

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.631

ОЦЕНКА ИНФОРМАЦИОННОЙ ДОСТОВЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА ЦИНКА ДЛЯ ПРИКЛАДНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2024 г. Д. С. Тестов^{а, *}, С. В. Моржухина^а, В. Р. Гашимова^а, А. М. Моржухин^а,
А. В. Крюкова-Селивёрстова^а, Е. А. Денисова^а, О. В. Соболев^б

^аГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Московская обл., 141982, Россия

^бДонбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР, 286123, Россия

*e-mail: dima13-1994@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 08.05.2024 г.

Предложен алгоритм оценки достоверности физико-химических свойств на примере гексагидрата нитрата цинка, одного из перспективных фазопереходных энергосберегающих материалов в низкотемпературном диапазоне, с целью их уточнения. На его примере обоснована необходимость изучения информационной достоверности большого числа экспериментальных данных. При оценивании достоверности таких свойств как энтальпия и температура плавления, плотность в твердой и жидкой фазах, теплоемкость в твердой и жидкой фазах, а также вязкости усреднены или исключены из рассмотрения сомнительные экспериментальные значения. В результате исследования получены достоверные литературные свойства, а также проведены экспериментальные измерения характеристик гексагидрата нитрата цинка различной квалификации для выявления корреляции достоверных литературных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: гексагидрат нитрата цинка, физико-химические свойства, оценка достоверности, теплоаккумулирующие материалы, фазопереходные энергосберегающие материалы

DOI: 10.31857/S0044453724110015, EDN: FAPGWP

ВВЕДЕНИЕ

Во многих задачах, в том числе при математическом моделировании тепловых систем, в основе которых могут применяться фазопереходные энергосберегающие материалы, требуется информация о теплофизических и термохимических свойствах компонентов. Кристаллогидраты могут составлять основу таких материалов. Для них опубликовано большое число экспериментальных исследований, часто не коррелирующих между собой. Это затрудняет теоретические расчеты, вносит в них значительную неопределенность и вынуждает проводить множество предварительных экспериментов по определению индивидуальных свойств десятков кристаллогидратов.

В прикладных исследованиях часто проводятся теоретические расчеты, опирающиеся на физико-химические свойства индивидуальных соединений, в том числе с целью расчетов емкости накопления тепла энергосберегающими материалами, работающими по принципу фазового перехода (ФПЭМ), часто называемые теплоаккумули-

рующими материалами. Среди них наиболее перспективными признаны кристаллогидраты солей [1, 2]. Параметрами, исследование и улучшение которых является основной целью при разработке эффективных ФПЭМ, являются теплофизические и термохимические свойства: вязкость, плотность, теплопроводность, теплоемкость, теплота и температура фазового перехода.

Для создания ФПЭМ на основе смесей кристаллогидратов и их использования в тепловых системах требуется тщательный контроль теплофизических и термохимических свойств. Во избежание большого числа экспериментов, целесообразно теоретически оценивать рабочую температуру смеси и соотношение компонентов. Так как ряд приложений требует использования узкого температурного диапазона фазового перехода, теоретический расчет не должен выходить за рамки ошибок математической модели и метода расчета. Поэтому используемые в расчетах величины (температуры плавления компонентов, энтальпии фазового перехода) должны быть достоверными. Такие величины как вязкость, теплоемкость, теплопроводность

и плотность, при невозможности их оценки для большого количества веществ, также целесообразно использовать только при отсутствии противоречий в опубликованных экспериментальных работах.

Для синтезированных ФПЭМ на основе $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ проводилось множество исследований, однако во многих имеются противоречивые сведения [1, 3]. В экспериментальных работах отсутствует информация о квалификации используемого $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, что затрудняет теоретическую оценку эффективности использования кристаллогидратов. Например, ошибка при оценке температуры плавления и энтальпии фазового перехода приводит к значительной ошибке при оценке емкости накопления тепла в ФПЭМ [4]. Снижение статистической ошибки в температуре плавления с ± 1 до $\pm 0.25^\circ C$ снижает неопределенность оценки емкости накопления тепла на 25% [5].

В работе [6] показано, что одной из проблем при экспериментальном определении теплофизических свойств является влияние атмосферного воздуха. Большинство гидратированных солей являются гигроскопичными и поглощают воду при высокой влажности в помещении. При низкой влажности вероятен процесс выветривания молекул воды из кристаллогидрата. Таким образом, неправильное хранение кристаллогидратов и ФПЭМ на их основе затрудняет точную оценку свойств. Специфика хранения исходных веществ и их подготовка к получению ФПЭМ не отражается в публикациях. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ является конгруэнтно плавящимся веществом при достаточно низкой температуре ($36-37^\circ C$ по разным литературным данным), чтобы испарение вносило существенный вклад, как следствие, начинает работать метод оценки чистоты по Вант-Гоффу [7].

Кроме того, различия в результатах могут быть найдены между разными методами исследования одних и тех же характеристик или между различными условиями испытаний с использованием одного и того же метода. Например, в [8] пришли к выводу, что отсутствие фазового равновесия внутри образца, включающее тепловое и химическое равновесие в ДСК с высокой скоростью нагрева, является причиной, по которой ДСК (при неадекватной скорости нагрева) не может предоставить правильную информацию. При низкой скорости нагрева в методе ДСК увеличивается вклад процессов испарения, что также влияет на качество предоставляемой информации о фазовом переходе образцов, содержащих молекулы воды.

