

«Теплоакмулюючий матеріал»

**«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОТРИМАННЯ
ТЕПЛОАКУМУЛЮЮЧОГО МАТЕРІАЛУ З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ»**

2021 рік

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. АКУМУЛЯТОРИ ТЕПЛА, ЗАСНОВАНІ НА ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ	6
1.1. Вибір теплоакумулюючих матеріалів	7
1.2. Класифікація теплоакумулюючих матеріалів з фазовим переходом	8
1.3. Теплоакумулюючі матеріали на основі неорганічних сполук	9
1.4. Теплоакумулюючі матеріали на основі органічних сполук	10
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ	12
2.1. Мірабіліт як об'єкт дослідження	12
2.2. Методика проведення експерименту	14
2.3. Кристалізація мірабіліту з розчинів різного перенасичення	16
ВИСНОВКИ	19
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	20

ВСТУП

Актуальність теми. Нестача енергетичних ресурсів є актуальною проблемою України, тому їх раціональне використання – одна з основних задач економіки. Частковим рішенням цієї проблеми є акумулювання енергії, яке дозволяє в певній мірі вирівняти добовий графік споживання електричної енергії. Вирішенню цієї задачі сприяє існуюче положення про тарифне регулювання, яке передбачає нижчий тариф на електроенергію, що споживається в нічний період, в порівнянні з денним. Акумулювання дозволяє накопичувати енергію вночі за пільговим тарифом і використовувати її за потребою протягом дня.

Одним із перспективних методів акумулювання енергії є акумулювання теплоти з використанням матеріалів, що зазнають фазовий перехід першого роду. Робота акумулятора в цьому випадку здійснюється за рахунок поглинання (при плавленні) та виділення (при кристалізації) теплоти в результаті нагрівання та охолодження робочого тіла. Матеріали з фазовим переходом перспективно застосовувати не тільки в системах акумулювання для опалення та гарячого водопостачання, але й в інших галузях промисловості та сільського господарства, зокрема в технологічних схемах сушіння. Серед речовин з фазовим переходом неорганічні сполуки займають особливе місце, тому що здебільшого мають фазовий перехід в області температур, дозволених санітарними нормами, мають досить високу теплоту фазового переходу і в процесі багаторазового нагрівання та охолодження не погіршують свої фізико-хімічні та теплофізичні властивості. Також на сьогодні важливим фактором при широкому використанні є їхня вартість. Тому актуальним є вибір і всебічне дослідження теплофізичних, кінетичних, екологічних та економічних характеристик більш дешевих теплоакумулюючих матеріалів з фазовим переходом на основі неорганічних сполук.

Об'єкт дослідження: теплоакумулюючі матеріали з фазовим переходом.

Предмет дослідження: теплофізичні властивості теплоакumuлюючих матеріалів з фазовим переходом на основі неорганічних сполук.

Мета роботи: дослідження фізико-хімічних закономірностей отримання теплоакumuлюючого матеріалу з фазовим переходом.

Завдання роботи:

1. на основі аналізу науково-технічної, патентної літератури та експериментальних досліджень вибрати теплоакumuлюючі матеріали з фазовим переходом;

2. визначити температури та питому теплоту фазових переходів теплоакumuлюючих матеріалів на основі обраних неорганічних сполук;

3. визначити зв'язок концентрації мірабіліту на швидкість кристалізації розчину.

Методи дослідження: аналіз науково-технічної і патентної літератури, диференціальна сканувальна калориметрія для визначення температури та питомої теплоти фазових переходів.

Наукова новизна отриманих результатів: вперше запропоновано теплоакumuлюючий матеріал на основі мірабіліту з домішками бури.

Практична цінність роботи. Проведено аналіз стану проблеми, на основі якого визначено напрямки та завдання дослідження. Виконано комплекс експериментальних досліджень з визначення теплофізичних властивостей, проведена обробка та аналіз експериментальних даних. Експериментально та теоретично досліджено кінетику акумулювання теплоти матеріалом з фазовим переходом. На основі одержаних результатів запропоновано конструкцію термоакumuлятора.

Апробація роботи. За результатами досліджень були опубліковані патенти:

1. Патент України на корисну модель UA 126818 U, МПК (2018.01), C09K 5/00. Теплоакumuлюючий матеріал фазового переходу для джерела низькопотенційної теплоти приватного домогосподарства / В.Я. Жарков, А.В. Жарков, О.П. Лазуренко, Г.І. Черкашина, О.М. Речина, О.В. Шалигіна, В.О.

