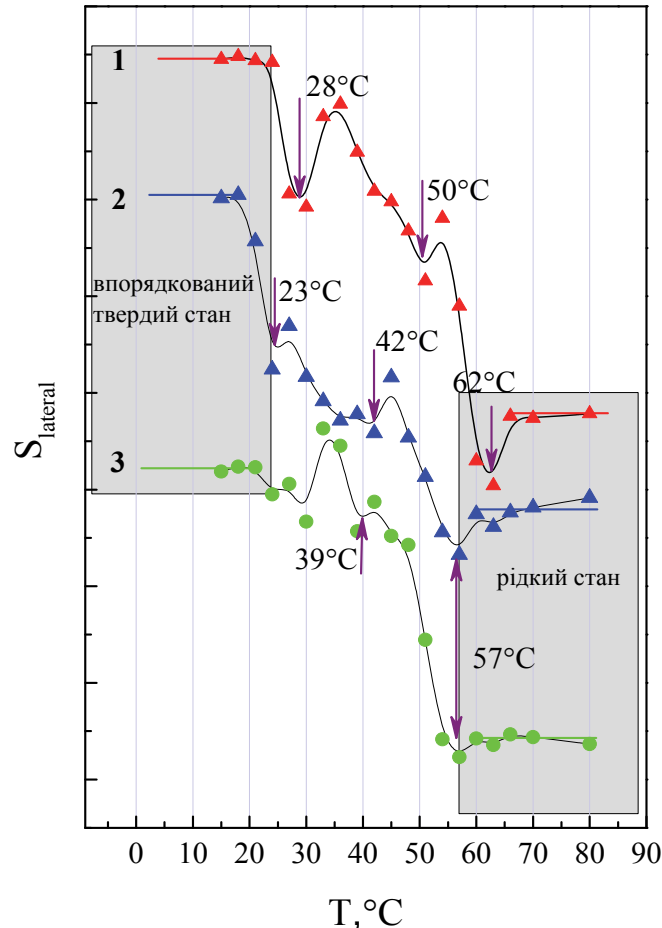


Рис. 2. Зіставлення температур структурно-фазових переходів парафіну Т3 (1), суміші парафіну Т3 з теплопровідним наповнювачем із фракцією 0.1 мм (2) та мідним наповнювачем (3)

На даному рисунку можна спостерігати зміщення температур основних структурно-фазових переходів для суміші парафіну Т3 з вуглецевим наповнювачем фракції 0.1 мм. Як видно, у випадку використання мідного наповнювача, також спостерігається зміщення положень перегину отриманої залежності структурного при збільшенні температури теплоакумулюючого матеріалу параметру $S_{lateral}$, навіть більшою мірою, ніж при використанні вуглецевих наповнювачів. Такі зміни свідчать про збільшення теплопровідності акумулюючого матеріалу.

Зазначені зміни можна пояснити двояко. По-перше, при внесенні теплопровідного наповнювача у парафін, у його структурі формується теплопровідна протяжна мережа. Тобто, у робочому об'ємі, коли теплове поле (фронт розплаву) підходить до теплопровідної частинки, частинка

нагрівається і плавить парафін у своєму околі. Таким чином, фронт проходить до наступної частинки і т. д. По-друге, покращення теплопровідних властивостей парафіну з наповнювачами пояснюється теплостимульованими процесами утворення хімічних зв'язків між молекулами наповнювача і парафіновою матрицею, тобто, має місце зменшення термоопору на інтерфейсі частинки наповнювача і основної парафінової матриці.

Висновки і перспективи. У результаті проведених досліджень встановлено, що додавання теплопровідних наповнювачів не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні, та покращує теплопровідні властивості парафіну з наповнювачами. Зокрема:

1. Отримано температурні залежності спектрів КРС та структурних параметрів для чистих парафінів та їх сумішей металічними теплопровідними наповнювачами. Аналіз зазначених залежностей дав змогу визначити температури основних фазових переходів, як у чистих технічних парафінах, так і підсилених теплопровідними частинками різного хімічного складу субміліметрових розмірів.

2. Встановлено та пояснено різницю у динаміці структурно-фазових перетворень чистих (вихідних) парафінів і підсилених теплопровідними наповнювачами.

3. Досліджено підвищення теплопровідності, більш рівномірний розподіл теплового поля та зниження температури основних фазових переходів у підсилених теплоакумуючих речовинах.

Список літератури

1. Антипов Е. А. Экспериментальное исследование процессов фазового перехода в теплоаккумулирующих материалах органического происхождения / Е. А. Антипов // Вестник ВИЭСХ. – 2015. – № 3 (20). – С. 44–49.

2. Антипов Є. О. Експериментальне дослідження ефективності нової конструкції акумулятора теплоти фазового переходу / Є. О. Антипов // Науковий вісник НУБіП України. – 2015. – Вип. 209, ч. 2. – С. 253–257.