Таким образом, отсутствуют надежные экспериментальные данные по теплотам плавления, предкристаллизационным переохлаждениям, устойчивости теплофизических свойств при многократно чередующихся процессах типа “плавление \leftrightarrow кри-

сталлизация”. Анализ статей и анализ последующих изобретений и других литературных источников свидетельствует об отсутствии систематических исследований двойных и тройных смесей кристаллогидратов. Даже для индивидуальных кристаллогидратов по одному из важнейших параметров – теплоте фазового превращения – имеются самые противоречивые литературные данные, приведенные в обзоре [1].

Многие методы измерения теплопроводности дают очень большой разброс в сообщаемых значениях для отдельных веществ [9, 10]. Существенные различия в данных могут выявляться между различными лабораториями. Например, в работе [11], при оценке теплопроводности, как функции от температуры, отклонение между различными наборами данных достигает 300% при 1000 К.

Измеренные вязкости расплавленных солей часто показывают большие расхождения из-за трудностей измерения при повышенных температурах, особенно для расплавленных солей [12].

Полный анализ более 600 первоисточников позволил авторам сформировать базу данных, содержащую свойства 300 кристаллогидратов и около 100 двойных и тройных их смесей. Анализ базы данных выявил существенные расхождения приводимых теплофизических и термохимических свойств [13].

Еще одной проблемой являются ошибки при цитировании работ. При анализе цикла работ [14–22] прослеживаются опечатки в эвтектическом соотношении компонентов. Это приводит к необходимости экспериментального уточнения физико-химических параметров компонентов смеси, что затрудняет создание ФПЭМ на основе кристаллогидратов.

Вышеперечисленные ошибки приводят к значительному сдвигу рассчитанных теоретически кривых ликвидуса смесей кристаллогидратов и смещению температуры фазового перехода ФПЭМ. Подобные сдвиги сильно усложняют подбор наиболее оптимального состава смеси.

Таким образом различия в литературных данных по разным свойствам вызываются следующими причинами:

- 1) разная погрешность методов измерения;
- 2) различия в условиях проведения эксперимента;
- 3) квалификация используемых реактивов;
- 4) неправильное хранение реактива или его подготовка к эксперименту;
- 5) неверное методическое округление промежуточных и конечных результатов;
- 6) опечатки при публикации;
- 7) ошибки в математических расчетах.

Вышеперечисленные причины делают невозможным воспроизведение эксперимента и приводят к необходимости проведения большого числа самостоятельных экспериментов для получения достоверных сведений о теплофизических и термохимических свойствах веществ.

В данной работе в качестве примера рассмотрены свойства гексагидрата нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, одного из перспективных кристаллогидратов для получения на его основе ФПЭМ. Работы по исследованию его теплофизических и термохимических характеристик ведутся с 1910-х годов [23, 24]. Его использование в качестве ФПЭМ в тепловых аккумуляторах, устройствах подогрева полов и салонов автомобилей, систем охлаждения является наиболее подходящим выбором благодаря оптимальному температурному диапазону фазового перехода 30–40°C и конгруэнтному типу плавления. Хотя споры о потенциале его использования ведутся исследователями, имеющими противоположные точки зрения [25–28], тем не менее, имеются подтверждения его эффективной работы в качестве ФПЭМ [26, 28]. Например, в работе [28] авторы предлагают теплоаккумулирующий состав на основе $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с добавкой $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с массовой долей от 0.5 до 3%. Однако, не показывают, каким образом ее массовая доля влияет на теплоту плавления ΔH_m , время разрядки τ , температуры кристаллизации t_{cr} и плавления t_m . Авторы указывают лишь на переохлаждение, которое не превышает 5°C.

Литературные данные [20, 26, 27, 29–39] по свойствам гексагидрата нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ из базы данных [13] приведены в табл. 1 (здесь и далее значащие цифры сохранены указанные авторами работ). Динамическая вязкость η в работе [20] расплава $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ измерена в том числе для переохлажденного состояния. Экспериментальных исследований $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ проводилось достаточно много, однако, в основном, для кристаллогидрата приведены лишь данные по температуре и энтальпии плавления. Во всех поздних публикациях [1, 2, 15, 17, 19, 40–43] приводятся обобщающие сведения по ограниченному набору экспериментальных работ.

По этой причине возникла необходимость уточнения экспериментальных опубликованных свойств $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Решением такой проблемы является создание алгоритма оценки достоверности свойств на основе предлагаемых выведенных правил.

Целью данного исследования является оценка достоверных теплофизических параметров $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ по литературным данным, охватывающим период с 1914 по 2022 годы, и сравнение рассчитанных t_m и ΔH_m с экспериментальными величинами. Данное исследование поможет при

математическом моделировании перспективных ФПЭМ на основе кристаллогидратов без необходимости проведения множества экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сравнения достоверных данных с экспериментальными значениями $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ была изучена энтальпия плавления ΔH_m и температура плавления t_m двух образцов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ двух квалификаций – “ч.” и “х.ч.”. Измерение проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра *DSC204 F1 PHOENIX* с погрешностью 3% (значение погрешности указано в паспорте к прибору) при нагреве от 0 до 100°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере N_2 со скоростью подачи газа 40 мл/мин в алюминиевых тиглях с оксидной пленкой.

В качестве эталона в режиме измерения теплоемкости и теплового потока использован сапфир. В связи с нестабильностью расплава $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на поверхности Al_2O_3 [3] теплоемкость жидкой фазы снята методом температурной истории (ТИ) [44]. Из-за большого переохлаждения (более 8°C) образца чистотой Ч теплоемкость твердой фазы была определена не методом ТИ, а ДСК.

Методом ТИ была определена теплоемкость жидкой фазы в режиме естественного охлаждения с погрешностью 3%. В качестве эталона использована вода, а температура среды составляла 21.5°C. Максимальный нагрев составил 55°C для предотвращения разложения $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [3].

