

УДК 541.115

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ДЛЯ ТЕРМО- И КРИОСТАТИРОВАНИЯ****канд. физ.-мат. наук, доц. Я.О. ШАБЛОВСКИЙ**
(Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого)

Термохимические свойства неорганических кристаллов, обладающих полиморфизмом, позволяют создавать на их основе эффективные энергетические устройства, способные служить аккумуляторами теплоты либо холода, а также обеспечивать термо- либо криостатирование. Предложены конструктивные схемы тепловых аккумуляторов со ступенчатой разрядкой для предпускового разогрева поршневых двигателей и для поддержания номинального температурного режима каталитических нейтрализаторов их выхлопных газов. Для аккумуляции холода при температуре от -30 до -123 °C предложено использовать в качестве криостатирующих материалов кристаллические вещества, испытывающие в этой температурной области обратимые полиморфные превращения. Среди известных неорганических веществ определены наиболее перспективные вещества, рекомендованные для применения в качестве рабочих веществ тепловых аккумуляторов предпускового прогрева и каталитического реактора, а также кристаллов.

Введение. Всем кристаллическим веществам свойственен полиморфизм, т.е. способность существовать в нескольких модификациях, различающихся своим строением [1]. Явление полиморфизма активно изучалось многими исследователями (см. обзор [2]). Однако при этом сформировался специфический дисбаланс: в теоретических работах полиморфизм расценивается как фундаментальный феномен кристаллохимии [3; 4], тогда как с прикладной точки зрения полиморфизм традиционно рассматривается лишь как эффект, затрудняющий твёрдофазный синтез [5].

Полиморфизм действительно существенно усложняет получение, хранение и применение твёрдых реагентов. Однако сугубо нежелательным является лишь монотропный («односторонний») полиморфизм [6]. Вещества, обладающие энантиотропным («обратимым») полиморфизмом, имеют выгодное сочетание термохимических характеристик, позволяющее существенно продвинуться в решении некоторых технических задач, связанных с проблемой стабилизации температуры систем конечных размеров. «Термохимический» способ решения этой проблемы и является предметом нашей разработки.

Постановка задачи и её техническое решение. Единственный способ компенсации несогласованности выработки и потребления тепловой энергии – аккумулярование тепла [7]. В простейших тепловых аккумуляторах (ТА) накопление тепла осуществляется за счёт высокой теплоёмкости теплоаккумулирующего вещества (ТАВ). Температура разрядки таких аккумуляторов нестабильна, а удельная плотность накопления энергии очень мала [8]. Значительно более эффективно тепловое аккумулярование, основанное на изменении фазового состояния ТАВ: при использовании ТАВ с фазовым превращением (ФП) не только достигается высокая плотность накопления теплоты, но и обеспечивается постоянная температура разрядки – температура ФП теплоаккумулирующего вещества [8; 9]. Наибольшее количество теплоты аккумулируется при парообразовании, но такой способ накопления тепла не нашёл широкого применения из-за чрезмерно больших относительных приращений удельного объёма ТАВ при его испарении. В современной технике в качестве ТАВ с ФП используются кристаллические и жидкие вещества [9].

В последнее время ТА с ФП всё шире применяются для предпускового прогрева поршневых двигателей [7; 10]. Однако из-за того, что температура разрядки типовых ТА [11] неизменна и равна температуре фазового превращения ТАВ, эффективность прогрева двигателя, запускаемого в разных погодных условиях, существенно зависит от температуры окружающей среды. Для повышения эффективности ТА с ФП нами предложено использовать в качестве ТАВ неорганические кристаллы, обладающие множественным полиморфизмом, т.е. вещества, у которых на сравнительно небольшом ($50 \dots 150$ К) отрезке температур располагается несколько точек полиморфных превращений.

Целесообразность накопления теплоты в полиморфных материалах была отмечена ещё в 70-х годах прошлого века [12]. Тем не менее вплоть до недавнего времени такой способ термоаккумуляции рассматривался лишь как принципиально возможный [13], а в качестве рабочих ТАВ использовались исключительно плавкие вещества [7; 9]. Использование в качестве ТАВ полиморфных кристаллических веществ позволяет не только упростить, но и удешевить конструкцию ТА, поскольку избавляет от необходимости защиты его элементов от химического воздействия коррозионно-активных расплавов. Ещё более важным достоинством выдвигаемого технического решения является обеспечение ступенчатой разрядки ТА.

