

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

На правах рукописи

Епох

Покинтелица Елена Анатольевна

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ГРУППЫ
ДИФЕНИЛОВ**

Специальность 05.14.04 – «Промышленная теплоэнергетика»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Макеевка – 2019

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 Федор Викторович**,
доктор технических наук, профессор,
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет», г. Донецк,
профессор кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха

Гридин Сергей Васильевич,
кандидат технических наук, доцент,
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк,
доцент кафедры промышленной теплоэнергетики

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

Защита состоится «11» марта 2020 года в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д 01.016.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет» по адресу: 283001, г. Донецк, проспект Театральный, 13, ауд. 264.

Тел. факс: +38(062)302-06-00, e-mail: d0101603-donnu@ya.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет» по адресу: 283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24, <http://science.donnu.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 01.016.03
доктор физико-математических наук, доцент



И.А. Моисеенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в промышленной теплоэнергетике важное значение имеет разработка научных основ эксплуатации и сбережения энергетических ресурсов в теплоэнергетических устройствах, в частности, в аккумуляторах теплоты. Аккумулирование теплоты за счёт использования теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) фазового перехода типа плавление-кристаллизация получило широкое применение в различных областях производства и народного хозяйства: в строительной индустрии для обеспечения комфортных условий в жилых и производственных помещениях; в агропромышленном комплексе для сохранения нормальных температур в теплицах; при эксплуатации транспортных средств при повышенных и пониженных температурах (например, при запуске двигателей внутреннего сгорания); при транспортировке лекарств и пищевых продуктов и др. Это отражено в многочисленных трудах отечественных и зарубежных исследователей (Г. Бекмана и П. Гилли, В.Д. Левенберга, Ф. Рёсснера, В.Н. Данилина, М. Ватанабе, А.С. Мазуренко и др.).

Вместе с тем, при совершенствовании конструкций тепловых аккумуляторов (ТА) на сегодняшний день недостаточно внимания уделяется многочисленным особенностям того или иного фазового превращения и их влияния на энергетическую эффективность работы ТА с ТАМ с учетом основополагающих положений теории фазовых превращений, в частности, теории кристаллизации расплавов.

В литературе приводятся сведения об использовании в качестве ТАМ, в основном, кристаллогидратов и некоторых органических соединений (парафина, полиэтилена, ацетамина, октодекана, полиэтиленгликоля и др.). Однако, эти вещества обладают рядом недостатков, снижающих их эффективное использование в ТА. Это эффекты дегидратации кристаллогидратов, т.н. «парафиновые отравления», высокая химическая активность. В этой связи, актуальной задачей является поиск новых, ранее не изученных веществ, которые в силу своих энергетических характеристик были бы пригодны для их эффективного использования в качестве ТАМ.

Главными требованиями, предъявляемыми к ТАМ, являются высокие значения теплоты плавления и теплоемкостей, минимизация перегревов и переохлаждений относительно температуры плавления, устойчивость этих параметров к многочисленному термоциклированию, экологическая безопасность и доступность материалов. К обладающим такими свойствами веществам относится целый ряд низкомолекулярных органических соединений (НМОС) группы дифенилов: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан и дифенилбензолы. Для успешного использования перечисленных веществ в аккумуляторах теплоты необходимы углубленные систематические исследования их теплофизических характеристик и особенностей фазовых превращений типа плавление-кристаллизация, чему и посвящена данная работа.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследования по работе, выполненной на кафедре «Физика и физическое материаловедение» ГОУ ВПО «ДОННАСА» (г. Макеевка), предусмотрены тематическими планами внутривузовского исследовательского проекта К-2-15-16 «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО «ДОННАСА» МОН ДНР, гос. учет № 0117D000270 от 02.05.2017, 2016-2020 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, 2013-2015 гг.); проекта «Проведение металлографических

исследований» (МОНУ, № 113-01 СНЦСИМ, 2013 г.), разрабатывавшегося совместно с Институтом проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ.

Цель и задачи исследования. Целью работы является получение данных о теплофизических закономерностях фазовых переходов дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов.

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

- проанализировать современное состояние науки о фазовых превращениях низкомолекулярных органических соединений;

- методами термического анализа провести экспериментальные исследования процессов плавления и кристаллизации таких углеводородов, как дифенил, дифенилметан, дифенилэтан (дибензил), дифенилбензолы (*o*-, *m*- и *p*-терфенилы);

- установить условия, влияющие на снижение переохлаждений, как одной из нежелательных характеристик работоспособности ТАМ;

- провести структурные исследования указанных углеводородов, полученных в разных условиях кристаллизации;

- исследовать переохлаждения сплавов в системах: нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, дифенилметан–дифенил, нафталин–дифенилметан и построить неравновесные диаграммы состояния нафталин–дибензил, дифенил–дибензил; установить закономерности изменения тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации сплавов в зависимости от состава для выявления ТАМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками;

- методами термического анализа построить и проанализировать новую диаграмму состояния системы *o*-терфенил–дибензил для нахождения оптимального состава, удовлетворяющего требованиям к ТАМ;

- изучить особенности плавления и кристаллизации сплавов эвтектических составов: 79.5 масс.% *o*-терфенил–20.5 масс.% нафталин, 57.5 масс.% *o*-терфенил–42.5 масс.% дифенил, 66 масс.% *o*-терфенил–34 масс.% *m*-терфенил для изучения их работоспособности в качестве ТАМ на основе многочисленного термоциклирования;

- провести анализ изменения термодинамических функций (энергии Гиббса, энтальпий и энтропий фазовых переходов, активностей) в зависимости от температуры и концентрации компонентов при фазовых превращениях; разработать альтернативный вариант расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости;

- проанализировать энергетический КПД работы ТАМ на основании термограмм нагревания и охлаждения; установить условия наиболее эффективного использования НМОС в качестве ТАМ, характеризующие зарядку и разрядку теплового аккумулятора.

Объект исследования – теплофизические характеристики дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей.

Предмет исследования – закономерности плавления и кристаллизации низкомолекулярных органических соединений и их смесей.

Методы исследования: циклический термический анализ (ЦТА), дифференциальный термический анализ (ДТА), методы математической обработки экспериментальных данных, методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Научная новизна полученных результатов исследования:

- впервые для низкомолекулярных органических соединений группы дифенилов методами термического анализа проведены систематические экспериментальные

исследования фазовых переходов, которые позволили установить оптимальные температурные режимы эксплуатации ТАМ на их основе с минимальными перегревами и переохлаждениями рабочих тел;

- методами термического анализа для дифенилметана и дифенилбензолов впервые обнаружен быстрый переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с соответствующими переохлаждениями в зависимости от степени предварительного прогрева жидкой фазы, влияющем на характер разрядки теплового аккумулятора;

- определены метастабильные области с переохлаждениями в системах нафталин–дибензил, дифенил–дибензил и построены неравновесные диаграммы состояния этих систем, на основании которых предложены оптимизированные составы ТАМ и температурные интервалы зарядки и разрядки ТА с этими веществами;

- по кривым нагревания впервые построена равновесная диаграмма состояния сплавов в системе *o*-терфенил–дибензил; показано, что она образует диаграмму состояния эвтектического типа с эвтектической температурой $T_{\text{э}} \approx 297$ К и составом ~ 50 масс.% *o*-терфенила и ~ 50 масс.% дибензила; показано, что при охлаждении расплавов с нормальными скоростями линии неравновесного ликвидуса значительно смещаются относительно линий равновесного ликвидуса;

- разработана схема изменений энергий Гиббса в зависимости от температуры для жидкой, твердой и жидко-твердой фаз, которая позволила показать пути квазиравновесной и неравновесной кристаллизации;

- получены выражения для расчетов изменения энергии Гиббса при кристаллизации, расчетов зародышей критических размеров и работ их образования, активностей, коэффициентов активностей компонентов от их концентрации как на линии равновесного ликвидуса при КРК, так и на линии неравновесного ликвидуса при НРВК, что позволило установить изменение этих параметров при приближении составов в эвтектическом.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований фазопереходных явлений в дифениле, дифенилметане, дифенилэтане и *o*-, *m*-, *p*-терфенилах, а также в их смесях;

- равновесные и неравновесные диаграммы состояния нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, *o*-терфенил–дибензил, как научная основа для разработки способов создания ТАМ;

- трактовка систематизированных результатов исследований на основе кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, а также взаимосвязи структуры жидкой и твердой фаз.

Практическое значение. Полученные и систематизированные в работе научные данные о теплофизических закономерностях фазовых переходов в процессе плавления и кристаллизации дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей составляют основу для разработки рекомендаций по технологиям использования материалов данного типа при конструировании новых поколений теплоаккумулирующих устройств различного функционального назначения с повышенным энергетическим КПД. Полученные и описанные диаграммы состояния нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, нафталин–дифенил–дибензил, *o*-терфенил–дибензил с установленными метастабильными областями в этих системах дополняют базы современных фундаментальных и прикладных знаний по вопросам кристаллизации расплавов и перспективны для применения при разработке наукоемких технологий.

Результаты диссертационной работы получили подтвержденное практическое внедрение в инженерных разработках предприятия ООО «ДОНСПЕЦПРОМ», а также использованы при планировании перспективных технологических разработок в ООО «УНИВЕРСАЛ АВТО» по оснащению автотранспортных средств тепловыми аккумуляторами для предпускового прогрева поршневых двигателей внутреннего сгорания.

Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс в ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» в качестве учебного материала по курсу дисциплин «Централизованное теплоснабжение» и «Автономные системы теплоснабжения» образовательной программы подготовки бакалавров по направлению «Теплогазоснабжение и вентиляция». Результаты работы являются составной частью научно-исследовательской темы К-2-15-16 «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО «ДОННАСА» МОН ДНР, гос. учет № 0117D000270 от 02.05.2017, 2016-2020 гг.).

Достоверность результатов работы подтверждается обеспечением соответствующей точности и тарировкой измерительных систем (засвидетельствованной наличием сертификатов поверки приборов), воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных компьютерных аппаратных и программных средств обработки данных, удовлетворительным согласованием отдельных тестовых результатов диссертационной работы с результатами других исследователей.

Личный вклад соискателя. Все основные экспериментальные и теоретические результаты исследований получены лично соискателем. Им проведен обзор и анализ литературных данных, осуществлено планирование экспериментов, изготовление образцов, разработаны методики экспериментальных исследований, а также реализована обработка их результатов методами математической статистики и представлено научное обоснование выбора температурных режимов при эксплуатации ТАМ.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены, доложены и обсуждены на: конференции стран СНГ по росту кристаллов (г. Харьков, 2012г.); XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow (MITHT), (г. Москва, 2013); III, V, VI, IX международных научных конференциях «Химическая термодинамика и кинетика» (г. Великий Новгород, 2013 г., 2015 г., 2017 г.; г. Тверь, 2016 г., 2019г.); International Conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2013, (Saint-Peterburg, 2013) и (RTAC 2016) (Saint-Peterburg, 2016); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (г. Макеевка, 2013); VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (г. Иваново, 2014 г.); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia RCCT 2015 (Nizhni Novgorod, 2015); International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC 2016) (Saint-Peterburg, 2016); Международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании» (г. Москва, 2016 г.); XXI International conference on chemical thermodynamic in Russia (RCCT 2017) (Novosibirsk, 2017); VI Международной научной конференции «Теоретическая и экспериментальная химия» (г. Караганда, 2017); X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (г. Суздаль, 2018 г.).

Работа в целом была доложена и обсуждена на научных семинарах: кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха ГОУ ВПО «Донецкий

национальный университет» (2019 г.) и кафедры технической теплофизики ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (2019 г.), а также на расширенном семинаре ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» (2019 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе: в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР – 6; в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР, включенных в Международные наукометрические базы – 5; в других изданиях – 19.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, общих выводов и списка литературы из 162 наименований. Диссертация изложена на 157 страницах основного текста, содержит 86 рисунков (в том числе 9 фотографий), 65 формул и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, определяются цели, задачи, предмет, объект и методологические основания исследования, дается характеристика степени новизны, теоретической и практической значимости результатов исследования, публикаций и апробаций по теме работы, а также личного вклада автора в получение представленных в диссертации результатов.

В первом разделе проведен литературный обзор по проблемам использования НМОС в качестве ТАМ фазового перехода. Обоснован выбор для экспериментальных исследований следующего ряда углеводородов по принципу схожести молекулярного строения: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан (дибензил); изомеры дифенилбензолов (*o*-, *m*-, *p*-терфенилы); а также бинарные сплавы указанных углеводородов. Дан обзор теплофизических особенностей плавления и кристаллизации, а также молекулярной и кристаллической структуры исследуемых веществ. Проанализировано современное состояние кинетики кристаллизации низкомолекулярных органических соединений и влияние на неё термической предыстории расплавов. Отмечается противоречивость имеющихся сведений по вопросам плавления и кристаллизации НМОС, отсутствие некоторых равновесных и неравновесных диаграмм состояния, анализа соответствующих термограмм нагревания и охлаждения, характеризующих тот или иной фазовый переход, что требует проведение новых систематических экспериментальных исследований фазовых превращений НМОС и их сплавов, необходимых для разработки теплоаккумулирующих материалов. На основании обзора литературы по рассматриваемой проблематике сформулированы цель и основные задачи работы, приведенные во введении.

Во втором разделе дается характеристика методологических основ и аппаратного обеспечения осуществляемых экспериментальных исследований. Используются стандартные или общепринятые методы исследования (ЦТА, ДТА, рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия).

Изучались как индивидуальные углеводороды марки ЧДА, так и их бинарные смеси (нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, нафталин–дифенилметан, дифенилметан–дифенил, *o*-терфенил–дибензил, *o*-терфенил–нафталин, *o*-терфенил–дифенил, *o*-терфенил–*m*-терфенил). Основная доля экспериментов приходилась на образцы массами 0.15, 0.50 и 1.5 г. Число образцов каждого состава лежало в пределах от 3 до 13, как одной, так и разных поставок того или иного вещества. В работе использовались ХА и ХК термпары диаметрами 0.5 и 0.2 мм, кварцевые тигли и стеклянные ампулы. Установка для термографирования и ее схема показаны на рисунке 1. Измерения теплофизических

характеристик (температур плавления, переохлаждений, энтальпий, экзо- и эндотермических эффектов) проводили в соответствии с ГОСТ 33454-2015, ГОСТ Р 8.585-2001, ГОСТ Р 53293-2009. Запись кривых ЦТА и ДТА, а также управление процессами нагрева-охлаждения производилось при помощи цифрового двухканального термометра UNI-T 325 с выходом на ПК. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 К. Скорости нагревания и охлаждения образцов при термоциклировании (в основном) лежали в пределах 0.08-0.10 К/с. Для каждого образца проводили от 15 до 30 термоциклов нагревания – охлаждения в зависимости от поставленной задачи. По полученным экспериментальным данным проводилась статистическая обработка по ГОСТ Р 8.736-2011. Достоверность и воспроизводимость полученных результатов подтверждалась повторяемостью исследуемых эффектов в серии экспериментов. Ошибки измерений оценивались при помощи статистических функций Microsoft Excel и Microcal Origin.

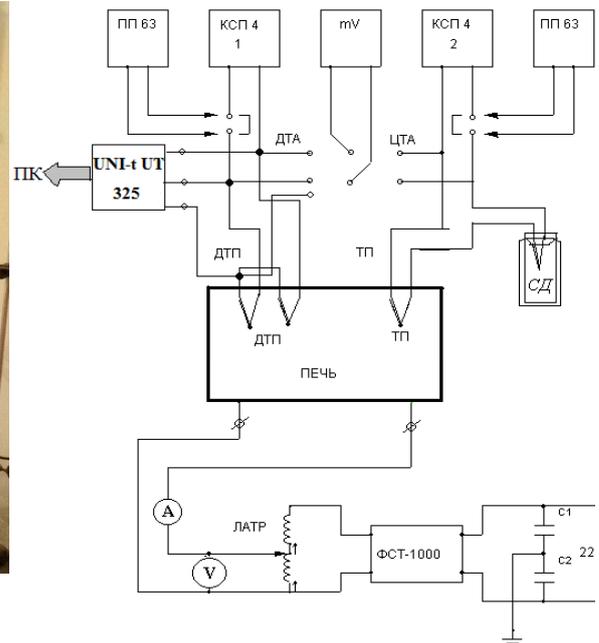


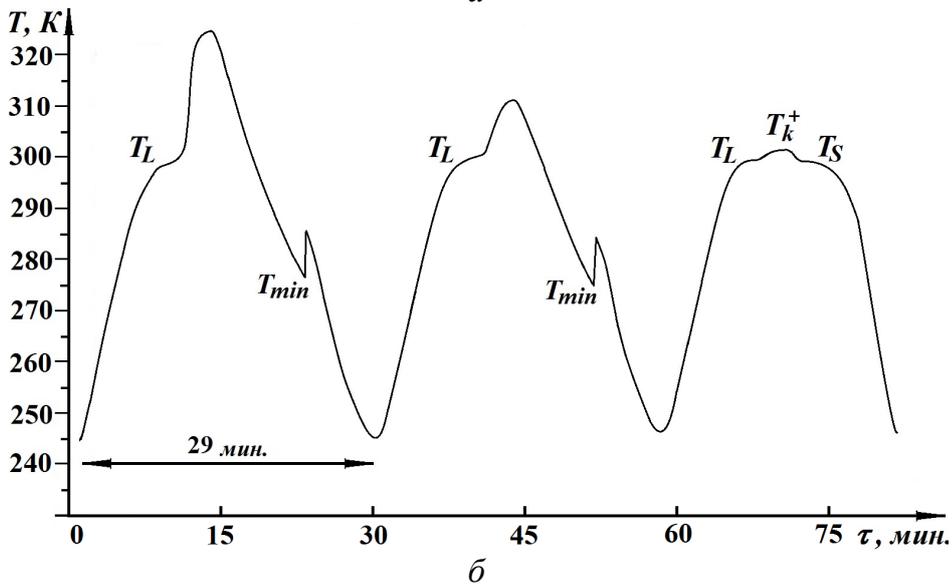
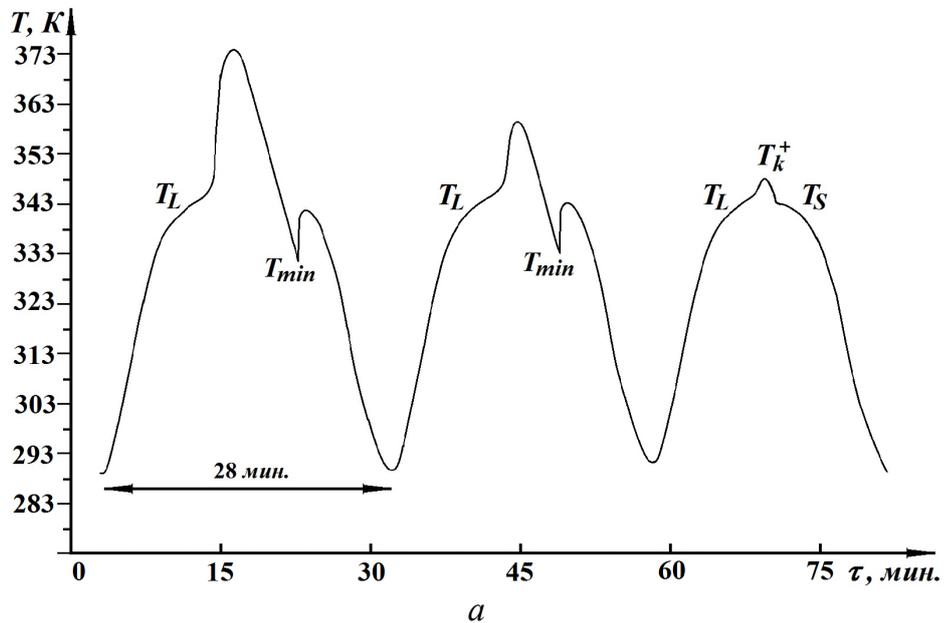
Рисунок 1 – Экспериментальная установка (слева) для термографирования и ее схема (справа)

Микроструктуру исследовали с помощью поляризационного микроскопа МИН-6. Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом, встроенным в микроскоп. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-4.

