

УДК 546.226 22, 621.6

СОБОЛЬ О.В., к.х.н., доцент,
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

РАЗРАБОТКА ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ НАТРИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КЛИМАТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

В статье обосновано использование низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для ускоренного охлаждения кабины (салона) транспортного средства. Методами термического анализа были изучены переохлаждения в смесях кристаллогидратов пентагидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), декагидрата сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и гептагидрата сульфита натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) для установления составов, наиболее всего удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к ТАМ.

Ключевые слова: транспортное средство, салон, кабина, тепловые аккумуляторы фазового перехода, переохлаждение, кристаллогидраты солей натрия, диаграммы состояния

Постановка проблемы

При эксплуатации колесных транспортных средств (ТС) в условиях высоких температур возникает проблема быстрого охлаждения и поддержания оптимальной температуры салона (кабины) ТС. В настоящее время разработаны и используются на транспорте системы тепловой подготовки как двигателя, так и ТС на основе различных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), обладающих фазовым переходом [1]. Эффективность использования ТС в условиях высоких температур существенно зависит от времени, затрачиваемого на комплекс вспомогательных операций, к которым относится ускоренная подготовка ТС для обеспечения и поддержания оптимальной температуры салона (кабины).

Микроклимат салона (кабины) ТС характеризуется температурой воздуха, его влажностью и скоростью движения. Температура воздуха в салоне (кабине) ТС должна быть в пределах $+15...+25$ °С, а наиболее благоприятная температура – от $+18$ °С до $+20$ °С. Пониженная температура воздуха уменьшает скорость и точность движений, а работа при повышенной температуре быстрее утомляет водителя, снижает его внимание и увеличивает время реакции. Эффективной мерой снижения температуры воздуха при сильной жаре является вентиляция и конденсация салона (кабины) ТС [2].

Для устранения вышеуказанных проблем целесообразно пойти путем внедрения технологии аккумулирования теплоты в материалах на основе фазовых переходов типа плавления-кристаллизации. Применение разных ТАМ требует разработки надежных конструктивных решений, направленных на максимальное использование положительных качеств ТАМ и исключение их недостатков в первую очередь на мобильных колесных машинах и на стационарных энергетических установках [1].

При невысоких рабочих температурах (до 120 °С) для надежной работы двигателя и ТС достаточно эффективно используются кристаллогидраты неорганических солей и их смесей [3-6]. Однако подборка смесей зачастую носит интуитивный и случайный характер без научного обоснования.

В работе [7] предложена методология подбора составов смесей кристаллогидратов на основе построения и анализа равновесных и неравновесных диаграмм состояния для обеспечения

кристаллизации с малыми переохлаждениями в зависимости от концентрации компонентов и термической предыстории жидкой фазы.

Цель статьи

Целью данной работы является обоснование использования в качестве средства ускоренного охлаждения в системе прогрева салона (кабины) ТС низкотемпературных ТАМ на основе кристаллогидратов солей натрия и изучение методами термического анализа переохлаждений в смесях кристаллогидратов: пентагидрата тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), декагидрата сульфата натрия ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) и гептагидрата сульфита натрия ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) – для установления составов, наиболее удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к низкотемпературным теплоаккумулирующим материалам.

Основной раздел

Требования к кабинам и рабочим местам операторов тракторов и самоходных сельскохозяйственных машин, а также колесных транспортных средств приведены в [8].

Согласно [8] кабины должны быть оборудованы средствами нормализации микроклимата и системой, обеспечивающей при температуре -15°C устранение запотевания и обледенения стекол в зонах, которые очищаются стеклоочистителями. При установлении кондиционера в теплый период года температура воздуха в кабине не должна превышать 28°C , относительная влажность 60%, а при использовании других средств нормализации микроклимата $+33^\circ\text{C}$.