АЛГОРИТМ ОЦЕНКИ ДОСТОВЕРНОСТИ ВЕЛИЧИН

В основе оценки достоверности физико-химических величин в прикладных исследованиях лежит задача выбора достоверных сведений о веществе. В отсутствии необходимых сведений в литературе, по которым можно усреднить величину (чистота реактива, метод измерения, погрешность) необходимо формирование правил, опирающихся на существующие положения [45]. Для использования в прикладных задачах сведений, влияющих на выбор вещества в качестве базисного, погрешность в свойствах должна быть сведена к минимуму.

Наиболее серьезной проблемой является анализ достоверных данных о физико-химических свойствах веществ сложного строения, к которым относятся кристаллогидраты. Наибольший вес имеют источники, в которых представлена информация о погрешности и методе измерения, квалификации реактива.

При анализе точечных данных предлагается ряд правил, позволяющих сформулировать четкую

Таблица 1. Теплофизические и термохимические свойства $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$t_m, ^\circ C$	$\Delta H_m, \text{Дж/Г}$	$\lambda, \text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\rho, \text{кг/м}^3$		$C_p, \text{Дж/(Г}\cdot\text{К)}$		$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	Источник
		Жидкая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза		
36	146.9	0.464 (39.9°C) 0.469 (61.2°C)	1.828 (36°C)	1.937 (24°C)				[20]
36.1								[24]
35	145							[26]
36.1	134							[27]
36								[29, 35]
36	134							[30]
36.9			1.8256 (39°C), 1.8211 (43°C), 1.8141 (49°C), 1.8051 (57°C), 1.7965 (64°C), 1.7873 (72°C), 1.7783 (80°C)				267.3 (29°C), 219.0 (33°C), 178.2 (39°C), 154.4 (43°C), 126.1 (49°C), 99.0 (57°C), 80.8 (64°C), 67.1 (72°C), 57.2 (80°C)	[31]
			1.8622– 11.25·10 ⁻⁴ t (26–67°C)					[32]
36	130							[33]
36.2	246.5							[34]
36.4	129.7							[36]
36.85	127				2.21–2.24 (53–72°C)	1.5–1.81 (20–28°C)		[37]
36.85	140				2.24–2.30 (52–72°C)	1.47–1.83 (17–32°C)		[38]
					2.28–2.31 (52–67°C)	1.4–1.63 (7–27°C)		
					2.06–2.07 (52–67°C)	1.39–1.80 (7–32°C)		
					2.27–2.31 (52–67°C)	1.38–1.95 (7–27°C)		
36.4	134						[39]	
42	146.7			2.065 (14°C)				

последовательность операций для обработки одинаковых параметров из разных источников.

1. Первым этапом является анализ первоисточников и указание погрешностей. В литературе погрешность может быть представлена как в целом к регрессионной модели, так и отдельно к числовым значениям.

2. При отсутствии погрешности необходимо указать метод измерения и модель прибора, а затем самостоятельно найти паспорт прибора и выписать погрешность.

3. На данном этапе исключаются все заведомо сомнительные результаты. К таким результатам относят числовые данные без указанной погрешности и/или метода измерения, а также выбивающиеся результаты, являющиеся явными или неявными выбросами (для точного определения выбросов в малых выборках можно использовать критерий максимального правдоподобия τ).

4. Перед сравнением данных, полученных разными методами, усредняются данные, полученные одинаковым методом (например, ДСК), усредняются. Сначала усредняются результаты, полученные в нескольких повторностях одним автором. Если автор определял одинаковую характеристику в разных работах, то для оценки достоверности берется поздняя работа. Иные результаты исключаются из рассмотрения. Исключением являются результаты ранних работ автора, которые сам автор использует для усреднения итоговой величины и рекомендует ее для дальнейшего использования. После этого усредняются данные, полученные разными авторами одинаковым методом с одинаковой погрешностью. Далее усредняются величины, полученные с разной погрешностью для разных методов. Для итогового значения по каждому методу пересчитывается систематическая составляющая погрешности величины. Полученная величина сравнивается с аналогичными величинами (см. ниже).

Сравнение методов измерения. Например, при измерении теплоемкости адиабатическая калориметрия точнее ДСК или PPMs, поэтому характеристики, полученные другими методами, исключаются. В случаях, когда указанная погрешность наиболее точного метода выше по тем или иным причинам, чем у наименее точного, то оба метода оставляют для оценки достоверной характеристики. В качестве критерия, на основании которого предлагается исключать наиболее точный метод из рассмотрения, предлагается использовать двойной доверительный интервал. Например, погрешность ДСК достигает у различных приборов 3%, а адиабатической калориметрии – 0.5%. Второй метод считается наиболее точным. В этом случае по двойному доверительному интервалу на основе метода ДСК результаты второго метода с погрешностью

3% входят в доверительный интервал. Результаты двух методов следует усреднить;

Если имеются только теоретические величины, то они усредняются аналогично экспериментальным. Сначала усредняются данные, полученные у одного автора, затем величины, полученные по единому способу расчета, затем итоговое значение выводят усреднением значений, полученных разными расчетными методами. При наличии экспериментальных данных, расчетные величины во внимание не берутся.

Регрессионная модель параметра, линейно или нелинейно зависящего от температуры. Оценка достоверности температурозависимого параметра подразумевает под собой вывод регрессионной модели в наиболее простой и достоверной форме без возможности экстраполяции. Такой подход призван описать с помощью аппроксимирующей модели экспериментальные данные с минимальной погрешностью.

