

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
*Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования*
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

На правах рукописи

Соболев Александр Юрьевич



**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ СОЛЕЙ НАТРИЯ И ИХ
СМЕСЯХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТАНОВКАХ
ТЕПЛОАККУМУЛЯЦИИ**

Специальность 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Макеевка–2018

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка

Научный руководитель **Александров Валерий Дмитриевич,**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Недопекин Фёдор Викторович,**
доктор технических наук, профессор,
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет», г. Донецк, профессор кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии им. И.Л. Повха

Гнитиёв Павел Александрович
кандидат технических наук,
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, доцент кафедры технической теплофизики

Ведущая организация: Образовательная организация высшего профессионального образования «Донецкая академия транспорта», г. Донецк

Защита состоится 23 ноября 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 01.016.03 при ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» по адресу: 83001, г. Донецк, проспект Театральный, 13, ауд. 264.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» по адресу: 83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24, <http://science.donnu.ru>.

Автореферат разослан _____ 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 01.016.03
доктор технических наук, профессор

В.К. Толстых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современных исследованиях по проблемам промышленной теплоэнергетики к числу актуальных направлений относится создание новых и совершенствование имеющихся методов экспериментального анализа и расчета процессов теплообмена в многофазных средах применительно к тепловым процессам в установках для эффективного использования тепловой энергии, в частности тепловых аккумуляторов. С целью совершенствования теплоэнергетических устройств этого типа создаются новые теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) с заданными характеристиками и свойствами.

В качестве достаточно перспективного направления развития технологии аккумуляции тепловой энергии в настоящее время рассматривается аккумулирование за счет фазовых превращений (плавления и кристаллизации) в ТАМ. Использование теплоты плавления для аккумулирования тепла обеспечивает высокую плотность запасаемой энергии при использовании небольших перепадов температур и достаточно стабильную температуру теплоносителя на выходе из аккумулятора теплоты.

Теоретические и экспериментальные исследования процессов теплопереноса в тепловых установках, использующих фазопереходные ТАМ, необходимы для подбора эффективных составов, оптимизации процессов зарядки-разрядки теплового аккумулятора и увеличения срока его эксплуатации. Наиболее часто в качестве ТАМ используют кристаллогидраты солей и их смеси, что обусловлено их низкой стоимостью, большим теплосодержанием и высокой безопасностью при эксплуатации. Оптимизация параметров тепловых технологических процессов, в которых задействованы тепловые аккумуляторы, позволяет повысить их КПД и также продлить срок его эксплуатации.

Вместе с тем при эксплуатации ТАМ можно столкнуться с определенными проблемами: снижением теплоты фазового перехода с течением времени, значительным переохлаждением перед началом фазового перехода, расслоением компонентов ТАМ. Фазовые превращения в ТАМ характеризуются сложностью релаксационных и гистерезисных процессов. Поскольку точная структура их водных растворов и ее изменение при фазовых превращениях во многих случаях детально не изучены, необходимы систематические экспериментальные исследования влияния многочисленных факторов (в особенности термической предыстории жидкой фазы) на кинетику массовой кристаллизации, а также расширение номенклатуры исследуемых объектов. В этой связи особенно важным является проведение подобных исследований для ранее не изученных перспективных материалов, каковыми являются кристаллогидраты солей натрия, их водные растворы и смеси.

Представленные соображения обуславливают актуальность тематики исследований данной работы для создания новых конструкций установок

теплоаккумуляции, обладающих улучшенными эксплуатационными технико-экономическими характеристиками, обусловленными использованием фазопереходных теплоаккумулирующих материалов на основе кристаллогидратов солей натрия.

Связь работы с научными программами, планами, темами:

Работа связана с тематикой конкурсного исследовательского проекта «Развитие фундаментальных основ физико-химической кинетики зародышеобразования и кристаллизации переохлажденных расплавов с целью получения материалов с заданной структурой и свойствами» (МОНУ, № 0106U002595, 2006-2009 гг.); Межгосударственного конкурсного исследовательского проекта «Разработка и химическая/физическая модификация теплоаккумулирующих материалов на основе физико-химического моделирования фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных смесей» (МОН Республики Казахстан, №0113РК00961, 2013-2015гг.); внутривузовского исследовательского проекта «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО ДонНАСА МОН ДНР, К-2-15-16, 2016-2020 гг.).

Цель работы заключается в получении данных о теплофизических закономерностях фазовых переходов в теплоаккумулирующих материалах на базе кристаллогидратов солей натрия и их смесей в виде разработки усовершенствованных методик их экспериментального и теоретического анализа.

Для реализации этой цели в работе ставятся и решаются следующие **задачи**:

- экспериментальное исследование процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов десятиводного карбоната натрия (КН-10), трехводного ацетата натрия (АН-3), пятиводного тиосульфата натрия (ТСН-5), десятиводного сульфата натрия (СН-10) и их смесей с учетом химических и фазовых превращений;
- установление условий, влияющих на переохлаждения, как одну из важнейших характеристик работоспособности ТАМ;
- экспериментальное изучение процессов фазовых превращений в ТАМ на основе водных растворов карбоната, ацетата, тиосульфата, сульфата натрия и построение равновесных и неравновесных диаграмм состояния в системах вода–КН-10, вода–АН-3, вода–ТСН-5, вода–СН-10 с целью подбора оптимального по теплоэнергетическим характеристикам состава;
- построение равновесных и неравновесных диаграмм состояния бинарных смесей кристаллогидратов КН-10–АН-3, КН-10–ТСН-5, СН-10–АН-3 с целью создания ТАМ, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками;
- построение математической модели, описывающей процессы плавления и кристаллизации кристаллогидратов, использующихся в качестве ТАМ.
- установление условий наиболее эффективного использования кристаллогидратов и их бинарных смесей в качестве ТАМ для применения в

теплоэнергетических установках на основании анализа полученных экспериментальных и теоретических данных.

Объект исследования: характеристики фазовых превращений ТАМ в виде кристаллогидратов солей натрия и их водных растворов.

Предмет исследования: закономерности плавления и кристаллизации кристаллогидратов карбоната, ацетата, сульфата, тиосульфата натрия и их смесей.

