

Теплоаккумулирующие свойства расплавов

А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева

*Дагестанский государственный педагогический университет
360219 Махачкала, ул. 26 Бакинских комиссаров, 57, факс (872)267–0603*

Обобщены данные по исследованию теплоаккумулирующей способности расплавов. Рассмотрены принципы и способы аккумулирования тепловой энергии с их использованием. Обсуждена проблема поиска теплоаккумулирующих материалов с заданными свойствами на основе многокомпонентных систем безводных неорганических соединений.

Библиография — 57 ссылок.

Оглавление

I. Введение	192
II. Способы аккумулирования тепловой энергии с использованием расплавов	193
III. Критерии оценки теплоаккумулирующей способности расплавов	197
IV. Принципы разработки теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем	197
V. Заключение	198

I. Введение

Одна из важнейших народно-хозяйственных проблем — снижение энергоемкости производства — может быть решена двумя способами. Во-первых, за счет более эффективного преобразования первичной энергии в электрическую и тепловую. Это возможно в результате повышения КПД электростанций, перехода на более дешевые виды топлива, использования возобновляемых источников энергии — ветра, геотермальных источников, приливов, морских волн и т.д.

Второй способ, приобретающий все большее значение, предполагает повышение эффективности использования энергии потребителем. Затраты, направленные на экономию топлива и электроэнергии в 2–3 раза ниже затрат на расширение топливно-энергетической базы. К мероприятиям, повышающим эффективность использования энергии у потребителей, можно отнести следующие: переход на более совершенные и менее энергоемкие технологии, использование вторичных энергоресурсов, выравнивание временных несоответствий между производимой энергией и потребностью в ней посредством аккумулирования.

Электрическая энергия поддается аккумулированию с трудом. Емкости существующих электрохимических аккумуляторов недостаточны для их использования в промышленных масштабах. Перспективные сверхпроводящие накопители электроэнергии только разрабатываются. Гидравлические методы аккумулирования энергии позволяют накапливать значительные ее количества, однако это связано с

большими капиталовложениями и изменением окружающей среды (не всегда благоприятным).

Наиболее подробно разработаны и проверены в разных условиях методы аккумулирования тепловой энергии. Мировой энергетический кризис, разразившийся в 1970-е годы, еще раз подтвердил актуальность проблемы аккумулирования тепловой энергии с последующей регенерацией теплоты и ее преобразованием в работу.¹

Исследования в этом направлении включают два аспекта: химико-технологический и инженерно-физический.^{2,3} Химико-технологический аспект включает выбор теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), исследование их свойств, подбор способа аккумулирования. В основе способов аккумулирования и регенерации тепловой энергии с участием расплавов лежат следующие процессы: нагревание веществ до высокой температуры с последующей отдачей тепла при охлаждении (аккумулирование тепла за счет теплоемкости твердой и жидкой фаз); обратимые фазовые переходы первого рода (аккумулирование за счет скрытой теплоты фазовых переходов); обратимые химические реакции (химическое аккумулирование). Инженерно-физический аспект касается выбора процессов преобразования и использования запасенной энергии.

В настоящее время в ряде стран разработаны и реализуются национальные программы по аккумулированию тепловой энергии с помощью надежных и недорогих аккумуляторов. Использование таких аккумуляторов дает возможность заменять традиционные виды топлива (уголь, природный газ) нетрадиционными возобновляемыми источниками энергии,^{4,5} а также позволяет использовать отработанное тепло в химико-технологических процессах или для теплоснабжения.

Однако существенным недостатком тепловых аккумуляторов остается высокая стоимость аккумулируемой энергии, обусловленная главным образом стоимостью ТАМ. Вследствие этого создание тепловых аккумуляторов начинают с поиска дешевых энергоемких ТАМ с заданными свойствами.

Для синтеза новых неорганических материалов с регламентируемыми свойствами необходимо комплексное исследование диаграмм плавкости и физико-химических свойств

А.М.Гасаналиев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионных расплавов и твердых электролитов ДГПУ. Телефон: (872)268–4480.

Б.Ю.Гаматаева. Кандидат химических наук, докторант кафедры химии ДГПУ.

Область научных интересов авторов: химия многокомпонентных систем и расплавов, термодинамика расплавов.

Дата поступления 19 марта 1999 г.

многокомпонентных систем современными методами физико-химического анализа, в первую очередь с использованием компьютерных методов объемного моделирования.^{2,6–8}

В работах по ТАМ, вышедших в последнее время, рассмотрены в основном кристаллогидраты неорганических солей, солевые эвтектики и металлические сплавы, традиционно используемые в этой области. В настоящем обзоре обобщены данные о способах и принципах аккумулирования тепловой энергии с использованием в качестве ТАМ расплавов безводных неорганических веществ. Рассмотрены критерии оценки теплоаккумулирующей способности расплавов и новый методологический подход к разработке ТАМ на основе многокомпонентных систем и исследованию их физико-химических свойств. Особое внимание удалено систематизации результатов экспериментальных исследований диаграмм плавкости многокомпонентных систем.

II. Способы аккумулирования тепловой энергии с использованием расплавов

Наиболее широкое распространение получили тепловые аккумуляторы, в которых в качестве ТАМ используют расплавы. Аккумулирование тепловой энергии в них возможно как за счет теплоемкостей твердой или жидкой сред, так и за счет скрытой теплоты фазовых переходов, химических реакций. В зависимости от режима аккумулирования тепла аккумуляторы подразделяются на неизотермические и изотермические.

1. Аккумулирование тепла за счет теплоемкости твердой и жидкой сред

Способ аккумулирования тепла за счет теплоемкости жидкой и твердой сред наиболее распространен. Вещество, аккумулирующее тепло за счет теплоемкости его различных фаз, называют теплоемкостным. Тепловые аккумуляторы с таким веществом в качестве рабочего тела являются неизотермическими. Их применяют для аккумулирования тепла в широком диапазоне температур (несколько сотен градусов). Обычно допустимое изменение температуры в аккумуляторе задается (оно определяется температурой источника теплоты, температурой теплоносителя, температурой, необходимой потребителю, и разностями температур, обусловливающими интенсивность теплообмена в периоды зарядки и разрядки аккумулятора). Теплоносителями могут быть вода (для температур до 100°C), воздух, инертные газы, расплавы простых и сложных неорганических веществ, а также технические масла.

При использовании расплавов в качестве теплоемкостных ТАМ следует учитывать, что обычно удельная теплоемкость практически не зависит от температуры и представляет собой постоянную величину. Удельная энергия, запасаемая теплоемкостным тепловым аккумулятором, определяется формулой

$$Q = C_p \Delta T,$$

C_p — удельная теплоемкость рабочего тела аккумулятора при постоянном давлении, ΔT — разность между начальной и конечной температурами аккумулирования.

Из термодинамики известно, что удельная теплоемкость будет тем больше, чем меньше относительная молекулярная масса вещества. Поэтому в качестве рабочих тел для теплоемкостных аккумуляторов применяют вещества с малой молекулярной массой.

