

## ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АВТОМОБИЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Шульгин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики», Санкт-Петербург, Россия (191015, Санкт-Петербург, ул. Кавалергардская, дом 7)  
e-mail: [totc\\_prog\\_7@mail.ru](mailto:totc_prog_7@mail.ru)

---

Исследована возможность повышения эксплуатационных показателей автомобильных тепловых аккумуляторов за счет применения в качестве теплоаккумулирующих материалов, претерпевающих обратимый фазовый переход плавление-кристаллизация, веществ, образующих в жидкой фазе метастабильное состояние с большой степенью переохлаждения. В настоящее время известны теплоаккумулирующие материалы, которые достаточно легко подвергаются переохлаждению. При охлаждении таких материалов ниже температуры их плавления они способны к длительному существованию в жидкой фазе. Для высвобождения скрытой теплоты фазового перехода необходимо осуществить управляемое воздействие, в результате которого начнется процесс кристаллизации теплоаккумулирующего материала. С этой целью в конструкции теплового аккумулятора применяются различные иницирующие устройства. В результате данного нетрадиционного подхода к выбору теплоаккумулирующего материала и конструкции теплового аккумулятора время хранения тепловым аккумулятором накопленной теплоты может быть многократно увеличено, а требования к исполнению его тепловой изоляции значительно снижены, вплоть до ее полного отсутствия. Для достижения данных целей автором рассмотрены основные закономерности, отражающие современное состояние физики переохлажденного состояния термодинамической системы, которые позволяют научно обоснованно создавать реальные конструкции тепловых аккумуляторов, реализующих принципиально новое технологическое решение. Рассмотренная технология хранения и высвобождения теплоты обладает научной новизной, практической значимостью и может быть реализована промышленностью.

---

Ключевые слова: метастабильное состояние, переохлаждение, теплоаккумулирующий материал, тепловой аккумулятор фазового перехода плавление-кристаллизация

## INCREASING OF THE WORKING FACTORS CAR HEAT BATTERY BY USING UNDERCOOLED LIQUIDS

Shuligin V.V.

*"SANKT-PETERSBURG state university of the service and economy", SAINT PETERSBURG, Russia (191015, SAINT PETERSBURG, str. Kavalergardskaya, house 7) e-mail: [totc\\_prog\\_7@mail.ru](mailto:totc_prog_7@mail.ru)*

---

This paper presents some results by investigations for operational indicators improvement on automobile thermal accumulators. With that point of view for a thermal energy storage are applied a special materials with phases change. In process of overcooling these substances possess ability to forming in a liquid

phase a metastable condition. Now are known thermo storage materials which easily enough are exposed to overcooling. At cooling of such materials below temperature of their fusion they are capable to long existence in a liquid phase. For liberation of the latent warmth of phase transition it is necessary to carry out operated influence. As a result of such influence crystallisation process a thermo storage material will begin. With that end in view in a design of the thermal accumulator various initiating devices are applied. Thanks to it the storage time the thermal accumulator of the saved up warmth can be repeatedly increased. Thus requirements to execution of thermal isolation of the thermal accumulator can be considerable are lowered. For achievement of the given purposes by the author the basic laws reflecting a current state physicists of the overcooled condition of thermodynamic system are considered. The considered technology of storage and warmth liberation possesses scientific novelty, the practical importance and can be realised the industry.

---

Keywords: metastable condition, undercooling, accumulating heat material, heat battery of the phase transition melting-crystallization

## **Введение**

Для решения многих проблем, возникающих в процессе технической эксплуатации автотранспортных средств (АТС), с успехом могут применяться бортовые тепловые аккумуляторы фазового перехода плавление-кристаллизация (ТАФП). ТАФП позволяют обеспечить эффективный предпусковой разогрев автомобильного двигателя внутреннего сгорания (ДВС) при безгаражном хранении АТС в условиях низких температур окружающей среды, оптимизировать тепловую нагрузку матрицы каталитического нейтрализатора в условиях городского цикла движения АТС, и т.д. Основным недостатком таких бортовых систем с ТАФП является относительно невысокое время хранения теплоты, не превышающее 42 ч и обусловленное существующим техническим уровнем тепловой изоляции. Значительное увеличение времени хранения теплоты возможно за счет применения теплоаккумулирующих материалов (ТАМов), претерпевающих обратимый фазовый переход плавление-кристаллизация и образующих в жидкой фазе метастабильное состояние с глубоким переохлаждением [1,2,4].