Методы исследования: циклический термический анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, методы математической обработки экспериментальных данных, математическое моделирование процессов нестационарной теплопроводности, теоретическое построение диаграмм состояния, экспериментальный метод измерения электропроводности, методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Научная новизна полученных результатов исследования заключается в том, что:

- впервые описан и систематизирован широкий спектр термодинамических и кинетических характеристик процессов фазовых превращений кристаллогидратов из водных растворов для выяснения механизмов, определяющих структуру и свойства ТАМ;

- впервые установлены оптимальные температурные режимы эксплуатации ТАМ на основе самостоятельных кристаллогидратов, их водных растворов, а также смесей кристаллогидратов, при которых переохлаждения рабочих тел минимальны, а кристаллизация (разрядка теплоаккумулятора) проходит квазиравновесно;

- впервые установлены две разновидности термического гистерезиса для кристаллогидратов ТСН-5, растворов и смесей, содержащих ТСН-5, заключающиеся в том, что при постоянной скорости нагревания и охлаждения обнаружено резкое понижение температуры плавления от 48 °С в первом цикле до 31 °С во втором и последующих циклах нагревания и охлаждения, что послужило основанием для пересмотра соответствующих диаграмм состояния и построению метастабильных диаграмм;

- впервые построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях водных растворов кристаллогидратов КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5, на основании которых предложены оптимальные составы ТАМ и условия препятствования переохлаждениям;

- впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в бинарных смесях кристаллогидратов КН-10–ТСН-5, КН-10–АН-3, АН-3–СН-10; установлено, что все они имеют эвтектический вид; установлена общая для всех смесей кристаллогидратов закономерность уменьшения переохлаждений по мере приближения к эвтектическим составам, что позволяет использовать данные смеси в усовершенствованных теплоэнергетических установках в качестве ТАМ.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований фазопереходных явлений в кристаллогидратах КН-10, АН-3, ТСН-5, СН-10, а также в их смесях и водных растворах;
- неравновесные диаграммы состояния водных растворов кристаллогидратов солей натрия, а также равновесные и неравновесные диаграммы состояния смесей кристаллогидратов КН-10–ТСН-5, КН-10–АН-3, АН-3–СН-10, как научная основа для разработки способов создания ТАМ;
- трактовка результатов исследований на основе взаимосвязи структуры жидких растворов и кристаллогидратов.

Практическое значение. Полученные экспериментальные данные существенно пополняют банк данных физических и теплотехнических параметров кристаллогидратов, которые могут быть использованы для управления структурой и свойствами смесей кристаллогидратов, как рабочих тел в установках теплоаккумуляции.

Разработанные диаграммы состояния могут быть использованы в виде справочной литературы.

Установлены, описаны и систематизированы данные о свойствах эвтектических смесей водных растворов кристаллогидратов, которые являются основой для рекомендации по практическому использованию кристаллогидратов в качестве тепло- и холодоаккумулирующих материалов.

Результаты работы внедрены в учебные курсы образовательных программ подготовки специалистов ОУ «Бакалавр» «Централизованное теплоснабжение» и «Автономные системы теплоснабжения» и в учебные курсы ОУ «Магистр» «Повышение эффективности систем тепло-, газоснабжения и вентиляции», что отражено в учебных программах вышеуказанных дисциплин ДонНАСА.

Достоверность результатов работы подтверждается соответствующей точностью и тарировкой измерительных систем (сертификаты поверки приборов), воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных компьютерных аппаратных и программных средств сбора и обработки данных, удовлетворительным согласованием отдельных тестовых результатов работы с работами других исследователей.

Личный вклад соискателя. Все основные экспериментальные и теоретические результаты исследований получены лично соискателем. Им осуществлена разработка и изготовление экспериментальной установки для автоматического управления режимами термографирования ТАМ с применением совмещенных методов термического анализа; сбор экспериментальных данных по тепловым процессам в ТАМ; обработка экспериментальных данных методами математической статистики; научное обоснование выбора температурных режимов при эксплуатации ТАМ на основе кристаллогидратов; научное обоснование метода построения новых ТАМ на основе кристаллогидратов.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены, доложены и обсуждены на 11 разноуровневых конференциях, в том числе: XVII Международной конференции по химической термодинамике, (Казань, 2009); Четвертой Всеукраинской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, (Донецк, 2010); Международной научной конференции «Химическая термодинамика. Фазовые равновесия и термодинамические характеристики компонентов», (Донецк, 2010); XVIII Международной конференции по химической термодинамике, (Самара, 2011); VI Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», (Тверь, 2016), Международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании», (Москва, 2016); Международной научной конференции по термическому анализу, (С.-Петербург, 2016).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе: в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР – 5; в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР и включенных в международные наукометрические базы – 4; в других изданиях – 9; патент на полезную модель – 1.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, общего вывода и списка литературы из 101 наименования. Диссертация изложена на 148 страницах основного текста, включая 90 рисунков (в том числе 16 фотографий), 61 формулу и 14 таблиц.

Основное содержание диссертации.

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, характеризуется степень ее разработанности, определяются цели и задачи, осуществляется выбор предмета и объекта исследования, определяются методологические основания исследования, теоретическая и практическая значимость результатов исследования.

В первом разделе проводится литературный и патентный поиски, которые показывают, что ТАМ находят широкое применение в самых разнообразных промышленных объектах: стеновых панелях зданий (рис. 1.1), двигателях тепловозов и автомобилей, теплицах (рис. 1.2) и т.д.

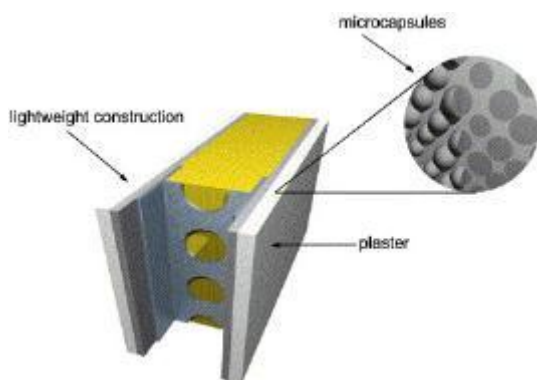


Рис. 1.1. Микрокапсулы ТАМ в стеновых панелях.

