

The Main Property of Heat Storage Materials and their Compatibility in Them of the Heat Exchanger

Makhmudov Razmat Makhmudovich

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Kholmurodova Zebo Ibragimovna, Usmonov Shavkat Azzamovich

Senior Teachers Department of Heat and Gas Supply, Ventilation and Service, Samarkand State Architectural and Construction Institute Named After M. Ulugbek (Samarkand, Uzbekistan)

Babanazarov Sanzhar Shernazovich

Teacher Department of Heat and Gas Supply, Ventilation and Service, Samarkand State Architectural and Construction Institute Named After M. Ulugbek (Samarkand, Uzbekistan)

Annotation: *The article under consideration is devoted to the study of the variety of thermal energy accumulators in terms of the time of use of the daily, weekly and seasonal type, as well as the heat-accumulating materials used in them, their thermophysical properties, the nature of the behavior of crystal hydrates of salts and their field of application. In addition, the analysis of the compatibility of heat storage materials with the materials of heat exchangers included in the thermal energy accumulator to intensify the heat exchange process has been carried out.*

Keywords: *Heat accumulators, daily, weekly, seasonal, heat-accumulating material, melting point, heat of fusion, intensification, thermal processes, heat exchange, crystalline salt hydrates.*

Тепловой аккумулятор устройство для накопления тепло с целью его дальнейшего использования [1]. Применяется в индивидуальных домах, квартирах и в промышленности (например, для запаса тепловой энергии на ТЭЦ) [2].

Существует тепловые аккумуляторы с твердым либо плавящимся теплоаккумулирующим материалом; жидкостным; паровые; термохимические; с электро нагревательным элементом [3].

Другими теплоаккумулирующими материалами являются твердотельные материалы магнезит, чугун, а также эвтектические смеси солейщелочных металлов и кристаллогидраты неорганических солей [4].

Кроме того, под тепловым аккумулятором понимают ёмкости для хранения горячей воды, обшитые материалом с высокими теплоизоляционными свойствами. Тепловые аккумуляторы могут подключаться в систему с твердотепливным котлом, в гелиосистему или комбинированную систему [5].

Тепловые аккумуляторы могут быть суточного, недельного и сезонного цикла. Аккумуляторы суточного типа могут нагреваться от солнца, от электросети в часы льготного тарифа и т.п. Недельные аккумулируют энергию и могут снабжать в холодные дни при пиковой нагрузке, сезонные нагреваются летом и отдают тепло зимой.

Значительным препятствием применения кристаллогидратов является склонность их к значительным переохлаждениям непостоянство температуры плавления. Уменьшение переохлаждения, снимающее это ограничение, было достигнуто введением инициаторов кристаллизации, а также загустители. Так для глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в качестве добавок можно использовать загуститель древесную пульпу (5 %) и агент кристаллизации-буру (2 %) [6].

Кроме того, поведение кристаллогидратов солей при фазовых переходах осложняется тем, что наряду с процессами плавления-кристаллизация происходит процесс дегидратации-гидратации [7]. Возможны три характерных типа поведения кристаллогидратов:

1. Конгруэнтное плавление, при котором состав твердой и жидкой фаз одинаков. При этом процессы гидратации-дегидратации протекают идентично процессам плавления-затвердевания.
2. Неконгруэнтное плавление, при котором возникает две отдельные жидкие фазы, насыщенная соль и осадок нерастворимой безводной соли.
3. Полуconгруэнтное плавление происходит тогда, когда вещество имеет две или более форм гидратов с различными составами твердых фаз и точками плавления.

Тип плавления гидратов солей при нагревании выше точки плавления, связан с их растворимостью, при хорошей растворимости соли имеет место конгруэнтное плавление, при плохой растворимости-неконгруэнтное плавление.

Если при охлаждении полуconгруэнтного плавящегося гидрата соли смеси перемешивать, то происходит полная кристаллизация.

В противном случае твердый осадок не взаимодействует с водой и после охлаждения смеси ниже точки плавления остается осадок и насыщенный раствор.

На основе экспериментальных данных для аккумуляирования энергии солнечного излучения в интервале температур от 38 до 55 °C рекомендуются следующие смеси: $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ + 0.11% активированного древесного угля-2 % парафина. Смесь $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ не приемлема для аккумуляирования тепла о предложенным катализатором (древесный уголь), поскольку накопленная энергия не восстанавливается при охлаждении расплава ниже его точки плавления.

В работе [10] отмечается целесообразность использования теплоаккумулирующих веществ (ТВ) с фазовым переходом для массивных систем гелиоотопления. Во Франции разработано ТВ на основе гидрата хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ с минеральным наполнителем. Основные характеристики: $\rho = 1.52 \text{ т/м}^3$, $t_{\phi} = 28^{\circ}\text{C}$, $\Delta i_{\phi} = 135 \text{ кДж/кг}$, $\rho = 0.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $C_p = 2.5 \text{ кДж/кг}\cdot^{\circ}\text{C}$.

Это вещество можно применять как ТАМ для фазовых аккумуляторов тепловой энергии из-за сохранения своих физико-химических свойств при нескольких тысячах циклов о фазовым переходом вещества.