При установке воздухоочистителей в кабине температура воздуха не должна превышать: $+28^\circ\text{C}$ при наружной температуре 25°C ; $+31^\circ\text{C}$ при температуре наружного воздуха $+(25-30)^\circ\text{C}$; $+33^\circ\text{C}$ при наружной температуре свыше $+30^\circ\text{C}$; при установке вентилятора температура воздуха не должна превышать температуру наружного воздуха более чем на 5°C . В холодный период года температура воздуха в кабинах машин не должна быть ниже $+14^\circ\text{C}$ при температуре наружного воздуха $-(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Перепад температуры воздуха в кабине между точками измерения на уровне головы и ног не должен превышать 4°C . Направление и скорость движения воздуха в кабине должны быть регулируемыми. Скорость движения воздуха в зоне дыхания оператора не должна превышать 1,5 м/с. Избыточное давление в кабине машины должно быть не менее 50 Па, но не более 200 Па. Система нормализации микроклимата должна обеспечить подачу в кабину не менее 43 м^3 в час очищенного наружного воздуха. Поэтому использование низкотемпературных ТАМ для ускоренного охлаждения кабины (салона) ТС является актуальным и перспективным направлением исследований.

Равновесные диаграммы состояния низкотемпературных систем ранее были построены нами в работах [9-11]. Они оказались диаграммами эвтектического типа с параметрами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Эвтектики в системах кристаллогидратов солей натрия

№	Эвтектика	$T_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	40% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + 60% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	-15	1-2
2	45% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ + 55% $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	-8,0	8-9
3	50% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ + 50% $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	-15,0	4-5

Составы смесей кристаллогидратов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ подбирали через каждые 10% второго компонента. Образцы готовили по стандартной методике [12-14]. Все образцы, имеющие одинаковые массы по 4 г, помещали в стеклянные пробирки, закрытые

специальными тампонами. Нагрев и охлаждение образцов проводили с помощью печи сопротивления в интервале температур от -23°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Для этого печь и образцы помещали в морозильную камеру ВЕКО FSE 1010, работающую при температуре -23°C . Скорость нагревания и охлаждения составляла $0,04 - 0,06$ град/с. Температуру с помощью хромель-алюмелевой термопары записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 mV . Все образцы нагревали и охлаждали с целью определения температур ликвидуса T_L , солидуса T_S , минимальной температуры T_{\min} на момент начала кристаллизации и степени предкристаллизационного переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$. Погрешность измерения температуры составляла $0,5$ градуса. Изучено по три образца каждого состава, на каждом из которых проведено свыше десятка последовательных термоциклов нагревания и охлаждения. Разброс температур на основании многочисленных термоциклов составлял $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Выводы о надежности и достоверности полученных результатов основывались на совпадении реперных точек (температур плавления кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) со справочными данными и многократной воспроизводимостью соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

По экспериментальным данным (табл. 2-4) воспроизведены соответствующие диаграммы состояния и построены графики зависимости средних переохлаждений от концентрации вторых компонент в системах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

По рисункам 1-3 видно, что по мере добавления второго компонента переохлаждения уменьшаются как с одной, так и с другой стороны по мере приближения к эвтектике.

Таблица 2

Экспериментальные средние значения температур ликвидус $\langle T_L \rangle$, солидус $\langle T_S \rangle$, минимальной предстартовой температуры кристаллизации $\langle T_{\min} \rangle$, переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle$ относительно соответствующей температуры T_L в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Весовой состав смесей кристаллогидратов, %		$\langle T_L \rangle$, С	$\langle T_S \rangle$, С	$\langle T_{\min} \rangle$, С	$\langle \Delta T^- \rangle$, С
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
1	100	0	32,4	-15	8	
2	90	10	29	-14	5	24,0
3	75	25	18	-16	-1	19
4	65	35	10	-15	-5	15
5	60	40	7	-16	-7	14
6	55	45	3	-14	-4	7
7	50	50	-5	-17	-10	5
8	48	52	-8	-15	-12	4
9	40	60	-15	-15	-17	2
10	35	65	2	-14	-16	18
11	30	70	15	-15	-9	24
12	20	80	28	-16	-5	33
13	10	90	40	-15	-3	43
14	0	100	48,5	-15	4,5	44