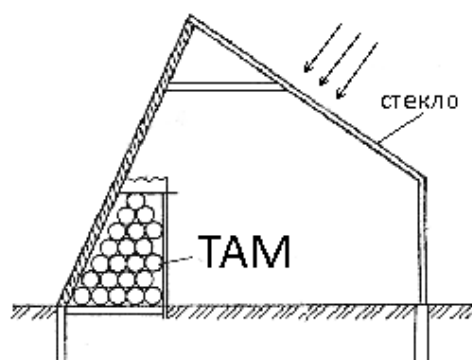


Рис. 1.2. Схема теплицы с пассивным тепловым аккумулятором.

Для использования в качестве ТАМ к кристаллогидратам предъявляют следующие требования:

- фазовый переход должен сопровождаться поглощением и выделением достаточно большого количества теплоты;
- кристаллогидрат должен иметь незначительное переохлаждение при кристаллизации;
- фазовый переход должен происходить в заданном интервале температур;
- кристаллогидрат должен обладать хорошей воспроизводимостью свойств на протяжении большого числа фазопереходных циклов без ухудшения эффекта скрытой теплоты;

Всем этим требованиям удовлетворяют кристаллогидраты карбоната (КН-10), ацетата (АН-3), тиосульфата (ТСН-5) и сульфата (СН-10) натрия, лежащих в основе исследований в данной диссертации.

Однако, наряду с очевидными плюсами использования ТАМ имеют место проблемы при их эксплуатации. Так, при непрерывном термоциклировании ТАМ значительно переохлаждаются, а их смеси, зачастую, расслаиваются после нескольких циклов, что приводит к ухудшению тепловых характеристик ТАМ. Это связано с тем, что поиск наиболее эффективных ТАМ зачастую носит выборочный и случайный характер. Отмечается недостаточность экспериментальных данных, характеризующих фазовые переходы типа плавление – кристаллизация и гидратационные явления в кристаллогидратах и их смесях.

Показано, что для анализа получаемых результатов требуется привлечение теоретических основ термодинамики и кинетики фазовых превращений. Таким образом, на основании критического обзора литературы сформулированы цель и поставлены задачи исследования.

Во **втором разделе** описаны методики проведения экспериментов.

В работе использовались стандартные методы исследования: циклический термический анализ (ЦТА), дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия, метод измерения электрической проводимости.

Для каждого метода исследования приведены доверительные интервалы, в пределах которых с вероятностью равной 0,95, находились значения соответствующих параметров, представленных в диссертации. В работе использовались ХА термопары с открытым спаем диаметром 0,5 мм и диаметром проводов 0,2 мм.

Фотографии экспериментальных установок приведены на рис. 2.1-2.2.



Рис. 2.1. Экспериментальная установка для малых образцов.

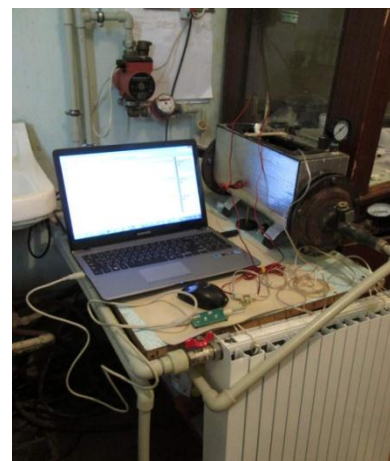


Рис. 2.2. Экспериментальная установка для больших образцов.

Основная доля экспериментов приходилась на образцы массами 0,5г и скорости охлаждения от 0,1 до 0,2 К/с. Число образцов каждого состава лежало в пределах от 5 до 20, как от одной, так и разных поставок того или иного вещества. Скорости нагрева и охлаждения подбирались так, чтобы длительность одного термоцикла была сопоставима с существующими тепловыми аккумуляторами. Запись кривых ЦТА и ДТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи измерителя-регулятора температуры ТРМ202 фирмы «Овен», цифрового двухканального термометра UNI-T и компьютера. Количество термоциклов на каждом составе – не менее 10. Потерю массы воды в кристаллогидратах исследовали на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey. Для ДСК использовался термоаналитический комплекс Du Pont 9900 в условиях линейного повышения температуры со скоростью 0.17 К/с. Микроструктуру кристаллогидратов изучали методом оптической микроскопии на микроскопах МБС-10 и поляризационном МИН-6. Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом, встроенным в микроскоп. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3. Ошибки измерений оценивались при помощи статистических функций Microsoft Excel и Microcal Origin. Моделирование осуществлялось в среде Mathcad.

В третьем разделе рассмотрены особенности кристаллизации кристаллогидратов карбоната, ацетата, тиосульфата и сульфата натрия из собственной кристаллизационной воды, т.к. на их основе создано большое количество различных ТАМ.

Поскольку при эксплуатации ТАМ при значительных перегревах рабочего тела возникают значительные переохлаждения, методами ЦТА и ДТА исследовали влияние термической предыстории жидкой фазы на характер и параметры кристаллизации кристаллогидратов. Нами установлены условия перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практически отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с

существенным переохлаждением в зависимости от степени перегрева раствора относительно температуры плавления. В качестве примера на рис. 3.1 приведены термограммы КН-10, характеризующие это явление. Фактором, влияющим на характер последующей кристаллизации, является максимальная температура нагрева жидкой фазы. В случае, если эта температура превышает некоторую критическую T_k (величина T_k зависит от вещества), кристаллизация происходит неравновесно. Такой процесс разрядки теплового аккумулятора (сначала охлаждение до низкой температуры, а после начала взрывной кристаллизации резкое выделение большого количества теплоты) является неприемлемым. Следовательно, в процессе эксплуатации таких аккумуляторов необходимо строго регулировать верхнюю температурную границу.

На рис. 3.2 представлены зависимости переохлаждений жидких фаз от предварительных перегревов для исследуемых кристаллогидратов, демонстрирующих переход от КРК к НРВК.