Исследовано аккумулятор солнечной энергии, действующей по принципу фазовых превращений, в системе обогрева теплиц [11].

В качестве рабочего вещества был принят 50.7 % водный раствор хлористого кальция, скрытая теплота плавления которого 193 кДж/кг, а температура плавления $t_{\phi} = 27^{\circ}\text{C}$. Исследование авторов показало, что получены положительные результаты.

Известные жидкостные и керамические аккумуляторы служат для накопления явного тепла, поэтому имеют достаточно большие размеры. Возможно применение аккумуляторов, используемых Глауберовую соль [12] или чистые парафины. Глауберова соль укладывается слоями толщиной 6-9 мм на горизонтальных ребрах ребристо-трубчатых поверхностях, по трубам которых протекает теплоноситель.

При выборе ТАМ были применены следующие чистые вещества и компоненты:

Таблица 1.

Формула вещества ТАМ	Температура плавления, °C	Теплота плавления кДж/кг
$NH_4Na_2CO_4 \cdot 10H_2O$	11	162
$NaCl \cdot Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	18	185
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	30	250

Температура плавления глауберовой соли низка, поэтому систему можно оборудовать плоскими солнечными коллекторами с одинарным остеклением и тем самым сэкономить на капитальных затратах.

В работе [13] приводятся результаты экспериментальных исследований с применением аккумулятора тепла фазового превращения веществ с применением ряда теплоаккумулирующих материалов которые приводятся в следующей таблице

Таблица 2.

№	ТА материал	Температура фазового превращения °C	Область применения
1	Сульфат натрия+алюминий хлорид+ $NaCl$ + добавки	9-13, 16	Теплица (тепловой насос)
2	Полиэтиленгликоль+ добавки	19-21	Летнее кондиционирование микроклимата (тепловой насос, коллектор в гелиосистеме)
3	Хлорид кальция+ добавки	29	Панельно-лучистое напольное отопление (ТН, коллектор в гелиосистеме)
4	Сульфат натрия+добавки	32	Панельно-лучистое стеновое отопление (рекуператор, коллектор в гелиосистеме (ГС))
5	Динатрий водородный фосфат	37, 48	Панельно-лучистое потолочное отопление (рекуператор, коллектор в ГС)
6	Парафины, стеариновая кислота+добавки и натрий-ацетат+добавки	50, 55, 60	Теплообменники-утилизаторы (рекуператор, коллектор в ГС)

Первое вещество имеет температуру ближе к комнатной температуре. С точки зрения условий обеспечения комфортности и повышения устойчивости теплового режима температуру фазового превращения аккумулирующего материала целесообразно выбирать близкой к температуре помещения. Основным недостатком вышеуказанных

кристаллогидратов является отсутствие возможности использования большинства из них при многократной цикличности АТ. По этой причине можно применять в качестве АТФПВ ТАМ органические вещества, к которым относятся парафины различных марок, жирные кислоты, воск, масло и ряд других.

Наряду с тем необходимо учитывать коррозионную активность ТАМ в которой применяется АТФПВ. Совместимость некоторых ТАМ с металлом приведены в таблице 1.6.

Таблица 3 Совместимости ТАМ с металлом

Металл ТАМ	$t_{\phi}^{\circ}C$	Al 99.5	AlMg ₃	Cu 99.9	Ст 193	Мягк Ст 10330
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48	х	х	-	х	х
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	35	х	х	х	х	х
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	30	х	х	х	х	х
Loxiol · 632	58		х	х	х	
Лаурин. кислота	44		х	х	х	

В система кондиционирования воздуха с производительностью 100 м³/ч на каждый 1 м³ коллектора пристроен солевой аккумулятор тепла [14]. Аккумулятор тепла содержит 600-900 кг ТАМ. Его объем с тепловой изоляцией 4.5 м³. Скрытая теплота плавления теплоаккумулирующей соли 171 кДж/кг, теплоемкость в жидком состоянии 2.3 кДж/кг К, в твердом 1.45 кДж/кг К, плотность 1520 кг/м³. Исследовалась эффективность системы при различных режимах работы и регулирования. Для установки с коллектором площадью 18 м² и загрузкой аккумулятора тепла 900 кг, доля солнечной энергии составила 37.8 %, при площади поглощения 12 м² и загрузка аккумулятора тепла 600 кг 28 % (на широте г.Стокгольма), а часовое поглощение солнечной энергии составляет в среднем 230 кВт/м².