Хромишев, О.О. Хромишева, *М.В. Бож'єв*, С.В. Шаров. – № u201800222; заявл. 09.01.2018; опубл. 10.07.2018. – Бюл. № 13.

2. Патент України на корисну модель UA 27499 U, МПК (2018.01), C09K 5/00, C09K 5/06 (2006.01). Теплоакумуючий матеріал на базі мірабіліту / В.Я. Жарков, А.В. Жарков, О.П. Лазуренко, Г.І. Черкашина, О.М. Речина, О.В. Шалигіна, В.О. Хромишев, О.О. Хромишева, *М.В. Бож'єв*, С.В. Шаров. – № u201800558; заявл. 19.01.2018; опубл. 10.08.2018. – Бюл. № 15.

Структура та обсяг роботи. Робота складається з вступу, двох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 22 сторінки. Список використаних джерел нараховує 28 найменувань.

РОЗДІЛ 1.

АКУМУЛЯТОРИ ТЕПЛА, ЗАСНОВАНІ НА ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ

Використання теплоти плавлення для акумулювання тепла забезпечує високу щільність енергії, що запасається при використанні невеликих перепадів температур і досить стабільну температуру на виході. Однак більшість теплоакумулюючих матеріалів (ТАМ) в розплавленому стані є корозійноактивними речовинами, в основному мають низький коефіцієнт теплопровідності, змінюють об'єм при плавленні і відносно дорогі. В даний час відомий широкий спектр речовин, що забезпечують температуру акумуляції від 0 до 1400° С [23].

Слід зазначити, що широке застосування теплових акумуляторів (ТА) з плавленням ТАМ стримується, насамперед, міркуваннями економічності створюваних установок.

При робочих температурах до 120°С рекомендується застосування кристалогідратів неорганічних солей, що пов'язано в першу чергу з використанням природних речовин в якості ТАМ. Для реального застосування розглядаються тільки речовини, що не розкладаються при плавленні, або розчиняються в надлишковій воді, що входить до складу ТАМ [14].

З метою забезпечення кристалізації з малим переохолодженням рідини необхідне застосування речовин, які є первинними центрами кристалізації. Для блокування розподілу фаз або застосовуються загусники, або інтенсивне перемішування в процесі теплообміну. До теперішнього часу розроблені рекомендації, що забезпечують працездатність ТАМ на основі кристалогідратів протягом декількох тисяч циклів заряд – розряд. До числа недоліків кристалогідратів слід віднести також їх підвищену корозійну активність. Використання органічних речовин практично повністю знімає питання корозійного руйнування корпусу, забезпечує високі щільності енергії, що запасається, непогані економічні показники. Розроблені до теперішнього часу способи поверхневої обробки органічних речовин (крафт – полімеризація –

модифікація і т.д.) дозволяють створювати конструкції без явно вираженої поверхні теплообміну. Однак в процесі роботи органічних речовин відбувається зниження теплоти плавлення внаслідок руйнування довгих ланцюжків молекул полімерів. Застосування органічних матеріалів вимагає розвинених поверхонь теплообміну внаслідок низького коефіцієнта теплопровідності ТАМ [24].

При більш високих робочих температурах застосовуються, як правило, сполуки і сплави легких металів. Істотними недоліками сполуки металів прийнято вважати низький коефіцієнт теплопровідності, корозійну активність, зміна об'єму при плавленні.

1.1. Вибір теплоакумуючих матеріалів

При розробці теплового акумулятора з використанням теплоти фазового переходу слід враховувати теплові, фізичні, кінетичні, хімічні та економічні критерії вибору ТАМ.

До теплових та фізичних критеріїв відносять відповідну експлуатаційним умовам температуру фазового переходу, високу питому теплоту (ентальпію) фазового переходу, високу густину, теплоємність, теплопровідність матеріалу, конгруентне плавлення, термостійкість, фазову рівновагу та відсутність тенденції до розшарування, низьке термічне розширення і незначну зміну об'єму при плавленні, незначний рівень тиску пари при робочій температурі. До кінетичних – високу швидкість нуклеації (утворення зародків кристалів) та кристалізації, відсутнє або незначне переохолодження рідкої фази.

Хімічні критерії включають повну оборотність циклів плавлення-кристалізації; довготривалу хімічну стабільність, відсутність токсичності, горючості та вибухонебезпечності, корозійної активності та небезпечних реакцій з робочим чи теплообмінним середовищем.

