

УДК 546.226 221

*АЛЕКСАНДРОВ В.Д., д.х.н., профессор; СОБОЛЬ О.В., к.х.н., доцент;  
СОБОЛЕВ А.Ю., ст. преподаватель; МАРЧЕНКОВА Ю.А.  
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ НАТРИЯ В ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ**

*Сделан обзор современных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), используемых в двигателях и кабинах транспорта, проанализированы их характеристики, достоинства и недостатки. На основании проведенных исследований даны рекомендации по использованию кристаллогидратов солей натрия, их водных растворов и смесей кристаллогидратов для построения аккумуляторов тепла и холода для транспорта.*

**Ключевые слова:** транспорт, двигатель, кабина, теплоаккумулирующий материал, кристаллогидрат, плавление, кристаллизация, переохлаждение, эвтектика, фазовый переход, энтальпия плавления, энтальпия кристаллизации, карбонат натрия декагидрат, ацетат натрия тригидрат, сульфат натрия декагидрат, тиосульфат натрия пентагидрат.

### **Постановка проблемы**

В процессе эксплуатации транспортных средств при повышенных и пониженных температурах возникает необходимость использовать материалы, способные аккумулировать тепло и холод на продолжительное (до нескольких часов) время. Для обогрева кабины (салона) транспортного средства возможно использовать штатные средства прогрева, но для запуска двигателя (в особенности дизельного) после выдержки нескольких часов при низкой температуре потребуются значительное время, и без подогрева запуск даже не всегда возможен. Также при работе машины в южных широтах или в летнее время в условиях высоких температур возникает значительный дискомфорт и угроза здоровью водителя. Грузовые автомобили и спецтехника отечественного производства не комплектуются кондиционерами. Возникает необходимость в комплектации хотя бы пассивными устройствами, способными аккумулировать излишки тепла, поддерживая температуру в салоне на уровне комфорта максимально долго. С этими задачами довольно успешно позволяют справиться аккумуляторы тепла и холода на основе кристаллогидратов.

Обзорные работы [1-3] обосновали критерии выбора и направления поиска наиболее перспективных ТАМ, среди которых особое место занимают кристаллогидраты различных водно-солевых систем. Вместе с тем, анализ литературы [1-13] свидетельствует о том, что выбор тех или иных материалов для аккумулирования тепла осуществляется скорее методом проб и ошибок, а не в результате систематических целенаправленных исследований. Нет единого алгоритма для достаточно надежного прогнозирования перспективности применения того или иного состава в качестве ТАМ. Отсутствуют надежные экспериментальные данные по теплотам плавления, предкристаллизационным переохлаждениям, устойчивости теплофизических свойств при многократно чередующихся процессах типа «плавление ↔ кристаллизация».

### **Цель статьи**

Целью данной работы является обоснование выбора в качестве ТАМ самостоятельных кристаллогидратов и бинарных систем кристаллогидратов для создания пассивных устройств накопления тепла или холода для использования в транспортных средствах.

## Основной раздел

Для использования в качестве ТАМ к кристаллогидратам и их солям предъявляют следующие требования:

- фазовый переход должен сопровождаться поглощением и выделением достаточно большого количества теплоты;
- кристаллогидрат должен иметь незначительное переохлаждение при кристаллизации;
- фазовый переход должен происходить вблизи реальной температуры плавления;
- кристаллогидрат должен обладать хорошей воспроизводимостью свойств на протяжении большого числа фазопереходных циклов без ухудшения эффекта скрытой теплоты;
- соль должна быть доступна в больших количествах; соль должна быть сравнительно дешевой;
- приготовление кристаллогидрата для применения должно быть сравнительно простым;
- соль должна быть безвредной (нетоксичной, невоспламеняющейся, негорючей, некорродирующей);

Таким требованиям к характеристикам ТАМ, работающим в заданном интервале температур, удовлетворяют не только чистые кристаллогидраты, но и эвтектические водные растворы солей, смеси кристаллогидратов различной природы и пр. [1-8].