В самом деле, в отличие от типовых ТА [11], в предложенной нами конструкции теплового аккумулятора (рис. 1) предусмотрено использование в качестве ТАВ неорганических кристаллов, обладаю-

ших множественным полиморфизмом. Тем самым конструктивно предусматривается наличие у ТА не одной, а по крайней мере двух температур теплового разряда. Ступенчатый разряд ТА обеспечивает более гибкую балансировку температурного режима и, в частности, позволяет существенно увеличить допустимую продолжительность безгаражного хранения автомобилей при низких температурах.

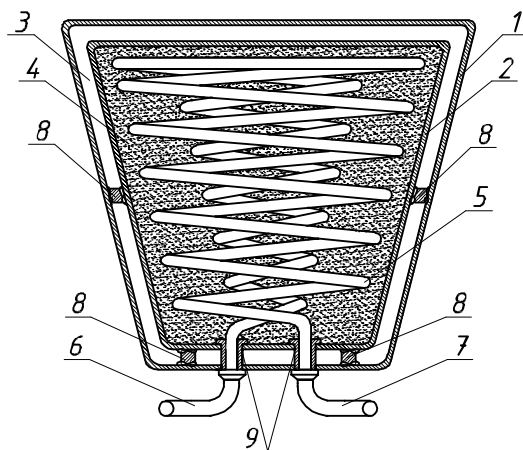


Рис. 1. Принципиальная схема теплового аккумулятора:

- 1 – внешний корпус; 2 – внутренний корпус; 3 – вакуумная либо порошково-вакуумная теплоизоляция;
4 – теплоаккумулирующее вещество; 5 – трубка теплообменника;
6 – патрубок входа; 7 – патрубок выхода; 8 – перемычки; 9 – втулки

Показанное на рисунке 1 устройство состоит из внешнего 1 и внутреннего 2 корпусов, выполненных из нержавеющей стали (например, 12X18Н10Т, 12X18Н9Т, 12X17Г9АН4, 10X14Г14Н4Т, 08X18Н10) и разделённых вакуумом либо порошково-вакуумной теплоизоляцией 3. Внутри корпуса 2, заполненного теплоаккумулирующим веществом 4, размещена выполненная по ГОСТ 21646-2003 из меди марок М1р (М1ф) или М2р спиралевидная трубка 5, сообщённая при помощи патрубков входа 6 и выхода 7 с системой охлаждения двигателя. Для снижения тепловых потерь перемычки 8 и втулки 9 выполняют из материала с низким коэффициентом теплопроводности (пеноалюминий либо сплавы на основе титана марок ВТ1, ВТ5-1, ВТ20). Выполнение корпуса ТА в форме опрокинутого усечённого конуса минимизирует эффект воздействия на корпус механических напряжений, обусловленных скачком удельного объёма ТАВ в точке ФП, что в свою очередь избавляет от необходимости ограничиваться при выборе ТАВ веществами, незначительно изменяющимися при ФП свой объём.

Работа ТА осуществляется следующим образом. Тепловой аккумулятор заряжается во время работы двигателя, когда нагретая его сбросной теплотой охлаждающая жидкость нагнетается через входной патрубок 6 для циркуляции по спиралевидной трубке 5 и возвращается через патрубок выхода 7 в систему охлаждения двигателя. Циркулирующая по трубке 5 охлаждающая жидкость нагревает теплоаккумулирующий материал, испытывающий при этом последовательность обратимых полиморфных превращений с поглощением теплоты. Тепловая изоляция 3 поддерживает температуру теплоаккумулирующего вещества 4 на уровне, превышающем температуру его полиморфных превращений, и обеспечивает хранение аккумулированной тепловой энергии. Тепловой аккумулятор разряжается перед запуском холодного двигателя в результате теплообмена между охлаждающей жидкостью, циркулирующей по трубке 5, и теплоаккумулирующим веществом 4. Остывание теплоаккумулирующего вещества в процессе указанного теплообмена сопровождается последовательностью полиморфных превращений с выделением теплоты. Нагретая ею охлаждающая жидкость через выходной патрубок 7 поступает к двигателю и разогревает его.