В третьем разделе приводятся результаты экспериментальных исследований кристаллизации индивидуальных ароматических углеводородов (нафталина, дифенила, дифенилметана, дифенилэтана) и бинарных смесей в системах нафталин–дифенил, дифенил–дифенил, нафталин–дифенилметан, дифенилметан–дифенил. При исследовании влияния перегрева расплавов относительно температуры плавления T_L углеводородов на их последующее затвердевание установлено резкое изменение характера кристаллизации – от квазиравновесной без переохлаждения, к неравновесно-взрывной с переохлаждением. В качестве примеров на рисунке 2 приведены экспериментальные термограммы для этих веществ массой 0.5 г, характеризующие данный эффект.

Из полученных термограмм следуют выводы об устойчивой регистрации от цикла к циклу температур плавления этих веществ; переход от НРВК к КРК при уменьшении предварительного прогрева расплавов; устойчивая повторяемость величин переохлаждений при НРВК (см. первые две термограммы для каждого вещества).

На рисунке 3 показаны обобщающие графики зависимости переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} от перегрева ΔT^{+} для нафталина, дифенила, дибензила и дифенилметана. Математическая зависимость $\Delta T_{\phi}^{-} = f(\Delta T^{+})$ при переходе от одного типа кристаллизации без переохлаждения к другому типу с соответствующими переохлаждениями записана с использованием функции Хевисайда Θ : для нафталина и дифенила $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle = 10 \Theta (\Delta T^{+} - 5^{\circ})$, для дибензила и дифенилметана $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle = 22 \Theta (\Delta T^{+} - 2^{\circ})$. Разница в переохлаждениях объясняется более сложным строением молекул дибензила $(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и дифенилметана $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ по сравнению с молекулами нафталина $(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ и дифенила $(\text{C}_{12}\text{H}_{10})$.



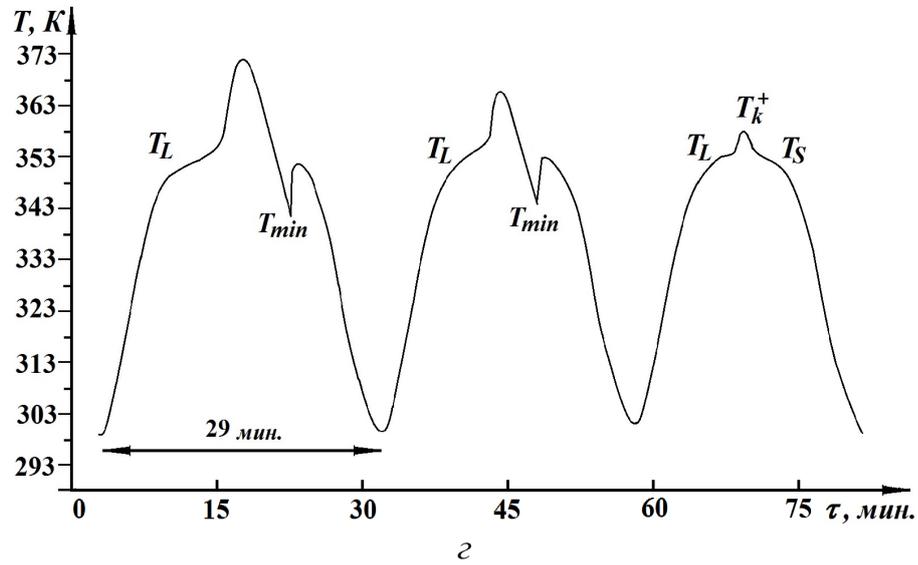
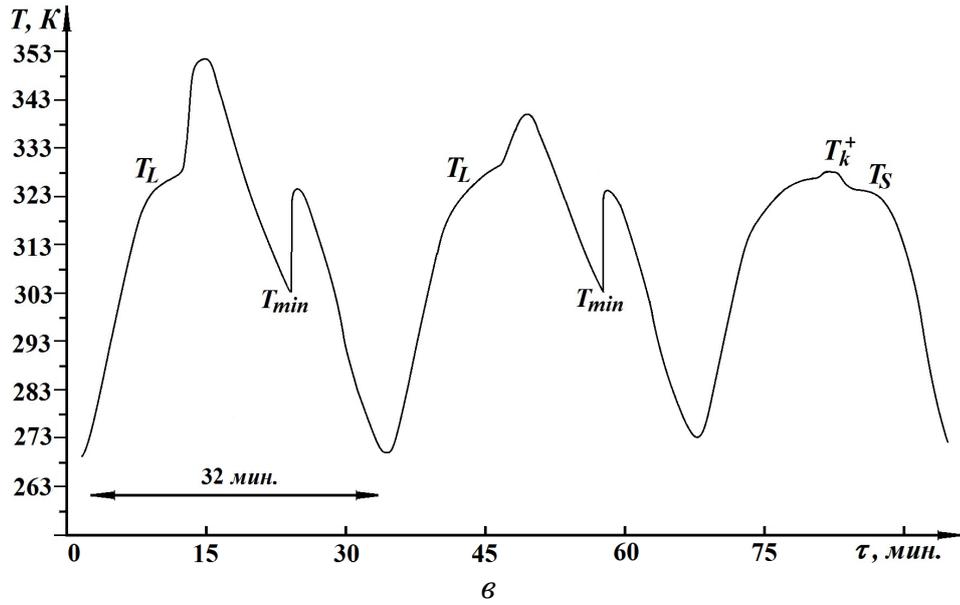


Рисунок 2 – Серия термоциклов плавления и кристаллизации дифенила (а), дифенилметана (б), дибензила (в) и нафталина (г).

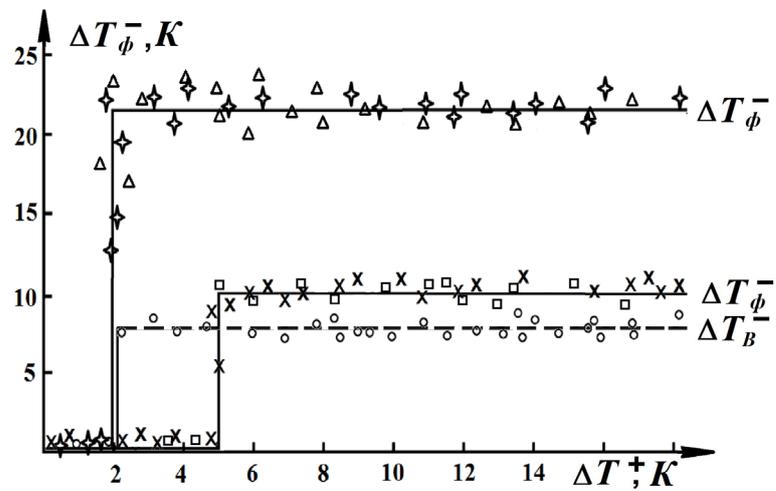


Рисунок 3 – Зависимость переохладений ΔT^- от перегревов расплавов ΔT^+ для дифенила (x), нафталина (□), дифенилэтана (♠) и дифенилметана (Δ) массами по 0.5 г.

По термограммам нагрева-охлаждения были определены кинетические параметры фазовых переходов и вычислялись термодинамические характеристики, свидетельствующие о резком отличии кристаллизации типа НРВК от КРК для этих четырех веществ.

Выявлено, что разные виды кристаллизации приводят к изменению структуры кристаллов, о чем свидетельствуют, например, фотоснимки и рентгенограммы дибензила (рисунок 4).

По термограммам нагрева и охлаждения сплавов, полученных методами ЦТА и ДТА, были построены неравновесные диаграммы состояния нафталин-дибензил и дифенил-дибензил.