Основные уравнения, позволяющие описать экспериментальные данные с нулевой погрешностью – это интерполяционные модели. К таким типам уравнений относят интерполяцию Лагранжа, а также интерполяционные многочлены Ньютона 1 и 2 типов. При невозможности использования данных уравнений (в случаях, когда экспериментальных данных больше пяти, уравнения приобретают сложную форму) используют классический метод наименьших квадратов для вывода полиномиальной аппроксимации. Основное правило при выборе аппроксимирующей модели – значения характеристик в узлах аппроксимации, то есть при тех же температурах, что и в исходных данных, должны вписываться в погрешность, указанную в первоисточнике, т.е. $x_{\text{лит}} - \Delta \leq x_{\text{расч}} \leq x_{\text{лит}} + \Delta$. Это накладывает ограничения на модель. Во-первых, математической точности, описываемой суммарной ошибкой аппроксимации, может быть недостаточно и модель требует усложнения. Во-вторых, может быть введено ограничение на выбор модели. В-третьих, при попадании $x_{\text{расч}}$ в указанную область, математическое ожидание модели в узлах должно попасть в интервал математического ожидания литературных данных, т.е. $\mu(x_{\text{расч}}) \in (\mu(x_{\text{лит}}))$.

При подведении итогов расчетов обязательным условием является вычисление погрешностей. Принятые значения округляются с учетом их погрешностей и используются в дальнейших расчетах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температура плавления и энтальпия плавления. На рис. 1 видно, что разброс экспериментальных характеристик достаточно велик. Во всех работах использовался метод ДСК. Скорость нагрева в работах не приводится.

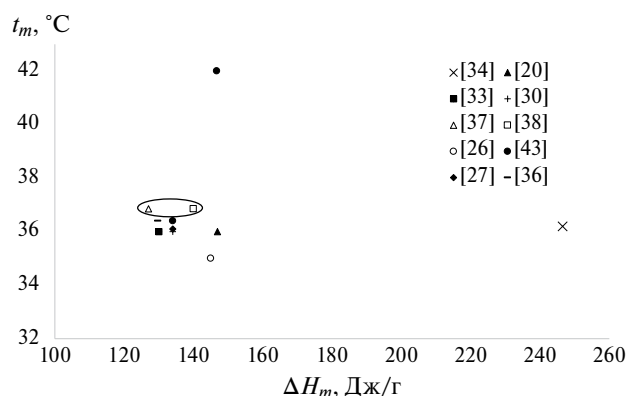


Рис. 1. Разброс экспериментальных значений по энтальпии и температуре плавления $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из различных источников. Ареалом выделены источники, используемые при оценке достоверности; ΔH_m – энтальпия плавления.

Данные из работ [34, 39] исключены из рассмотрения при дальнейшем согласовании экспериментальных данных.

В работах [20, 27, 30, 31, 33, 34, 39] не указан метод измерения и/или погрешность. В работе [26] имеется информация о погрешности полученных данных (10%) по температуре и энтальпии плавления, значения которых также не коррелируют с данными в других работах.

В работах [37–39] указаны погрешность метода измерения (2, 1, 10%, соответственно).

В базовой работе [38] автор провел термическое исследование $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и получил среднее значение $t_m = 36.85^\circ\text{C}$ с указанной погрешностью метода 2%, что коррелирует, как указали авторы, с литературным значением 36.45. Тем не менее, авторы отмечают появление пика в температурном диапазоне у ряда параллельных образцов, который не объясняют, но вероятнее всего, авторы зафиксировали фазовый переход между кристаллическими модификациями при 19°C [46]. Однако, остаются неясными причины смещения данного пика до 25°C . В данной работе определена энтальпия кристаллизации, составляющая 125 Дж/г, а энтальпия плавления 140°C . Скорость нагрева 2.5 К/мин.

В работе [37], напротив, энтальпия кристаллизации составляет 141 Дж/г, а энтальпия плавления 127 Дж/г. При этом температура плавления в данной работе также составляет 36.85°C . Скорость нагрева образца 1.25 К/мин, а охлаждения – 5 К/мин с погрешностью 1%.

В работе [39] энтальпия плавления совпадает с указанным значением и составляет 134 Дж/г, а температура плавления – 36.4°C с указанной погрешностью метода ДСК – 10%. Энтальпию кристаллизации авторы данной работы не определяли.

Несмотря на корреляцию с работами [37, 38], в данной работе слишком высокая систематическая составляющая погрешности, что приводит к завышенному доверительному интервалу $\pm 2.09^\circ\text{C}$ для t_m и ± 14.4 Дж/г для ΔH_m .

Среднее значение энтальпии плавления по данным [37, 38] составляет 133.5 ± 1.97 Дж/г, с температурой плавления $36.85 \pm 0.55^\circ\text{C}$. Средняя энтальпия кристаллизации составляет $133 \pm 2^\circ\text{C}$, что коррелирует с энтальпией плавления в пределах погрешности. Все погрешности усреднены по правилам сложения систематических погрешностей.

Во всех рассматриваемых работах не содержится информации о квалификации используемого $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Теплопроводность. Значения коэффициента теплопроводности в жидкой фазе при температурах 39.9 и 31.2°C (0.464 и 0.469 Вт/(м·К)) соответственно получены в работе [24] методом ДОО без указания погрешности измерения и в данной работе представлены интерполяционным уравнением

$$\lambda = 2 \times 10^{-4}t + 0.4546, \quad (1)$$

описывающим его зависимость от температуры. Погрешность коэффициентов a и b такой модели равно 0. Выведенные уравнения содержат такое число значащих цифр, при которых расчетное значение попадает в доверительный интервал литературных данных (т.е. в диапазон $x_{\text{лит}} - \Delta \leq x_{\text{расч}} \leq x_{\text{лит}} + \Delta$), если имеется указанная погрешность измерения. Других экспериментальных данных исследователями получено не было.