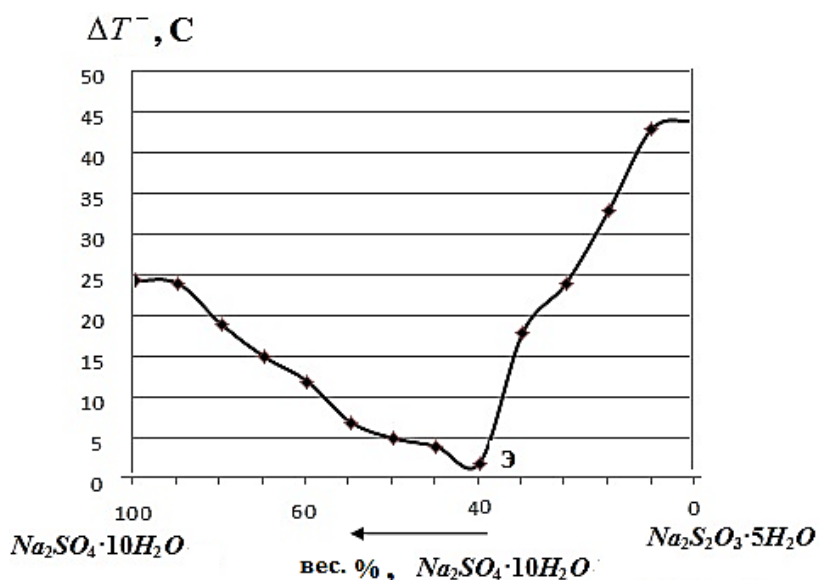


Рис. 1. Зависимость переохлаждений от концентраций компонентов в системе $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Таблица 3

Экспериментальные средние значения температур ликвидус $\langle T_L \rangle$, солидус $\langle T_S \rangle$, минимальной предстартовой температуры кристаллизации $\langle T_{min} \rangle$, переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle$ относительно соответствующих температур T_L в системе $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$

№ п/п	Весовой состав смесей кристаллогидратов, %		$\langle T_L \rangle$, °C	$\langle T_S \rangle$, °C	$\langle T_{min} \rangle$, °C	$\langle \Delta T^- \rangle$, °C
	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$				
1	100	0	48,5	-17	4,5	44
2	90	10	46	-17	2	44
3	80	20	34	-17	1	33
4	70	30	30	-16	2	22
5	60	40	23	-17	2	21
6	50	50	-6	-18	-12	6
7	40	60	-15	-18	-18	3
8	30	70	0	-16	-12	12
9	20	80	25	-17	5	20
10	10	90	32	-16	6	23
11	0	100	33,5	-18	8	25,5

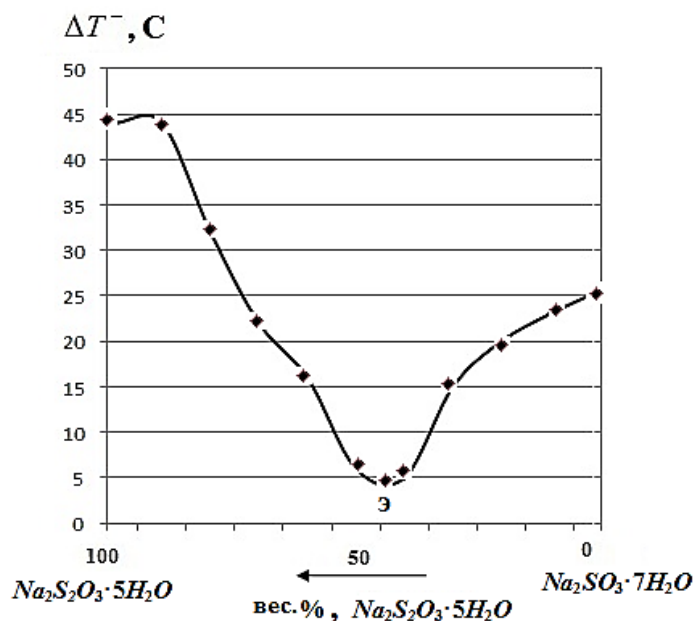


Рис. 2. Зависимость переохлаждений от концентраций компонентов в системе $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Таблица 4

Экспериментальные средние значения температур ликвидуса $\langle T_L \rangle$, солидуса $\langle T_S \rangle$, минимальной предстартовой температуры кристаллизации $\langle T_{min} \rangle$, переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle$ относительно соответствующих температур T_L в системе $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$