Среди безводных неорганических соединений в качестве теплоемкостных ТАМ чаще всего используют системы на основе оксидов, так называемые огнеупоры. Свойства наиболее перспективных оксидных ТАМ рассмотрены в работе⁹. Значительный объем экспериментальных исследований относится к определению зависимостей C_p , коэффициента теплопроводности (λ), кажущейся плотности (ρ) от температуры и открытой пористости (O_n). В некоторых случаях используют природные минералы и безводные неорганические вещества, полученные из них, например гранит, песок, гальку, гравий, бульжник, щебень, песочно-галечную смесь и др. Такие теплоемкостные ТАМ дешевы и доступны, не проявляют коррозионной активности по отношению к конструкционным материалам, но малоэффективны по своим теплофизическим свойствам, обусловливающим низкую плотность аккумулируемой энергии.

Увеличение плотности теплоемкостных ТАМ влечет за собой повышение удельной теплоемкости, а следовательно, и количества аккумулируемого тепла в объеме материала. Наиболее теплоемкими являются материалы на основе оксида магния, обладающие достаточной теплопроводностью в интервале температур 100–900°C для использования их в качестве теплоемкостных ТАМ (табл. 1).

При повышении доли оксида магния и кажущейся плотности материала теплопроводность увеличивается. Если коэффициент теплопроводности при 100°C особо плотных (3.55–3.97 кг·м⁻³) теплоемкостных ТАМ превышает 30 Вт·м⁻¹·К⁻¹, то для плотных (3.00–3.50 кг·м⁻³) и среднеплотных (1.83–2.96 кг·м⁻³) он меньше 5 Вт·м⁻¹·К⁻¹ (см.⁹). Материалы, содержащие оксид магния в смеси с SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, CaO со средней плотностью и с открытой пористостью 20–30%, по теплопроводности являются наиболее эффективными (λ изменяется от 0.74–3.93 при 100°C до 1.07–1.80 при 900°C). Магнезиальные материалы, содержащие хромоксидную составляющую, — наиболее термостойкие (см. табл. 1).

2. Аккумулирование тепла за счет скрытой теплоты фазовых переходов

Аккумулирование тепла с использованием скрытой теплоты фазовых переходов безводных неорганических веществ возможно в следующих агрегатных превращениях:^{3,8} плавление \rightleftharpoons кристаллизация, испарение \rightleftharpoons конденсация, сублимация и разложение.

Теплоаккумулирующие материалы, накапливающие тепло за счет фазовых переходов, называют фазопереходными ТАМ. Аккумуляторы с такими материалами в качестве рабочих тел, являются изотермическими.

Аккумуляторы, в которых используется скрытая теплота фазового перехода плавление \rightleftharpoons кристаллизация, имеют хорошие энергетические характеристики. Принцип действия такого аккумулятора основан на поглощении тепловой энергии, которым сопровождается процесс разрушения кристал-

Таблица 1. Теплоаккумулирующие свойства оксидных теплоемкостных ТАМ в интервале температур 100–900°C.

Огнеупоры	O_n , %	ρ , кг·м ⁻³	C_p , МДж·м ⁻³ ·К ⁻¹	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
Шамотные, 28% \leq Al ₂ O ₃ % \leq 45%	20–24	2.05–1.85	1.5874–2.4232	0.74–1.07
Периклазохромитовые, 65.5 MgO–14.2% Cr ₂ O ₃	24–30	2.81–2.52	2.3575–3.5011	2.42–2.08
Форстеритовые, 58.3 MgO–38.9 SiO ₂	20–30	2.69–2.29	2.2115–3.5409	3.93–1.80
Периклазошпинельные, 75.6 MgO–18.2 Al ₂ O ₃	3–10	3.15	3.1617–4.0219	2.04–3.33
Периклазовые	0–3	3.55–3.37	3.6954–4.5683	34.82–7.52
Магнезиально-известковые, 70 MgO–26.2 CaO	18–21	2.80–2.68	3.2217–3.4232	1.74–2.72

Таблица 2. Характеристики термодинамических циклов.

Цикл	Характерный параметр цикла	КПД
<i>Область температур — 40–268°C</i>		
Карно	—	0.420
<i>Область температур — 40–450°C</i>		
Хирна	Испарение при 268°C	0.380
Карно	—	0.567

лической решетки при нагревании какого-либо соединения, и ее выделении при образовании кристаллов из расплава при охлаждении.

Во многих технологических процессах полезной является лишь тепловая энергия, аккумулируемая за счет теплоты фазового перехода и теплоемкости материала в жидкой фазе.^{10–14} К таким процессам относятся: поддержание заданной рабочей температуры пара на тепловых и атомных электростанциях; преобразование тепловой энергии в электрическую по циклу Брайтона; аккумулирование и перенос тепловой энергии с использованием в качестве теплоносителя расплава фазопереходных ТАМ; повышение КПД нетрадиционных систем за счет устранения прерывистости характера и нестационарности возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, геотермальной и т.д.).

Тип термодинамического цикла и природа ТАМ определяются областью рабочих температур теплового аккумулятора. Это предполагает, в первую очередь, взаимосвязь между характеристиками основной энергосистемы, аккумулятора и параметрами цикла, за счет которого осуществляется массо- и теплоперенос. В качестве примера в табл. 2 приведены значения КПД трех циклов. Другой пример: в солнечной электростанции без концентрации излучения локальными концентраторами максимальная температура горячего источника ~100°C. В этом случае можно говорить лишь о цикле с испарением рабочих тел типа фреонов. Однако использование таких рабочих тел приводит к экологическим проблемам в случае их утечек. Идеальными ТАМ в этом случае были бы эвтектические композиции на основе *n*-компонентных смесей водных и безводных соединений с $T_{пл} \leqslant 100°C$.

Теплофизические характеристики наиболее перспективных систем на основе хлорида алюминия и щелочных металлов с теплоаккумулирующей способностью более 0.3 ГДж·м⁻³ приведены в табл. 3. Судя по представленным данным, выбор фазопереходных ТАМ для аккумулирования

Таблица 3. Характеристики фазопереходных ТАМ для аккумулирования низкопотенциальной тепловой энергии ($T_{пл} \leqslant 100°C$).

Система, мас. %	$T_{пл}$, °C	ρ , кг·м ⁻³	$\Delta H_{пл}$ (см. ^a)	
			I	II
77 AlCl ₃ –5 BaCl ₂ –18 NaCl	50	1786	168.5	0.3009
88.5 AlCl ₃ –11.5 LiCl	80	1645	199	0.3274
22.2 LiNO ₃ –10.9 NaNO ₃ –66.9 NH ₄ NO ₃	81	—	127	—
26.4 LiNO ₃ –58.7 NH ₄ NO ₃ –14.9 KNO ₃	81.5	—	—	0.234
78.1 AlCl ₃ –5.5 KCl–16.4 LiCl	85	1631	196	0.3207
77.9 AlCl ₃ –11.3 KCl–10.8 NaCl	88	1653	191	0.3185
73.8 AlCl ₃ –21.8 NaCl–4.4 TiCl ₃	98	1659	192	0.3185
73.7 AlCl ₃ –22.2 KCl–4.1 TiCl ₃	100	1650	184.2	0.3039
63.8 AlCl ₃ –18.1 KCl–18.1 TiCl ₃	100	1743	156.1	0.2756

^a Аккумулированную энергию обычно выражают отношением энталпии к массе $\Delta H/M$ или к объему $\Delta H/V$, поэтому размерность: I — кДж·кг⁻¹; II — ГДж·м⁻³.