Плотность. Значения плотностей были определены в четырех экспериментальных работах [20, 31, 32, 39]. При этом только в двух работах [20, 39] имеются значения плотности в твердой фазе, но не указаны погрешности измерения. Плотность жидкой фазы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определена в трех экспериментальных работах, в двух из которых [31, 32] указаны метод измерения и погрешность, не превышающая в обеих работах 0.1%, поэтому планки погрешностей на рис. 2 не видны. В работах [31, 32] плотность имеет линейную зависимость от температуры, при этом в работе [32] плотность жидкой фазы определена у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при переохлаждении вещества до 26°C .

На рис. 2 видно, что значение плотности в жидкой фазе при 36°C , полученное в работе [20], вписывается в линейную зависимость ряда данных из работы [31], поэтому промежуточное регрессионное уравнение рассчитано с учетом дополнительной экспериментальной точки из работы [20].

Далее усреднение двух уравнений: по данным [20, 31]:

$$\rho = 1.8696 - 1.140 \times 10^{-3}t, \quad (36 - 80^\circ\text{C}), \quad (2)$$

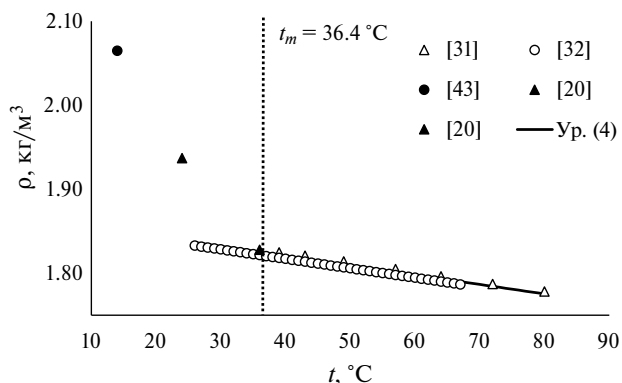


Рис. 2. Зависимости плотности $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от температуры в твердой и жидкой фазах.

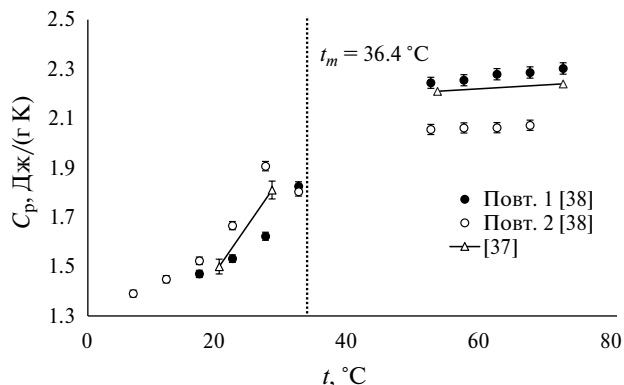


Рис. 3. Зависимости теплоемкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от температуры по литературным данным.

из работы [32]:

$$\rho = 1.8622 - 1.125 \times 10^{-3}t, \quad (26 - 67 \text{ }^\circ\text{C}), \quad (3)$$

происходило в перекликающемся температурном диапазоне 36–67 °С с экстраполяцией уравнений в область до 26 и 80 °С. В итоге была получена регрессионная зависимость (усредненная модель)

$$\rho = 1.8659 - 1.133 \times 10^{-3}t, \quad (26 - 80 \text{ }^\circ\text{C}). \quad (4)$$

Погрешность коэффициентов a и b данного уравнения оценивалась по формулам

$$\Delta a = \sqrt{S_a^2} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left(\frac{\sum (\rho_i - \bar{\rho})^2}{\sum (t_i - \bar{t})^2} - a^2 \right)}, \quad (5)$$

$$\Delta b = \sqrt{S_b^2} = S_a^2 \left(\bar{t}^2 + \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2}{N} \right) \quad (6)$$

и близка к 0 со средней ошибкой аппроксимации \bar{A} , не превышающей 0.02%.

Для двух экспериментальных значений плотности в твердой фазе получено интерполяционное уравнение

$$\rho = 2.2442 - 1.28 \times 10^{-2}t, \quad (7)$$

описывающее опубликованные экспериментальные данные без погрешности. Погрешность коэффициентов a и b такой модели равно 0.

Теплоемкость. На рис. 3 представлены оригинальные данные теплоемкости в твердой и жидкой фазах, полученные в работах [38] и [37] методом ДСК с погрешностью 1 и 2% соответственно. Авторы в работе [38] измеряли два параллельных образца 1 и 2 в двух повторностях каждый: массами 5 г и 10 г.

Для образца 2 характерны аномальные значения при повышении температуры. Авторы предполагают, что образец мог разложиться при длительном хранении из-за нарушения правил хранения гидратов, либо в процессе экспериментальных измерений. По этой причине в расчетах достоверных данных учитываются данные лишь одного из образцов. В работе [37] не представлено регрессионного уравнения, а выделены лишь температурные диапазоны измеренной теплоемкости и ее границы в твердой и жидкой фазах. Более того, в обобщающей работе [1] зависимость $C_p(T)$ в твердой фазе перерисована в линейный вид, в то время как в оригинальной работе [37] нелинейная зависимость. Поэтому при согласовании данных между работами [38] и [37] из второй работы были взяты только краевые значения 1.5 и 1.81 при 19.85 и 27.85 °С соответственно в твердой фазе, а также 2.21 и 2.24 при 52.85 и 71.85 °С соответственно в жидкой фазе.