До екологічних критеріїв відносять – незначний вплив на навколишнє середовище та відсутність його забруднення, легке відділення від інших

матеріалів та можливість утилізації, а до економічних – наявність в великій кількості та загальнодоступність, економічна ефективність [25].

Основними з цих критеріїв, які враховують при підборі ТАМ є питома теплота фазового переходу, робочий діапазон температур, теплопровідність і теплоємність, стабільність, безпечність в роботі та вартість. Дані щодо питомої теплоємності рідкої і твердої фаз дають можливість зробити висновок про придатність даного середовища до акумулювання за рахунок зміни внутрішньої енергії. Теплопровідність середовища обумовлює теплообмін, особливо під час розрядки акумулятора. Зміна густини і хімічна активність (агресивність) впливають на вибір конструкції і матеріалу акумулятора.

1.2. Класифікація теплоакуюлюючих матеріалів з фазовим переходом

Відомий досить широкий спектр речовин, які забезпечують температуру акумулювання від 0 до 1400°C. Класифікують їх в залежності від хімічного складу на неорганічні, органічні сполуки та евтектичні суміші. В межах кожного класу матеріали поведуться подібно. Органічні сполуки включають парафіни, жирні кислоти, складні ефіри, спирти, гліколи та ін. До класу неорганічних сполук входять солі металів, гідрати солей та метали. Евтектичні суміші – композиції органічних і неорганічних сполук, що підбираються для досягнення потрібної температури плавлення. Проаналізувавши переваги і недоліки кожного класу матеріалів, можна зробити висновок про приблизно однакову їх придатність для систем акумулювання теплової енергії. При виборі матеріалів слід керуватися тепловими та експлуатаційними параметрами процесу, які ці матеріали можуть забезпечити.

Температура та питома теплота плавлення – два найбільш важливих критерії вибору ТАМ з фазовим переходом. На рисунку(див додаток В) наведені загальні класи матеріалів, в залежності від їхньої температури та теплоти плавлення.

При невеликих робочих температурах (до 120°C) рекомендується застосування кристалогідратів неорганічних солей та органічних сполук, що пов'язано в першу чергу з використанням в якості ТАМ природних речовин. Для реального застосування розглядаються тільки речовини, що не розкладаються при плавленні або розчиняються в надлишковій воді, що входить до складу ТАМ. При робочих температурах від 500 до 1400°C застосовуються, як правило, сполуки та сплави лужних і лужноземельних металів.

1.3. Теплоакumuлюючі матеріали на основі неорганічних сполук

Серед неорганічних сполук для акумулювання теплоти найбільш поширеними є кристалогідрати неорганічних солей – дискретні суміші солі та води. Вони широко поширені в природі та є об'єктом багатьох досліджень.

Вивчення кристалогідратів неорганічних солей показало, що вони мають відносно високі значення питомої теплоти плавлення та помірну корозійну активність відносно конструкційних матеріалів. Найбільш доступними та вивченими є натрій сульфат (глауберова сіль) та натрій ацетат. Як видно з літературних джерел всі гідрати неорганічних сполук кристалізуються з помітним переохолодженням, чому можна запобігти або в значній мірі зменшити шляхом застосування каталізаторів кристалізації або зародкоутворюючих домішок [26].

Каталізатори кристалізації повинні мати незначну розчинність в перенасиченому розчині ТАМ, плавитися, коли температура розплаву ТАМ піднімається вище потрібного рівня, кристалізуватися при охолодженні перенасиченого розчину, утворюючи численні зародкоутворюючі ядра, та не повинні зменшувати теплоту плавлення ТАМ. В якості таких зародкоутворюючих домішок запропоновано використовувати вуглецеві нановолокна, мідь, оксид титану, а також сульфат калію і бури. Також різними

дослідниками була перевірена можливість додавання $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , TiO_2 , Na_2SO_4 , SrSO_4 , K_2SO_4 , SrCl_2 , BaI_2 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , CaC_2O_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrCO_3 , CaO , MgSO_4 та порошку вуглецю.

Що стосується невеликого ресурсу роботи (ТАМ, які застосовуються в теплових акумуляторах, повинні представляти собою високостабільні матеріали, що не змінюють свої властивості протягом тривалого часу роботи акумулятора), то більшість кристалогідратів при першому плавленні необоротно розкладаються на воду, безводну сіль і кристалогідрат з меншим вмістом води. В результаті більш тяжка безводна сіль випадає в осад, що призводить до зміни властивостей матеріалів. Внаслідок цього теплота, що виділяється при розрядці акумулятора менше теоретично очікуваної [27].