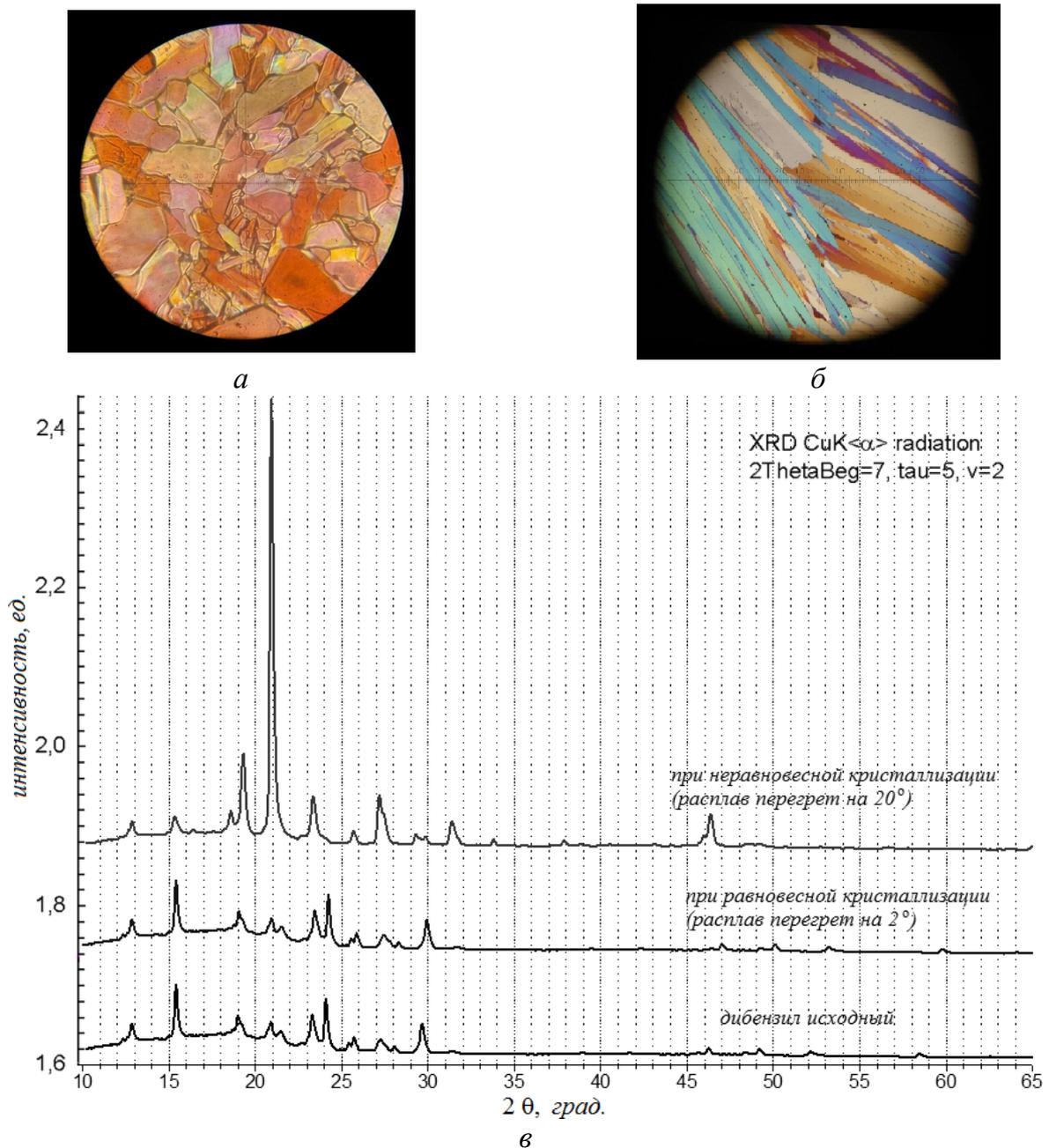


Рисунок 4 – Кристаллы дибензила, полученные при КРК (а) и НРВК (б). х 200, а также их рентгенограммы (в)

На рисунке 5 в качестве примера приведены некоторые ДТА-граммы (а) сплавов и диаграмма состояния дифенил-дибензил (б).

Переохлаждения, например, в системе нафталин-дибензил для разных концентраций растворов представлены в виде интерполирующих функций:

$$\Delta T_L^-(x) = \begin{cases} 11.3316 - 2.6667 \cdot x + 0.1667 \cdot x^2, & x \leq 0.68, & R^2 = 0.95526 \\ 20.1628 - 3.3571 \cdot x - 0.3571 \cdot x^2, & x \geq 0.68, & R^2 = 0.89468 \end{cases} \quad (1)$$

Эти переохлаждения были использованы для расчета активностей и коэффициентов активностей на линиях равновесного и неравновесного ликвидусов, критических размеров зародышей l_k и работ A_k их образования.

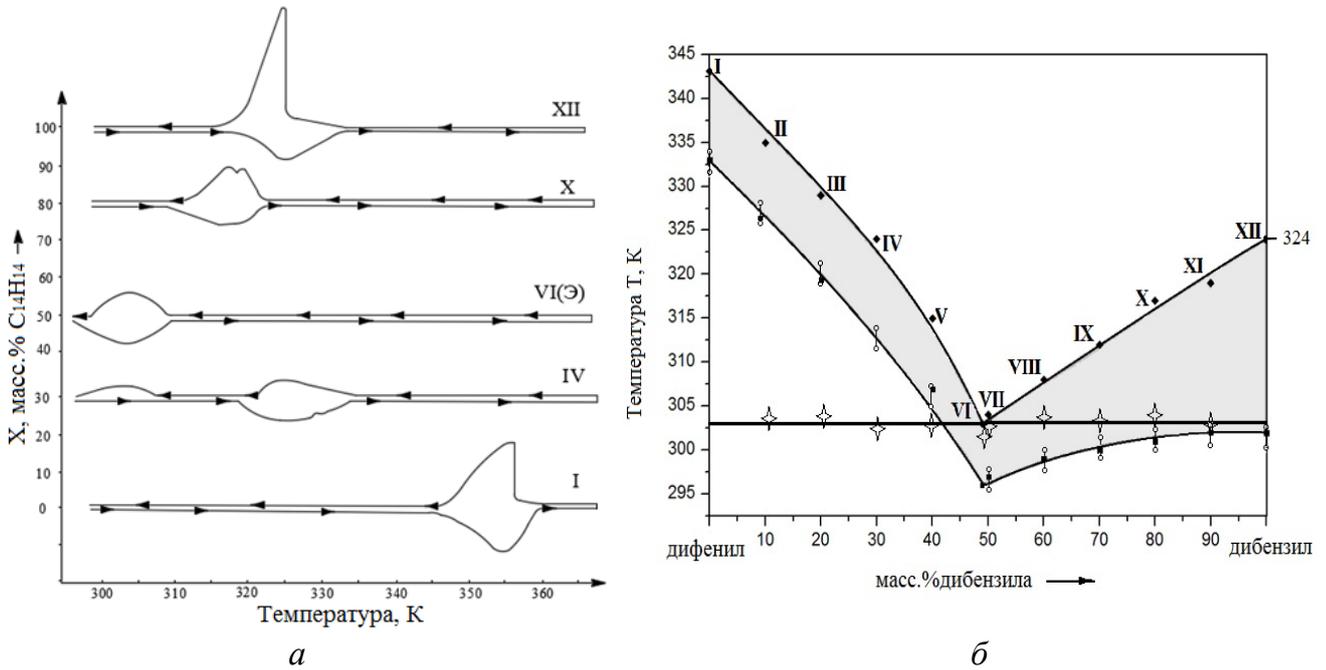


Рисунок 5 – ДТА-граммы (а), характеризующие эндо- и экзотермические эффекты при плавлении и кристаллизации образцов I, IV, VI (Э), X, XII в системе дифенил – дибензил (б)

На основании трех двойных диаграмм нафталин-дибензил, дифенил-дибензил и нафталин-дифенил был построен каркас тройной диаграммы состояния нафталин-дифенил-дибензил с координатами эвтектики: 21.8 масс.% нафталина – 31.9 масс.% дифенила – 46.3 масс.% дибензила и $T_{\text{Э}} = 293$ К, которые были вычислены на основании уравнений

$$\begin{aligned} \Delta H_H (1 - T / T_H) + RT \ln x_H &= 0, & \Delta H_{\text{Дб}} (1 - T / T_{\text{Дб}}) + RT \ln x_{\text{Дб}} &= 0, \\ \Delta H_{\text{Д}} (1 - T / T_{\text{Д}}) + RT \ln x_{\text{Д}} &= 0, & x_H + x_{\text{Д}} + x_{\text{Дб}} &= 1. \end{aligned} \quad (2)$$

В четвертом разделе приводятся результаты экспериментальных исследований кристаллизации терфенилов и сплавов на их основе.

При исследовании процессов плавления и кристаллизации *o*- и *m*-терфенилов было обнаружено отличие между температурами плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S

(рисунок 6 а, термограмма III), что позволило установить ряд гистерезисных явлений. Таким образом, фиксировалось переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S$. Кроме того, регистрировали физическое $\Delta T_{\phi}^{-} = T_L - T_{min}$ и видимое $\Delta T_B^{-} = T_S - T_{min}$ переохлаждения (рисунок 6 а). Для *p*-терфенила температуры T_L и T_S совпадали. Для всех терфенилов переход от КРК к НРВК (либо от НРВК к КРК) происходил скачкообразно в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы (рисунок 6 а), как и у углеводов, описанных в третьем разделе. На рисунке 6 б для сравнения приведена зависимость средних физических переохлаждений всех терфенилов при кристаллизации от величины предварительных прогревов расплавов.