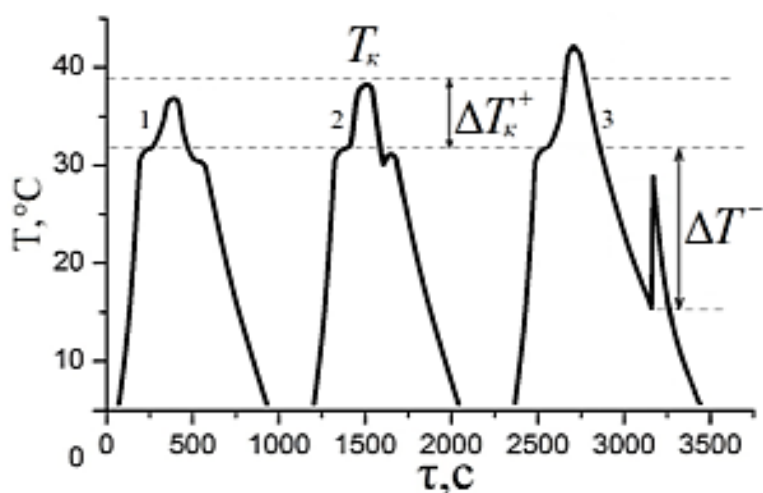


Рис. 3.1. Термограммы нагрева и охлаждения КН-10, характеризующие переход от квазиравновесной кристаллизации (термограмма 1) к неравновесно-взрывной (термограмма 3) в зависимости от величины предварительного перегрева раствора.

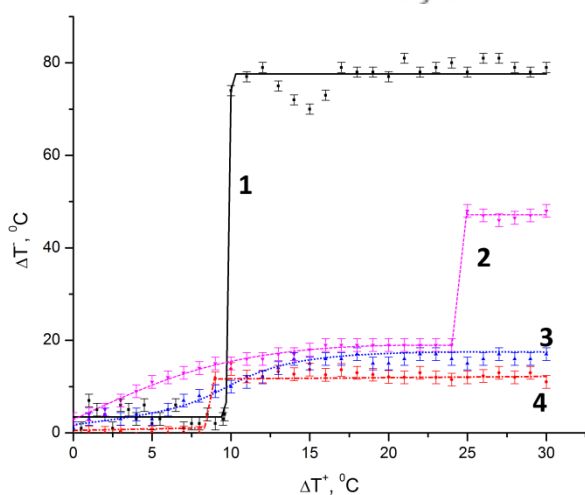


Рис. 3.2. Зависимость переохлаждений от величин предварительного перегрева для расплавов кристаллогидратов ацетата (1), тиосульфата (2), сульфата (3) и карбоната (4) натрия.

Установлено также, что на средние переохлаждения при НРВК не влияют ни дальнейшие нагревы жидкой фазы выше температуры T_k , ни число термоциклов.

Впервые на кристаллогидрате ТСН-5 обнаружено явление понижения температуры плавления в зависимости от номера термоцикла (рис. 3.3): если в первом термоцикле фиксируется температура плавления 48°C , совпадающая со

справочным значением, то во втором и последующих термоциклах температура плавления становится равной $\sim 31^\circ\text{C}$. Такое поведение ТСН-5, наряду с переохлаждением значительно затрудняет его использование в энергосберегающих установках ввиду нестабильности рабочего диапазона температур.

Восстановление первоначальной температуры плавления 48°C происходит через несколько часов выдержки при низких температурах. Этот эффект можно связать с явлением дегидратации ТСН-5 и образованием ТСН-4, имеющим температуру плавления $\sim 31^\circ\text{C}$. Данное явление учтено при построении равновесных и неравновесных диаграмм состояния в системах H_2O – ТСН-5, КН-10–ТСН-5.

Такое явление можно назвать явлением термического гистерезиса, когда при равных условиях нагревания и охлаждения кривые нагревания и охлаждения существенно не совпадают.

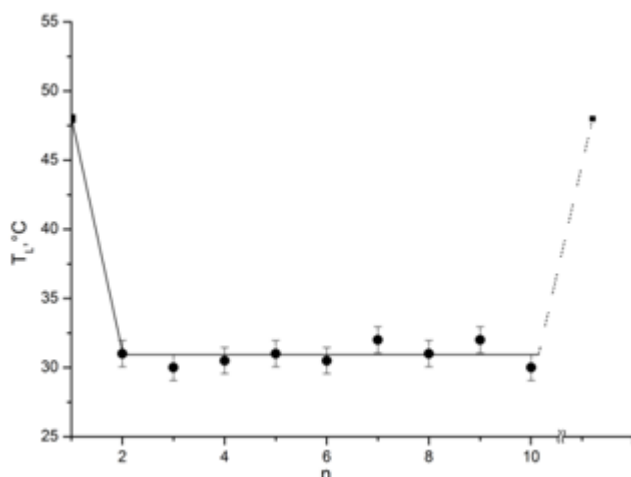


Рис. 3.3. Зависимость температуры плавления T_L ТСН-5 от номера n термоцикла.

При этом установлено два вида гистерезисов: ТГ-1, (рис. 3.4а), ТГ-2 (рис. 3.4б), а также комбинированный гистерезис (КГ) (рис. 3.4в). ТГ-1 возникает при сравнении равновесного процесса кристаллизации (участок dce) с неравновесным (участок de_{ke}), при этом температура плавления совпадает с равновесной температурой T_S , но кристаллизация начинается при температуре существенно ниже T_S . ТГ-2 возникает при существенном несовпадении температуры T_S равновесной кристаллизации (участок $kbcd'$) с температурой плавления T_L (участок $d'hk$). ТГ-1 проявляется на воде, КН-10 и СН-10, а ТГ-2 и КГ — на ТСН-5. Для последнего возможен также комбинированный гистерезис, сочетающий в себе признаки ТГ-I и ТГ-II.

Установленные выше явления сопоставлены со структурными изменениями, происходящими в жидкой и твердой фазах по мере нагревания и охлаждения.