Серед способів боротьби – додавання додаткової води або речовин, що сприяють гомогенізації кристалогідратів і згущенню в рідкому стані. В якості згущувачів запропоновано застосовувати надпоглинаючий полімер, атапульгітову глину і альгінат, карбоксиметилцелюлозу, полімерні полікарбонові кислоти, силікагель і діатому землю та ін. Також відомі розробки коли для вирішення проблеми стратифікації фаз запропоновано конструкцію теплового акумулятора, який обертається навколо своєї горизонтальної осі. Проте незважаючи на всі методи запобігання стратифікації фаз кристалогідратів, вони не можуть в повній мірі виключити деякого зменшення теплоакумулюючої здатності матеріалів в процесі роботи. Так як проблеми в основному виникають в результаті зміни вмісту кристалізаційної води, ці проблеми можуть бути усунені в безводних неорганічних матеріалах.

1.4. Теплоакумулюючі матеріали на основі органічних сполук

Органічні речовини, що можуть використовуватися для акумуляції теплової енергії, поділяють на два класи – парафіни та інші, котрі не відносять до цього класу. Температури фазових переходів органічних матеріалів

знаходяться в межах від 0 до 200 °С. Завдяки ковалентним зв'язкам в цих матеріалах більшість з них нестабільні при більш високих температурах [20].

Використання органічних речовин цілком знімає питання корозійного руйнування корпусу, забезпечує досить високу густину акумульованої енергії та високі технікоекономічні показники. Внаслідок багатократних циклів плавлення-кристалізації не спостерігається погіршення теплофізичних властивостей. Органічні ТАМ термічно і хімічно стабільні та кристалізуються з невеликим або відсутнім переохолодженням. Проте в багатьох випадках густина органічних ТАМ менше 1000 кг/м³, що нижче ніж у більшості неорганічних матеріалів. Внаслідок цього більшість органічних сполук звичайно мають меншу об'ємну теплоту фазового переходу порівняно з неорганічними. Через низький коефіцієнт теплопровідності органічних ТАМ потрібне створення розвинених поверхонь теплообміну [28].

При низькому значенні коефіцієнту теплопровідності необхідне створення і застосування розвинених поверхонь теплообміну або додавання матеріалів, які поліпшають теплопровідність [27].

При зміні об'єму при плавленні-кристалізації використовують пластикові капсули або створюються формостійкі теплоакумулюючі матеріали. Найбільш поширеним є додавання розплавленого ТАМ в якості наповнювача в полімерне в'язуче. У таких системах полімер являє собою сітку, що утримує плавкий наповнювач. Наприклад, сплав поліетилену з парафіновими вуглеводнями або жирними кислотами являє собою висококонцентровану гелеструктуру. Поліетилен утворює високодисперсну сітчасту структуру, що не плавиться до 130-150 °С. В комірках цієї структури знаходиться ТАМ з фазовим переходом, який не просочується зі сплаву за температури вище температури плавлення парафінових вуглеводнів або жирних кислот, але нижче температур розм'якшення поліетилену. При підборі пари плавкий наповнювач - полімер необхідно враховувати їх термодинамічну сумісність. У якості зв'язуючого використовуються каучуки різних типів, поліефірні і епоксидні смоли поліетилен високого тиску.

РОЗДІЛ 2.

АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Мірабіліт як об'єкт дослідження

Найважливішою проблемою сучасної енергетики є проблема акумулювання, обумовлена як неефективним використанням енергії в період недовантаження енергосистем, так і розвитком геліоенергетики. До числа перспективних в даний час способів акумулювання сонячної енергії відноситься теплове акумулювання на основі фазових переходів різних матеріалів. Ефективність цього способу обумовлена тим, що для багатьох речовин значення ентальпії фазового переходу значно вище тепловмістності за рахунок теплоємності. Одним з таких матеріалів є мірабіліт (глауберова сіль) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

Глауберова сіль – мінерал класу сульфатів, водний сульфат натрію. Мірабіліт — поширений мінерал соляних відкладів.

Вперше виявлена хіміком Й. Р. Гляубером у складі мінеральних вод, синтезована дією сірчаної кислоти на хлорид натрію. Застосовується в скляному і содовому виробництві, у медицині [12].

Фізичні властивості. Блиск скляний. М'який або середньої твердості. Колір білий або безбарвний. У кристалічного мірабіліту досконала спайність в одному напрямку. На повітрі втрачає воду і покривається нальотом білого порошку, легко розсипається.