низкопотенциальной тепловой энергии ограничен, особенно если учитывать стоимость аккумулируемой энергии.⁷

Для проведения экспериментов по изучению движения фронта затвердевания (плавления) ТАМ на плоской модели элементарной ячейки теплового аккумулятора в работе¹⁵ в качестве фазопереходного теплоаккумулирующего материала использовали эвтектический сплав трех металлов состава (мас.%) 50 Bi–31 Pb–19 Sn с характеристиками: $T = 94.5°C$, $\rho = 9590$ кг·м⁻³, $\Delta H_{пл} = 26.4$ кДж·кг⁻¹, $C_p = 0.138$ кДж·кг⁻¹·К⁻¹, $\lambda = 16.5$ Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Теплоаккумулирующая способность металлических сплавов (> 0.2 ГДж·м⁻³) обеспечивается за счет высокой плотности, в отличие от солевых расплавов, у которых эта способность обусловлена энталпией плавления (см. табл. 3).

В ряде работ (см., например,^{8, 16}) показано, что эффективным аккумулятором среднепотенциальной тепловой энергии кратковременного действия может быть аккумулятор, в котором используется теплота фазовых переходов (плавление \rightleftharpoons кристаллизация) смесей безводных неорганических соединений, в основном *n*-компонентных эвтектических композиций солевых расплавов щелочных и щелочноземельных металлов, с температурами плавления 100–500°C. Пределы изменения $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ рекомендуемых фазопереходных ТАМ и наиболее перспективных эвтектических составов приведены в табл. 4.

Термодинамический анализ таких систем показывает,^{8, 19} что наибольшая теплоаккумулирующая способность характерна для солевых эвтектик на основе нитрата лития, обладающего высокой теплотой фазового перехода (370 кДж·кг⁻¹), термической стабильностью до 500°C при температуре плавления 256°C и не оказывающего корродирующего действия на многие конструкционные материалы и их сплавы. Эвтектические составы, содержащие только нитраты щелочных и щелочноземельных металлов (кроме LiNO₃), могут использоваться при рабочих температурах

Таблица 4. Характеристики фазопереходных ТАМ для аккумулирования среднепотенциальной (100 < $T_{пл} < 500°C$) тепловой энергии.^{6, 16–18}

Система, мас. %	$T_{пл}$, °C	ρ , кг·м ⁻³	$\Delta H_{пл}$ (см. ^a)	
			I	II
29 LiNO ₃ –17 NaNO ₃ –49.4 KNO ₃ –4.6 Sr(NO ₃) ₂	105	2087	110	229.6
17.5 LiCl–82.5 AlCl ₃	114	2376	251	596
21.6 KCl–78.4 AlCl ₃	128	2343	254	595
31.7 LiNO ₃ –68.3 KNO ₃	135	1780	135.6	241.4
55.4 LiNO ₃ –4.5 NaNO ₃ –40.1 KCl	160	1905	266	507
58.1 LiNO ₃ –41.9 KCl	166	1918	272	522
47.9 LiNO ₃ –1.4 LiCl–50.7 NaNO ₃	180	1986	267	530
57 LiNO ₃ –43 NaNO ₃	193	1880	248.3	467
45 LiNO ₃ –47 NaNO ₃ –8 Sr(NO ₃) ₂	200	1993	199	397
87 LiNO ₃ –13 NaCl	208	1889	369	697
93.6 LiNO ₃ –6.4 NaCl	220	1850	363	675
98 LiNO ₃ –2 Li ₂ SO ₄	255	2357	354	834.4
1.8 LiF–39.9 LiCl–8.3 NaCl–50 KCl	368	2048	523	1071
29 LiCl–24 LiF–21 Li ₂ CO ₃ –26 Li ₂ SO ₄	419	2252	387	871.4
29.6 KCl–53.8 Li ₂ SO ₄ –16.6 NaCl	420	2062	586.2	1209
26.9 NaCl–73.1 Sr(NO ₃) ₂	424	2152	244	252

^a Размерность: I — кДж·кг⁻¹; II — МДж·м⁻³.

лишь на 30–50°C выше их температур плавления (из-за разложения).

Поскольку для хлоридов и сульфатов щелочных металлов характерны высокие значения $\Delta H_{\text{пл}}$, то на кривой охлаждения ДТА (или ДСК) эвтектических смесей с нитратом лития проявляется эффект интенсивного тепловыделения.¹⁶ Введение нитратов щелочных металлов в галогенид-, сульфат- и карбонатсодержащие смеси щелочных и щелочноземельных металлов позволяет не только снизить рабочую температуру, но и повысить теплоаккумулирующую способность, а также ослабить корродирующее действие таких смесей на конструкционные материалы.

Число компонентов в перспективных эвтектических системах (n) составляет от 1 до 4. Если $n > 4$, происходит вырождение как по температурам плавления, так и по физико-химическим свойствам, что при неизменной теплоаккумулирующей способности влечет за собой повышение стоимости аккумулируемой энергии.

Технико-экономический анализ показал, что при использовании нетрадиционных источников энергии лучше всего применять аккумуляторы, в которых фазопереходными ТАМ являются высокотемпературные ($T_{\text{пл}} > 500^{\circ}\text{C}$) теплоносители, в частности эвтектические композиции солевых и металлических многокомпонентных систем.⁵ Однако разработка таких аккумуляторов связана с решением ряда сложных технических вопросов (например, коррозионной совместимости ТАМ и конструкционных материалов, интенсификации теплообмена в режиме заряда и разряда, регенерации ТАМ и др.).

Среди фазопереходных ТАМ, использующихся для аккумулирования тепловой энергии, наилучшие показатели теплопроводности и стабильности характерны для эвтектических сплавов металлов. Авторы работ^{17,19}, проанализировав литературные данные о термодинамических параметрах многокомпонентных систем на основе металлов, выделили из них наиболее перспективные для применения в качестве рабочих материалов тепловых аккумуляторов (табл. 5).

Среди ионных соединений лучшими теплофизическими свойствами для аккумулирования высокопотенциальной тепловой энергии обладают фториды, хлориды, карбонаты,

Таблица 5. Характеристики фазопереходных ТАМ из металлических сплавов.