3. Антипов Е. А. Исследование процессов тепло- и массопереноса в низкотемпературных аккумуляторах теплоты при фазовых превращениях аккумулирующего материала / Е. А. Антипов // Праці ТДАУ. – 2015. – Вип. 15. – Т. 2. – С. 131–135.

4. Антипов Е. А. Экспериментальное исследование эффективности разрядных характеристик аккумулятора теплоты фазового перехода с гладкой теплообменной поверхностью / Е. А. Антипов // Вестник ВИЭСХ. – 2016. – № 1 (16). – С. 196–200.

References

1. Antypov, I. O. (2015). Eksperimental'noye issledovaniye protsessov fazovogo perekhoda v teploakkumuliruyushchikh materialakh organicheskogo proiskhozhdeniya [Experimental studies of phase transition in the heat storage materials of organic origin]. Bulletin of ARIEA, 3 (20), 44–49.

2. Antypov, I. O. (2015). Eksperymental'ne doslidzhennya efektyvnosti novoyi konstruktsiyi akumulyatora teploty fazovoho perekhodu [Experimental study of

the effectiveness of the new design of heat power phase transition]. Scientific Journal NUBiP Ukraine, 209 (2), 253–257.

3. Antypov, I. O. (2015). Issledovaniye protsessov teplo- i massoperenosa v nizkotemperaturnykh akkumulyatorakh teploty pri fazovykh prevrashcheniyakh akkumuliruyushchego materiala [Investigation of heat and mass transfer in low-temperature heat accumulators at phase changes of the storage material]. Proceedings of TASU, 15 (2), 131–135.

4. Antypov, I. O. (2016). Eksperimental'noye issledovaniye effektivnosti razryadnykh kharakteristik akkumulyatora teploty fazovogo perekhoda s gladkoy teploobmennoy poverkhnost'yu [Experimental study of the efficiency of the battery discharge characteristics of heat of phase transition with a smooth heat exchange surface]. Bulletin of ARIEA, 1 (16), 196–200.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПАРАФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Е. А. Антипов,
Ю. Н. Насека**

Аннотация. Рассмотрена возможность повышения рабочих характеристик аккумуляторов теплоты на основе фазопереходных аккумулирующих материалов. Исследованы параметры структурно-фазовых превращений парафинов и их смесей с наночастицами металлов оптическим методом, который является бесконтактным и неразрушающим методом отображения процессов кристаллизации для анализа термодинамических свойств, а также взаимодействия в молекулярных цепях исследуемых образцов. В качестве исходного материала использован парафин марки ТЗ.

Для того, чтобы методически правильно проанализировать влияние данных порошков на динамику фазовых переходов в смеси парафина с конкретным порошком, сначала было проведено исследование структурных и колеблющихся свойств исходных порошков. Получены температурные зависимости спектров КРС и структурных параметров для чистых парафинов и их смесей с металлическими теплопроводными наполнителями.

Установлено, что добавление последних не влияет на частотное положение основных полос, характеризующих колебания в парафине, и улучшает теплопроводные свойства парафина с наполнителями. Исследовано повышение теплопроводности, более равномерное распределение теплового поля и снижения температуры основных фазовых переходов в усиленных теплоаккумулирующих веществах. Установлена и объяснена разница в динамике структурно-фазовых превращений чистых (выходных) парафинов и усиленных теплопроводными наполнителями.

Ключевые слова: аккумулятор теплоты, аккумулирующий материал, фазовый переход, наночастицы металлов, КРС (рамановская спектроскопия)

STUDY OF PARAMETERS OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS OF PARAFFINS AND THEIR MIXTURES WITH NANOPARTICLES OF METALS BY THE OPTICAL METHOD

**Ye. O. Antypov,
Yu. M. Nasieka**

Abstract. *The possibility of improving battery performance heat from accumulating phase change material. Parameters studied structural phase transitions paraffins and mixtures of nanoparticles of metals optical method that is non-contact and non-destructive method of mapping crystallization processes for the analysis of thermodynamic properties and interactions in molecular chains of the samples. As source material used paraffin brand T3.*

To correct systematically analyze the impact of these powders on the dynamics of phase transitions in a mixture of paraffin with a specific powder, was originally studied structural and vibrational properties of the initial powders. The temperature dependence of Raman spectra and structural parameters for pure waxes and their mixtures with metallic heat conductive fillers.

It was established that the addition of the latter does not affect the frequency bands of the main provisions of characterizing variations in paraffin and paraffin improves heat conducting properties of the excipients. Investigated enhance thermal conductivity, more even distribution of thermal field and lowering the temperature of the main phase transitions in reinforced heat accumulating substances. Established and explained the difference in the dynamics of structural phase transitions net (source) paraffins and reinforced heat conductive fillers.

Keywords: *accumulator of heat, accumulating material, phase transition, metal nanoparticles, Raman spectroscopy*