Відмінні ознаки. Для мірабіліту характерні неметалічний блиск, невелика твердість (мірабіліт не дряпає скло), гіркувато-солоний, холодний смак.

Хімічні властивості. Смак гіркувато-солоний. Легко розчиняється в воді [2].

Походження поверхневе. Випадає при зниженні температури води (взимку); при підвищенні температури (влітку) розчиняється. Крім того, мірабіліт утворює вицвіти на поверхні ґрунту.

Зустрічається в морських заливах і озерах, іноді у вигляді вицвітів на поверхні ґрунту.

За аналогією з системою «льод-вода», в якій перехід з одного стану в інший здійснюється за 0°C з відповідним виділенням (поглинанням) тепла, плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді відбувається при $32,4^{\circ}\text{C}$ з поглинанням тепла при відповідній температурі в денний час і подальшим його виділенням при кристалізації в нічні години. Це створює можливість підтримки в теплицях температурного режиму, оптимального для вирощування рослин, оберігаючи їх від перегріву в денні години і від заморозків вночі. Ми будемо розглядати теплоакumuлюючий матеріал на базі мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, в якому мірабіліт (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ має неврівноваженій (перенасичений) стан за рахунок надлишку натрій сульфату Na_2SO_4 дещо більш 44% маси, а також додаванням 3% домішок бури.

Плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді відбувається при 32°C з поглинанням тепла і наступного його виділення при кристалізації розчину. Для усунення значного переохолодження звичайно використовують композиційні ТАМ з компонентами, які є ініціаторами кристалізації [1].

У корисній моделі запропоновано використовувати перенасичений розчин мірабіліту, коли частина кристалів так и не зможе розчинитися, їм просто не вистачить власної кристалізаційної води.

Ці кристали забезпечать неврівноваженість розчину мірабіліту, який автоматично запустить кристалізацію при зниженні температури нижчих меншої граничної величини. Тепло за час цієї реакції гідратації-дегідратації станове 251кДж/кг .

Це створює можливість підтримки у приватних неопалювальних теплицях температурного режиму, оптимального для вирощування рослин, оберігаючи їх від перегріву в денні години й від заморозків вночі. Розміщення солі в теплиці в декількох спеціальних, відносно нескладних контейнерах (пластикових каністрах чи даже у петфлягах) може забезпечити зниження температурних

перевантаження в нічний час і в період максимальної сонячної активності вдень. Теплоаккумулятор з використанням розчину сульфату натрію забезпечує значно більшу кількість запасаного акумулятором тепла, практично в 8-10 разів, у порівнянні з простою водою. Причому температура розчину знаходиться в самій комфортній температурній зоні для людини: 20-27 градусів.

Формально можна сказати, що 100 літрів розчину можуть замінити приблизно 1 тону води по теплоємності. Так, наприклад, для зниження (підвищення) температури повітря на 10 градусів в теплиці 3×6×3 м з урахуванням акумулювання тепла в ґрунті і матеріалом теплиці, необхідно близько 25 кг мірабіліту, вартість якого становить 6000 грн/т [3-4].

2.2. Методика проведення експерименту

Кристалізація здійснювалася в скляній посудині ємністю 0,5 л. Через гумовий шланг до посудини приєднувалася скляна трубка діаметром 2 мм і довжиною 1,3 м. Вона служила приймачем розчину, вичавлювати з посудини при кристалізації, і для вимірювання змін об'єму системи. Зміни об'єму системи вимірювалися за матеріальним становищем меніска розчину по відношенню до розподілам шкали трубки з точністю до 0,5 мм. Щоб запобігти кристалізації у вимірювальній трубці, внутрішній кінець її був виведений в верхні, менш концентровані шари розчину, а зовнішня частина заповнювалася насиченим розчином до необхідного положення меніска. Температура системи вимірювалася термометром з ціною поділки 0,1°C. Він вставлявся в посудину через шийку, яка була щільно прикрита гумовою пробкою.

Досліджуваний розчин, підігрітий до температури 48°C, наливався в посудину, заповнюючи його повністю, і повільно охолоджувався до початкової температури кристалізації (20°C). Потім, через особливу трубку, перекриту гумовим шлангом з затискачем Мора, в посудину вводилося 1-2 дрібних

кристалики солі, щоб викликати кристалізацію. За зростанням кристалів велися систематичні спостереження протягом всього досвіду.