Система, мас. %	$T_{\text{пл}}$, °C	ρ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\Delta H_{\text{пл}}$ (см. а)	
			I	II
78.55 Ga – 21.45 In	15.7	6197	69.7	0.4429
86.5 Ga – 13.5 Sn	20.55	5885	81.9	0.4942
96.5 Ga – 3.5 Zn	25.0	5946	88.5	0.5415
67 Ga – 20.5 In – 12.5 Zn	10.7	6170	67.2	0.4185
82 Ga – 12 Sn – 6 Zn	18.8	5961	86.5	0.5255
74 Ga – 22 Sn – 4 Cd	20.2	5983	75.2	0.4571
93 Ga – 5 Zn – 2 Cd	24.6	6020	85.03	0.5246
13.3 Sn – 50 Bi – 10 Sd – 26.7 Pb	70	8974	45.8	0.412
46.3 Mg – 53.7 Zn	340	4600	185	0.851
96 Zn – 4 Al	381	6630	138	0.916
34.65 Mg – 65.35 Al	497	2155	285	0.615
60.8 Al – 33.2 Cu – 6.0 Mg	506	3050	365	1.113
64.6 Al – 5.2 Si – 28 Cu – 2.2 Mg	507	4400	374	1.644
68.5 Al – 5.0 Si – 26.5 Cu	525	2938	364	1.069
64.3 Al – 34.0 Cu – 1.7 Sb	545	4000	331	1.324
66.92 Al – 33.08 Cu	548	3600	372	1.339
83.14 Al – 11.7 Si – 5.16 Mg	555	2500	485	1.213
87.76 Al – 12.24 Si	557	2540	498	1.265
46.3 Al – 4.6 Si – 49.1 Cu	571	5560	406	2.260
86.4 Al – 9.4 Si – 4.2 Sb	575	2700	471	1.272

^a Размерность: I — $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$; II — $\text{ГДж} \cdot \text{м}^{-3}$.

Таблица 6. Энталпия плавления солевых эвтектик с $T_{\text{пл}} > 500^{\circ}\text{C}$.^{16, 17, 20, 21}

Система, мас. %	$T_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$
50 Li ₂ CO ₃ – 50 K ₂ CO ₃	505	335
64.25 LiCl – 35.75 Li ₂ CO ₃	510	339.7
56.4 Na ₂ SO ₄ – 12.9 NaCl – 30.7 KCl	528	410
56.7 Li ₂ SO ₄ – 10.3 Na ₂ SO ₄ – 33 KCl	536	514.6
26.2 LiF – 73.8 Li ₂ SO ₄	540	348.9
64.5 LiCl – 35.5 NaCl	556	414.5
25.7 LiF – 36.5 NaF – 10.6 MgF ₂ – 27.2 CaF ₂	593	510
24.8 LiF – 75.2 Li ₂ CO ₃	595	594.5
10.4 NaF – 39.4 NaCl – 50.2 KCl	602	370.3
32.6 LiF – 50.4 NaF – 17 MgF ₂	622	625
34.7 LiF – 3.3 NaF – 37.5 MgF ₂ – 24.5 CaF ₂	651	470
48 LiF – 52 NaF	652	711
24 LiF – 76 NaCl	680	476.9
67 LiF – 33 MgF ₂	746	708
46 LiF – 54 MgF ₂	750	847
75 NaF – 25 MgF ₂	832	649
31 NaF – 69 MgF ₂	996	710
29.5 KF – 70.5 MgF ₂	1006	770

сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее энергоемкими (за счет энталпии плавления) являются солевые эвтектики (табл. 6). Значения $\Delta H_{\text{пл}}$ найдены в эксперименте либо рассчитаны по принципу аддитивности. Экспериментальные исследования теплоемкости выполнены с помощью калориметра непрерывного нагрева.¹⁷

С точки зрения теплового аккумулирования недостатком солевых систем является сравнительно низкая теплопроводность и нежелательное увеличение объема на 10–30% при плавлении, из-за чего в аккумуляторе необходимо предусматривать свободный объем для теплового расширения расплава.

Для прогнозирования свойств ионных систем без экспериментальных исследований использовалось уравнение¹⁷

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}^{\text{адд}} + \Delta \Delta H_{\text{пл}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{адд}} = \sum x_i \Delta H_{\text{пл}, i}(T_0)$, x_i — мольная доля i -го компонента; $\Delta H_{\text{пл}, i}(T_0)$ — энталпия плавления i -го компонента, отнесенная к температуре эвтектики.

При сопоставлении значений $\Delta \Delta H_{\text{пл}}$ и энталпии смешения расплавов $\Delta H_{\text{см}}$ обнаружено,¹⁷ что

$$\Delta \Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{см}}.$$

Наибольшим теплосодержанием обладают эвтектические смеси, в состав которых входят соли стабильных секущих элементов взаимных систем.¹⁶ Выводу стабильных секущих элементов в трех-, четырех- и пятикомпонентных взаимных системах и исследование их теплоаккумулирующих свойств посвящены также работы^{20, 22}.

3. Химическое аккумулирование

Химическое аккумулирование — это накопление и отдача энергии в результате химических реакций. Запасенная энергия может выделяться в виде теплоты, электроэнергии, света и механической энергии.

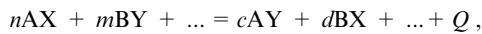
В зависимости от вида аккумулируемой энергии различают термохимические (энергия аккумулируется в виде теплоты) и электрохимические (энергия аккумулируется в виде электроэнергии, иногда дополняемой некоторым количеством теплоты).

Рабочими материалами химических аккумуляторов могут быть как природные органические (уголь, нефтепродукты, природный газ и др.), так и искусственные (органи-

ческие и неорганические) топлива. Среди соединений, которые используются в качестве теплонакопителей в термохимических аккумуляторах, особое место занимают расплавы и сплавы веществ, широко распространенных в природе — металлов, оксидов, гидроксидов, солей и др. Моделирование термодинамики и термохимии реакций с их участием существенно облегчает подбор ТАМ и расчет параметров химических аккумуляторов.

Состояние исследований в этой области рассмотрено в работе⁸. В целях аккумулирования могут быть использованы три основных типа реакций с участием расплавов неорганических веществ: 1) синтез сложных координационных соединений,^{23–25} соединений внедрения²⁶ и аммиакатов,^{27,28} гидратация оксидов щелочноземельных металлов (CaO , MgO);^{29,30} 2) разложение карбонатов,³¹ сульфатов³² и гидроксидов щелочноземельных металлов, гидросульфата аммония (NH_4HSO_4),³³ гидридов металлов;³⁴ 3) обменное разложение в точках полной конверсии во взаимных многокомпонентных системах, образованных ионными расплавами неорганических веществ (гидроксидов, солей).⁴ Интерес представляют химические реакции с участием ионных соединений,³⁵ обладающие способностью обратимого аккумулирования (табл. 7).

Схема реакций обмена во взаимных многокомпонентных системах, лежащих в основе теплового аккумулирования, следующая:



где AX , BY , AY , BX — ионные соединения, n , m , c , d — стехиометрические коэффициенты в реакции обмена, Q — тепловой эффект реакции.

Процессы такого типа используют и для синтеза различных соединений. Например, реакция обменного разложения, протекающая в точке полной конверсии тройной взаимной системы Na , Ca/F , Cl , с одной стороны, — наиболее экономичный способ получения фторида кальция, а с другой, — процесс, который может использоваться в термохимических теплоаккумуляторах ($Q = 519.72 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).³⁶

Для обратимого аккумулирования рекомендуют³⁷ использовать порошкообразную смесь эквивалентных количеств хлорида кальция и фторида натрия. Термохимическое уравнение реакции имеет вид



Реакция начинается при температуре 490°C . Максимальная температура разогрева смеси — 600°C .