№ п/п	Весовой состав смесей кристаллогидратов, %		$\langle T_L \rangle$, C	$\langle T_{min} \rangle$, C	$\langle T_S \rangle$, C	$\langle \Delta T^- \rangle$, C
	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$				
1	100	0	32,4	14	-8	18,4
2	90	10	29	15	-8	14
3	80	20	26	14	-9	12
4	70	30	24	14	-7	10
5	60	40	23	15	-8	8
6	50	50	23	14	-7	9
7	40	60	23	14	-8	9
8	30	70	24	15	-7	9
9	20	80	25	14	-9	11
10	10	90	29	14	-8	15
11	0	100	33,5	8	-8	25,5

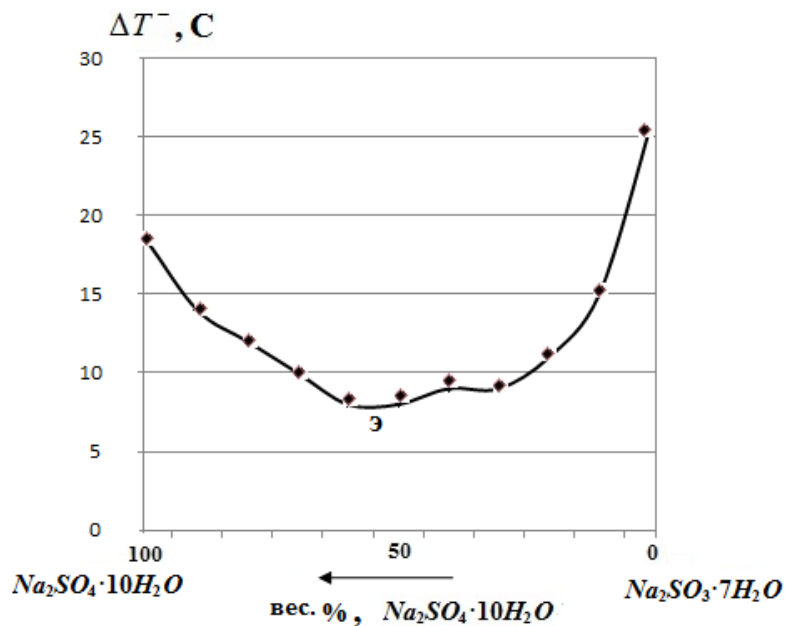


Рис. 3. Зависимость переохлаждений от концентраций компонентов в системе $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$.

Вывод

В данной работе обосновано использование низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов для ускоренного охлаждения кабины (салона) транспортных средств, а также методами термического анализа изучены предкристаллизационные переохлаждения в смесях кристаллогидратов солей тиосульфата, сульфата и сульфита натрия. Установлено закономерное уменьшение переохлаждений по мере приближения составов к эвтектическим.

Эвтектические составы 40% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 60\% Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при температуре $T_3 = -15^\circ C$, 45% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O + 55\% Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ при $T_3 = -8^\circ C$ и 50% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 50\% Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ при $T_3 = -15^\circ C$, можно рекомендовать в качестве теплоаккумулирующих материалов для использования в установках при эксплуатации колесных транспортных средств (ТС) в условиях высоких температур, когда возникает необходимость быстрого охлаждения и поддержания оптимальной температуры салона (кабины) ТС.