Прозорість розчину і стінок посудини дозволяла стежити за зростанням граней кристалів і робити висновки про їх зовнішності в окремі періоди кристалізації. Для того, щоб точніше виявити закономірність зміни вигляду кристалів, в ряді випадків проводилася повторна кристалізація з тих же розчинів. Кожен досвід вважався закінченим тоді, коли температура системи, піднявшись від початкової (20°C) до максимальної (22-29°C), знову знизиться до 20°C. Температура в лабораторії була близько 20°C.

У табл. 2.1 наведені дані про збільшення об'єму системи в результаті кристалізації мірабіліту, які показують, збільшення об'єму системи при кристалізації мірабіліту, зростає зі збільшенням пересичення розчину. З фізико-хімічних основ теорії розчинів слідує, що зміну об'єму системи можливо використовувати для непрямого тлумачення про хід дегідратації і кристалізації.

Таблиця 2.1

Зміна об'єму системи при кристалізації мірабіліту

№	Перенасичення, г	Маса мірабіліту, г	Різниця відліків по шкалі приладу	Збільшення об'єму системи
1	21,8	109	60,1	1,887
2	25,4	117	66,3	2,081
3	26,4	132	74,7	2,345
4	31,6	158	86,5	2,716
5	36,0	180	98,2	3,083
6	36,0	181	97,4	3,058

Об'ємний ефект системи викликається зміною взаємодії солі і води при кристалізації і дегідратації. Кристалізація в нашому випадку є екзотермічним процесом. При виділенні кристалів з сильно пересичені розчину

спостерігається стадія кристалізації, під час якої температура системи підвищується. Дегідратація володіє ендотермічним ефектом і викликає зниження температури.

2.3. Кристалізація мірабіліту з розчинів різного перенасичення

Кристали мірабіліту відносяться до моноклінної сингонії. З сильно пересичених розчинів (60-80 г солі на 100 см³) кристалізація мірабіліту протікає дуже швидко. За дві-три хвилини виділяється близько половини тієї кількості солі, яке може виділитися з розчину відповідно до його початковим пересиченням. Температура досягає 27-29°C. Швидко пересувається меніск розчину в трубці, що вказує на різке збільшення об системи.

Кристали мірабіліту з розчину при пересиченні 80-60 г на 100 см³, розростаючись з декількох центрів кристалізації, утворювали радіально-променисті агрегати. Вони мали форму тонких, сильно витягнутих листочків і пластинок з дуже широкими гранями. Досягнувши максимуму, температура системи плавно зменшувалася, а об'єм продовжував збільшуватися. У цей період кристали які випали раніше майже припиняли своє зростання в довжину і, головним чином, товстішали за рахунок переважного зростання граней.

При перенасиченні від 35 до 50 г на 100 см³ кристалізація мірабіліту протікає більш повільно. При цьому можна виділити три періоди кристалізації.

У перший період за дві-п'ять хвилин з декількох центрів кристалізації виростають радіально-променисті агрегати, що складаються з безлічі кристалів голчастого вигляду. Поперечний розріз таких кристалів близький до ромбічного. Температура і об'єм системи збільшуються повільно. Перший період кристалізації закінчується деякою затримкою росту або навіть зниженням температури. Однак об'єм системи під час перепаду температури неухильно збільшується. Після перепаду або зупинки підвищення температури в другій період швидкість кристалізації різко зростає. Швидко збільшується

об'єм, підвищується температура розчину, виникає безліч нових центрів кристалізації. Кристали, що мали раніше голчастий вигляд, набувають вигляду подовжених пластинок в зв'язку з прискоренням зростання граней. В цілому кристалізація в другий період досить близько нагадує собою кристалізацію з розчину з великим пересиченням (60-80 г на 100 см³). При підвищенні температури і виділенні надлишку солі у вигляді кристалів на деякий час розчин стає насиченим.

Після короткочасної зупинки, температура системи знижується, і починається третій період кристалізації. Об'єм системи і в цей період продовжує збільшуватися. Кристали майже припиняють рости завдовжки і головним чином товстішають. Під самий кінець досліду, тобто коли перенасичення розчину значно зменшилося, на кристалах стають ясно помітними межі, що мають меншу відносну ретикулярну щільність.

З розчинів ще більш низького перенасичення (20-30 г на 100 см³) кристалізація мірабіліту протікає більш повільно. У перший період кристалізації температура системи підвищується повільно, об'єм змінюється досить мало. Перший період кристалізації, як правило, закінчується перепадом температури, рідше-зупинкою її зростання. У другий період швидкість кристалізації значно зростає. Кристали швидко ростуть у довжину.