## **Обоснование предлагаемой технологии**

Наиболее перспективным способом значительного увеличения времени хранения теплоты в ТАФП представляется полезное использование такого физического явления, как переохлаждение ТАМа в процессе его кристаллизации. Под переохлаждением понимают явление образования метастабильного состояния жидкости, охлажденной ниже температуры плавления соответствующей твердой фазы. Переохлажденная жидкость может существовать неограниченное время без всяких изменений, если в ней не появляется зародыш твердой фазы.

Для большинства химически и физически чистых и однородных веществ (ТАМов) ход графика изменения температуры  $T$  во времени  $\tau$  имеет вид, представленный на рисунке 1. Как следует из анализа графика, при охлаждении расплав остается еще в жидком состоянии при температурах, лежащих много ниже температуры кристаллизации  $T_{KP}$  (и

температуры плавления). Получается кривая, на которой участок  $ab$  относится к жидкому состоянию. Если в переохлажденной жидкости при температуре, соответствующей точке  $b$ , появится кристаллик, самопроизвольно зародившейся в ней или внесенный извне, то немедленно начинается процесс кристаллизации, причем при кристаллизации выделяется теплота и температура переохлажденной жидкости повышается (точка  $c$ ) [3].

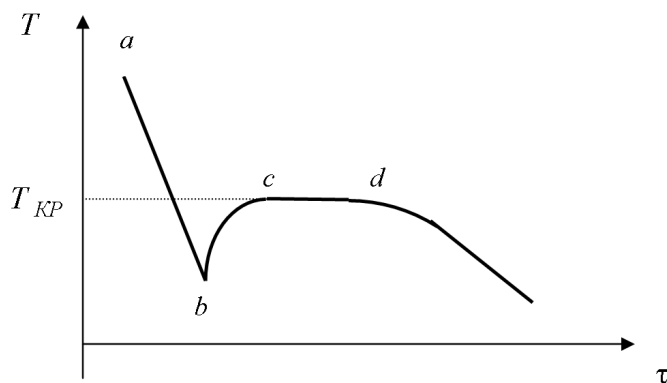


Рисунок 1. Изменение температуры ТАМа  $T$  во времени  $\tau$  при охлаждении расплава с переохлаждением:  $T_{KP}$  - температура кристаллизации

Следует отметить, что обычно явление переохлаждения ТАМа в ТАФП является нежелательным, поскольку дестабилизирует его работу. С этим явлением борются путем введения в ТАМ небольшого количества специально подобранных веществ, снижающих степень переохлаждения. Однако это имеет отношение только к процессу кристаллизации ТАМа, происходящему самопроизвольно вследствие диссипации теплоты в окружающую среду. Если же в качестве ТАМа применить вещество, которое в процессе хранения теплоты способно значительно переохладиться, а затем процесс кристаллизации сделать контролируемым и управляемым, то в этом случае появляются принципиально новые технологические возможности значительного увеличения времени эффективного хранения накопленной ТАФП теплоты и снижения уровня требований к исполнению его тепловой изоляции, вплоть до ее полного отсутствия. Действительно, ТАМ можно охладить до точки  $b$  (см. рисунок 1) и длительно его сохранять в состоянии переохлаждения, а при необходимости высвобождения скрытой теплоты фазового перехода осуществить управляемое воздействие, в результате которого начнется кристаллизация ТАМа. Данная технология явилась основополагающей при разработке запатентованного автором статьи совместно с соавторами способа предпускового разогрева автомобильного ДВС [4,5].

Для практической реализации предлагаемой технологии предпускового разогрева автомобильного ДВС необходимо исследовать физические закономерности явления переохлаждения жидкостей.

Известно, что переохлаждение является частным случаем перехода системы в метастабильное состояние, поэтому с этой целью рассмотрим основные теоретические положения физики метастабильных состояний вещества. Метастабильные фазовые состояния представляются как не вполне устойчивые состояния системы из большого числа частиц, способной к фазовому переходу I рода. Примерами фазовых переходов I рода могут служить такие широко распространенные явления, как испарение, конденсация, плавление, кристаллизация. С точки зрения теории метастабильные состояния понимаются как некие переходные или промежуточные состояния вещества, предшествующие возникновению стабильной фазы.