Среди неорганических веществ, обладающих множественным полиморфизмом, наиболее перспективными ТАВ для устройств предпускового прогрева двигателей представляются нитрит калия KNO_2 и гексафторофосфат калия KPF_6 . Термохимические характеристики этих веществ, заимствованные из работ [14 – 17], приведены в таблице 1.

В рассмотренном выше случае число ступеней разрядки ТА определяется числом полиморфных превращений, которые испытывает ТАВ в рабочем интервале температур. Число ступеней разрядки и их положения на температурной шкале можно варьировать, совместно используя в конструкции теплового аккумулятора несколько разных термически изолированных друг от друга ТАВ, т.е. применяя «комбинированный» ТА. При этом сочетания ТАВ целесообразно выбирать таким образом, чтобы точки их ФП делили рабочий интервал температур на приблизительно равные промежутки. Такой ТА с многоступен-

чатой разрядкой может использоваться не только для предпускового прогрева двигателей, как было сказано выше, но и для стабилизации температурного режима каталитических реакторов, нейтрализующих содержащиеся в выхлопных газах углеводороды C_xH_y , оксиды азота N_xO_y и угарный газ CO .

Таблица 1

Термохимические характеристики теплоаккумулирующих веществ, обладающих множественным полиморфизмом

Вещество	Температура полиморфного превращения, °С	Теплота превращения, кДж/кг
KNO ₂	- 13	58,75
	47	24,68
KPF ₆	- 14,7	15,97
	0	141,26

Известно [18], что интенсивность каталитических процессов в реакторе существенно зависит от температуры выхлопных газов: для эффективной очистки необходима температура не ниже 250 °С. При работе двигателя в номинальном режиме это требование выполняется, тогда как при пуске и при работе двигателя на холостом ходу температура выхлопа существенно ниже. Вследствие этого каталитическая очистка выхлопных газов двигателя при его работе вне номинального режима оказывается неэффективной [19]. Для стабилизации температурного режима очистки выхлопных газов иногда применяют электроподогрев катализатора, но такой способ существенно усложняет и удорожает конструкцию. Значительно более рациональным представляется стабилизация температурного режима каталитического реактора при помощи теплового аккумулятора с фазовым превращением.

Возможность использования ТА с фазовым превращением для поддержания температурного режима каталитического реактора при пониженной нагрузке двигателя была отмечена ещё в работе [20]. Однако при этом подразумевался типовой ТА с одиночной температурой разрядки. Между тем периодически возникающих отклонений от номинального режима по крайней мере два: пуск и холостой ход. Предложенная нами конструкция ТА с многоступенчатой разрядкой (рис. 2) позволяет обеспечить стабилизацию температуры каталитической очистки, адекватную отклонению режима работы двигателя от номинального (пуск, холостой ход).

