



УДК 543.226: 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Н-НОНАДЕКАН – ЦИКЛОДОДЕКАН

Е. П. Петров, И. К. Гаркушин, А. В. Колядо

Самарский государственный технический университет
E-mail: e.p.petrov@yandex.ru

Методом низкотемпературного дифференциального термического анализа с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока впервые была исследована система н-нонадекан – циклододекан. Исследованная система относится к эвтектическому типу. Сплав эвтектического состава содержит 37,0 мас % циклододекана и плавится при температуре 20,4 °С.

Ключевые слова: н-нонадекан, циклододекан, фазовые равновесия, ликвидус, эвтектика.

Phase Equilibria in the Twocomponent System n-nonadecane – Cyclododecane

E. P. Petrov, I. K. Garkushin, A. V. Kolyado

Method of low-temperature differential thermal analysis using a differential scanning calorimeter of heat flow was first studied system n-nonadecane – cyclododecane. The studied systems are of the eutectic type. Alloy of eutectic composition contains 37,0 wt % of cyclododecane and melts at a temperature of 20.4 °C.

Key words: n-nonadecane, cyclododecane, phase equilibria, liquidus, eutectic.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-2-136-137

Введение

Современная энергетика ориентирована на развитие экологически чистых способов получения электроэнергии. В климатических районах с преобладанием солнечных дней в году в качестве альтернативного источника энергии могут выступать установки, в которых применяется передача сфокусированного тепла солнечного излучения к рабочему телу паровой турбины. При этом используется промежуточный теплоноситель, который передает тепло воде. Применяющийся промежуточный теплоноситель должен обладать рядом свойств: быть дешевым и доступным, обладать широким температурным диапазоном, выдерживать большое число циклов «нагрев–охлаждение», обладать низкой токсичностью и не оказывать коррозионного воздействия на металлические материалы. Анализ данных литературы показывает, что в качестве таких теплоносителей могут быть использованы н-алканы, а также их смеси, в том числе включающие циклоалканы.

В качестве объектов исследования для поиска новых теплоносителей выбрана система

н-нонадекан (н-С₁₉H₄₀) – циклододекан (С₁₂H₂₄). Предварительный прогноз фазовой диаграммы данной двухкомпонентной системы осуществлялся с использованием теории идеальных растворов, в рамках которой было применено упрощённое уравнение растворимости (уравнение Шредера – Ле Шателье) [1, 2]:

$$\ln X_A = \frac{\Delta_m H_A (T_e - T_A)}{RT_e T_A},$$

где X_A – мольная доля компонента А в расплаве; $\Delta_m H_A$ – мольная энтальпия плавления вещества А, Дж/моль; T_e – температура плавления эвтектического состава, К; T_A – температура плавления чистого компонента А, К; R – мольная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль К.

При нормальном давлении С₁₉H₄₀ имеет две модификации [3]. Фаза II переходит в гексагональную фазу I (ротационный переход) при $t = 21.5^\circ\text{C}$ с $\Delta H = 14.2$ кДж/моль и $\Delta V = 13.8$ см³/моль. Плавится фаза I при 31.5°C с $\Delta H = 37.6$ кДж/моль и $\Delta V = 46$ см³/моль [3]. Первым был исследован состав, отвечающий расчётному значению эвтектики. На кривой нагревания сплава состава, отвечающего расчётному составу эвтектики, отмечено два термоэффекта (22.1 °С и 20.4 °С). По характеру термограмм было выявлено, что расчётная температура эвтектики не отвечает экспериментально найденному значению. В связи с этим было проведено исследование фазовых равновесий в системе методом ДТА для выявления координат эвтектики.