Феноменологическое описание фазовых равновесий связано с использованием термодинамических потенциалов. Система устойчива по отношению к малым (непрерывным) изменениям термодинамических параметров, но проявляет неустойчивость при возникновении в ней тем или иным путем конкурирующей фазы. Термодинамически это обусловлено существованием при заданных условиях, по крайней мере, двух минимумов термодинамического потенциала. При этом стабильной фазе соответствует самый глубокий минимум термодинамического потенциала относительно всех возможных молекулярных перестроек (конфигураций) системы. Метастабильным фазам отвечают более мелкие минимумы, например, термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi = \Phi(T, p)$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (1)$$

или внутренней энергии  $U = U(S, V)$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (2)$$

где  $T$  - температура;  $p$  - давление;  $S$  - энтропия;  $V$  - объем,  $\mu$  - химический потенциал;  $N$  - число молекул (частиц) в системе. Член  $\mu dN$ , входящий в уравнения (2), (3), отвечает за изменение числа молекул  $N$  в системе, которое возникает при фазовых превращениях.

Такие метастабильные состояния, с точки зрения современной физики, способны к более или менее длительному существованию, поскольку сами по себе они устойчивы, а переход в стабильную фазу при отсутствии затравки требует преодоления некоторого потенциального барьера. Одним из основных свойств метастабильных состояний является их конечное время жизни. Распад метастабильных состояний обусловлен флуктуационным образованием и ростом зародышей конкурирующей фазы [3,6,7].

Способность расплава к переохлаждению зависит от многих причин. Так, предварительное нагревание расплава увеличивает способность к переохлаждению и тем сильнее, чем выше температура и продолжительность нагревания. Переохлаждение происходит легче, если в расплаве нет взвешенных посторонних частиц, если расплав однороден, если в нем нет растворенных газов и, в частности, пузырьков воздуха, если понижение температуры происходит плавно, без резких местных охлаждений и если расплав находится в покое и не перемешивается [3].

Известно большое количество веществ, которые достаточно легко подвергаются переохлаждению. Практический интерес представляют кристаллогидраты, применение которых возможно в качестве ТАМов для утилизации теплоты охлаждающей жидкости автомобильного ДВС. К ним относятся, например, специально разработанные составы для применения в условиях низких температур, представленные в таблице 1 [8].

**Таблица 1 – Термодинамические свойства некоторых теплоаккумулирующих составов**

Состав ТАМа, мас. %	Температура, °С		Удельная теплота фазового перехода, кДж/кг
	Равновесная фазового перехода	Достигаемая в процессе переохлаждения	
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - 90÷99; $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ - 1÷10	48÷50	(-35)÷(-40)	-
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - 85÷95; $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ - 5÷15	48÷50	(-35)÷(-40)	-
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - 85; $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ - 8; $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ - 7	50	-40	264,5
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - 90; $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ - 7; $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ - 3	48	-35	176÷183

При исследовании метастабильных состояний важное теоретическое значение имеют различные критерии термодинамической устойчивости фаз. Если система состоит из двух

больших сосуществующих фаз  $\beta$  и  $\gamma$ , между которыми возможен обмен частицами и энергией в форме работы и теплоты, то равновесие между ними имеет место тогда и только тогда, когда в фазах одинаковы давление  $p$ , температура  $T$  и химический потенциал  $\mu$ . Последние условия

$$\mu_{\beta}(p, T) = \mu_{\gamma}(p, T) \quad (3)$$

где  $\mu_{\beta}, \mu_{\gamma}$  - химические потенциалы соответственно фаз  $\beta$  и  $\gamma$ ,

означает динамическое равновесие при обмене частицами через границу раздела фаз, т.е. отсутствие направленного результирующего потока вещества. В указанном смысле условие (3) можно назвать условием вещественного равновесия, которое вытекает из общего принципа экстремальности энтропии и термодинамических потенциалов при равновесии системы [7].

Сравнительная устойчивость двух фаз определяется разностью химических потенциалов. Например, если

$$\mu_{\beta}(p, T) < \mu_{\gamma}(p, T), \quad (4)$$

то при заданных параметрах состояния  $p, T$  фаза  $\beta$  термодинамически более устойчива, чем фаза  $\gamma$ . При их сосуществовании фаза  $\beta$  будет расти за счет фазы  $\gamma$  [7].

Исследования показывают, что в объеме переохлажденной жидкости существуют два основных процесса, от которых зависит эволюция термодинамической системы при заданных условиях переохлаждения. Первый процесс – это образование зародышей, а второй – их рост и взаимодействие между собой и с материнской фазой.

Обычными источниками зародышей являются отдельные участки стенок сосуда, растворенный в жидкости газ, газонасыщенные твердые частицы и т.п. Зародышеобразование с участием посторонних твердых поверхностей и других включений называют гетерогенным зародышеобразованием. Противоположный случай, когда в системе предполагаются «чистые» условия и новая фаза зарождается в объеме старой за счет тепловых флуктуаций среды, называют гомогенным зародышеобразованием, или гомогенной нуклеацией [4,6,7].