На рис. 4 видно, что точки 2.21 при 52.85 °С, а также 1.5 и 1.81 из [37] не коррелирует с остальными параметрами, поэтому она была исключена из рассмотрения. Аналогично с точками 1.5 и 1.81 в твердой фазе. Таким образом, данные из работы [37] были практически полностью исключены из-за отсутствия регрессионной модели, описывающей экспериментальные данные. По остальным точкам в твердой и жидкой фазах были построены регрессионные модели:

твердая фаза (7–32 °С):

$$C_p = (-3.726 \pm 0.17) \times 10^{-5}t^3 + (2.47 \pm 0.06) \times 10^{-3}t^2 - (3.084 \pm 0.22) \times 10^{-2}t + (1.5 \pm 0.1), \quad (8)$$

жидкая фаза (52–72 °С):

$$C_p = (4.66 \pm 0.10) \times 10^{-4}t^2 - (5.24 \pm 0.12) \times 10^{-2}t + (3.62 \pm 0.02), \quad (9)$$

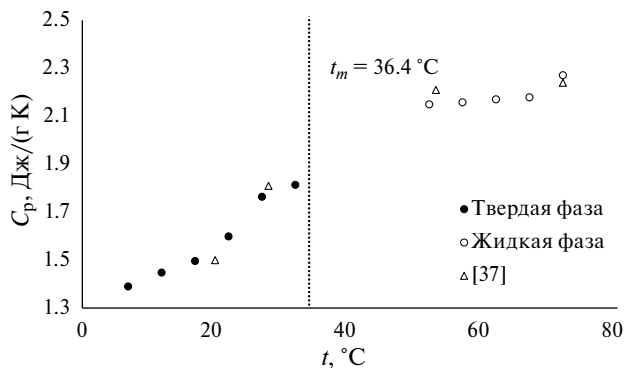


Рис. 4. Зависимости теплоемкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от температуры по литературным данным.

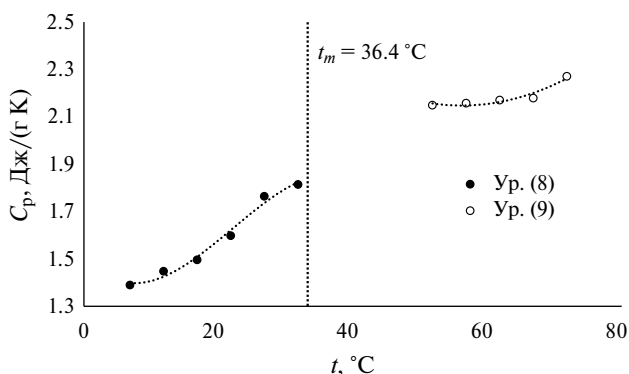


Рис. 5. Зависимости теплоемкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от температуры после оценки достоверности.

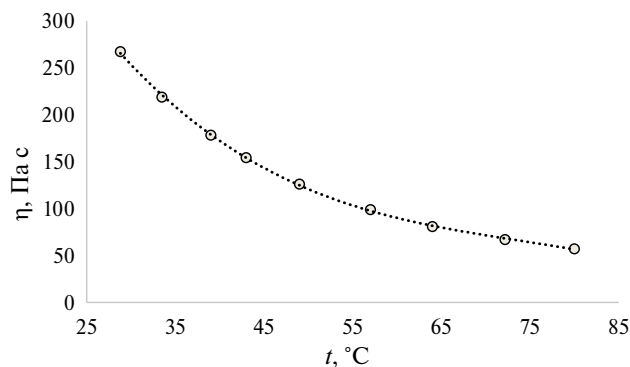


Рис. 6. Зависимость вязкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ от температуры.

показанные на рис. 5. Средняя ошибка аппроксимации A уравнений составляет 5.7 и 2.6% для твердой и жидкой фаз соответственно. Вязкость. В настоящее время известна одна экспериментальная работа по определению динамической вязкости $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [31]. При понижении температуры

от 80 до 28°C, вязкость убывает по степенному закону и описывается регрессионным уравнением (10) средняя ошибка аппроксимации которого $A=1.4\%$:

$$\eta = (8.61 \pm 0.86) \times 10^{-2} t^2 - (13.2 \pm 0.9)t + (567.92 \pm 22.68), (28-80^\circ\text{C}). \quad (10)$$

При этом измерение вязкости для жидкой фазы ниже температуры кристаллизации свидетельствует о наличии переохлаждения, температурного гистерезиса или обоих явлений одновременно. На рис. 6 проиллюстрировано уменьшение вязкости при снижении температуры с 80 до 28°C. Для измерения вязкости использовался вискозиметр Capon-Fenske с погрешностью 0.5%. Из-за этого планки погрешности на рис. 6 не видны. Коэффициент аппроксимации регрессионной модели в уравнении (8) составил 1.9%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценка чистоты и водности кристаллогидрата. Количество кристаллизационной воды в $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с массовой долей кристаллогидрата 98% квалификации “ч.” и 98.5% квалификации “х.ч.” определено кондуктометрическим титрованием с помощью 0.1 н. Трилона Б в качестве титранта и индикатора Эриохрома черного Т, согласно ГОСТ Р 52407–2005. Содержание ионов Zn^{2+} в обоих пробах по результатам двукратной повторности составила 0.0026 ± 0.0001 моль/л моль при теоретической концентрации 0.0025 моль/л. В используемой для приготовления растворов воде ионов Zn^{2+} не было обнаружено. По результатам исследования можно сделать вывод, что количество кристаллизационной воды соответствует заявленной формуле.

Интерполяция по температуре плавления в зависимости от чистоты реактива W при дает зависимость $t_m = 0.2W + 16.8$, экстраполяция которого к 100% чистоте реактива дает значение $t_m = 36.8^\circ\text{C}$, что сходится с достоверным значением в табл. 2.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных, полученными авторами работы для $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ двух квалификаций в табл. 2 показало, что наибольшее совпадение с имеет образец квалификации “ч.”, а именно, по величинам теплоемкости C_p и плотности ρ при 50°C.