Если удельный тепловой эффект реакции обмена $30 \leq Q < 250 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, то аккумулирование тепловой энергии эффективно как побочный процесс экономии энергии в химической технологии. При $Q > 250 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ реакция применима в качестве рабочего процесса в термохимическом аккумуляторе.

Таблица 7. Термодинамические характеристики некоторых реакций обменного разложения в тройных взаимных системах.³⁵

Реакция	$T_{\text{пл}}$, К (см. ^a)	$-\Delta H$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		$-\Delta G$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
		ΔH_{298}°	ΔH_T	ΔG_{298}°	ΔG_T
$2\text{NaOH} + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	320	162.5	175.6	163.4	157.9
$2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	320	83.5	138.6	89.9	76.4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$	782	104.6	108.8	100.8	89.5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CaCO}_3$	310	74.3	64.3	73.1	67.6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4$	782	77.3	76.4	73.5	62.2
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CaSO}_4$	310	47.0	40.3	45.8	45.7
$\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaS}$	782	138.6	141.5	136.5	124.7
$\text{Na}_2\text{S} + \text{CaSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaS}$	890	61.3	65.1	62.6	59.6
$2(\text{KOH} + \text{NaCl} = \text{KCl} + \text{NaOH})$	320	53.3	55.9	43.7	31.1

^a Температура плавления наиболее легкоплавкого компонента реакции.

При создании химических аккумуляторов тепла важнейшей проблемой является выбор химических реакций, отвечающих следующим требованиям:³ тепловой эффект реакции должен иметь значение не менее $\sim 250 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, а с учетом газообразных продуктов, $\sim 1800 \text{ кДж}\cdot\text{l}^{-1}$; объемная плотность запасенной энергии должна быть максимальной при минимальном объеме продуктов реакции.

4. Сравнительный анализ свойств теплоаккумулирующих материалов

Перспективы развития тепловых аккумуляторов, в которых накопление и отдача энергии происходят с использованием теплоаккумулирующих свойств расплавов неорганических веществ, оцениваются специалистами с учетом следующих показателей ТАМ: удельный объем, теплоемкость, теплота и температура фазового перехода (в химических реакциях, в твердой и жидкой фазах).

Теплоемкостные тепловые аккумуляторы менее эффективны в тепловом отношении по сравнению с фазопереходными и термохимическими, так как в них для повышения температуры ТАМ, хотя и затрачивается минимальное количество тепловой энергии, но требуются значительные «емкости для складирования» тепла.¹ Однако теплоемкостные аккумуляторы отличаются низкой стоимостью и простотой, что обусловило их широкое применение.

Аккумуляторы, в которых используются тепловые эффекты обратимых фазовых переходов, характеризуются высокой плотностью запаса энергии, малой массой ТАМ и практически неизменной рабочей температурой; разность температур теплоносителя, передающего теплоту потребителю, и источника теплоты, заряжающего аккумулятор, определяется только желаемой интенсивностью теплопередачи. В теплоемкостных аккумуляторах эта разность в большинстве случаев зависит еще и от изменения температуры рабочего вещества.

Недостатком изотермического фазопереходного аккумулятора является то, что для каждой задаваемой температуры надо использовать новое рабочее вещество с определенной температурой фазового перехода (плавления). На практике фазопереходное аккумулирование тепла частично сочетают с аккумулированием физического тепла, т.е. с теплоемкостным аккумулированием. Такие аккумуляторы называют гибридными, они особенно широко используются для высокотемпературного кратковременного аккумулирования.²⁰

Термохимические тепловые аккумуляторы обеспечивают компактность накопителя при длительном хранении тепла и отсутствие потерь, а также возможность аккумулирования при температуре окружающей среды без использования тепловой изоляции. Однако создание таких аккумуляторов осложняется тем, что мало дешевых химических соединений, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к ТАМ.³⁸

Сравнительный анализ показывает, что фазопереходными ТАМ аккумулируется на порядок больше тепла, чем материалами, не претерпевающими фазовых переходов. Это обусловлено тем, что для многих веществ энталпия фазового перехода значительно выше теплоемкостного эффекта, особенно при аккумулировании средне- и низкопотенциальной тепловой энергии, когда рабочий диапазон температур не очень широкий. Испаряющиеся и сублимирующиеся ТАМ аккумулируют тепла в 3–5 раз больше, чем плавящиеся, а ТАМ термохимических аккумуляторов — на порядок больше, чем испаряющиеся.¹⁸

Основными препятствиями к широкому использованию тепловых аккумуляторов являются неизученность вопросов, касающихся хорошей тепловой изоляции от окружающей среды, отсутствие разработок моделей расчета тепло- и массопереноса в гетерогенных системах, повышения эффективности воспроизведения электроэнергии и энергонапряженности аккумулятора. В связи с этим необходимы исследования теплофизических, термодинамических и технологических характеристик имеющихся ТАМ, а также разработка новых энергоемких материалов с широким диапазоном рабочих температур. Решение указанных выше задач обеспечит экономичность, высокую эффективность и низкую стоимость аккумулируемой энергии. Наиболее перспективными для создания долгодействующих теплоаккумулирующих систем могут оказаться гибридные (фазопереходные и термохимические) тепловые аккумуляторы с расплавами неорганических веществ в качестве ТАМ. Повышение КПД энергосистем может составить от 15–25% (при использовании теплоемкостных аккумуляторов) до 80–85% (при использовании термохимических аккумуляторов); стоимость теплоаккумулятора при этом — ~5% от общей стоимости энергосистемы.³⁹

Для каждой энергосистемы выбор тех или иных способов аккумулирования тепловой энергии определяется как местными условиями, так и результатами конкретных технико-экономических расчетов.

III. Критерии оценки теплоаккумулирующей способности расплавов

При выборе типа аккумулятора необходимо учитывать такие факторы, как способ подвода и отвода энергии, количество запасаемой энергии, уровни рабочих температур, длительность хранения, интенсивность теплопереноса, капитальные затраты и эксплуатационные расходы, требования к надежности и безопасности работы.

При проектировании теплового аккумулятора первоочередной задачей является поиск ТАМ, от свойств которых зависит большинство указанных выше факторов. Выбор материала обусловлен прежде всего уровнем рабочей температуры и количеством аккумулируемой тепловой энергии. Основные требования к расплавам, которые могут использоваться в качестве ТАМ, следующие: приемлемая температура плавления, обуславливающая рабочую температуру аккумулятора; высокие значения таких удельных величин, как тепловой эффект (который в конечном счете определяет объем используемого материала, а следовательно, компактность и стоимость аккумулятора), теплоемкость, теплопроводность, плотность; низкие значения вязкости в жидкой фазе и коэффициента теплового расширения; физико-химическая стабильность в рабочем диапазоне температур, т.е. отсутствие химических превращений; стабильность теплофизических и термодинамических характеристик ТАМ; малая упругость паров; распространенность в природе; низкая стоимость.^{2,17}

К расплавам предъявляются также эксплуатационные требования, такие как безопасность использования (отсутствие взрывоопасности или наличие легко фиксируемых газообразных продуктов, экологическая безопасность,

отсутствие вредных выбросов в атмосферу), легкость поглощения и выделения тепла (отсутствие явлений переохлаждения и сегрегации), стабильность физико-химических свойств при многократном повторении рабочих циклов, неагрессивность по отношению к конструкционным материалам.