Таблица 4 Теплоаккумулирующие материалы и материалы конструкции теплообменников

ТАМ	$t_{\phi} \ t^*$	Материалы конструкции						Источники (литер)
		Нерж. Ст	Мягк. Ст	Сплав Ст	Медь	Al 93.5	AlMg ₃	
Органические								
Лаурин. кислота	44 65	+	+	0	+	+	+	7, 8
<i>Loxiol</i> · 632	58 80	+	0	0	+	0	+	7
Кристаллогидраты солей неорганические								
<i>LiClO₃</i> · 3 <i>H₂O</i>	8.1 20	0	0	+	0	0	0	13
<i>CaCl₂</i> · 6 <i>H₂O</i>	29.7 50	+	+	0	+	-	-	8
<i>Na₂SO₄</i> · 10 <i>H₂O</i>	32.4 50	+	0	0	+	0	+	8
<i>Na₂HPO₄</i> · 12 <i>H₂O</i>	35 55	+	+	0	+	-	-	7, 8
<i>Zn(NO₃)₂</i> · 6 <i>H₂O</i>	36.4 55	+	-	0	+	-	-	8
<i>Na₂S₂O₃</i> · 5 <i>H₂O</i>	48 70	+	+	0	-	+	+	7, 8
<i>CH₃COONa</i> · 3 <i>H₂O</i>	58 60	0	0	+	0	0	0	13
<i>Mg(NO₃)₂</i> · 6 <i>H₂O</i>	116 140	0	0	+	0	0	0	13

Эвтектико-неорганич. (смесь)								
$Ca(NO)_3 \cdot 4H_2O$ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	(67W%)60 (33 W%)	0	+	0	0	0	0	13
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	(53мол%)70 (47мол%)	+	-	0	-	0	0	9

Таблица 5 Некоторые ТАМы и их теплотехнические свойства

Группа металла	Вид, тип	Ак. материалы	Температура плавления	Скрытая теплота плавления	
				кДж/кг	10 м^3 кДж/м ³
I	Гидраты, солей	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	28.5	171	255.8
		$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36	147.4	304.4
		$Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$	48	201.2	321.9
		$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	54	187.7	348.8
		$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	266.7	581.4
II	Кислоты	Каприновая	14-16	149	128
		Каприновая	30-32	153	135.8
		Лагуриновая	43-44	178	154.9
		Муристиновая	53-54	187.3	158.1
		Кальметиновая	60-62	187.3	158.6
		Стеариновая	64-66	187.3	191.3
III	Парафины	P 2001	41-44	189	144.6
		P 2002	48-50	189	145.3
		P 2003	62-64	189	147.3

Выводы

1. Аккумулирование теплоты в виде скрытой тепловой энергии более компактны по занимаемой площади и объему помещений по сравнению с аккумулятором физической теплоты (за счет теплоемкости теплоаккумулирующего материала).
2. Установлено, что большинство теплоаккумулирующих материалов имеют низкие коэффициенты теплопроводности, из-за чего необходимы развитые поверхности нагрева теплообменников для подвода и отвода теплоты первого.
3. Необходимо экспериментально исследовать пути повышения интенсификации процесса теплообмена, происходящих в объеме (модуле) аккумулятора теплоты.
4. Теоретически анализировать и проверить данные, полученные в ходе экспериментальных исследований и дать методику расчета аккумулятора теплоты с фазовым переходом вещества
5. При выборе теплоаккумулирующих материалов необходимо учесть их совместимость с металлом, из которого изготовлен теплообменник находящейся в нем.

Литература

1. Теплоэнергетика. Термины и определения ГОСТ 26691-85.
2. Проблемы энергоснабжения в России от 12 июня 2017 на Wayback Machinell “Энерго Ринок” №6, 2005.

3. Возможности использования тепловой аккумуляторов и низкопотенциального теплоснабжения при отоплении индивидуальных домов. П.Н.Недвиг // Инженерно-строительный журнал № 3, 2012.
4. Электрический теплоаккумуляторы для отопления и горячего водоснабжения. В.В.Трепутнев // Энергосовет-портал.
5. Как работает теплоаккумуляторы.
6. Манзур, Имгхэм, Хеггс. Одномерный анализ теплопередачи через ребрение поверхности//теплопередача.-1983.-Т.105.-№3.-с.155-200.
7. Вейник А.М. Тепловые основы теории литья.-М.: Машгиз.1953.
8. Phase Chango Thermal Storago For Solar Heating. By D.Moraru & S.Zuca.-The Heating & Air Conditioning Journal, Novembor 1986, pp.35-36, 38.
9. III Neve Hidrate Solikao novi acumulacijski materijali. Kem. Wind, 1978, 27, No.12. с. 661-665, Stunkz z., Duriakovic V., Krkic M.
10. Jaffrin Andri L. Heat storage experiments with phase change materials. Kn. "Prac. 3rd Nat. Passivo Sol. Cont. San Jose, California 1979", Nov.1979, pp. 824-829.
11. Kern M., Aldrich R.A. "Phase change energy storage in a greenhouse solar heating system." - Amerriican soc. Of agric. Engineers, 1979, No.79-4028, p. 19.
12. Schwind H., Wolf D. Solar unterstutzes Warmepumpen Sistem mit heuartigen Latentwarmespeicher.-Klimo-Kalte Heizung, 1979, Bd.7,12, pp.511-520.
13. Зельд Д. Системы кондиционирования микроклимата с теплоаккумуляторами фазового превращения//Водоснабжение и санитарная техника. -1983. -№2.-с. 18-20.
14. Abhat A. Short therm thermal energy storage.-Revue De Physique , Mars 1980, p.477.