Список литературы

1. Гутаревич Ю.Ф., Александров В.Д., Грицук І.В. До вибору теплоаккумуляючих матеріалів теплового акумулятора збереження теплового стану ДВЗ // Вісник Національного транспортного університету, №26. 2012. – С. 127-133.
2. Вимоги до робочого місця водія, мікроклімат кабіни. [Електронний ресурс] Режим доступу: <http://ncpn.net.ua/vimogi-do-robochogo-mscy-a-vodya.html>
3. Данилин В.Н. Теплоаккумулирующие материалы на основе высокомолекулярных соединений / В.Н. Данилин, С.Г. Шабалина // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. Электронный научно-технический журнал. Вып. I – 2003.
4. Мозговой А.Г. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты. М.: ИВТАН АН СССР, 1990. № 2 (82)
5. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулярование энергии: Перевод с англ. В.Я. Сидорова, Е.В. Сидорова. Под ред. В.М. Бродянского. – М.: Мир, 1987. – 272 с.
6. Левенберг В.А. Аккумуляирование тепла / В.А. Левенберг, М.П. Ткач, В.А. Гольстрем. – Киев: Техника, 1991. – 112 с.
7. Пат. 80219 Україна, МПК (2006.01) С09К 5/06 Спосіб знаходження теплоаккумуляючого матеріалу у вигляді суміші кристалогідратів на основі діаграм стану [Текст] / заявники Александров В.Д., Соболев О.В., Фролова С.О., власник патенту Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – № u2012 08744, дата подання 16.07.2012, опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10.

8. ГОСТ 12.2.120-88 ССБТ. Кабины и рабочие места операторов тракторов, самоходных строительно-дорожных машин, одноосных тягачей, карьерных самосвалов и самоходных сельскохозяйственных машин. Общие требования к безопасности.

9. Соболев О.В. Получение кристаллогидратов тиосульфата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, сульфата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ из водных растворов и их свойства [Текст] : дис. ... канд. хим. наук: 12. 03. 2011 / Соболев Оксана Викторовна – Донецк, 2011. – 161 с.

10. Александров В.Д., Соболев О.В. Построение диаграммы состояния кристаллогидратов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. / В.Д. Александров, О.В. Соболев // Украинский химический журнал. – 2010. Т. 76 № 4. – С. 21-24.

11. Гутаревич Ю.Ф., Александров В.Д., Грицук І.В. Теплові акумулятори фазового переходу для транспортних засобів: параметри робочих процесів систем / Ю.Ф. Гутаревич, В.Д. Александров, І.В. Грицук // Донецьк, «Ноулідж», 2014, 230 с.

12. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков Н.В. Исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе вода – пентагидрат тиосульфата натрия // Физика и химия твердого тела. – Ивано-Франковск. – 2007. – №4. – С. 1-5.

13. Александров В.Д., Соболев О.В., Постников В.А. Исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе вода – декагидрат сульфата натрия // Физика и химия твердого тела. – Ивано-Франковск – 2008. – № 6. – С. 1-5.

14. Александров В.Д., Соболев О.В. Исследование предкристаллизационных переохлаждений в системе вода-гептагидрат сульфита натрия. // Сборник статей Донецкого национ. технического университета. – Серия: Химия и химическая технология. – Вып. 13 (152). – Донецк. – 2009. – С. 41-46.

Соболев О.В. Розробка теплоакуюючих матеріалів на основі кристалогідратів солей натрію для використання в кліматичних установках транспортних засобів

Анотація. У статті обґрунтоване використання низькотемпературних теплоакуюючих матеріалів для прискореного охолодження кабіни (салону) транспортного засобу. Методами термічного аналізу були вивчені переохолодження в сумішах кристалогідратів пентагідрату тиосульфату натрію ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), декагідрату сульфату натрію ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) та гептагідрату сульфїту натрію ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) для виявлення сполук, які найбільше відповідають вимогам, що висуваються до ТАМ.

Ключові слова: транспортний засіб, салон, кабіна, теплові акумулятори фазового переходу, переохолодження, кристалогідрати солей натрію, діаграми стану

Sobol O.V. Development of heat-storage materials on the basis of crystal hydrates of sodium salts for use in vehicles climatic devices

Abstract. In article use of low-temperature heat-retaining materials for the accelerated cooling of a cabin (salon) of the vehicle is proved. Methods of the thermal analysis studied overcoolings in mixes of crystalline hydrates of pentahydrate of thiosulphate of sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), a dekagidrate of sulfate of sodium ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) and a heptagidrate of sulfite of sodium ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) for establishment of composition, most all meeting requirements imposed of heat-accumulating materials.

Keywords: vehicle, salon, cabin, thermal accumulators of phase transition, overcooling, crystalline hydrates of salts of sodium, chart of a state

Стаття надійшла до редакції 09.11.2014 р.