Для усунення значного переохолодження звичайно використовують композиційні ТАМ із компонентами, які є ініціаторами кристалізації. В корисній моделі запропоновано використовувати перенасичений розчин мірабіліту, коли частина кристалів так і не зможе розчинитися, їм просто не вистачить власної кристалізаційної води. Ці кристали забезпечать неврівноваженість розчину мірабіліту, яка автоматично запустить кристалізацію при зниженні температури нижче меншої граничної величини. Тепло під час цієї реакції гідратації-дегідратації становить 251 кДж/кг.

Також поставлена задача вирішується тим, що як стороннє джерело кристалізації використаний натрій тетраборат (бура) – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; оптимальна масова добавка бури – 3 % мас. Використання мірабіліту (глауберової солі)

декагідрату натрію сульфату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ забезпечує теплоту плавлення (гідратацію) $Q_{\text{пл.}}=251$ кДж/кг при температурі плавлення $T_{\text{пл.}}=32,4^\circ\text{C}$ з поглинанням надлишку тепла, не допускаючи перегріву; використання як стороннього джерела кристалізації натрій тетраборату (бури) – забезпечує запуск процесу кристалізації (дегідратації) розчину з виділенням теплоти, не допускаючи переохолодження в нічний час і вранці, коли можливі заморозки.

Сонячна погода навесні перемежується з холодними ранками, що обумовлює широкий розвиток приватного тепличного господарства з використанням ТАМ фазового переходу на основі мірабіліту з домішками бури в кількості 3 % (за масою), що надає можливість регулювання температури в межах $\pm 10^\circ\text{C}$ від навколишнього середовища, забезпечуючи комфортні умови росту рослин. Розміщення розчину мірабіліту в теплиці в декількох спеціальних відносно нескладних контейнерах може забезпечити зниження температурних перевантажень в нічний час і в період максимальної сонячної активності. Запропонований ТАМ може бути використаний і для інших об'єктів і технологічних процесів приватного домогосподарства: стабілізація температури в пташнику, в інкубаторі, зброджувальному процесі тощо.

ВИСНОВКИ

1. На підставі досліджень в області акумулювання теплової енергії встановлено, що найбільш перспективним напрямком розвитку технології акумулювання є використання теплоти фазового переходу твердих акумулюючих матеріалів.

2. В результаті аналізу впливу режиму течії теплоносія на умови теплообміну між середовищами встановлено, що впливають на інтенсифікацію теплообміну факторами є теплофізичні властивості акумулює матеріалу (теплопровідність, температура фазового переходу).

3. Проведено експериментальне дослідження, результати якого підтверджують адекватність запропонованої моделі теплоакумулятора з використанням мірабіліту. Він забезпечує значно більшу кількість накопиченого акумулятором тепла, практично в 8-10 разів, у порівнянні з простою водою. Причому температура розчину знаходиться в самій комфортній температурній зоні для людини - + 20-27 градусів.

4. Дослідили вплив багатократних циклів плавлення-кристалізації ТАМ, чим вище концентрація розчину, тим краще піднімається температура фазового переходу.

5. Показано, що 100 літрів розчину можуть замінити приблизно 1 тону води по теплоємності. Але поряд з цим гідністю проявляються і його певні особливості. Попередні розрахунки теплового балансу плівкових теплиць показали можливість регулювання температури в межах $\pm 10^{\circ}\text{C}$ від температури навколишнього середовища, забезпечуючи комфортні умови росту рослин при забезпеченні високої теплової ємності і відсутності переохолодження. Так, наприклад, для зниження (підвищення) температури повітря на 10 градусів в теплиці $3\times 6\times 3$ м з урахуванням акумулювання тепла в ґрунті і матеріалом теплиці, необхідно близько 25 кг мірабіліту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mensh.ru. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.mensh.ru/articles/vrashchayushchiysya-solnechnyy-teploakkumulyator>.
2. Вікіпедія. – [Електронний ресурс].-Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D1%96%D1%80%D0%B0%D0%B1%D1%96%D0%BB%D1%96%D1%82#%D0%86%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%80%D1%96%D1%8F_%D0%B2%D1%96%D0%B4%D0%BA%D1%80%D0%B8%D1%82%D1%82%D1%8F
3. Патент 126818 -[Електронний ресурс].-Режим доступу: <file:///F:/%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%B8%D1%82%D0%B0/2018/%D0%9F%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%82%20%E2%84%96%20126818.pdf>
4. Патент127499-[Електронний ресурс].-Режим доступу: <file:///F:/%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%B8%D1%82%D0%B0/2018/%D0%9F%D0%B0%D1%82%D0%B5%D0%BD%D1%82%20%E2%84%96%20127499.pdf>
5. Форум хіміків-[Електронний ресурс].-Режим доступу: <http://zaryad.com/forum/threads/teplovoj-akkumuljator-na-osnove-mirabilita.713/>
6. Econet.ua. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://econet.ua/articles/97153-teplovoy-akkumulyator-na-osnove-sulfata-natriya>
7. Бекман Г. Теплове акумулювання енергії / Г. Бекман, П. Гілл. – М.: Мир, 1987. – 272 с.
8. Шишкин Н.Д. Эффективное использование возобновляемых источников энергии в автономных теплоэнергетических комплексах / Н.Д. Шишкін // Промышленная теплотехника.– 2007 – Т. 29, № 4 – С. 107-113с.
9. Шишкин Н.Д. Фазопереходные тепловые аккумуляторы с высокотеплопроводными инклюзивами / Н.Д. Шишкин, Ю.В. Цымбалюк. Астрахань: Саратовский научный центр РАН. Отдел энергетических проблем. Лаборатория нетрадиционной энергетики, 2006. – 120 с.