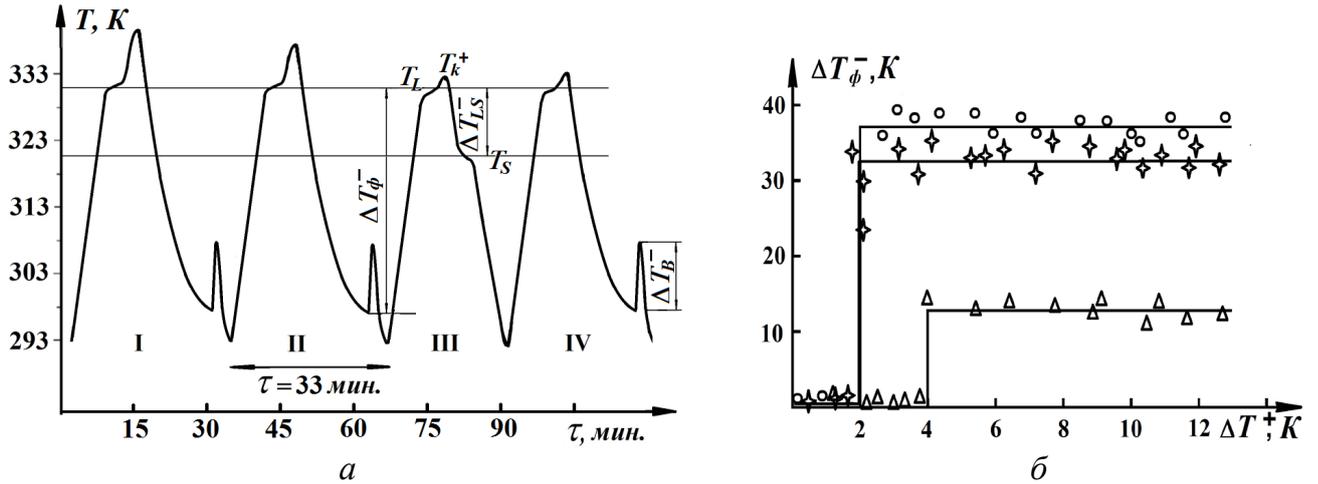
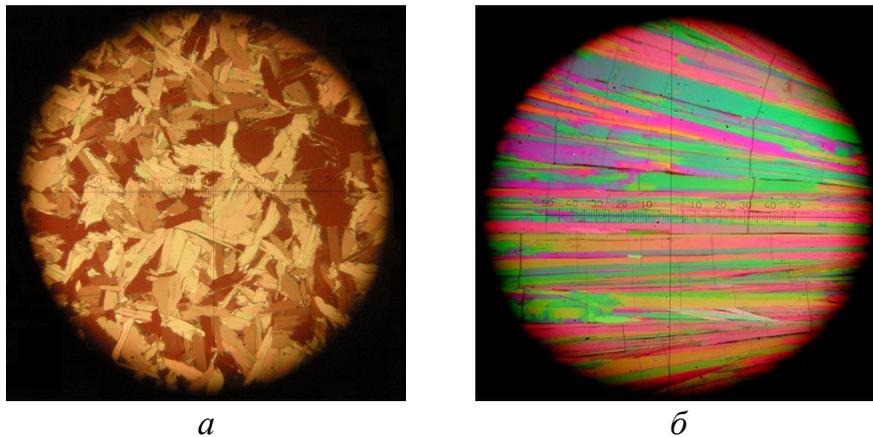
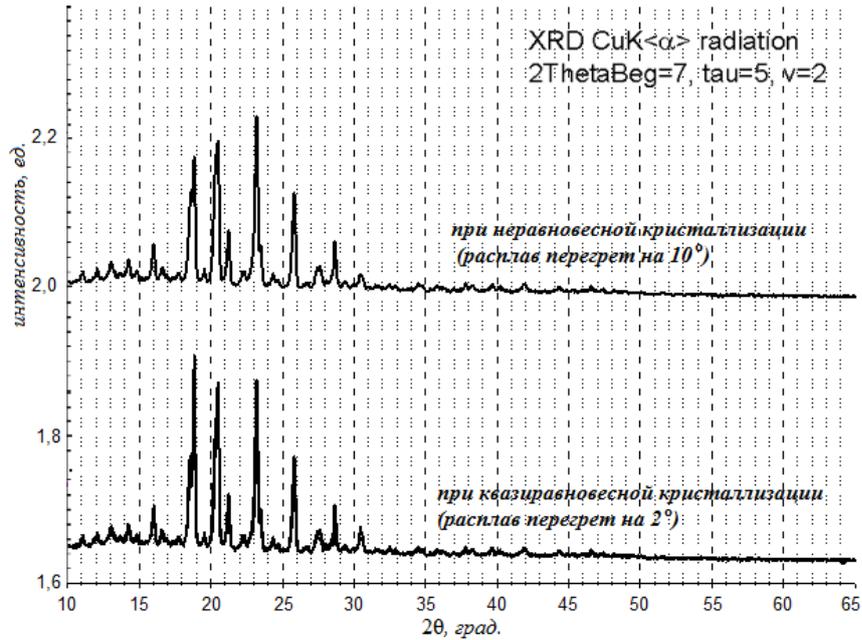


Рисунок 6 – Термограммы плавления и кристаллизации *o*-терфенила (а) и зависимость средних физических переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ от перегревов расплавов терфенилов (б)

Как и для углеводов, изученных в третьем разделе, было выявлено, что разные виды кристаллизации приводят к изменению структуры кристаллов, о чем свидетельствуют, например, фотоснимки и рентгенограммы *m*-терфенила (рисунок 7).

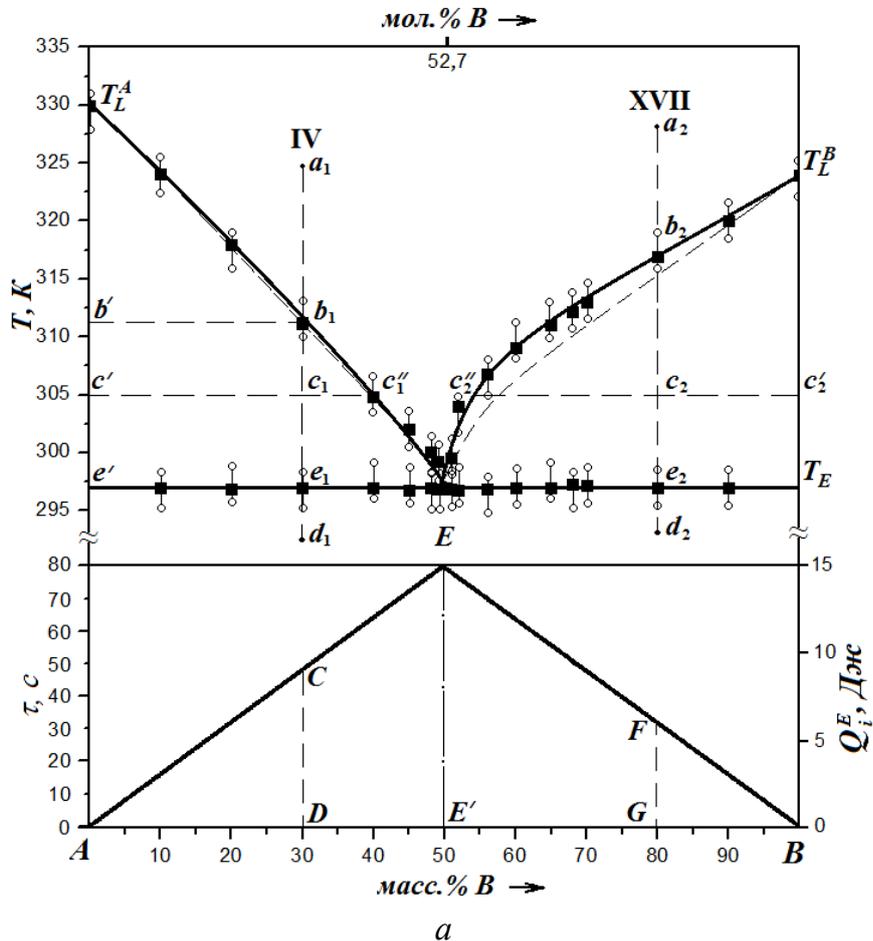




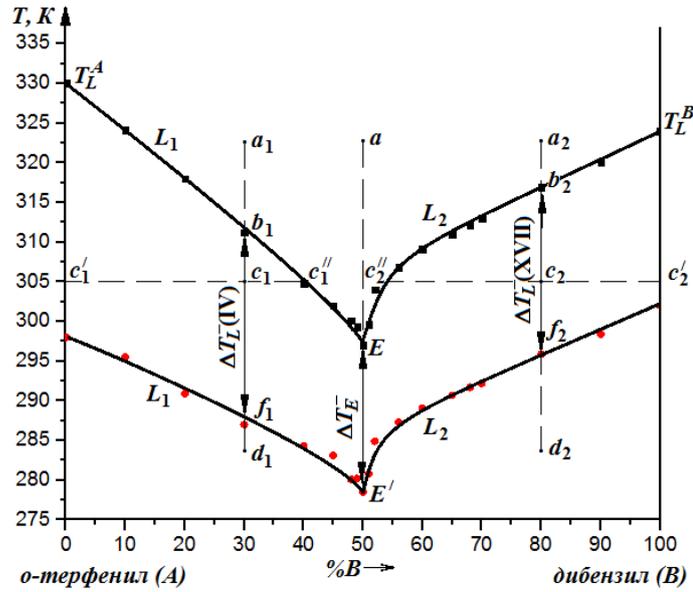
в

Рисунок 7 – Кристаллы *m*-терфенила, полученные при КРК (а) и НРВК (б). х 200, а также их рентгенограммы (в)

Методами термического анализа по температурам ликвидуса и солидуса впервые построена и проанализирована равновесная диаграмма состояния системы *o*-терфенил-дибензил (рисунок 8 а).