Оценка чистоты проведена по приближению Вант-Гоффа, по которому оценивалась ожидаемая температура фазового перехода t_m в зависимости от чистоты реактива x в мольных долях

$$t_m = t_0 - \frac{Rt_0^2}{\Delta H_f} \cdot x, \quad (11)$$

Таблица 2. Экспериментальные физико-химические свойства $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ различной квалификации

t_m , ДСК °С	ΔH_m , Дж/г	ρ , кг/м ³	C_p , Дж/(г·К)	C_p , Дж/(г·К)	Квалификация
		Жидкая 50°С	Твердая 20°С	Жидкая 50°С	
36.4±0.4	157.6±1.6 ДСК 155.4 ±4.7 ТИ	1.75±0.10	1.67±0.02 ДСК	2.11±0.07 ТИ	“ч.” (98.0 мас. %)
36.5±0.4	157.4±1.6 ДСК	1.69±0.10	1.73±0.02 ДСК	2.32±0.07 ТИ	“х.ч.” (98.5 мас. %)
36.8±0.5	133±2	1.81±0.01	1.67±0.10	2.16±0.06	Расчетные значения

где ΔH_f – энтальпия фазового перехода в Дж/моль (при молекулярной массе кристаллогидрата 297.37 г/моль). При подстановке в уравнение (11) значений энтальпии плавления из табл. 2, температуры t_m равны 36.4 и 36.49°С для $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации “ч.” и “х.ч.” соответственно, что сходится с экспериментальными значениями t_m (табл. 2). По результатам анализа образцов методом АЭС ИСП, содержание примесей не превысило значений в массовых%, указанных в ГОСТ 5106–77.

В рамках экспериментальной работы [38] значения теплоемкости в жидкой фазе в двух повторностях коррелируют со значениями для обоих экспериментальных образцов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 2.06 и 2.27 Дж/(г·К) в литературе при 52°С и 2.11 и 2.32 Дж/(г·К) образец квалификации “ч.” и “х.ч.” соответственно при 50°С. Возможно, образцы в работе [38] имели разную квалификацию.

Плотность в жидкой фазе при 50°С образца квалификации “ч.” в рамках погрешности совпадает с литературными данными в работах [31, 32] и с расчетными по регрессионным моделям значениями, что свидетельствует об использовании в данных работах образца квалификации “ч.”. Экспериментальный образец с более высокой квалификацией “х.ч.” имеет меньшую плотность. Плотность определена отношением массы расплава к его объему.

Сравнение теплоемкости в твердой фазе при 20°С с экспериментальным литературным значением показывает, что наиболее близко к литературным значением образца с чистотой “ч.” (2.11 Дж/(г·К)).

В табл. 2 значения t_m для образцов представлены в усредненном виде по результатам двух повторностей, расхождение между которыми 0.15°С для образцов обеих квалификаций. Величина ΔH_m также является усредненным значением между двумя повторными экспериментами, расхождение составило 0.8 Дж/г для образца квалификации “ч.” и 7.4 Дж/г для образца квалификации “х.ч.”. Наблюдается повышение t_m при повышении квалификации реактива.

Все значения представлены при температурах, при которых сравнение является наиболее корректным. Например, теплоемкость и плотность в жидких фазах определена при температуре 50°С методом ТИ при максимальном нагреве 55°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отсутствии надежных экспериментальных данных у разных авторов появляется необходимость их предварительной математической обработки: усреднении, согласовании и оценки достоверности.

На примере $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ показано, что литературные параметры (C_p в твердой и жидкой фазах, ρ в жидкой фазе, температуры плавления t_m) коррелируют с экспериментальными данными авторов работы образца квалификации “ч.”, за исключением ΔH_m . Измеренная авторами величина энтальпии плавления ΔH_m методом ДСК с погрешностью 0.5% и скоростью нагрева 10°С/мин не коррелирует с представленными в литературе данными, измеренными с погрешностью от 1 до 10% с неуказанными скоростями нагрева. При этом воспроизводимость полученных авторами данной работы результатов подтверждается значением ΔH_m , полученным методом ТИ. Таким образом, в случае ΔH_m из-за неуказанных в опубликованной литературе условий измерения, не рекомендуется при теоретических расчетах использовать согласованную величину 133±2 Дж/г. Исследователям рекомендуется либо проведение собственного эксперимента по определению ΔH_m , либо использование полученными авторами значения 157.6±1.6 Дж/г для гексагидрата нитрата цинка квалификации “ч.” или 157.4±1.6 Дж/г – для квалификации “х.ч.”.