Эффективность работы аккумуляторов с использованием расплавов неорганических соединений в качестве фазопереходных ТАМ в значительной мере зависит от уровня их переохлаждения (ниже температуры фазового перехода) и от проявления расслоения фаз. Чтобы теплота фазового перехода использовалась более полно, необходимо добиться минимального переохлаждения при кристаллизации ТАМ.¹ Это означает, что выделение аккумулированной энергии происходит при более низкой температуре, чем температура плавления ТАМ, и может привести к несрабатыванию аккумулятора при заданном уровне температуры. Поэтому одно из важнейших требований, предъявляемых к фазопереходным ТАМ, — наличие у них равновесной точки кристаллизации, когда жидкая фаза переходит в твердую, минуя метастабильное переохлажденное состояние. Для этого нужно создать условия, при которых кристаллизация протекает быстро, например за счет добавки, способствующей ускорению этого процесса.⁴⁰ Чтобы получить минимальное переохлаждение при кристаллизации, необходимо обеспечить разность между температурами плавления ТАМ и источника тепла в пределах 5–10°C. Этот интервал температур позволяет снизить тепловые потери и степень переохлаждения расплава и в то же время он достаточен для обеспечения хорошей теплопередачи при отборе тепла от ТАМ. При переохлаждении расплава на уровне 5–10°C практически прекращается теплоотвод, поэтому одной из важных задач является повышение скорости образования кристаллов.

Из безводных неорганических веществ, которые могут быть использованы для аккумулирования тепла, с переохлаждением кристаллизуются лишь некоторые хлориды и нитраты (например, хлорид и нитрат кальция) и эвтектические композиции, содержащие более 40 мас.% таких соединений. В качестве стабилизаторов кристаллизации могут быть использованы бура, силикат натрия, фториды и хлориды стронция и бария.

Явление сегрегации снижает уровень теплообмена между твердой и жидкой фазами, поэтому необходимо постоянное перемешивание ТАМ при кристаллообразовании.¹⁷

При проектировании конструкций теплоаккумулирующих систем необходим комплексный подход, включающий разработку процедуры численного решения многопараметрических задач теплообмена с привлечением методов термодинамического анализа, проведение теоретического и экспериментального моделирования с целью оптимизации и исследования теплофизических, термодинамических свойств ТАМ и технологических характеристик аккумуляторов.

Заключительным этапом исследований является разработка методов оптимизации конструкции теплоаккумулирующих систем с позиций тепловой и экономической эффективности, а также экологической безопасности.

IV. Принципы разработки теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных систем

Для разработки перспективных ТАМ необходим поиск индивидуальных веществ или эвтектических композиций, в которых оптимально сочетаются перечисленные выше свойства. Поиск таких веществ является сложной задачей, поскольку одни свойства можно совместить в одном материале, а другие — нет. Поэтому предварительная оценка теплофизических характеристик известных ТАМ и выбор физико-химических систем, на основе которых можно создать новые материалы, должны быть осуществлены с учетом

наиболее важных с точки зрения теплового аккумулирования параметров — температуры, удельной энталпии (теплоемкости) и плотности.

Индивидуальные безводные неорганические соединения и их эвтектические смеси перспективны в качестве ТАМ.²³ В отличие от кристаллогидратов эвтектические смеси независимо от числа компонентов плавятся и кристаллизуются при постоянной температуре. Поиск эвтектических составов проводится с использованием банков справочных данных о физико-химических свойствах веществ и диаграмм плавкости. Исходными компонентами эвтектик являются металлы, оксиды, гидроксиды, нитриты, нитраты, галогениды, карбонаты, сульфаты, фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов, относящиеся к традиционным ТАМ, а также соединения переходных металлов.

В настоящее время выбор составов, отвечающих требованиям, которые предъявляют к ТАМ, ограничен, особенно с точки зрения стоимости аккумулируемой энергии. Поэтому актуальны целенаправленная разработка ТАМ и исследование их свойств и технологических характеристик.⁴¹

Теоретической основой создания новых материалов являются результаты изучения диаграмм состояния и диаграмм состав–свойство различных физико-химических систем. Для современного развития научно-исследовательских работ в области многокомпонентных систем характерна тенденция к повышению информативности и минимизации эксперимента. Этого добиваются, применяя: 1) планирование эксперимента с привлечением современных экспресс-методов;⁴² 2) компьютерный эксперимент с использованием современных методов объемного моделирования;^{42–50} 3) создание быстродействующих методов и измерительных устройств для исследования диаграмм состав–свойство, требующего использования автоматизированных регистрирующих систем, систем сбора, обработки данных и управления ходом эксперимента.^{51,52} Разработка и развитие методов и измерительных устройств, обеспечивающих изучение совокупности свойств в ходе одного эксперимента, повышает помимо информативности еще и качество экспериментальных данных, поскольку результаты измерений разных свойств оказываются отнесенными к одному образцу в одном и том же состоянии.^{53,54}

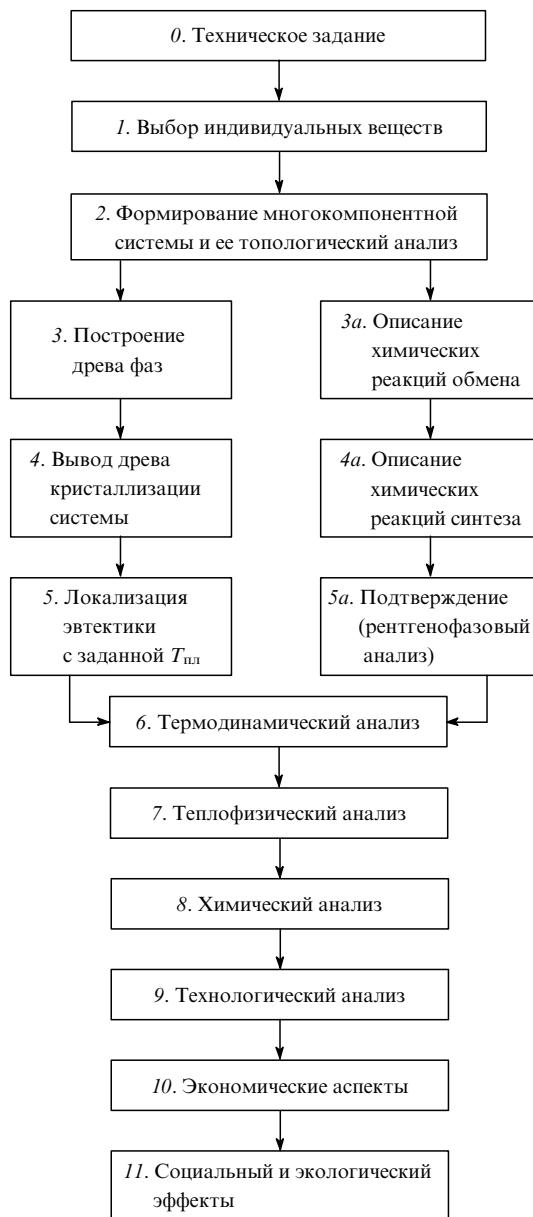
Указанные выше пути оптимизации при исследовании диаграмм состав–свойство могут использоваться независимо друг от друга, но наиболее результативным является их сочетание. Это учитывают при разработке алгоритмов программ для ЭВМ, необходимых для моделирования и автоматизации процессов физико-химического анализа многокомпонентных систем.^{55–57}