а



б

Рисунок 8 – Диаграмма состояния *o*-терфенил (A) – дибензил (B) (a) и линии равновесного (L_1) и неравновесного (L_2) ликвидусов данной диаграммы состояния (б). Затемненным цветом изображена метастабильная область

Установлено, что данная диаграмма является эвтектической, с параметрами эвтектики: 50 масс.% *o*-терфенила-50 масс.% дибензила и температурой плавления 297 К. Причина образования диаграммы состояния эвтектического типа в этой системе, по-видимому, заключается в том, что индивидуальные вещества имеют разные кристаллические модификации – ромбическую у *o*-терфенила и моноклинную у дибензила с резко отличающимися параметрами решеток и строением молекул $C_6H_4(C_6H_5)_2-1,2, (CH_2)_2(C_6H_5)_2$. Для проверки состава эвтектики была использована формула Кордеса в виде отношения массовых концентраций:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{(T_L^B - T_E) \cdot T_L^A \cdot M_A}{(T_L^A - T_E) \cdot T_L^B \cdot M_B}, \quad x_A + x_B = 1, \quad (3)$$

где T_L^A , T_L^B , T_E – температуры плавления компонента A (*o*-терфенила), B (дибензила), E-эвтектики; M_A , M_B – молярные массы A и B. Расчеты показали: $x_A=51.22$ масс.% *o*-T, $x_B=48.78$ масс.% Дб, что на 1.22 масс.% отличается от экспериментальных данных. Уточнение координат эвтектической точки проводили также на основании тепловых эффектов плавления эвтектических составляющих сплавов и построения треугольника Таммана (рис. 8 a, внизу). Расчетные температуры ликвидуса в зависимости от концентрации компонентов, полученные с помощью уравнения Шредера–де-Шателье, оказались близкими к экспериментальным данным (см. пунктирные кривые на рисунке 8 a).

По минимальным температурам T_{min} на начало неравновесной кристаллизации были построены линии неравновесного ликвидуса (рисунок 8 б). Рассчитаны активности a^A , a^B и a_{min}^A , a_{min}^B при температурах T_L и T_{min} соответственно. Установлено, что величины a^A , a^B , a_{min}^A и a_{min}^B закономерно уменьшаются по мере приближения к эвтектическому составу.

На следующем этапе были изучены эвтектические сплавы в системах нафталин-*o*-терфенил, *o*-терфенил-дифенил и *o*-терфенил-*m*-терфенил. Установлено, что эти сплавы при охлаждении переходят в стеклообразное состояние без признаков кристаллизации на термограммах. Однако, при их нагревании фиксируются эндоэффекты плавления, что

свидетельствует о том, что в процессе охлаждения все же происходит медленное затвердевание.

На основании этого предложен способ определения степени кристалличности η_i по продолжительности плавления τ_i (или по длине плато плавления l_i , или по теплотам плавления Q_i): $\eta_i = \tau_i / \tau_{\max}$, $\eta_i = l_i / l_{\max}$, $\eta_i = Q_i / Q_{\max}$ (рисунок 9), где индексом \max обозначены максимальные значения этих величин. Значения η_i были использованы в уравнении Аврами-Колмогорова $\eta_i = 1 - \exp(-Zt^n)$ для расчета константы кристаллизации Z и параметра Аврами n .

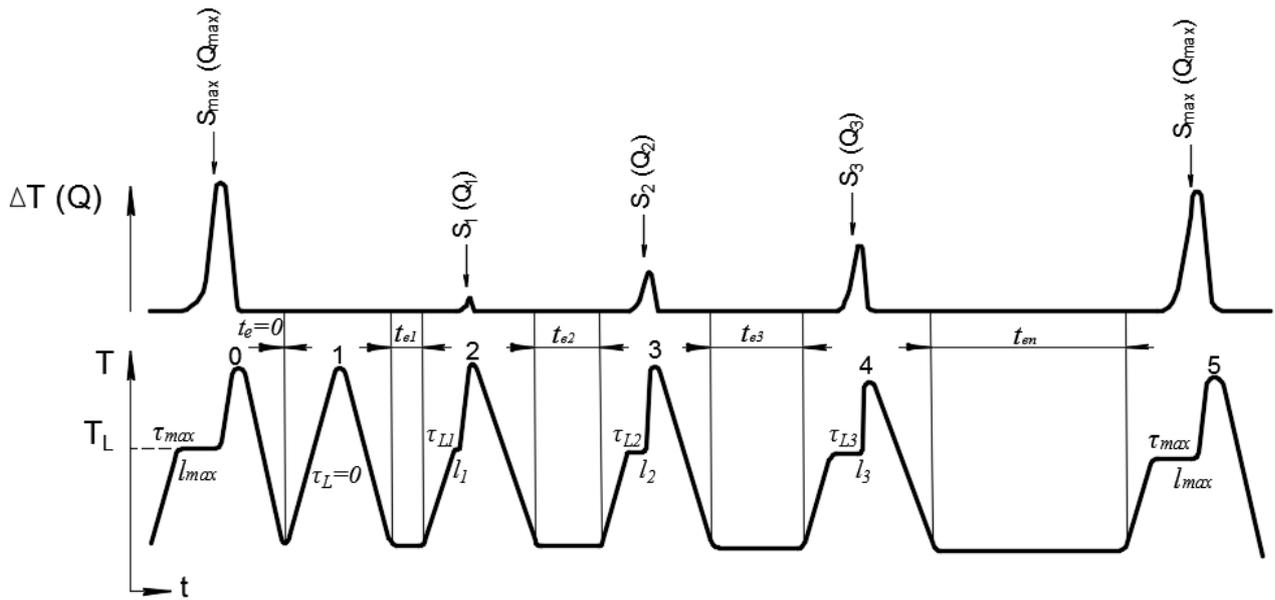


Рисунок 9 – Схематические ЦТА - и ДТА - термограммы, отражающие влияние продолжительности изотермических выдержек расплава эвтектического состава 20.5 % Н-79.5 % о-Т на длительность плавления от цикла к циклу

В пятом разделе рассмотрен альтернативный вариант расчета размеров зародышей кристаллов. Выведены формулы для расчета размеров зародышей кристаллов l'_k и работ A'_k их образования при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости:

$$l'_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_S \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}, \quad A'_k = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-))^2}, \quad (4)$$

где σ_{LS} – межфазная поверхностная энергия, $\Delta \rho = \rho_S - \rho_L$ – изменение плотности между твердой ρ_S и жидкой ρ_L фазами, c_S – удельная теплоемкость твердой фазы, T_L – температура плавления чистого компонента, ΔT^- – переохлаждение относительно линии ликвидус.

Расчеты показали, что размеры l'_k зародышей достаточно близки к параметрам решеток веществ, а работы A'_k соответствуют энергиям связи между молекулами в кристаллических решетках.

В заключение этого раздела рассмотрена возможность использования органических НМОС в качестве теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений.

Для этого предложено: во-первых, при термоциклировании расплавы не перегревать выше определенной критической температуры; во-вторых, использовать сплавы эвтектических составов в качестве ТАМ, поскольку для них сводится к минимуму величина переохлаждения.

Предложен и проанализирован вариант расчета энергетического КПД при использовании исследованных веществ в качестве ТАМ в тепловых аккумуляторах (ТА) на основании термограмм нагрева и охлаждения

$$\eta_A = \frac{Q^R - k_A S_A (\Delta T^+) \tau^R}{Q^Z + k_A S_A (\Delta T^-) \tau^Z}, \quad (5)$$

где Q^Z и Q^R – теплоты зарядки и разрядки ТА: $Q_A^Z = m_A \left(\int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT + \Delta H_{LS} + \int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT \right)$

и $Q_A^R = m_A \left(\int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT + \Delta H_{SL} + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT \right)$; k_A – коэффициент теплоотдачи через стенки

ТА; S_A – площадь поверхности, через которую происходит теплообмен между ТАМ и ТА, $\Delta T^+ = T_2 - T_L$ – «перегревы», $\Delta T^- = T_L - T_1$ – «переохлаждения»; τ^Z , τ^R – общие времена зарядки и разрядки ТА; m_A – масса ТАМ; c_S , c_L – удельные теплоемкости ТАМ твердой и жидкой фаз; T_1 и T_2 – температуры до и после зарядки, ΔH_{LS} и T_L – энтальпия и температура плавления ТАМ; ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации.

Установлено, что с уменьшением переохлаждения, снижением коэффициента отдачи и времени разрядки теплового аккумулятора, КПД ТА увеличивается.

Проведены испытания некоторых НМОС на стендовой лабораторной установке (рисунок 10) и показана их хорошая работоспособность при многочисленном термоциклировании. Путем использования однофакторного дисперсионного анализа выявлено, что наилучшим ТАМ является дибензил.



Рисунок 10 – Общий вид экспериментальной тепловой установки с ТА, включающий теплоаккумулятор, генератор теплоты, краны, циркуляционный насос, расходомер, панельный радиатор

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе осуществлено решение научной задачи, которая заключается в установлении закономерностей процессов равновесной и неравновесной кристаллизации органических веществ группы дифенила таких, как сам дифенил, дифенилметан, дифенилэтан и изомеры дифенилбензолов: *o*-, *m*-, *p*-терфенилы, а также бинарных сплавов на основе указанных соединений, что имеет важное значение для практического их использования в качестве ТАМ, решения проблем сбережения энергетических ресурсов в теплоэнергетических установках, в частности, в аккумуляторах теплоты.