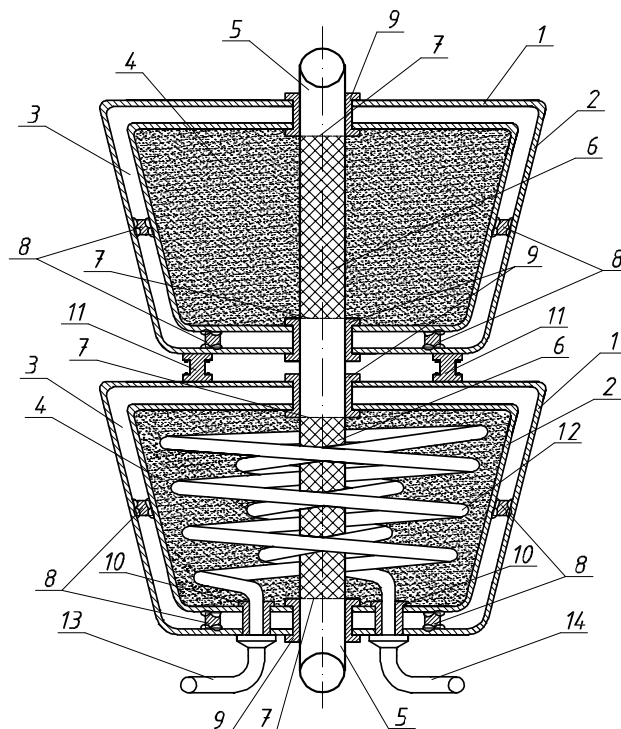


Рис. 2. Принципиальная схема комбинированного теплового аккумулятора:
 1 – внешний корпус; 2 – внутренний корпус; 3 – вакуумная либо порошково-вакуумная теплоизоляция;
 4 – теплоаккумулирующее вещество; 5 – сквозная труба; 6 – каталитический реактор;
 7 – сетчатая перегородка; 8 – перемычки; 9, 10 – втулки; 11 – двутавровый профиль;
 12 – трубка теплообменника; 13 – патрубок входа; 14 – патрубок выхода

Показанное на рисунке 2 устройство образовано соосно размещёнными одна над другой секциями, каждая из которых представляет собой тепловой аккумулятор. Секция состоит из внешнего 1 и внутреннего 2 корпусов в форме опрокинутого усечённого конуса, изготовленных из нержавеющей стали и разделённых вакуумом либо порошково-вакуумной теплоизоляцией 3. Объём корпуса 2 заполнен теплоаккумулирующим веществом 4, способным претерпевать обратимые ФП (переход «плавление – кристаллизация», полиморфные превращения) с выделением/поглощением теплоты. При этом разные секции заполнены разными веществами и, соответственно, имеют различные температуры разрядки. Внутри медной сквозной трубы 5 расположены каталитические реакторы 6, оборудованные сетчатыми перегородками 7 из нержавеющей стали. Для снижения тепловых потерь переключки 8 и втулки 9, 10 выполняются из материала с низким коэффициентом теплопроводности. Болтовое соединение секций осуществляется при помощи двутавровых профилей 11 из нержавеющей стали. Для циркуляции охлаждающей жидкости двигателя в объёме внутреннего корпуса нижней секции размещена медная спиралевидная трубка 12, снабжённая патрубками 13 и 14.

Устройство работает следующим образом. При работе двигателя в номинальном режиме нагреваемое проходящими через трубу 5 выхлопными газами ТАВ 4 претерпевает ФП с поглощением скрытой теплоты (плавление либо полиморфный переход в высокотемпературную модификацию). При работе двигателя в режимах, отличных от номинального (пуск двигателя, холостой ход), температура отработавших газов в трубе 5 снижается, что приводит к остыванию ТАВ. Понижение его температуры до точки ФП вызывает фазовое превращение с выделением в объёме внутреннего корпуса 2 теплоты, поддерживающей температурный режим, необходимый для эффективной каталитической очистки. Для предпускового прогрева двигателя в нижнюю секцию устройства через патрубки 13 по спиралевидной трубе 12 прокачивают охлаждающую жидкость. Процесс прогрева происходит аналогично описанному выше.

В таблице 2 приведены вещества, по своим термохимическим характеристикам пригодные для использования в качестве ТАВ. Отбор веществ был произведён в ходе обработки литературных экспериментальных данных [21 – 26] с учётом того, что предлагаемая конструкция ТА предназначена одновременно для предпускового прогрева двигателя и для стабилизации температурного режима каталитического нейтрализатора его выхлопных газов. По этой причине таблица 2 разделена на две части. В её верхней части указаны вещества (оксиды ванадия), которые можно использовать в качестве ТАВ секции комбинированного ТА, обеспечивающей предпусковой прогрев двигателя. Теплоаккумулирующим ФП этих веществ является полиморфное превращение. В нижней части таблицы 2 приведены вещества, которые можно использовать в качестве ТАВ секции, обеспечивающей стабилизацию температурного режима каталитического нейтрализатора выхлопных газов; теплоаккумулирующим ФП перечисленных веществ является плавление.