Результаты и их обсуждение

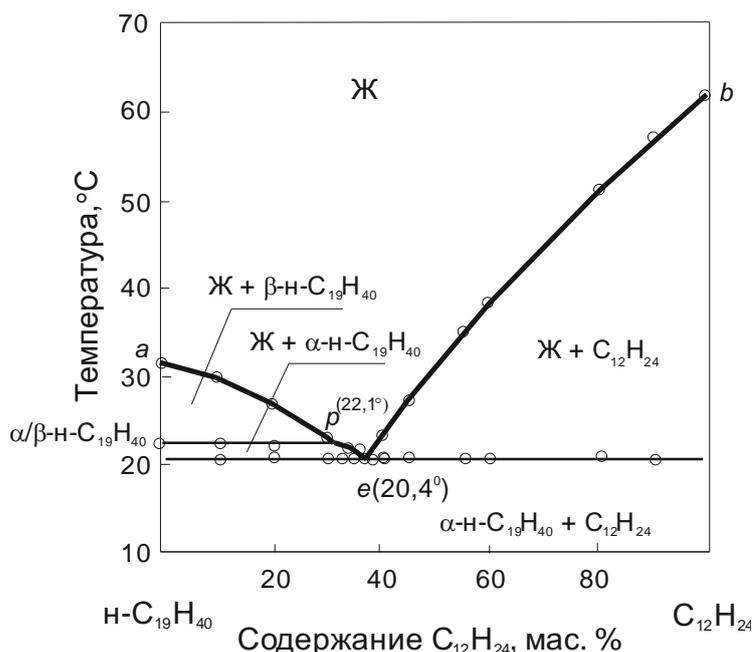
Экспериментальное исследование проводили с использованием установки на базе дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр ДСК) [4]. Через термостатируемый кожух с помощью термостата U10 постоянно пропускалась вода температурой $40 \pm 0,1$ °С. Нагревание исследуемых составов проводили со скоростью 4 град/мин. Погрешность в измерении температуры составляла $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Составы готовили из веществ заводского изготовления квалификаций «ч» и «р.а.»



с содержанием основного вещества не менее 99 мас. % методом точных навесок. Термограммы снимали в диапазоне от минус 70 до плюс 70 °С.

Фазовая диаграмма системы н-нонадекан – циклододекан была построена по совокупности кривых нагревания 13 смесей (рисунок, таблица). Система н-нонадекан – циклододекан относится к системам эвтектического типа. Сплав эвтектического состава содержит 63.0 мас. % н-С₁₉H₄₀; 37.0 мас. % С₁₂H₂₄ и имеет температуру кристаллизации 20.4°С. Фазовая диаграмма системы

представлена пятью полями: выше ликвидуса *aeb* – Ж; ниже линии ликвидуса Ж + α-н-С₁₉H₄₀; Ж + β-н-С₁₉H₄₀; Ж + н-С₁₂H₂₄; ниже линии ликвидуса – α-н-С₁₉H₄₀ + С₁₂H₂₄. Поля соприкасаются по трём линиям моновариантных состояний: линия *ap*: Ж ⇌ β-н-С₁₉H₄₀; *pe*: Ж ⇌ α-н-С₁₉H₄₀; линия *eb*: Ж ⇌ С₁₂H₂₄. Линии моновариантных равновесий пересекаются с линией трёхфазного нонавариантного равновесия в точке, отвечающей составу жидкой фазы двойной эвтектики (Ж ⇌ α-н-С₁₉H₄₀ + С₁₂H₂₄).



Фазовая диаграмма системы н-нонадекан – циклододекан

Растворимость компонентов системы н-С₁₉H₄₀ – С₁₂H₂₄

Содержание, мас. %		Температура, °С
С ₁₉ H ₄₀	С ₁₂ H ₂₄	
100.0	0.0	31.5
90.0	10.0	29.4
80.0	20.0	27.2
75.0	25.0	23.1
70.0	30.0	22.1
65.0	35.0	21.3
63.0	37.0	20.4
60.0	40.0	23.0
55.0	45.0	27.4
45.0	55.0	35.1
40.0	60.0	38.4
10.0	90.0	51.0
0.0	100.0	62.0

1. Система н-нонадекан–циклододекан относится к системам эвтектического типа, сплав эвтектического состава содержит 63.0 мас. %

н-С₁₉H₄₀, 37.0 мас. % С₁₂H₂₄ и имеет температуру кристаллизации 20.4°С.

2. Сплав, отвечающий эвтектическому составу в исследованной системе, может быть использован в качестве среднетемпературного теплоносителя в гелиоэнергетике и теплоэнергетике.

Список литературы

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : справ. пособие. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1982. 592 с.
2. Гаркушин И. К., Колядо А. В., Дорохина Е. В. Расчёт и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург : УрО РАН, 2011. 191 с.
3. Wurflinger A., Schneider G. M. Investigation of the Rotational Transition of several n-alkanes // Berichte der Bunsengesellschaft. 1973. Bd. 77, № 2. S. 121.
4. Мощенский Ю. В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.