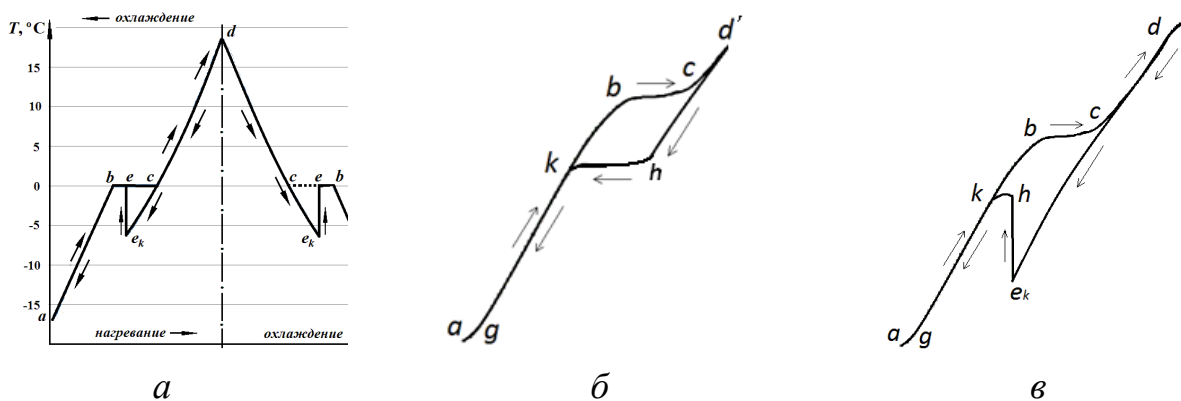


Рис. 3.4. Кривые нагревания и охлаждения, образующие термические гистерезисы ТГ-I (а), ТГ-II (б), КГ (в).

В четвертом разделе приводятся данные по исследованию кристаллизации кристаллогидратов из водных растворов и воды.

Поскольку, как показано выше, индивидуальные кристаллогидраты не отличаются стабильностью теплофизических параметров при многократном термоциклировании, были исследованы водные растворы кристаллогидратов вода – КН-10, вода – ТСН-5, вода – СН-10, вода – АН-3. По результатам исследований были построены неравновесные диаграммы состояния в заэвтектических областях, на основании которых установлено снижение переохлаждений при приближении составов водных растворов к эвтектическим.

В частности, на рис. 4.1 приводится уточненная диаграмма состояния вода – ТСН-5, с учетом явления понижения температуры плавления ТСН-5, описанного в разделе 3. В диаграмме учтено существование метастабильной твердой фазы ТСН-4.

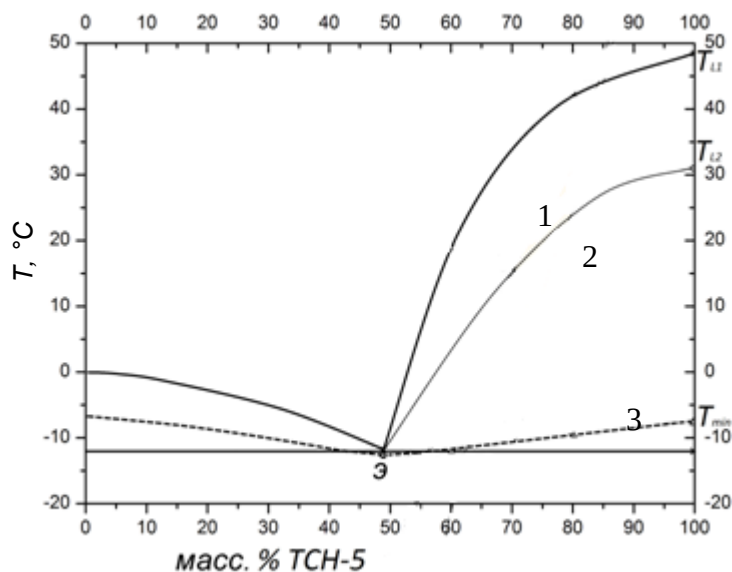


Рис. 4.1. Диаграмма состояния вода – ТСН-5 и вода – ТСН-4: 1 – линия ликвидуса в системе вода – ТСН-5, 2 – линия ликвидуса в заэвтектической области в системе вода – ТСН-4, 3 – граница метастабильности, линия солидуса.

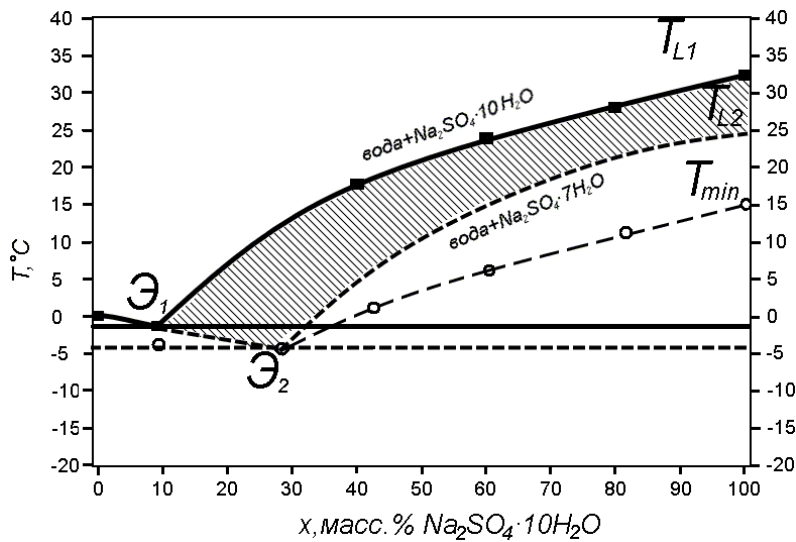


Рис. 4.2. Диаграммы состояния вода – СН-10, вода – СН-7.

На основании полученных термограмм нагревания и охлаждения был смоделирован процесс фазового перехода в цилиндрическом тигле. Уравнение теплопроводности в данной задаче имеет вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + g, \quad (1)$$

где c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, T – температура, t – время, r – координата, λ – коэффициент теплопроводности, g – мощность тепловых источников в единице объема вещества. T_n^j – температура в узле с координатами $r = (N - n)h$ и $t = j\tau$, где n – номер ячейки, j – номер шага по времени, N – число ячеек от граничного слоя до середины цилиндра.

Граничное условие для поверхности цилиндра ($n=0$) представляет собой уравнение теплового баланса для прилегающего к границе слоя толщиной h . Через поверхность цилиндра проходит тепловой поток

$$q_0^j = \alpha(\theta^j - T_0^j), \quad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, θ^j – температура окружающей среды, T_0^j – температура граничной ячейки.