Таблица 2

Термохимические характеристики теплоаккумулирующих веществ для комбинированного теплового аккумулятора

Вещество	Температура ФП, °С	Теплота ФП, кДж/кг
VO ₂	66	51,8
V ₂ O ₄	67	54,2
PbBr ₂	373	57
Tl ₂ O	303	71,3
Na ₂ SO ₄	241	76,8
KBF ₄	283	111,6
NaNCS	316	298,8

Способность устройств рассматриваемого типа поддерживать определённый температурный уровень может использоваться не только в автомобильном хозяйстве. Вообще говоря, ТА с ФП позволяет стабилизировать температуру любой системы конечных размеров. При этом поскольку ФП рабочих ТАВ обратимы, ТА с ФП способен не только предотвращать переохладение, как это обсуждалось выше, но и предохранять от перегрева, т.е. выступать в качестве аккумулятора холода.

На рисунке 3 представлена схема устройства, предназначенного для поддержания температуры в окрестности заданного значения $T = T_0$ и способного служить как криостатом ($T < T_0$), так и термостатом ($T > T_0$). Устройство представляет собой аккумулятор типа, показанного на рисунке 1, дополненный криостатируемым (либо термостатируемым) медным сосудом 4 с крышкой 5. Пространство между внутренним корпусом 2 и сосудом 4 заполнено холодоаккумулирующим (либо теплоаккумулирующим) веществом 6,

испытываемым при температуре $T = T_0$ обратимый ФП. Остальные конструктивные элементы полностью аналогичны соответствующим элементам теплового аккумулятора, рассмотренного выше (см. рис. 1).

Устройство заряжается в результате теплообмена рабочего вещества с жидкостью, прокачиваемой по спиралевидной трубке 7, при этом для криостатирования используется жидкость с температурой $T < T_0$, а для термостатирования – жидкость с температурой $T > T_0$. В результате теплообмена этой жидкости с веществом 6 последнее охлаждается и испытывает обратимое фазовое превращение с выделением теплоты (при криостатировании) либо нагревается и испытывает обратимое фазовое превращение с поглощением теплоты (при термостатировании). После создания в сосуде 4 требуемого температурного уровня нагнетание жидкости по спиралевидной трубке прекращают. Устройство автономно поддерживает заданный температурный уровень благодаря тому, что действие тепловой изоляции 3 дополняется тепловым контактом сосуда 4 с веществом 6. Если температура сосуда достигнет порогового значения $T = T_0$, то вещество 6 испытает фазовое превращение с поглощением теплоты (при криостатировании) либо с выделением теплоты (при термостатировании), что обеспечит восстановление требуемого температурного уровня в сосуде.

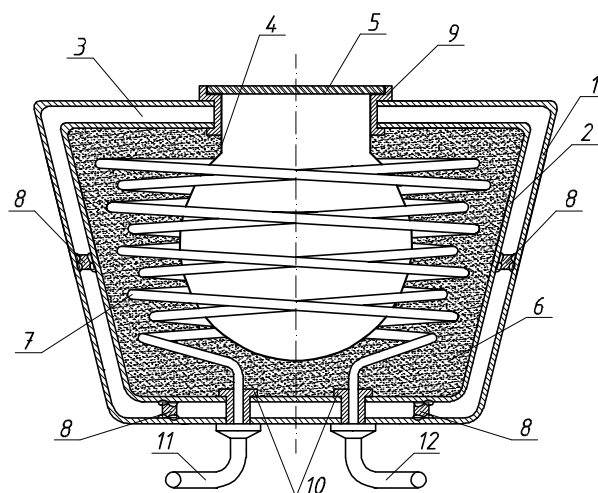


Рис. 3. Принципиальная схема криостата/термостата:

- 1 – внешний корпус; 2 – внутренний корпус; 3 – вакуумная либо порошково-вакуумная теплоизоляция; 4 – термо- либо криостатируемый сосуд; 5 – крышка сосуда; 6 – теплоаккумулирующее вещество; 7 – трубка теплообменника; 8 – перемычки; 9; 10 – втулки; 11 – патрубок входа; 12 – патрубок выхода

Как и у аккумуляторов теплоты, рабочим ФП аккумуляторов холода традиционно служит плавление. Однако если у аккумуляторов теплоты температурный диапазон достаточно широк [27], то у известных аккумуляторов холода область рабочих температур весьма узка, так как вещества, плавящиеся при низких температурах, как правило, имеют низкую температуру кипения. Обычно для аккумуляции холода используют воду и рассолы. Применение таких холодоаккумулирующих веществ возможно лишь при не слишком низких температурах (от 0 до -30 °С). Для расширения диапазона рабочих температур аккумулятора холода и в особенности для их существенного понижения предлагается использовать в качестве холодоаккумулирующих веществ полиморфные кристаллические вещества. В таблице 3 указаны вещества, пригодные для аккумуляции холода при температурах от -30 до -123 °С.