Исследования над таким кристаллогидратом, как тригидрат ацетата натрия (АН-3) [16, 18, 20, 21], показали его исключительные тепловые характеристики для использования в качестве ТАМ. Эффективность данного материала проверена на тепловозах и автомобилях. Так, во время отстоя транспортных средств в зимнее время двигатель оставляют включенным, чтобы избежать его остывания. При этом расходуется значительное количество теплоты. При использовании АН-3 поддерживается необходимая температура двигателя после его включения, и при этом происходит значительная экономия топлива.

Кроме того, данный ТАМ используется для обогрева жилых помещений и полов, для создания комфортных жилетов монтажникам и другим работникам, работающим в экстремальных и аварийных условиях в зимнее время.

Более эффективными для ТАМ являются водные растворы солей и смеси кристаллогидратов, способствующие поиску наиболее оптимального состава и удобной температуры, удовлетворяющие основным требованиям ТАМ. Этим целям служат смеси кристаллогидратов  $20 \div 90\%$   $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 80 \div 10\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [7],  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [8],  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [9], глауберова соль — бикарбонат аммония в массовом соотношении от 100:20 до 100:50 [10] и др.

При соотношении компонентов 58%  $\text{H}_2\text{O} + 16\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 26\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 58%  $\text{H}_2\text{O} + 25\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 17\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 70%  $\text{H}_2\text{O} + 14\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ , 70%  $\text{H}_2\text{O} + 4\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 26\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  уменьшается расслоение состава, снижающее емкость аккумуляирования теплоты, и повышается стабильность состава [11],  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  от 5:4 до 1:2 [12],  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (основа) +  $2 \div 15\% \text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [13].

Авторы [19] предлагают многокомпонентный ТАМ состоящий на 59,6% из  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и 8,85%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также поташа и мочевины для ингибирования переохлаждения. В работе [28] предложен способ для предотвращения расслоения некоторых кристаллогидратов, в частности  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для борьбы с переохлаждениями в этой работе использовали зародышеобразующие добавки, такие как боракс ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , порошковые медь и алюминий, оксид титана. Недостаток данной работы в том, что исследованы лишь самостоятельные кристаллогидраты, требующие достаточно дорогостоящих добавок, которые по-отдельности повышают стабильность и предотвращают переохлаждение кристаллогидратов. В борьбе с переохлаждениями и расслоениями в

работе [14] предлагается состав, основанный на смеси кристаллогидратов с добавками полимера и ингибиторов. В работе [15] кристаллогидраты солей сульфата и карбоната натрия смешиваются с парафином и несколькими органическими кислотами, позволяющими снижать переохлаждаемость.

Как видим, добавка к кристаллогидратам различных ингибиторов способствует уменьшению переохлаждения при кристаллизации растворов. Однако недостатком их использования является неустойчивость смесей кристаллогидратов с ингибиторами при многократном термоциклировании. Примером такого явления могут служить опыты с АН-3 с ингибитором  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . На первых порах он снижает переохлаждение от 80 до 5 градусов, однако через несколько термоциклов либо при перегреве раствора переохлаждение вновь возвращалось к 80 градусам [22]. О зависимости переохлаждения от термической предыстории раствора свидетельствуют также работы [23-27]. В этих работах, помимо равновесных диаграмм, построены также и неравновесные, а также изучены влияния перегревов жидкой фазы на тип последующей кристаллизации.

Очевидно, необходим поиск других методик, снижающих переохлаждение и одновременно повышающих стабильность работы ТАМ в циклах плавления-кристаллизации без привлечения дополнительных дорогостоящих компонентов.

Здесь приведен лишь краткий перечень изобретений, относящихся к ТАМ, в которых используются смеси кристаллогидратов с различными добавками. Вместе с тем их анализ и анализ последующих изобретений и других литературных источников свидетельствует об отсутствии систематических исследований систем двойных и тройных кристаллогидратов. Даже для индивидуальных кристаллогидратов по одному из важнейших параметров – теплоте фазового превращения – имеются самые противоречивые литературные данные, приведенные в обзоре [29]. Так, для АН-3 приводятся следующие показатели: 290; 220; 180 кДж/кг, для пентагидрата тиосульфата натрия: 140; 193,55; 201 кДж/кг, для глауберовой соли 251 и 243,6 кДж/кг т.д.