Проведенные расчеты и определение достоверных величин позволяет избежать необходимости проведения экспериментов. Однако, при небольшом числе экспериментальных данных, надежность которых не установлена ввиду отсутствия упоминаний о квалификации реактива, методах измерения и их погрешности, требуются дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kenisarin M., Mahkamov K.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 145. P. 255.
2. *Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А и др.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН. 1990. С. 105.
3. *Malecka B., Lacz, A., Drozd, E., Malecki, A.* // J. Therm Anal Calorim. 2015. V. 119. P. 1053. DOI: 10.1007/s10973-014-4262-9.
4. *Hausmann T., Fois M., Zalba B. et al.* // Applied Energy. 2013. V. 109. P. 415. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.11.045
5. *Dolado P, Mazo J, Lazaro A et al.* // Energy Build. 2012. V. 45. P. 124. DOI:10.1016/j.enbuild.2011.10.055
6. *Liu M, Gomez J.C., Turchi C.S. et al* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 139. P. 81. DOI:10.1016/j.solmat.2015.03.014.
7. *Van Dooren A.A., Müller B.W.* // Intern. J. of Pharmaceutics. 1984. V. 20. № 3. P. 217.
8. *He B, Martin V, Setterwall F* // Energy. 2004. V. 29. P. 1785. DOI: 10.1016/j.energy.2004.03.002
9. *Nagasaka, Y., Nagashima, A.* // Intern. J. of Thermophysics. 1991. V. 12(5). P. 769. DOI: 10.1007/BF00502404
10. *Nagasaka Y, Nakazawa N, Nagashima A.* // Ibid. 1992. V. 13(4). P. 555. DOI: 10.1007/BF00501941
11. *Hatakeyama, T., Miyahashi, Y., Nagasaka, Y., Nagashima, A.* // Proc. ASME-JSME Thermal Engineering Conference. Honolulu. ASME. New York. 1987. V. 4. P 311.
12. *Qing-Guo, Zh., Chun-Xu, H., Su-Jie, L., Xia, Ch.* // Intern. J. of Heat and Mass Transfer. 2017. V. 107. P. 484. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.058
13. *Моржухина С.В., Моржухин А.М., Тестов Д.С.* Базы данных свойств теплоаккумулирующих материалов для систем отопления и горячего водоснабжения (БД ТАМ). № 2020621948. 2020. 6.95 МБ.
14. *Abhat A.* // Sol. energy. 1983. V. 30. № 4. P. 313. DOI: 10.1016/0038-092X(83)90186-X
15. *Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H.* // Appl. Therm. Eng. 2003. V. 23. P. 251. DOI: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
16. *Tyagi V.V., Buddhi D.* // Renewable and sustainable energy reviews. 2007. V. 11. P. 1146. DOI:10.1016/j.rser.2005.10.002
17. *Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C.D. et al.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. P. 1675.
18. *Kośny J.* // Springer. 2015. P. 286. DOI: 10.1007/978-3-319-14286-9
19. *Xie N., Huang Zh., Luo Z. et al.* // Appl. Sci. 2017. V. 7. P. 1317. doi:10.3390/app7121317.
20. *Lane G.* // Int. J. Ambient Energy. 1980. V. 1. P. 155.
21. *Bruno F. et al.* Woodhead Publishing. 2015. P. 201. DOI: 10.1533/9781782420965.2.201
22. *Bukhalkin D.D. et al.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 55. P. 733. DOI:10.1007/s10553-020-01089-8
23. *Telkes M.* // Heat. Vent. 1947. V. 44. № 5. P. 68
24. *Ewing W.W., Me. Govern J.J., Matheus G.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 4827.
25. *Morzhukhin A.M., Testov D.S., Morzhukhina S.V.* // Materials Science Forum. 2020. V. 989. P. 165 DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.989.165
26. *Kumar N., Banerjee D., Chaves R. Jr.* // J. Energy Storage. 2018. V. 20. P. 153. DOI: 10.1016/j.est.2018.09.005.
27. *Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. P. 318. DOI:10.1016/J.RSER.2007.10.005
28. *Данилин В.Н., Долесов А.Г., Петренко Р.А.* Теплоаккумулирующий состав на основе кристаллогидрата нитрата цинка: № 983134. 1982. № 10. С. 2.
29. *Magin R.L., Mangum B.W., Statler I.A., Thornton D.D.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1981. V. 86. P. 181.
30. *Lorsch H.G., Kauffmann K.W., Denton I.C* // Energy Convers. 1975. V.15. P. 1. DOI:10.1016/0013-7480(75)90002-9
31. *Jain S.K.* // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. P. 170. DOI: 10.1021/je60077a006
32. *Jain S.K., Tamamuski R.* // Can. J. Chem. 1980. V. 58. P. 1697. DOI: 10.1139/v80-27
33. *Voigt W., Zeng D.* // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 1909. DOI: 10.1351/pac200274101909
34. *Patil N.D.* // Int J Eng Sci Technol. 2012. V. 4. № 2502. P. 9.
35. *Mehling H., Cabeza L.F.* // Springer. 2008. P. 308. DOI: 10.1007/978-3-540-68557-9
36. *Riesefeld E.H., Milchsack C.* // Anorg. Chem. 1914. V. 85. P. 401.
37. *Aboul-Enein S., Ramadan M.R.I.* // Sol. Wind Technol. 1988. V.5. P. 441. DOI: 10.1016/0741-983X(88)90011-2
38. *Abhat A., Aboul-Enein S., Malatidis N.A.* // Latent heat thermal energy storage – Determination of properties of storage media and development of a new heat transfer system (in German). Report No. BMFT-FB-T 82-016, German Ministry for Science and Technology, Bonn, FRG. 1982. P. 193.

39. *Guion J., Sauzade J.D., Laiügt M.* // *Thermochim. Acta* 1983. V. 67. № 2. P. 167
40. *Socaciu L.G.* // *LEJPT*. 2012. № 20. P. 75.
41. *Pielichowska K. Pielichowski K.* // *Prog. Mater. Sc.* 2014. V.65. P. 67.
42. *Khan Z., Khan Z., Ghafoor A.* // *Energy Convers. Manag.* 2016. V. 115. P. 132.
43. *Wong-Pinto L.-Si., Milian Y., Ushak S.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 122. P. 109727
44. *Yinping Z., Yi J.* // *Meas Sci and Technol.* 1999. V. 10(3). P. 201.
DOI: 10.1088/0957-0233/10/3/015
45. *Слободов А.А., Сочагин А.А., Качер Е.Б., Кремнев Д.В.* // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* 2010. № . 1 (65). С. 75.
46. *Pouillen P.* // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Sances de l'Academie des Sciences.* 1960. V. 250. P. 3318.