Таблица 3

Термохимические характеристики холодоаккумулирующих веществ для низкотемпературного криостатирования

Вещество	Температура ФП, °С	Теплота ФП, кДж/кг
NH_4Cl	$-30,6$	21,9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$-49,5$	29,6
SiCl_4^*	-69	45,4
NaBH_4	$-83,3$	26,4
NH_4BF_4	-95	15,1
V_2O_3	-123	19,3

Термохимические характеристики этих веществ заимствованы из литературных источников [21 – 23; 28 – 31]. Холодоаккумулирующим ФП перечисленных веществ является полиморфное превращение. Исключение составляет тетрахлорид кремния SiCl_4 (в таблице 3 отмечен звездочкой), у которого холодоаккумулирующим ФП является плавление.

Заключение. Термохимические свойства неорганических кристаллов, обладающих полиморфизмом, позволяют создавать на их основе эффективные энергетические устройства, способные служить аккумуляторами теплоты либо аккумуляторами холода, а также обеспечивать термо- либо криостатирование. Важным преимуществом таких устройств является их автономность: при «термохимической» аккумуляции теплоты/холода не требуется аппаратное сопровождение (датчики температуры и т.п.).

Предложены конструктивные схемы тепловых аккумуляторов со ступенчатой разрядкой для предпускового разогрева поршневых двигателей и для поддержания номинального температурного режима каталитических нейтрализаторов их выхлопных газов. Для аккумуляции холода при температурах от -30 до -123°C предложено использовать в качестве криостатирующих материалов кристаллические вещества, испытывающие в этой температурной области обратимые полиморфные превращения.

Среди известных неорганических веществ определены наиболее перспективные вещества, рекомендованные для применения в качестве рабочих веществ тепловых аккумуляторов предпускового прогрева и каталитического реактора (см. табл. 1 и 2), а также криостатов (см. табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller, U. Inorganic structural chemistry / U. Müller. – Chichester: John Wiley & Sons, 2006. – 268 p.
2. Шабловский, Я.О. Кристаллохимия и термодинамика структурного полиморфизма неорганических соединений / Я.О. Шабловский // Физика и химия твёрдого тела. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 631 – 645.
3. Кузьмичева, Г.М. Основные кристаллохимические категории / Г.М. Кузьмичева. – М.: Изд-во МИТХТ, 2001. – С. 42 – 47.
4. Хисина, Н.Р. Кристаллохимия фазовых превращений минералов / Н.Р. Хисина. – М.: МГУ, 2004. – 97 с.
5. Свиридов, В.В. Неорганический синтез / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Е.И. Василевская. – Минск: Университетское, 1996. – 166 с.
6. Cohen, E. Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie / E. Cohen, K. Dekker // Ztschr. für Phys. Chem. – 1927. – Bd. 127, № 3/4. – S. 183 – 190.
7. Шульгин, В.В. Тепловые аккумуляторы автотранспортных средств / В.В. Шульгин. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. – 268 с.
8. Данилин, В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов / В.Н. Данилин. – Краснодар: Краснодарск. политехн. ин-т, 1981. – 91 с.
9. Шишкин, Н.Д. Тепловые аккумуляторы с фазовым переходом / Н.Д. Шишкин, Ю.В. Цымбалюк. – Ростов н/Д, 2005. – 120 с.
10. Семенов, Н.В. Эксплуатация автомобилей в условиях низких температур / Н.В. Семенов. – М.: Транспорт, 1993. – 190 с.
11. Алексеев, В.А. Проектирование тепловых аккумуляторов / В.А. Алексеев, В.В. Малоземов. – М.: МАИ-ПРИНТ, 2008. – 89 с.
12. Leffler, A. Considerations in the use of solid-solid phase transitions for thermal energy storage / A. Leffler, D. Weinstein // Sun: Mankind's future source of energy. – N.Y.: Pergamon Press, 1978. – Vol. 1. – P. 507 – 510.
13. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications / A. Sharma [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – Vol. 13, № 2. – P. 318 – 345.
14. Rapoport, E. Phase diagrams of sodium nitrite and potassium nitrite to 40 kbar / E. Rapoport // Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 45, № 8. – P. 2721 – 2728.
15. Clark, J. Pressure dependence of the III – II transformation in KNO_2 / J. Clark, E. Rapoport // Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 49, № 5. – P. 2453 – 2454.
16. Heyns, A. Vibrational spectra and high-pressure polymorphism of KPF_6 / A. Heyns, C. Pistorius // Spectrochimica Acta. Part A. – 1974. – Vol. 30, № 1. – P. 99 – 116.
17. Phases and phase transitions of KPF_6 / P. Huber [et al.] // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 203, № 1 – 4. – P. 211 – 219.
18. Жегалин, О.И. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей / О.И. Жегалин, Н.А. Китросский, В.А. Панчишный. – М.: Машиностроение, 1979. – 80 с.
19. Жегалин, О.И. Снижение токсичности автомобильных двигателей / О.И. Жегалин, П.Д. Лупачев. – М.: Транспорт, 1985. – 120 с.