В целом ряде работ указывается на устойчивость ТАМ на основе кристаллогидратов солей натрия к многочисленному термоциклированию, что является необходимым условием для их ежедневного использования для выравнивания теплового режима двигателя или создания микроклимата в кабине. Так, в работе [16] рассмотрены системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с различными добавками. Достигнуты величины выделения тепловой энергии при кристаллизации порядка 140-200 кДж/кг на протяжении нескольких тысяч циклов нагревания-охлаждения. В работе [17] исследовано влияние числа термоциклов на зародышеобразование в растворе теплового аккумулятора  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В качестве зародышеобразующих веществ использованы бура и глинозем в количестве 2,6 и 9,3 вес.% соответственно. Экспериментальные результаты получены в 600 циклах нагревания-охлаждения в интервале 11-50 °С. Показано, что с увеличением числа циклов размер кристаллов возрастает, что отражается на изменении температуры кристаллизации, т.е. на переохлаждении.

Для подбора оптимального состава, состоящего из нескольких кристаллогидратов, немаловажную роль играет анализ диаграмм растворимости двух или более безводных солей, либо соответствующих им кристаллогидратов в воде. Для этого строят [30], например, тройные диаграммы вода – безводная соль А – безводная соль В. Это позволяет установить различные области фазовых состояний, строить пути кристаллизации по мере изменения температуры и концентрации, прогнозировать тенденцию формирования тройной эвтектики на основе бинарных эвтектик. Имеются лишь отдельные сведения о растворимостях в некоторых системах при фиксированных температурах, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при 0°С [31], 15°С [32] и при 25°С [33], которые не дают цельных представлений о химических реакциях и фазовых превращениях в этих системах при непрерывном изменении температуры. Кроме того, в литературе практически отсутствуют сведения о метастабильных областях водных растворов с участием двух солей

и их изображения на диаграммах с указанием путей кристаллизации. Для наглядности и удобства анализа процессов формирования кристаллогидратов из водных растворов, по-видимому, надо исходить из диаграмм состояния вода – кристаллогидрат А – кристаллогидрат В.

Разброс и расхождение данных различных авторов по фазообразованию кристаллогидратов связаны с тем, что в этих работах отсутствуют систематические исследования влияния перегрева и других факторов на переохлаждение в широком диапазоне температур на одном и том же образце. Разные условия эксперимента, произвольно взятые перегревы, скорости кристаллизации, времена перекристаллизации, неконтролируемая предыстория, разрозненные примеси и т.д. не позволяют использовать имеющиеся сведения для удовлетворительного представления о механизмах и кинетике кристаллизации данных веществ. На качественный синтез кристаллогидратов влияют самые разнообразные факторы. Так, например, Кидяров Б.И. [34, 35] указывает, что экспериментальные данные о переохлаждаемости растворов имеют значительный разброс, зависящий от природы вещества, его чистоты и условий опыта. Обычно в первых опытах переохлаждаемость раствора зависит от числа перекристаллизаций, а в последующих является невоспроизводимой случайной величиной. На переохлаждаемость раствора и скорость кристаллизации влияет степень пересыщения раствора [36]. Условия кристаллизации кристаллогидратов влияют на структуру и свойства материалов. Например, при изучении глауберовой соли было обнаружено, что при кристаллизации она может находиться в двух различных формах: кристаллогидрат игольчатой формы (с длиной иголок от 10 до 45 мкм) и гелеобразная структура с иголками, длиной от 0,05 до 2 мкм. Процесс кристаллизации в первом случае протекает с постепенным выделением тепла. Кристаллизация в зависимости от концентрации сульфата натрия начинается по достижении критической температуры. Вот втором случае инициирующим фактором кристаллизации, которая протекает мгновенно, является простое встряхивание образца.