Алгоритмизация и программирование предусматривают: широкое использование современных методов расчета, прогноза и анализа как для предварительной оценки физико-химических свойств и диаграмм состав–свойство, так и для последующей обработки экспериментальных данных с применением компьютерных программ; минимум подтверждающего эксперимента, проводимого на основе комплексной методологии исследования многокомпонентных систем.⁴⁰

Такой подход позволяет установить логическую последовательность этапов (от выбора исходных компонентов до разработки рекомендаций по конструированию тепловых аккумуляторов), уменьшить трудоемкость экспериментальных исследований, осуществить целенаправленный, эффективный, экономичный выбор систем с заданными свойствами, пригодных в качестве ТАМ многоцелевого назначения.

В качестве методологической основы разработки ТАМ из расплавов предложен² алгоритм, состоящий из пяти уровней (схема 1): нулевой уровень — техническое задание (этап 0), первый уровень — информационный (этапы 1 и 2), второй уровень — математический анализ (этапы 3 и 3а), третий

Схема 1



уровень — экспериментально-теоретический (этапы 4–9), четвертый уровень — аналитический (этапы 10 и 11).

Результаты исследований выражаются графически в виде диаграмм плавкости состав–свойство и свойство–свойство и в табличной форме.

При исследованиях с использованием предлагаемого алгоритма должны соблюдаться три основных правила: 1) сначала проводится как можно более полный теоретический анализ по всем одиннадцати этапам; 2) для оптимизации работы используется ЭВМ; 3) проводится обоснованный выбор композиций на каждом уровне для последующих исследований.

V. Заключение

Энергетические установки, использующиеся в различных отраслях промышленности, являются дорогостоящими, поэтому повышение эффективности их работы — задача первостепенной важности. Частично эту задачу можно решить за счет использования аккумулирования энергии. В настоящее время ведется целенаправленная разработка и совершенствуются конструкции как тепловых аккумуляторов, так и энергоемких рабочих материалов для них.

При разработке ТАМ предусматривается не только оценка их химических (коррозионная активность), теплофизических (тепло- и массоперенос) свойств и экологической безопасности, но и поиск с применением методов моделирования оптимальной конструкции теплового аккумулятора, расчет показателей технико-экономической эффективности его работы и подбор конструкционных материалов.^{22–35}

Основными направлениями химических исследований по созданию экономичных ТАМ на основе расплавов и организации их эффективной эксплуатации являются: разработка новых и совершенствование имеющихся методов преобразования и способов аккумулирования энергии; поиск новых материалов с регламентируемыми свойствами, способных выполнять роль конструкционных материалов, теплонакопителей и теплоносителей тепловых аккумуляторов; развитие автоматизированных методов моделирования термодинамики процессов тепло- и массообмена в аккумуляторах определенной конструкции; оптимизация научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ с применением ЭВМ.

В зависимости от времени, в течение которого необходимо сохранить запас энергии, выделяют буферное (15–60 мин), краткосрочное (до 2–3 дней) и долгосрочное (недельное, месячное, сезонное) аккумулирование. Аккумулирование такой продолжительности используют при производстве энергии в часы «пик» (ГЭС, АЭС), в период облачности (СЭС), для теплоэнергоснабжения автономного потребителя и т.п. Не исключено, что разработка энергоемких аккумулирующих систем, использующих прямые химические методы преобразования, приведет к значительному прогрессу в теплоэнергоснабжении.

Для выбора энергетически и экономически выгодных ТАМ необходимо знать их теплофизические характеристики. Поскольку экспериментальное исследование комплекса свойств, необходимых для оценки теплоаккумулирующей способности расплава, часто является сложной задачей (в частности, необходимы образцовое оборудование, обслуживаемое высококвалифицированным персоналом, и продолжительные измерения), то очень важно располагать методами предсказания теплоаккумулирующих свойств расплавов по неполным или косвенным данным.

Важное место в получении необходимой информации о свойствах ТАМ принадлежит методам приближенного расчета и прогнозирования с применением системного подхода при установлении зависимости между теплофизическими свойствами (теплотами реакций) и природой компонентов.

Наиболее эффективными и экономическими методами исследования ТАМ являются расчетно-экспериментальные, сочетающие теоретический расчет и экспериментальные исследования. В частности, с помощью экспериментально изученных фазовых диаграмм многокомпонентных систем можно определить свойства ТАМ. Именно такой методологический подход предусматривает рассмотренный выше алгоритм (см. схему 1).