20. Груданов, В.Я. Физико-химические и теплообменные процессы в каталитических нейтрализаторах с утилизацией теплоты отработавших газов / В.Я. Груданов // Двигателестроение. – 1991. – № 1. – С. 47 – 49.
21. Knacke, O. Thermochemical properties of inorganic substances / O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann. – 2nd edition. Volumes 1 & 2. – Springer, 1991. – 2500 p.
22. Binnewies, M. Thermochemical data of elements and compounds / M. Binnewies, E. Milke. – 2nd edition. – Wiley-VCH, 2002. – 936 p.
23. Lange's Handbook of chemistry / ed. J. Speight. – 16th edition. – N.Y.: McGraw-Hill Companies, 2005. – 1623 p.
24. Pistorius, C. Phase diagrams of sodium sulfate and sodium chromate to 45 kbar / C. Pistorius // Journal of Chemical Physics. – 1965. – Vol. 43, № 8. – P. 2895 – 2898.
25. Pistorius, C. Phase relations of KClO_4 and KBF_4 to high pressures / C. Pistorius // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1970. – Vol. 31, № 2. – P. 385 – 389.
26. Pistorius, C. Polymorphism and melting of sodium cyanide and thiocyanate to 40 kbar / C. Pistorius, J. Boeyens // Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48, № 3. – P. 1018 – 1022.
27. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов / М.А. Дибиров [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 6. – С. 1210 – 1216.
28. Pistorius, C. Melting curves and phase transitions of the ammonium halides to 40 kbar / C. Pistorius // Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 50, № 3. – P. 1436 – 1442.
29. Klement, W. Solid-to-solid transitions in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Cs_2SeO_4 , and Cs_2CrO_4 / W. Klement, L. Cohen // J. Chem. Thermodynamics. – 1979. – Vol. 11, № 9. – P. 829 – 833.
30. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. – М.: Наука, 1985. – 207 с.
31. Feinleib, J. Semiconductor-to-metal transition in V_2O_3 / J. Feinleib, W. Paul // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155, № 3. – P. 841 – 850.

Поступила 21.09.2011

APPLICATION OF POLYMORPHIC CRYSTALLINE SUBSTANCES FOR THERMO- AND CRYOSTATING

YA. SHABLOVSKY

Thermo-chemical properties of inorganic polymorphic crystals enable to create effective accumulators of warmth or accumulators of cold and to provide thermo- or cryostating as well. The most perspective substances, recommended for application as working substances of such devices, are listed, and structural charts of the devices are offered. Namely, we propose two modified constructions of thermal accumulators with stepwise discharge and an universal construction for thermostating/cryostating. A special attention is paid to the substances that are capable to serve as cold-accumulating materials and to provide low-temperature cryostating.