Авторами доклада [18] было изучено влияние числа термоциклов (до 600) нагревания и охлаждения на зародышеобразование в растворе теплового аккумулятора на основе  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Установлено, что с увеличением числа циклов размер кристаллов растет, а при наличии зародышеобразующих добавок понижается температура кристаллизации.

Таким образом, очевидно, что кристаллогидраты солей вообще и солей натрия в частности весьма активно используются для создания ТАМ. Однако многочисленные проблемы, связанные с изменением характеристик кристаллогидратов при длительной эксплуатации заставляют либо искать различные добавки, либо создавать сложные системы кристаллогидратов для уменьшения негативных эффектов и получения заданных рабочих диапазонов. На фоне очевидных недостатков самостоятельных кристаллогидратов их эвтектические смеси выгодно отличаются низкими значениями переохлаждений и высокой устойчивостью к длительному термоциклированию. Более того, меняя компоненты эвтектических смесей, можно варьировать рабочую температуру в очень широком диапазоне. Разумеется, энтальпия плавления менее варьировуема и зависит не только от парциальных энтальпий смеси. И хотя энтальпия эвтектики всегда меньше энтальпий каждого из компонентов, она всегда значительна, а вкуче с низкой переохлаждаемостью и высокой стабильностью является оптимальным выбором для создания ТАМ.

На кафедре физики и физического материаловедения нашей академии на протяжении последних лет велись исследования по применению кристаллогидратов солей натрия и их смесей, обладающих перечисленными свойствами, пригодными для разработки теплоаккумулирующих материалов для двигателей и кабин транспортных средств. Объектами исследования являлись кристаллогидраты солей натрия: карбонат натрия декагидрат, ацетат натрия тригидрат, сульфат натрия декагидрат, тиосульфат натрия пентагидрат, водные растворы и смеси этих кристаллогидратов. Для изучения теплофизических свойств ТАМ нами разработаны специальные методы исследования. Это так называемый циклический термический анализ (ЦТА) и совмещенный метод ЦТА и ДТА. С помощью данного метода удалось решить одну из основных проблем

ТАМ, а именно значительно уменьшить их склонность к переохлаждениям и взрывным кристаллизациям. Практически для всех кристаллогидратов было установлено резкое уменьшение переохлаждения в случае, если жидкая фаза прогревалась до некоторой критической величины. Таким образом, были обнаружены «критические» границы перегрева жидкой фазы  $\Delta T_k^+$  относительно температуры плавления, разграничивающие последующие процессы кристаллизации от взрывной (после ощутимых переохлаждений) к квазиравновесной с незначительным переохлаждением

В таблице 1 приведены теплофизические характеристики кристаллогидратов с указанием критических перегревов и переохлаждений.

Таблица 1

**Характеристики неорганических веществ, используемых в качестве ТАМ**

№	Вещество	Химическая формула	Температура плавления, °С	Теплота плавлен. кДж/кг	Переохл. $\Delta T$ , К	
					при $\Delta T^+ > \Delta T_k^+$	при $\Delta T^+ < \Delta T_k^+$
1	Пентагидрат тиосульфата натрия	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48,0	206,0	44	2-3
2	Декагидрат сульфата натрия	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,5	251,0	16	1-3
3	Декагидрат карбоната натрия	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	22-36,1	247,6	13	1-2
4	Тригидрат ацетата натрия	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58	272,4	70	4-5

Таким образом, для кристаллогидратов удалось выявить условия, при которых переохлаждения снижаются до минимальных значений без использования ингибиторов и внешних воздействий. При термоциклировании проявляется еще одна особенность фазопереходного вещества, «работающего» в установленном режиме, – устойчивость равновесных фазовых переходов в результате многократного термоциклирования.

На основании исследований некоторых бинарных систем кристаллогидратов солей натрия удалось получить составы, которые можно использовать в качестве аккумуляторов холода. Наиболее низкие температуры фазового перехода и наименьшие переохлаждения продемонстрировали эвтектические смеси кристаллогидратов (табл.2).