Кристаллизация переохлажденных жидкостей почти всегда идет на гетерогенных зародышах. Теоретическое описание гетерогенного зародышеобразования является крайне сложным из-за большого числа случайных и недостаточно изученных факторов, определяющих этот процесс. Однако многие опытные факты получают качественное объяснение при использовании представлений о гетерогенном зародышеобразовании. Это относится и к наблюдениям больших переохлаждений после предварительной фильтрации

жидкостей или при уменьшении объема (массы) исследуемых веществ. Так, если салол обычной чистоты при умеренной скорости охлаждения начинает кристаллизоваться при температуре около 0°C, но после его фильтрации он перестает кристаллизоваться при любых переохлаждениях. Маленькие капельки размером 10-100 мкм переохлаждаются в среднем гораздо быстрее, чем массивные образцы. Это объясняется тем, что при столь малых размерах большинство капелек не будет содержать иницирующих частиц примеси [4,6].

Для реализации технологии аккумулирования теплоты автомобильного ДВС с применением в качестве ТАМа переохлажденной жидкости важное значение для конструкции ТАФП имеет способ иницирования фазового перехода ТАМа из жидкого состояния в кристаллическое. Накопленный опыт показывает, что управляемыми воздействиями, приводящими к кристаллизации переохлажденной жидкости, могут являться такие способы, как локальное повышение давления внутри ТАМа, а также введение в него готовых кристалликов, являющихся гетерогенными зародышами [4].

Следует также отметить, что проведенный автором патентный поиск показал наличие различных по конструкции иницирующих устройств, применение которых обеспечивает управляемое воздействие с целью кристаллизации переохлажденной жидкости.

## **Заключение**

Проведенное исследование посвящено изучению закономерностей, отражающих современное состояние физики переохлажденного состояния термодинамической системы. Оно позволило выявить наиболее характерные явления, имеющие существенное значение для разработки технологии аккумулирования теплоты автомобильного ДВС с использованием в качестве ТАМов переохлажденных жидкостей. К таким явлениям относятся способность веществ, находящихся в метастабильном состоянии, к достаточно длительному существованию без перехода в стабильную фазу; преимущественная кристаллизация переохлажденных жидкостей на гетерогенных зародышах (влияние стенок сосуда, различных растворенных твердых частиц и т.п.) и применение в качестве управляемого воздействия, приводящего к кристаллизации переохлажденной жидкости, таких способов, как локальное повышение давления и введение в переохлажденную жидкость готовых кристалликов.

Таким образом, создание автомобильного ТАФП с повышенными эксплуатационными показателями (увеличенным временем хранения теплоты, сниженными требованиями по устройству тепловой изоляции) является вполне реальным процессом, отвечающим рассмотренным выше фундаментальным закономерностям. Наличие

специально разработанных теплоаккумулирующих составов с глубоким переохлаждением и различных иницирующих устройств значительно облегчает задачу и позволяет приступить к созданию опытного образца ТАФП.

### **Список литературы**

1. Шульгин В.В. Теория и практика применения в автотранспортных средствах тепловых аккумуляторов фазового перехода: дис. ... докт. техн. наук. – СПб.: СПбГАСУ, 2004. – 501 с.
2. Шульгин В.В. Тепловые аккумуляторы автотранспортных средств. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. – 268 с.
3. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954. – 412 с.
4. Шульгин В.В. Технология аккумулярования отходящей теплоты автомобильных двигателей с применением в качестве теплоаккумулирующих материалов переохлажденных жидкостей // Инновационные процессы в сфере сервиса: проблемы и перспективы: сб. науч. тр. по результатам II междунар. науч.-практ. конф. и школы-семинара (Санкт-Петербург, 16-17 июня 2010 г.). – Т. 4. – СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2010. – С.18-23
5. Гулин С.Д., Шульгин В.В., Гулин В.С., Агафонов А.Н. Способ предпускового разогрева двигателя внутреннего сгорания // Патент России № 2150020. - 2000. - Бюл. № 15
6. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1972. – 312 с.
7. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей/ В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 232 с.
8. Кренин В.А., Дробот Н.Ф., Бабиевская И.З., Гавричев К.С., Носкова О.А. Теплоаккумулирующий состав // Патент России № 2188842. - 2002

### **Рецензенты**

1. Куколев М.И., д.т.н., старший научный сотрудник, профессор кафедры «Двигатели внутреннего сгорания» ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», г. Санкт-Петербург
2. Репин С.В., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Транспортно-технологические машины» ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г. Санкт-Петербург