10. Ильин А.К. Автономные теплоэнергетические комплексы (структура, характеристики, эффективность) / А.К. Ильин, Н.Д. Шишкин. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2004. – 112 с.
11. Core.ac.uk– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://core.ac.uk/download/pdf/48404325.pdf>
12. Справочник химика 21– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://chem21.info/info/148127/>
13. 4ua.co.ua– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://4ua.co.ua/physics/xa3bc68a4d43b89521316c27_0.html
14. reflist.su– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://reflist.su/besplatno/referat_zqqrzdr/
15. conf.nsc.ru– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://conf.nsc.ru/files/conferences/YM2010/fulltext/28990/32664/shilovskiy.pdf>
16. Вікіпедія.- [Электронный ресурс].-Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%87%D0%B0_%D0%A1%D1%82%D0%B5%D1%84%D0%B0%D0%BD%D0%B0#%D0%9E%D0%B4%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%B4%D0%B2%D1%83%D1%85%D1%84%D0%B0%D0%B7%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D0%B7%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%87%D0%B0_%D0%A1%D1%82%D0%B5%D1%84%D0%B0%D0%BD%D0%B0.
17. web.kpi.kharkov.ua – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://web.kpi.kharkov.ua/diesel/wp-content/uploads/sites/105/2018/04/Akumulyator1.pdf>.
18. Серов С.Ф., Дегтярьов М.С. Системи акумуляції теплоти в системах теплопостачання індивідуальних будинків. – Промислове та цивільне будівництво, 2010. – С. 36- 39.
19. xreferat.com– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xreferat.com/102/2717-1-akkumulirovanie-tepla.html>.
20. forumhouse.ru– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.forumhouse.ru/threads/194577/page-69>.

21. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии (курс лекций) : учеб. пособие / сост. В. А. Агеев. – Саранск, 2014. – 184 с.
22. card-file.onaft.edu.ua – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: card-file.onaft.edu.ua > Nauk_pr_2010_Vyp_37.
23. <http://dspace.opu.ua>– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://dspace.opu.ua/jspui/bitstream/123456789/5109/2/diss_Shramenko_O.pdf.
24. Википедия– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B7%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%B9_%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B5%D1%85%D1%96%D0%B4#%D0%9F%D1%80%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8.
25. <http://www.philosophy.univ.kiev.ua>– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.philosophy.univ.kiev.ua/uploads/editor/Files/Vykladachi/Hylko/%D0%A5%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%BA%D0%BE%20%D0%9C.%D0%86.%20%D0%95%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B0%20%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D0%B0%20%D0%A3%D0%BA%D1%80%D0%B0%D1%97%D0%BD%D0%B8.%20%D0%9D%D0%B0%D0%B2%D1%87.%20%D0%BF%D0%BE%D1%81..pdf>.
26. <http://page.if.ua/>– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://page.if.ua/uploads/pcss/vol12/1202-23.pdf>.
27. <http://library.knuba.edu.ua/>– [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://library.knuba.edu.ua/books/zbirniki/03/VOTGP_2015_19.pdf.
28. Снежкін Ю.Ф. Дослідження фазових переходів компонентів теплоакумулюючих матеріалів на основі органічних сполук / Ю. Ф. Снежкін, В. А. Михайлик, Т. В. Корінчевська // Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. – 2012. – Вип. 41(1). – С. 9-12.