Уравнение (1) можно заменить разностным:

$$c_n^j \rho_n^j \frac{T_n^{j+1} - T_n^j}{\tau} = \lambda_n^j \frac{T_{n-1}^{j+1} - 2T_n^{j+1} + T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + (\lambda_n^j - \lambda_{n+1}^j) \frac{T_n^{j+1} - T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + \frac{\lambda_n^j}{N-n} \cdot \frac{T_n^{j+1} - T_{n+1}^{j+1}}{h^2} + g, \quad (3)$$

и ввести коэффициенты $a_n = -1$, $b_n = 1 + \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} + \frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} - \frac{1}{N-n}$,

$c_n = -\frac{\lambda_{n+1}^j}{\lambda_n^j} + \frac{1}{N-n}$, $f_n = \frac{c_n^j \rho_n^j h^2}{\lambda_n^j \tau} T_n^j + \frac{gh^2}{\lambda_n^j}$, в результате чего уравнение (3)

примет вид:

$$a_n T_{n-1}^{j+1} + b_n T_n^{j+1} + c_n T_{n+1}^{j+1} = f_n. \quad (4)$$

Начальное условие задает начальное распределение температуры вдоль радиуса цилиндра:

$$T_n^0 = T_i. \quad (5)$$

Доля первоначально закристаллизованной фазы при неравновесно-взрывной кристаллизации оценивалась, как

$$\eta_n^{j+1} = \eta_n^j - c_n^j \rho_n^j (T_n^{j+1} - T_t) / (L\rho) \quad (6)$$

где L – энтальпия плавления, а тепловая мощность, выделяющаяся в единице объема вещества,

$$g_n^j = \pm c_n^j \rho_n^j (T_n^j - T_t) \tau. \quad (7)$$

Решение методом сеток уравнения теплопроводности (1) с граничным условием (2) и начальным условием (5) позволило рассчитать термограммы для воды и кристаллогидратов. Результаты расчетов для воды приведены в табл. 4.1, а на рис. 4.1 представлены экспериментальные и рассчитанные термограммы.

Таблица 4.1. Экспериментальные данные: m – массы, $V_{\text{охл}}$ – скорости охлаждения, ΔT^- – наблюдаемое переохлаждение, τ_1 – «время жизни» жидкой фазы в переохлажденном состоянии, τ_2 – период взрывной кристаллизации, τ_3 – время изотермической кристаллизации образца при температуре плавления, τ – время квазиравновесной кристаллизации.

	m , г	$V_{\text{охл}}$, К/с	ΔT^- , К	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_3 , с	τ , с
H ₂ O	0,5	0,1	8	222	1,0	90	230

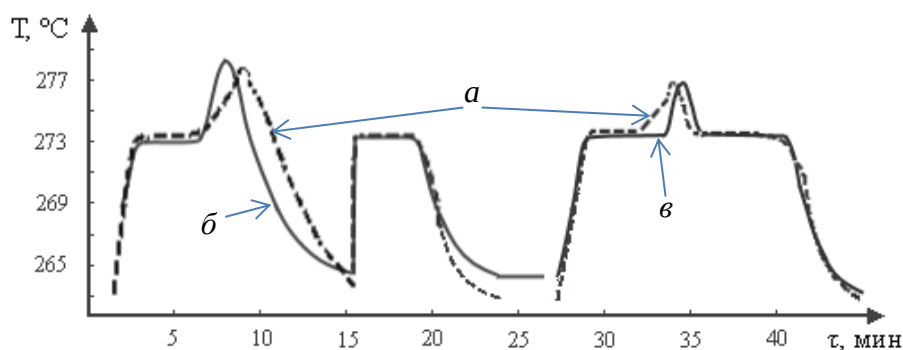


Рис. 4.1. Экспериментальные (а) и расчетные (б, в) термограммы, характеризующие плавление и кристаллизацию капли воды: б – кристаллизацию неравновесно-взрывного типа; в – кристаллизацию квазиравновесного типа.

Таким образом, можно констатировать удовлетворительное совпадение экспериментальных кривых с расчетными. Расчетные кривые отображают наблюдаемые в эксперименте последовательные этапы термоциклирования (нагрев, плавление, охлаждение) и различные виды кристаллизации: квазиравновесной без переохлаждения и неравновесно-взрывной с соответствующим переохлаждением.

В пятом разделе исследовались свойства бинарных смесей кристаллогидратов, поскольку они позволяют существенно расширить

диапазон рабочих температур теплоэнергетических установках с использованием ТАМ. С этой целью построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния бинарных систем кристаллогидратов КН-10–АН-3 (рис. 5.1), КН-10–ТСН-5 (рис. 5.2), СН-10–АН-3 (рис. 5.3). Установлено, что диаграммы КН-10–АН-3, КН-10–ТСН-5, СН-10–АН-3 являются эвтектическими с координатами эвтектик: 27 масс.% КН-10 при $T_L = -0.9^\circ\text{C}$, 66 масс.% КН-10 при $T_L = -11^\circ\text{C}$, 50 масс.% АН-3 при $T_L = 26^\circ\text{C}$ соответственно.

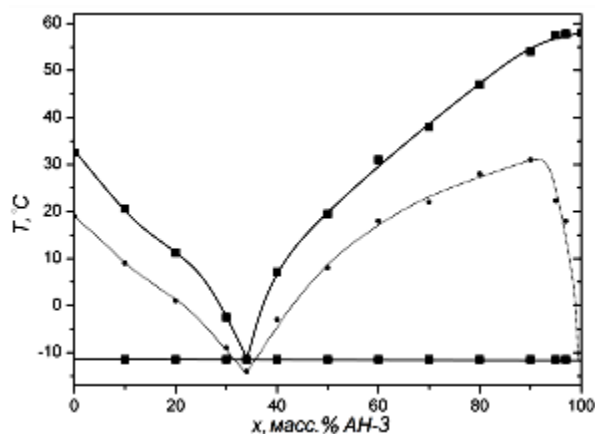


Рис.5.1. Равновесная (жирные линии) и неравновесная (тонкие линии) диаграммы состояния системы кристаллогидратов КН-10 – АН-3.

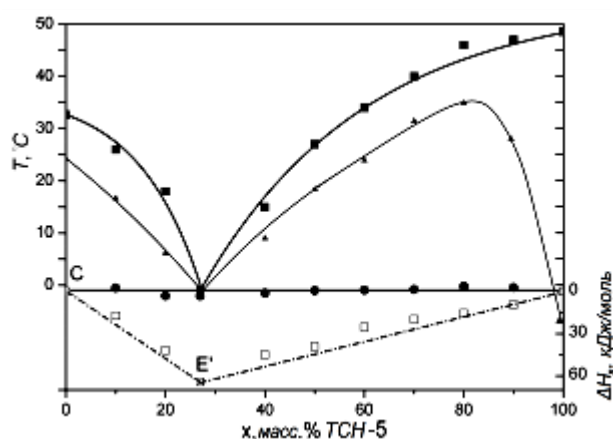


Рис.5.2. Равновесная (жирные линии) и неравновесная (тонкие линии) диаграммы состояния системы КН-10 – ТСН-5 и треугольник Таммана (снизу).