Литература

- Г.Бекман, П.В.Гилли. *Тепловое аккумулирование энергии*. Мир, Москва, 1987
- А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева. *Методологические основы теплового аккумулирования с использованием расплавов*. С.-Петербург, 1999; деп. в ВИНИТИ 1969-В (1999)
- Л.А.Резницкий. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1288 (1998)
- Р.К.Рохас. Дис. канд. техн. наук. МЭИ, Москва, 1993
- А.М.Магомедов. *Нетрадиционные источники энергии*. Юпитер, Махачкала, 1996
- Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты*. Ин-т высоких температур АН СССР, Научно-информационный центр по теплофизическим свойствам чистых веществ, Москва, 1990
- М.А.Дибиров. В кн. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. ДГПУ, Махачкала, 1997. С. 19
- Б.Ю.Гаматаева. Дис. канд. хим. наук. ДГПУ, Махачкала, 1995
- В.И.Даукнис, А.И.Кукляускас. В кн. *Аккумулирование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии. Ч. 2. Аккумулирующие энергоустановки, тепловые процессы и теплоаккумулирующие материалы*. Москва, 1986. С. 182
- В кн. *Солнечная энергетика*. (Под ред. Ю.Н.Малевского, М.М.Колтуна). Мир, Москва, 1979. С. 138
- L.J.Radosevich, C.E.Wyman. *J. Sol. Energy Eng.*, **105**, 111 (1983)
- R.H.Carthy, W.L.Conger. *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 7 (1980)
- R.J.Copeeand, R.E.West, F.Kreith. In *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 19th. Vol. 2. Sol. Energy Res. Inst.*, Golden, 1984, Р. 1171; *Chem. Abstr.*, **101**, 233183 (1984)
- Р.Б.Ахмедов. *Энергия*, **4**, 22 (1985)
- Т.Б.Воронина, В.И.Гудков, О.В.Шиманский. В кн. *Аккумулирование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии. Ч. 2. Аккумулирующие энергоустановки, тепловые процессы и теплоаккумулирующие материалы*. Химия, Москва, 1986. С. 151
- Н.А.Васина, Е.С.Грызлова, С.Г.Шапошникова. *Теплоаккумулирующие свойства многокомпонентных солевых систем*. Химия, Москва, 1984
- Н.М.Мартынова, Е.К.Родионова, Т.А.Тишуря, Л.И.Чернеева. В кн. *Аккумулирование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии. Ч. 2. Аккумулирующие энергоустановки, тепловые процессы и теплоаккумулирующие материалы*. Химия, Москва, 1986. С. 167
- Y.Takahashi., M.Kamimoto., Y.Abe, K.Sakamoto. *Thermochim. Acta*, **123**, 233 (1988)
- В.Н.Данилин, П.Е.Шурай.И.Т.Срывалин. *Tr. Краснодар. политех. ин-та*. 65 (1969)
- М.А.Дибиров, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, М.М.Магомедов. В кн. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. ДГПУ, Махачкала, 1997. С. 19
- А.С.Трунин. *Комплексная методология исследования многокомпонентных систем*. СГТУ, Самара, 1997
- И.К.Гаркушин, А.С.Трунин, А.И.Сечной, М.А.Дибиров, Н.Н.Вердиев. *Экспериментальное определение областей состояния на диаграммах состояния при поиске теплоаккумулирующих составов*. Москва, 1988; деп. в ВИНИТИ 1029-В (1988)
- Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Успехи химии*, **62**, 474 (1993)
- Л.А.Резницкий. *Журн. физ. химии*, **67**, 2379 (1993)
- Л.А.Резницкий, С.Е.Филиппова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 132 (1997)
- P.Touzain, J.Michel, P.Bluum. *Synth. Met.*, **8**, 313 (1983)
- J.Villermaux. *Recherche*, **14**, 1346 (1983)
- I.Fujiwara, Y.Nakashima, T.Goro. *Energy Convers. Manag.*, **21**, 157 (1981)
- M.Tmar, C.Bernard, M.Ducaroir. *Sol. Energy*, **26**, 529 (1981)
- G.Flamant, D.Herlandez, C.Bonet, J.P.Traverse. *Sol. Energy*, **24**, 385 (1980)
- O.Abu Leiych. *Ber. Kernforschungsanlage Juelich, Juel-1847*, 157 (1983); *Chem. Abstr.*, **99**, 91062 (1983)
- N.El Ghadour, R.Valls, M.Ducaroir. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5-6, Pt. 1), 133 (1983)
- S.M.Ranade, M.Ch.Lee, H.W.Prengle, Jr. *Sol. Energy*, **37**, 375 (1986)
- H.Buchner. *Energy Storage, Trans. Int. Assem., Ist. Pergamon Press*, Oxford, 1980. Р. 327; *Chem. Abstr.*, **94**, 194868 (1981)
- А.П.Процок. *О некоторых закономерностях направлений реакций в солевых и окисно-солевых системах при нагревании*. Москва, 1977; деп. в ВИНИТИ 2492-77
- В.Н.Данилин. *Физическая химия тепловых аккумуляторов*. Краснодар. политехн. ин-т, Краснодар, 1981
- И.К.Гаркушин, Б.В.Анищенко. В кн. *Фторидные материалы (Тез. докл. X симп. по химии фторидов)*. МГУ, Москва, 1998. С. 36
- В.В.Ершевич, В.Я.Пейсаходович, А.Н.Кирьянова. *Электр. станции*, **4**, 37 (1985)

39. А.Г.Чукаев, А.М.Кукс. *Изв. вузов. Машиностроение*, (1), 67 (1984)
40. А.М.Гасаналиев. Дис. д-ра хим. наук. ИХ АН УзССР, Ташкент, 1989
41. Ж.А.Кошкаров, А.М.Гасаналиев, М.В.Мохосоев. *Журн. неорг. химии*, **35**, 1254 (1990)
42. А.М.Гасаналиев, К.Д.Курбанмагомедов, А.С.Трунин, Г.Е.Штер. *Моделирование химических реакций в многокомпонентных системах на персональной ЭВМ*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХИМ 01154-88
43. Ж.А.Кошкаров, М.В.Мохосоев, А.М.Гасаналиев. *Докл. АН СССР*, **308**, 889 (1989)
44. А.М.Гасаналиев, Ж.А.Кошкаров. *Докл. АН СССР*, **311**, 892 (1990)
45. В.И.Посыпайко, С.А.Тарасевич, Е.А.Алексеева. *Прогнозирование химических взаимодействий в системах из многих компонентов*. Наука, Москва, 1984
46. Я.Л.Хариф. *Методы теоретического анализа и расчета диаграмм состояния*. МХТИ, Москва, 1986
47. П.Л.Капица. *Эксперимент, теория, практика*. Наука, Москва, 1987
48. А.Г.Морачевский, И.Б.Сладков. *Физико-химические свойства молекуллярных неорганических соединений*. Химия, С.-Петербург, 1996
49. Ж.А.Кошкаров, С.М.Локъяева. В кн. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. ДГПУ, Махачкала, 1997. С. 21
50. А.М.Гасаналиев, К.Д.Курбанмагомедов. В кн. *Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. (Тез. докл.)*. КГУ, Казань, 1996. С. 53
51. В.П.Мешалкин. *Экспертные системы в химической технологии. Основы теории, опыт разработки и применение*. Химия, Москва, 1995
52. А.М.Гасаналиев, К.Д.Курбанмагомедов. В кн. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. ДГПУ, Махачкала, 1997. С. 68
53. В.П.Егунов. *Введение в термический анализ*. СГТУ, Самара, 1996
54. Т.Г.Лупейко, С.П.Выдренок. В кн. *Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. (Тез. докл.)*. КГУ, Казань, 1996. С. 46
55. В.И.Луцый. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1997
56. А.Э.Рожанская. Дис. канд. хим. наук. СГТУ, Самара, 1995
57. А.М.Гасаналиев, Н.Н.Вердиев, А.С.Трунин, Г.Е.Штер, Ю.И.Султанов. *Алгоритм описания химизма в многокомпонентных взаимных солевых системах с развитым комплексообразованием*. Черкассы, 1988; деп. в ОНИИТЭХИМ 834-ХП88

HEAT-ACCUMULATION PROPERTIES OF MELTS

A.M.Gasanaliev, B.Yu.Gamataeva

Dagestan State Pedagogical University

57, ul. 26 Bakinskikh Komissarov, 360219 Makhachkala, Russian Federation, Fax +7(872)267-0603

Data of studies on the heat-accumulation capacity of melts are generalised. The principles and methods for heat accumulation using melts are considered. The problem of search for heat-accumulating materials with specified properties based on multicomponent systems of anhydrous inorganic compounds is discussed.

Bibliography — 57 references.

Received 19th March 1999