Такие смеси весьма устойчивы к длительному термоциклированию, что делает их хорошим выбором для построения пассивных аккумуляторов холода.

Таблица 2

**Теплофизические характеристики некоторых эвтектических составов ТАМ**

№	Эвтектика	$T_3$ , °C	$\Delta T^-$ , °C	$\Delta H_L$ , кДж/кг
1	52,2% H <sub>2</sub> O+ 47,8% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-15,0	1-2	273
2	90% H <sub>2</sub> O+ 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-1,2	2	328
3	60% H <sub>2</sub> O+ 40% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-5,0	1	270
4	60% H <sub>2</sub> O+ 40% Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O	-18,0	1	310
5	78% H <sub>2</sub> O+ 22% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-3,0	1	315
6	40% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O+ 60%Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-15	1-2	223
7	50% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O+ 50%Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-8,0	0	215
8	45% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O+ 55% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	-17,0	2	193
9	47%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O+ 53%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-1,0	2	251
10	50%Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O+50%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	19	1	256
11	50%Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O+50%Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	19	1	261,7

**Вывод**

Согласно обзору литературы и на основании проведенных нами исследований для аккумуляции тепла, необходимого для запуска двигателя в зимнее время, хорошим выбором являются кристаллогидраты солей натрия с добавками, предотвращающими или снижающими предкристаллизационные переохлаждения.

Применение многокомпонентных систем обеспечивает определенное преимущество перед однокомпонентными ТАМ. Это, в первую очередь, возможность выбора рабочей температуры аккумулятора холода/тепла и количества запасаемой тепловой энергии, а также высокая стабильность при длительном термоциклировании.

**Список литературы**

1. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулярование энергии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 272 с.
2. В.Д. Левенберг, М.Р. Ткач, В.А. Гольстрем. Аккумулярование тепла. – К: Техника, 1991. – 112 с.
3. Данилин В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов: Учеб. пособие / Краснодар. политехн. ин-т. – Краснодар, 1981. – 91 с.
4. В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.А. Фролова, И.В. Сельская, А.Ю. Соболев, С.Г. Бугасова, Н.В. Щebetовская, Д.П. Лойко, В.Н. Ардатыев, О.Е. Сильченко, М.В. Стасевич. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов // Сучасні будівельні матеріали. – Вип.1(75). – 2009. – С. 100-103.
5. Солнечная панель здания. / Т.Н. Старкова, П.Н. Старков, Г.Б. Устинов (СССР). А. с. №1548618. – F2472/42; заявл. 22.02.87; опубл. 14.02.1990. Бюл. №9.
6. Рюдигер Книп, Ханс Кийян, Петер Кершелл. Теплоаккумулирующая смесь для накопления и использования тепла фазового превращения и способ ее получения. Патент. Мерк Патент ГмбХ, Байерише Моторенверке АГ. С09К5/06.
7. Сохраняющий тепло материал / Ямасита Кадзуо Манцусита дэнки сансе к.к. Какэй Токке Кохо Пат. № 62-161756 Япония. – 646083. МКИ. С09К 5/06; заявл. 29.06.87; опубл. 10.01.89. Бюл. № 3(3). – С.593-594.
8. Vatanbe J., Saito I., Nakatai T.V. Ускоряющее влияние зародышеобразующего агента на кристаллизацию гидратов солей, используемых в качестве ТАМ//Ind. Cryst. 87: Proc. 10-th Symp. Vechyne, Sept. 21-25, 1987 – Praha, 1989. – p. 141-145.
9. Термоаккумулирующий состав / Моримото Кадзуо, Аояго Харуки, Нисимура Кодзи Какэй Токке Кохо. Пат. № №61-53383 Япония. – №59-173751 МКИС 09 к5/06; заявл. 21.08.84; опубл. 17.03.86.