1. Методами термического анализа проведены экспериментальные исследования процессов плавления и кристаллизации углеводородов. Установлено резкое изменение характера кристаллизации – от квазиравновесной (КРК) без переохлаждения, к неравновесно-взрывной (НРВК) с переохлаждением в зависимости от величины предварительного перегрева жидкой фазы. При этом соответствующие переохлаждения не зависят ни от дальнейшего перегрева расплава, ни от времени изотермической выдержки расплавов выше температуры плавления, ни от скоростей нагревания и охлаждения, ни от массы образцов и числа термоциклов. Установленные явления позволяют оптимизировать параметры тепловой зарядки и разрядки ТА и, тем самым, разработать оптимальные схемы установок, аккумулирующих теплоту.

2. По термограммам нагревания-охлаждения рассчитаны кинетические параметры фазовых переходов и вычислены термодинамические характеристики, свидетельствующие о резком отличии кристаллизации типа НРВК от КРК; установленные параметры и их отличия друг от друга по величине объяснены с точки зрения молекулярного и кристаллического строения соответствующих углеводородов. Методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа выявлено, что структуры кристаллов, образующихся при различных видах кристаллизации, резко отличаются друг от друга.

3. Установлено, что у *o*- и *m*-терфенилов температуры равновесной кристаллизации ниже, чем температуры плавления данных веществ; т.е. определено специфическое «переохлаждение» в виде разности температур плавления и температуры равновесной кристаллизации. Такое отличие в температурах плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S характеризует явление термического гистерезиса, которое может влиять на работу ТА, особенно при его разрядке.

4. Методами термического анализа изучены эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации сплавов в системах нафталин-дибензил, дифенил-дибензил, *o*-терфенил-дибензил. Построены равновесная и неравновесная диаграммы состояния в этих системах. Установлено закономерное уменьшение температурных показателей переохлаждений сплавов по мере приближения их составов к эвтектическому. Выявлена устойчивость эвтектических сплавов к многочисленному термоциклированию, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве ТАМ.

5. Полученные данные о теплофизических особенностях плавления и кристаллизации изученных углеводородов группы дифенилов и их смесей могут в значительной степени уменьшать усилия по поиску оптимизированных составов ТАМ, снижать расходы на материалы и энергозатраты при эксплуатации ТА.

6. Проведены теоретические исследования механизмов и закономерностей процессов кристаллизации и плавления НМОС. Для сплавов углеводородов проанализированы такие термодинамические характеристики, как энергия Гиббса и показатели энтальпии при различных видах кристаллизации; рассчитаны активности,

установлены зависимости коэффициентов активностей компонентов от их концентрации и выявлено их отличие друг от друга при температурах ликвидус и минимальных температурах в области переохлаждения на момент начала кристаллизации; проанализирована зависимость энергий Гиббса для жидкой и твердой фаз от температуры, показаны пути равновесной и неравновесной кристаллизации; установлено, что такие параметры, как изменение энергии Гиббса при кристаллизации, критические размеры зародышей и работы их образования, закономерным образом изменяются при приближении составов к эвтектическим, что позволяет подвести научную основу разработки ТАМ фазового перехода для их использования в аккумуляторах теплоты.

7. Усовершенствована методика расчета энергетического КПД работы теплового аккумулятора фазового перехода, основанная на термограммах нагревания-охлаждения ТАМ с целью улучшения технико-экономических характеристик. Проведены испытания некоторых НМОС на стендовой лабораторной установке и показана их хорошая работоспособность при многочисленном термоциклировании.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР

1. Александров, В.Д. Этапы развития кластерно-коагуляционной теории кристаллизации переохлажденных жидкостей [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Александрова, И.В. Грицук, Ю.В. Костанда, Н.П. Нагорная, В.А. Постников, О.В. Соболев, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская, **Е.А. Покинтелица**, Т.В. Мозгунова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Вып. 2013-1 (99), – 2013. – С. 21–31. *(Разработана кластерно-коагуляционная модель кристаллизации низкомолекулярных органических соединений на этапах зародышеобразования коагуляции зародышей и последующей равновесной докристаллизации).*

2. **Покинтелица, Е.А.** Анализ параметров равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в системе нафталин – дибензил [Текст] / Е.А. Покинтелица // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Актуальные проблемы физико-химического материаловедения. – Вып. 2013-4 (102), – 2013. – С. 52–57. *(Описаны экспериментальные результаты исследования процессов плавления и кристаллизации сплавов в системе нафталин-дибензил).*

3. Александрова, О.В. Анализ термических эффектов, характеризующих кристаллизацию переохлажденных расплавов / [Текст] // О.В. Александрова, **Е.А. Покинтелица**, М.В. Марченкова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Актуальные проблемы физико-химического материаловедения. – Вып. 2013-4 (102), – 2013. – С. 58–67. *(Обработаны экспериментальные данные для поиска закономерностей фазовых переходов в различных низкомолекулярных органических соединений в зависимости от структуры молекул).*

4. Александров, В.Д. Применение фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в строительстве [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, О.В. Александрова, А.Ю. Соболев, **Е.А. Покинтелица**, Д.П. Лойко, Ш.К. Амерханова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Вып. 2016-1(117), – 2016. – С. 5–13. *(Приведены результаты испытаний различных органических веществ на стендовой лабораторной установке для обогрева помещения).*

5. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации дифенила, дифенилметана, дифенилэтана в зависимости от термической предыстории жидкой фазы [Текст] /

В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Вестник ДонНТУ. – № 2 (2), – 2016. – С. 18-23. (Описаны экспериментальные результаты по исследованию особенностей кристаллизации дифенила, дифенилметана и дифенилэтана в зависимости от термической предыстории расплавов и установлены наиболее приемлемые условия их эксплуатации в качестве теплоаккумулирующих материалов в установках для аккумулирования теплоты).

6. Соболев, А.Ю. Эвтектические смеси как надежные теплоаккумулирующие материалы [Текст] / А.Ю. Соболев, **Е.А. Покинтелица** // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Сборник научных трудов. Современные строительные материалы. – Вып. 2019-1 (135) // ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». – Макеевка, – 2019. С. 64-68. (Дан обзор и проведён анализ теплоаккумулирующих свойств эвтектических сплавов кристаллогидратов и низкомолекулярных органических соединений для их использования в аккумуляторах теплоты).

В рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР, включенных в Международные наукометрические базы

7. Александров, В.Д. Неравновесная кристаллизация сплавов в системе нафталин – дибензил [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щebetовская // Журнал физической химии. – Т. 88, № 7-8, – 2014. – С. 1129-1134. Переведена на английский язык: Aleksandrov, V.D. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene–Dibenzyl System [Текст] / V.D. Aleksandrov, **О.А. Pokyntelytsia**, N.V. Shchebetovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – Vol. 88, № 8, –2014. P. 1307–1311. (**Scopus**). (На основании исследований методами циклического и дифференциально-термического анализов построена неравновесная диаграмма состояния системы нафталин-дибензил и показано, что эвтектический состав в этой системе наиболее всего удовлетворяет условиям, предъявляемым к теплоаккумулирующим материалам).

8. Александров, В.Д. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Журнал физической химии. – Т. 90. – № 9, – 2016. – С. 1385–1388. Переведена на английский язык: Aleksandrov, V.D. Method for calculating the sizes of nucleation centers upon homogeneous crystallization from a supercooled liquid [Текст] / V.D. Aleksandrov, **О.А. Pokyntelytsia** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – V. 90, № 9, – 2016. – P. 1839-1842. (**Scopus**). (Теоретически разработан альтернативный вариант расчета критических размеров зародышей кристаллов и показано отличие данного метода от классического).

9. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации о-, м-, р-терфенилов из расплава [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Материаловедение. – № 6, – 2016. – С. 23-27. (**Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science**). (Экспериментально изучены и сопоставлены особенности кристаллизации о-, м- и р-терфенилов. Показана зависимость переохлаждений, а также структуры кристаллов от термической предыстории расплавов).

10. 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. (**Scopus**). (Разработана методика нахождения трёх видов температурного гистерезиса по термограммам).

11. Александров, В.Д. Динамика изменения кластерной структуры расплавов в процессе равновесной и неравновесной кристаллизации [Текст] / В.Д. Александров, С.А. Фролова,

Е.А. Покинтелица, А.П. Зозуля, Ш.К. Амерханова // Расплавы. – № 6, – 2017. – С. 484 – 490. (**Scopus**). *(Разработана модель, характеризующая динамику изменения кластерной структуры расплавов в процессе равновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации).*

В других изданиях

12. Александров, В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щebetовская, О.В. Александрова // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». – Вып. 4. – Тверь, 2012. – С. 4–9. *(Методами геометрической термодинамики разработаны схемы изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и состава для сплавов эвтектического типа).*

13. Александров, В.Д. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щebetовская // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 2 (21), – 2013. – С. 57–65. *(Проведён расчёт кинетических и термодинамических параметров равновесной и неравновесной кристаллизации дибензила).*

14. Александров, В.Д. Анализ путей кристаллизации сплавов в системе нафталин-дибензил [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щebetовская, О.В. Александрова // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – № 2, – 2013. – С. 103–107. *(Разработана схема путей при различных типах кристаллизации в системе нафталин-дибензил).*

15. Александров В.Д. Кластерная структура бинарного расплава выше и ниже температуры плавления и ее влияние на формирование кристаллов с эвтектикой [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, А.Ю. Соболев // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – № 2, – 2014. – С. 102-105. *(Разработана схема, характеризующая кластерную структуру расплава как выше, так и ниже температуры плавления).*

16. 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. Щebetовская, А.Ю. Соболев, **Е.А. Покинтелица** // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России, 23 – 28 сентября. – С.-Петербург, – 2013. – С.102 – 105. *(Проанализирована перспективность использования метода циклического анализа как способа изучения фазовых превращений первого рода).*

17. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации о-терфенила при охлаждении жидкой фазы [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щebetовская // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 1, – 2014. – С. 54–62. *(Описаны результаты экспериментальных исследований кристаллизации о-терфенила с целью установления наиболее приемлемых условий для его использования в качестве теплоаккумулирующего материала).*

18. Александров, В.Д. Влияние массы на переохлаждение при кристаллизации о-терфенила [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // VIII Межд. научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». – Иваново, 24-27 июня 2014 г. – Иваново, – 2014. – С. 64-65. *(Экспериментально изучено влияние массы образцов на предкристаллизационные переохлаждения о-терфенила).*

19. Александров, В.Д. Влияние перегрева расплавов нафталина, дифенила, дибензила на их кристаллизацию [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». – Вып. 6. – Тверь, 2014. – С. 4–14. (*Описаны термографические исследования квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации для нафталина, дибензила и дифенила. Показано, что в зависимости от типа кристаллизации меняется структура и свойства кристаллов*).