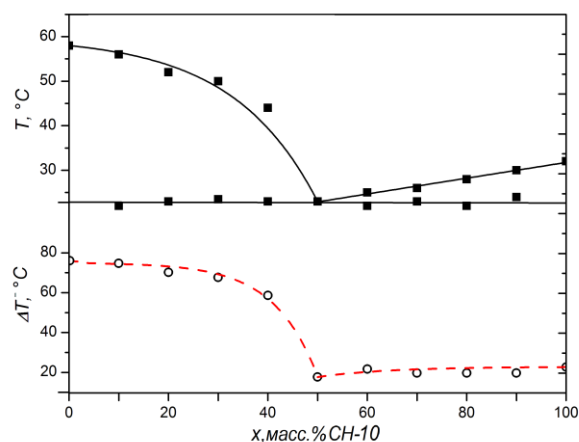


Рис.5.3. Равновесная диаграмма состояния в системе АН-3–СН-10; ■, – экспериментальные температуры ликвидуса и солидуса; ○ - переохлаждения смесей относительно температур ликвидуса.

Эвтектические составы можно рекомендовать для использования в качестве ТАМ без посторонних добавок, уменьшающих переохлаждение.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В работе решена научная задача, которая связана с совершенствованием промышленных теплоэнергетических систем и разработке более совершенного теплотехнического оборудования и заключается в установлении закономерностей равновесной и неравновесной кристаллизации ТАМ на примере часто используемых рабочих тел тепловых аккумуляторов: кристаллогидратов карбоната, тиосульфата, ацетата, сульфата натрия и их смесей из водных растворов.

1. Методами термического анализа изучена кристаллизация КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды. Для КН-10 и АН-3 установлены, а для ТСН-5 и СН-10 подтверждены температуры прогрева жидкой фазы, выше которых происходит переход от КРК с незначительным переохлаждением к НРВК с большим переохлаждением; эти температуры задают рабочую область ТАМ на основе перечисленных кристаллогидратов, что позволяет оптимизировать параметры тепловых процессов и разрабатывать оптимальные схемы установок, аккумулирующих теплоту.

2. Для ТСН-5 установлено резкое падение температуры плавления T_L от 48°C в первом цикле до 31°C во втором и последующих циклах нагревания–охлаждения; восстановление начальной температуры плавления (48°C) происходило после длительной (>10 ч) выдержки жидкой фазы при температурах ниже 0°C . Это явление необходимо учитывать при создании ТАМ с участием ТСН-5.

3. Методами термического анализа изучена кристаллизация кристаллогидратов из водных растворов солей натрия; построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях систем вода – кристаллогидрат (КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5), которые можно использовать при разработке теоретических основ создания безотходных тепловых технологических установок.

4. Впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в системах КН-10 – ТСН-5, КН-10 – АН-3, АН-3 – СН-10; установлено, что они относятся к эвтектическому типу с эвтектиками: 27 масс.% ТСН-5 при $T_э = -0.9^\circ\text{C}$, 34 масс.% АН-3 при $T_э = -11^\circ\text{C}$, 50 масс.% СН-10 при $T_э = 19^\circ\text{C}$, во всех системах степени переохлаждения водных растворов имеют тенденцию к уменьшению по мере приближения к эвтектическому составу; перечисленные эвтектические смеси кристаллогидратов удовлетворяют основным требованиям, предъявляемых к ТАМ, поэтому они могут рекомендоваться к эксплуатации в соответствующих тепловых аккумуляторах и при оптимизации схем энергетических установок для трансформации энергоносителей.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР

1. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.А. Фролова,

И.В. Сельская, С.Г. Бугасова, Н.В. Щебетовская, Д.П. Лойко, В.Н. Ардачев, О.Е. Сильченко, М.В. Стасевич, **А.Ю. Соболев** // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Вып. 2009-1(75). – 2009. – С. 100–103.

2. Александров, В.Д. Кристаллизация гидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Физика и химия твердого тела. – 2011. – Т.12. – №2. – С. 407–410.

3. Постников, В.А. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе ацетат натрия тригидрат – сульфат натрия декагидрат: [Текст] / В.А. Постников, В.В. Нижник, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – №17(187). – С. 33–37.

4. Александров, В.Д. Тепловые эффекты при плавлении и кристаллизации в системе карбонат натрия десятиводный – сульфат натрия десятиводный установленные методом ДТА: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 19(199). – 2012. – С. 45–48.

5. Соболев, А.Ю. Исследование фазовых превращений трехводного ацетата натрия методами термического анализа: [Текст] / **А.Ю. Соболев** // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 1(22). – 2014. – С. 30–37.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР и включенных в международные наукометрические базы

6. Александров, В.Д. Диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев** // Неорганические материалы. – Т. 50, №7. – 2014. – С. 739–744. **Тоже:** Alexandrov, V.D. Phase diagram of the $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ system: [Текст] / V.D. Aleksandrov, **A.Yu. Sobolev** // Inorganic Materials. – Vol. 50, №7. – 2014. – P. 686–690.

7. Александров, В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при неравновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики: [Текст] / В.Д. Александров, С.А. Фролова, **А.Ю. Соболев**, О.В. Соболев, Н.В. Щебетовская // Металлы. – № 5. – 2015. – С. 75–81. **Тоже:** Alexandrov, V.D. Geometrical thermodynamics analysis of the change in the Gibbs energy during the nonequilibrium solidification of eutectic alloys: [Текст] / V.D. Alexandrov, S.A. Frolova, A.Y. Sobolev, O.V. Sobol // Russian Metallurgy (Metally). №9. – 2015. – P. 739-744.