10. Материал, аккумулирующий скрытую теплоту / Такэда Такэси, Кудо Ясуо, Матида Икухико Пат. №61-24778 Япония. – № 60-90022; заявл. 26.04.85; опубл. 05.11.86.
11. Аккумуляция тепловой энергии / Van Hook H., Jerrold Raytheon Co. Пат. № 438224 США. – U603003; заявл. 01.11.82; опубл. 29.07.86.
12. Материалы, аккумулирующие тепло / Кудо Ясуо, Такеда Такэси, Матида Икухико, Икэтан Кадзутоси. Мацусита дэнки сангё к.к. Пат. №58-88532 Япония. – № 59-213789; заявл. 19.05.83; опубл. 15.01.87.
13. Теплоаккумулирующий состав. / Saita Kenji, Fujioka Syozo. Samimoto Chemical Co. Ltd. Пат. № 659883 США. – № 4556501; заявл. 11.10.84; опубл. 17.12.87.
14. Дэн Тианлонг, Тан Йанронг, Лю Хуань, Го Яфэй, Ван Шикианг, Ю. Сяопин, Хужан Ву. Эффективный материал с фазовым переходом и его способ получения. / Университет Тяньцзинь науки и технологии. Патент № CN103059816. Заявл. 18.12.2012. Опубл. 24.04.2013.
15. Сюй Нан, Сюй Пэн, Панксин Чэнь, Ван Цзинь, Го Си. Phase-change energy-storage microcapsule, and preparation method and application thereof. / Шанхайский университет техники и технологии. Патент № CN 102504766. Заявл. 09.10.2011. Опубл. 20.06.2012.
16. Gábor Bajnóczy. Physicochemical problems connected with phase change materials DOI: 10.3311/pp.ch.1985-2.05, p. 113-118.
17. Paul Wencil Brown, John W. Grimes II, Lawrence Kaetzel. Evaluation of the variation in thermal performance in a  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  phase change system// Solar Energy Materials. Vol. 13, Issue 6, July 1986, P. 453–461.
18. Chan R. K. Thermodynamics of energy storage of inorganic salt hydrates//IUPAC Conf. Chem. Thermodyn. And 39<sup>th</sup> Calorimetry Conf. Joint Meet., Hamilton, Aug. 13-17, 1984. Program and Abstr. S.I., s.a., 138-139.
19. Zhou Yenfeng, Wen Shuzhi, Zhou Yunfeng. Amco Soaking Material. Harbin Ship Building College. Патент № CN85106036 Заявл. 13.08.1985. Опубл. 04.03.1987.
20. Исследование тригидрата ацетата натрия, как аккумулятора скрытой теплоты. Yuan Deshui, Long Lea, Zhang Taiping, Hu Qizhu. Хуанжун шафань дасроэ сюэбао, J. Cent. China Norm. Univ. (Natur. Sci), 1987, 21. – № 3. – С. 393-396.
21. Влияние дегидратационного перехода  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  на ускорение процесса образования центров кристаллизации  $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  / Watanabe Jasuyuki, Saito Tomonari // Кагаку когаку ромбунсю. – 1991. – № 1. – С. 48-53.
22. Ускоряющее действие  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при зародышеобразовании  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в расплаве / Watanabe Jasuyuki // Кагаку когаку ромбунсю. – 1990. – 16. – № 5. – с. 875-881.
23. В.Д. Александров, О.В. Соболев. Экспериментальное исследование влияния перегрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$  на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятияводного // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2006. – № 108(8) – С. 65-71.
24. В.Д. Александров, О.В. Соболев. Сопоставление перегревов кристалла при плавлении и переохлаждения расплава при кристаллизации // Журнал физ. хим. – 2007. – №11. – Т. 81.– С. 2100-2103.
25. В.Д. Александров, О.В. Соболев, Н.В. Савенков. Дослідження передкристалізаційних переохладжень в системі вода-пентагідрат тиосульфату натрію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – № 4. – С. 1-5.
26. В.Д. Александров, О.В. Соболев, Е.Э. Самойлова. Синтез кристаллов пентагидрата тиосульфата натрия из водных растворов // Украинский химический журнал – 2009. – Т. 73 – № 2. – С. 123-124.
27. В.Д. Александров, О.В. Соболев, В.А. Постников. Экспериментальные исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ . // Фізика та хімія твердого тіла. Івано-Франківськ. – 2009. – Т.10. (1). – С. 177-182.
28. Hee W. Ryu, Sung W. Woo, Byung C. Shin, Sang D. Kim. Prevention of supercooling and stabilization of inorganic salt hydrates as latent heat storage materials / Solar energy materials and solar cells. – 1992. – V. 27. P. 161-172.
29. Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А., Бочков М.М., Левина Л.Н., Кенисарин М.М. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. // ТФЦ. – М.: ИВТАН. 1990. №2(82). – С. 3-105.
30. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1972. – 464 с.