20. Александров, В.Д. Новые органические теплоаккумулирующие материалы на основе фазовых превращений [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, **Е.А. Покинтелица**, А.Е. Покинтелица // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». – Вып. 7. – Тверь, 2015. – С. 16–21. (*На основе анализа теплофизических свойств обосновывается использование новых (ранее не изученных) органических веществ для их применения в качестве теплоаккумулирующих материалов*).

21. Aleksandrov, V.D. Analysis of melt crystallization ways in eutectic systems [Текст] / V.D. Aleksandrov, A.Ye. Pokyntelytsia, **O.A. Pokyntelytsia** // XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia RCCT 2015. – Nizhni Novgorod, 22-26 June 2015. – Нижний Новгород, – 2015. – P. 35. (*Проведён анализ и сопоставлены переохлаждения в эвтектических сплавах разных смесей*).

22. Александров, В.Д. Построение и анализ неравновесной диаграммы состояния в системе дифенил-дибензил [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Сб. научных трудов пятой Межд. научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». – Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г. – Великий Новгород, – 2015 г. – С. 8-9. (*Приведены результаты построения неравновесной диаграммы состояния дифенил-дибензил и проанализирована возможность использования некоторых сплавов в качестве теплоаккумулирующих материалов*).

23. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе биядерных углеводов ароматического ряда [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, И.В. Грицук, **Е.А. Покинтелица** // Международная научно-практическая конференция «Альтернативные источники энергии в транспортно-техническом комплексе. Проблемы и перспективы рационального использования». Т. 2, вып. 1, – Воронеж, – 2015. – С. 22-26. (*Обосновано применение биядерных углеводов в качестве теплоаккумулирующих материалов в различных отраслях производства*).

24. Александров, В.Д. Влияние перегрева расплава м-терфенила на его кристаллизацию [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, А.Е. Покинтелица // Сб. научных трудов VI межд. научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». – Тверь, – 30.05-03.06.2016. – Тверь, – 2016. – С. 31-32. (*Приведены результаты экспериментальных термографических исследований переохлаждений у м-терфенила. Показано отличие этих данных для о- и р- терфенилов*).

25. Александров, В.Д. Анализ различных этапов неравновесной кристаллизации переохлажденных расплавов по термограммам [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Александрова, **Е.А. Покинтелица**, Н.В. Щебетовская, С.А. Фролова, А.П. Зозуля // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, September 16-23, – vol. 1.– St. Petersburg, – 2016. – P. 439-442. (*Доказано, что анализ различных этапов неравновесной кристаллизации можно проводить только по термограммам плавкости*).

26. Александров, В.Д. Использование фазопереходных теплоаккумулирующих материалов для поддержания микроклимата помещений [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев, **Е.А. Покинтелица** // Интеграция, партнерство и инновации в

строительной науке и образовании: сборник материалов Международной научной конференции 16–17 ноября 2016 г., Москва. – 2016. – Москва : Изд-во: Моск. гос. строит. ун-та, – 2017. – С. 740-744. *(Приведены данные по использованию теплоаккумулирующих материалов на основе низкомолекулярных органических соединений для поддержания климата помещения).*

27. Pokyntelytsia, A.Ye. The construction and analysis of nonequilibrium phase diagrams of low molecular weight organic compounds [Текст] / A.Ye. Pokyntelytsia, **О.А. Pokyntelytsia**, N.V. Shchebetovskaya // XXI International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (RCCT 2017). Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. – Novosibirsk, – 2017. – P. 86. *(Показаны способы построения фазовых диаграмм органических веществ).*

28. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации эвтектического сплава 20.5 вес.% нафталина – 79.5 вес.% о-терфенила [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица** // Кластер конференций 2018: XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» Международный симпозиум «Умные материалы». Тезисы докладов. Суздаль, 1 – 6 июля 2018 г. – Суздаль, –2018. – С. 406. *(Приведены результаты исследования эвтектического сплава и показана возможность его использования в качестве теплоаккумулирующих материалов).*

29. Александров, В.Д. Оценка энергоэффективности теплового аккумулятора фазового перехода на основании термограмм нагревания и охлаждения [Текст] / В.Д. Александров, **Е.А. Покинтелица**, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Естественные науки. – № 2, – 2019. – С. 56-66. *(Проведена оценка КПД теплового аккумулятора фазового перехода на основании термограмм нагревания-охлаждения и показаны условия повышения КПД).*

30. Патент № 135809. Спосіб кількісної оцінки ступеня кристалізації при охолоджені у в'язкому середовищі [Текст] / В.Д. Александров, В.І. Алімов, С.О. Фролова, О.В. Соболев, О.Ю. Соболев, Н.В. Щебетовська, **О.А. Покинтелица**, А.П. Зозуля; заявл. № u201811634 от 26.11.2018; опубл. 25.07.2019, бюл. № 14. *(Протермографированы образцы терфенилов и эвтектических смесей на основе данных веществ. Проведены расчеты по длинам горизонтальных участков на кривых плавления-кристаллизации, по длительности изотермических выдержек расплавов в переохлажденной области и по времени плавления).*

АННОТАЦИЯ

Покинтелица Елена Анатольевна. **Теплофизические особенности плавления и кристаллизации органических теплоаккумулирующих материалов группы дифенилов.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». – Макеевка, 2019 г.

В работе исследованы процессы, происходящие при циклическом плавлении и кристаллизации теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе органических соединений группы дифенилов как веществ, имеющих важное значение в промышленной теплоэнергетике. Установлено, что в зависимости от термической предыстории расплавов и при их охлаждении наблюдаются два типа кристаллизации: квазиравновесная с

практическим отсутствием переохлаждений и неравновесная с соответствующими переохлаждениями. Эти условия задают рабочую область ТАМ.

Построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в бинарных системах углеводородов. Проанализированы такие их термодинамические характеристики, как изменение энергии Гиббса, энтропии и энтальпии при различных видах кристаллизации, работы образования зародышей критических размеров, активности и коэффициенты активностей в зависимости от концентрации компонентов, а также показано их закономерное изменение по мере приближения составов сплавов к эвтектическому. Такой анализ составляет научную основу разработки ТАМ.

Предложен вариант расчета энергетического КПД работы теплового аккумулятора на основании термограмм нагревания и охлаждения. По результатам исследований органические вещества группы дифенила и их смеси рекомендуются для применения в качестве ТАМ в промышленных теплоэнергетических установках, в частности, в тепловых аккумуляторах фазового перехода.

Ключевые слова: теплоаккумулирующие органические материалы, дифенилы, нагревание, охлаждение, термограммы, плавление, кристаллизация, перегрев, переохлаждение, диаграммы состояния, энергетический КПД.

ABSTRACT

Pokyntelytsia Olena. **Thermophysical features of the melting and crystallization of organic heat-accumulating materials of the diphenyl group.** – Manuscript.

Thesis for a Candidate of Technical Sciences degree. Specialty 05.14.04 – Industrial Heat-and-Power Engineering – STATE EDUCATIONAL INSTITUTION OF HIGHER PROFESSIONAL EDUCATION "DONBAS NATIONAL ACADEMY OF CIVIL ENGINEERING AND ARCHITECTURE". – Makeyevka, 2019.

In the work, the processes occurring during cyclic melting and crystallization of heat accumulation materials (HAM) based on organic substances of the diphenyl group, which are important in industrial heat power engineering, are studied. It has been established that, depending on the thermal prehistory of the melts and their cooling, two types of crystallization are observed: quasiequilibrium with virtually no supercooling and nonequilibrium with the corresponding supercooling. These conditions define the HAM workspace.

Equilibrium and nonequilibrium phase diagrams in binary hydrocarbon systems are constructed. Thermodynamic characteristics such as changes in Gibbs energy, entropy and enthalpy during various crystallization, work that forms of nuclei of critical sizes, activity and activity coefficients on the concentration of components are analyzed, and their regular change is shown as alloy compositions approach eutectic. Such an analysis forms the scientific basis for the development of HAM.

An option is proposed for calculating the energy efficiency of a heat accumulator based on heating and cooling thermograms. According to the research results, the diphenyl group organic substances and their mixtures are recommended to be used as HAM for their use in industrial thermal power plants, in particular, in phase transition heat accumulators.

Keywords: heat accumulating organic materials, biphenyls, heating, cooling, thermograms, melting, crystallization, overheating, supercooling, phase diagrams, energy efficiency.