8. Александров, В.Д. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов: [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, **А.Ю. Соболев** // Журнал технической физики. – Т. 87, вып. 5. – 2017. – С. 722–726. **Тоже:** Aleksandrov, V.D. Thermal hysteresis during the melting and crystallization of macroobjects [Текст] / V.D. Aleksandrov, , O.A.

Pokyntelytsia, A.Y. Sobolev // Technical Physics. – Vol. 62, №5. – 2017. – P. 741-744.

9. Gritsuk I. Features of application materials while designing phase transition heat accumulators of vehicle engines: [Электронный ресурс] / I. Gritsuk, V. Aleksandrov, S. Panchenko, A. Kagramanian, O. Sobol, **A. Sobolev** // SAE Technical Paper. – 2017. – DOI: <https://doi.org/10.4271/2017-01-5003>.

Публикации в других изданиях

10. Александров, В.Д. Термодинамический подход к анализу термограмм плавкости индивидуальных веществ: [Текст] / В.Д. Александров, **А.Ю. Соболев**, С.А. Фролова, Н.В. Щебетовская // Вестник Донецкого университета. Серия А. Естественные науки. – Ч1, № 2. – 2008. – С. 223–230.

11. Александров, В.Д. Диаграмма состояния системы кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев** // Украинский химический журнал. – Т. 78, № 2. – 2012. – С. 88–93.

12. Соболев, А.Ю. Изменение энергии Гиббса от температуры и концентрации при кристаллизации растворов бинарных кристаллогидратов: [Текст] / **А.Ю. Соболев**, С.М. Решетников, В.Д. Александров // Бутлеровские сообщения. – Т.39, №9. – 2014. – С. 86–91.

13. Александров, В.Д. Анализ процессов плавления и кристаллизации кристаллогидратов по термограммам плавкости: [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, В.А. Постников, **А.Ю. Соболев**, О.В. Соболев // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Вып. 7. – Тверь. – 2015. – С. 5–15.

14. **Sobolev, A. Yu.** Definition of degree of crystallization of the species at equilibrium crystallization from the saturated solution: [Текст] / A. Yu. Sobolev, V.D. Alexandrov // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia, June 29 – July 3, Kazan, 2009. – Kazan. – 2009. – P. 323.

15. Alexandrov, V.D. Calculation activity of molecules in water solutions crystal hydrate: [Текст] / V.D. Alexandrov, A. **Yu. Sobolev**, O.V. Sobol // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 3 – 7 October, Samara, 2011. – Samara. – 2011. – P.23 – 24.

16. Александров, В.Д. Аккумуляция тепловой энергии на основе фазовых превращений в материалах: [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская, О.В. Соболев, **А.Ю. Соболев**, С.В. Горбань // III межвузовская научно-техническая конференция «Энерго- и ресурсосберегающие технологии при эксплуатации машин и оборудования», 29 – 30 листопада, Донецьк, 2011. – Донецьк. – 2011. – С. 46 – 48.

17. Александров, В.Д. Циклический термический анализ (ЦТА) как способ изучения фазовых превращений первого рода: [Текст] / В.Д. Александров, В.И. Петренко, В.А. Постников, С.А. Фролова, Н.В. Щебетовская, **А.Ю. Соболев**, Е.А. Покинтелица // XIV Международная

конференция по термическому анализу и калориметрии в России, 23 – 28 сентября, С.-Петербург, 2013. – С.-Петербург. – 2013. – С.102 – 105.

18. Соболев, О.В. Расхождение экзотермических эффектов при кристаллизации водных растворов в системе $H_2O - Na_2S_2O_3$: [Текст] / О.В. Соболев, А.Ю. Соболев // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, September 16-23, St. Petersburg, 2016. – St. Petersburg. – 2016. – Vol. 1. – P. 142 – 145.

Патенты на изобретения

19. Патент № 80219U Украина, С09К 5/06 (2006.01). Способ нахождения теплоаккумулирующего материала в виде смеси кристаллогидратов на основе диаграммы состояния: [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская, С.А. Фролова, А.Ю. Соболев. Напеч. 27.05.2013. – Бюлл. №10.

АННОТАЦИЯ

Соболев А.Ю. Особенности фазовых переходов в кристаллогидратах солей натрия и их смесях для использования в теплоаккумуляции.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика» - Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, 2018.

В работе исследованы процессы, происходящие при циклическом плавлении и кристаллизации теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе кристаллогидратов солей натрия и их смесей, имеющих важное значение в промышленной теплоэнергетике. Установлены температуры, при которых происходит переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной. Эти температуры задают рабочую область ТАМ. Построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях систем вода – кристаллогидрат. Впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в системах КН-10 – ТСН-5, КН-10 – АН-3, АН-3 – СН-10. Установлено, что они относятся к эвтектическому типу. Во всех системах степени переохлаждения водных растворов имеют тенденцию к уменьшению по мере приближения к эвтектическому составу. Перечисленные эвтектические составы рекомендуются для усовершенствования ТАМ, использующихся в промышленных теплоэнергетических установках.

Ключевые слова: теплоаккумулирующие материалы, кристаллогидраты, плавление, кристаллизация, диаграммы состояния, переохлаждение.

ABSTRACT

Sobolev A.Yu. Features of phase changes in crystal hydrates of sodium salts and their mixes for use in heat accumulation.

The thesis on a competition of scientific degree of candidate of technical sciences in the specialty 05.14.04 "Industrial Heat-and-Power Engineering" Donbass national academy of civil engineering and architecture, Makeyevka, 2018.

In work the processes happening at cyclic melting and crystallization of heat accumulation materials (HAM) on the basis of crystal hydrates of sodium salts and their mixes that important in industrial power system are investigated. Temperatures of transition from equilibrium crystallization to non-equilibrium crystallization are established. These temperatures set the work region of HAM. Non-equilibrium phase diagrams in hypereutectic areas of systems water – crystal hydrate are constructed and analysed. Equilibrium and non-equilibrium phase diagrams in the SC-10 – STS-5, SC-10 – SA-3, SA-3 – SS-10 systems are for the first time constructed. It is established, they fall into to the eutectic type. It is established that in all systems overcooling degree of aqueous solutions tend to decrease as approaching the eutectic composition. These eutectic structures are recommended for improving of heat accumulators using in industrial heat and power engineering.

Keywords: heat accumulating materials, crystal hydrates, melting, crystallization, phase diagrams, supercooling.