31. Сотова Н.Н. Изучение растворимости в системах  $H_2O - Na_2SO_3 - Na_2SO_4$  при  $0^\circ C$  // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т. LI. – В. 4. – С. 779-789.
32. Исследование растворимости в водных системах содержащих сульфат, сульфит и бисульфит натрия при  $15^\circ C$  // Моск. хим.-техн. ин-т. – М., 1981, – 7 с. Деп. в ВИНТИ 17.12.81. № 5710-81.
33. Кузнецова А.Г. Исследование растворимости в системах  $H_2O - Na_2SO_3 - Na_2SO_4$  при  $25^\circ C$  // Журн. прикл. химии – 1981. – № 10. – С. 2197-2201.
34. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: СО АН СССР, 1979. – 132 с.
35. Кидяров Б. И. Кинетика нуклеации в растворах 1-2 электролитов // V Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 11-17 сен. 2008 г.: тезисы докл. – 2008. – С. 45.
36. Ахумов Е. И. О переходе системы из метастабильного состояния в стабильное // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т. XVI. – вып. 2. – С. 291-293.
37. Орехов В. С. Определение теплоемкости кристаллогидратов сульфата натрия // Российская конференция по теплофизическим свойствам, Суздаль. 23-27 июня. 2006 г.: тезисы докл. – 2006. – С. 23.

**Александров В.Д., Соболев О.В., Соболев О.Ю., Марченкова Ю.О. Використання теплоаккумулюючих матеріалів на основі кристалогідратів солей натрію у транспортних засобах.**

*Анотація.* Зроблено огляд сучасних теплоаккумулюючих матеріалів (ТАМ), що використовуються у двигунах та кабінах транспорту, проаналізовано їх характеристики, переваги й недоліки. На підставі проведених досліджень надано рекомендації з використання кристалогідратів солей натрію, їх водних розчинів і сумішей кристалогідратів для створення акумуляторів тепла та холоду для транспорту.

**Ключові слова:** транспорт, двигун, кабіна, теплоаккумулюючий матеріал, кристалогідрат, плавлення, кристалізація, переохолодження, евтектика, фазовий перехід, ентальпія плавлення, ентальпія кристалізації, карбонат натрію декагідрат, ацетат натрію тригідрат, сульфат натрію декагідрат, тиосульфат натрію пентагідрат.

**Aleksandrov V.D., Sobol O.V., Sobolev A.Yu., Marchenkova Yu.A. Using heat storage materials based on sodium salts crystalline hydrates in vehicles.**

*Abstract.* The review on modern heat-storage materials (HSM) used in vehicles is made, their characteristics, advantages and disadvantages are analyzed. On the basis of researches recommendations about use of sodium salts crystalline hydrates, their water solutions and mixes of crystalline hydrates as a HSM in vehicles are made.

**Keywords:** vehicle, engine, stall, heat-storage material, crystalline hydrate, fusion, crystallization, supercooling, eutectic, phase change, fusion enthalpy, crystallization enthalpy, sodium carbonate decahydrate, sodium acetate trihydrate, sodium sulfate decahydrate, sodium thiosulfate pentahydrate.

Стаття надійшла до редакції 24.03.2015 р.