

УДК 620.93

А. Ю. СОБОЛЕВ, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СМЕСИ КАК НАДЕЖНЫЕ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Аннотация. В данной работе на основании анализа экспериментальных данных термоциклирования смесей кристаллогидратов солей натрия и смеси углеводов показано, что оптимальными для использования в тепловых аккумуляторах являются эвтектические смеси. Такие смеси наиболее стабильны при длительной эксплуатации, обладают наименьшими предкристаллизационными переохлаждениями и не требуют стабилизирующих добавок. Их можно использовать и как аккумуляторы тепла, так и в качестве аккумуляторов холода.

Ключевые слова: тепловой аккумулятор, теплоаккумулирующий материал, теплоэнергетика, кристаллогидраты, нафталин, дибензил, фазовый переход, переохлаждение.

Тепловые аккумуляторы (ТА) в промышленной теплоэнергетике занимают большое место, т. к. включение их в систему теплоснабжения позволяет существенно сократить финансовые расходы и сгладить суточные колебания температуры в зданиях и сооружениях. Одной из разновидностей ТА являются ТА с фазовым переходом. Широкое применение ТА предполагает наличие экспериментальной базы, содержащей информацию о фазопереходных явлениях в различных веществах, расширении номенклатуры материалов. К числу малоизученных в этом отношении относятся такие классы веществ, как кристаллогидраты и низкомолекулярные органические соединения, теплофизические свойства которых широко используются для получения фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) [1].

В целом ряде работ можно найти противоречивые сведения о влиянии термоциклов на теплофизические характеристики ТАМ. Ранее была показана устойчивость ТАМ на основе кристаллогидратов солей натрия к многочисленному термоциклированию. Достигнуты величины выделения тепловой энергии при кристаллизации порядка 140...200 кДж/кг на протяжении нескольких тысяч циклов нагревания – охлаждения. Также было исследовано влияние числа термоциклов на зародышеобразование в растворе $H_2O - Na_2SO_4$. В качестве зародышеобразующих веществ использованы бура и глинозем в количестве 2,6 и 9,3 масс.% соответственно. Экспериментальные результаты получены в 600 циклах нагревания – охлаждения в интервале 11–50 °С. Показано, что с увеличением числа циклов размер кристаллов возрастает, что отражается на изменении температуры кристаллизации, т. е. на переохлаждении.

Как видим, добавка к кристаллогидратам различных ингибиторов способствует уменьшению переохлаждения при кристаллизации растворов. Однако недостатком их использования является неустойчивость смесей кристаллогидратов с ингибиторами при многократном термоциклировании. Примером такого явления могут служить опыты с АН-3 (трехводным ацетатом натрия) с ингибитором $Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$. Сначала он снижает переохлаждение с 80 до 5 градусов, однако через несколько термоциклов либо при перегреве раствора переохлаждение вновь возвращалось к 80 градусам [9].

Из органических соединений наиболее эффективным тепловым аккумулятором является парафин [2], т. к. выполняется одно из важнейших требований, предъявляемых к ТАМ – отсутствие у него переохлаждений, но, несмотря на это, происходит отложение кристаллов парафина на стенках аккумулятора из-за низкой теплоемкости, что резко снижает эффективность его использования при многочисленном термоциклировании.

Здесь приведен лишь краткий перечень изобретений, относящихся к ТАМ, в которых используются смеси кристаллогидратов с различными добавками и парафин. Вместе с тем их анализ и анализ последующих изобретений и других литературных источников свидетельствует об отсутствии систематических исследований систем двойных и тройных кристаллогидратов и органических соединений.

Очевидно, необходим поиск других методик, снижающих переохлаждение и одновременно повышающих стабильность работы ТАМ в циклах плавления-кристаллизации без привлечения дополнительных дорогостоящих компонентов.

Наши исследования [3–5] однозначно показывают, что использование двух и более кристаллогидратов и органических веществ в ТА позволяет без введения пассивных компонентов (не участвующих в накоплении тепла при фазовом переходе) значительно снизить предкристаллизационные переохлаждения, а также получить систему достаточно устойчивую к длительному термоциклированию.

На основании проведенных нами термических исследований трех эвтектических бинарных систем кристаллогидратов: $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (АН-3 – СН-10), $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (КН-10 – АН-3) и $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (КН-10 – ТСН-5) и системы нафталин-дибензил можно сделать выводы, что переохлаждения уменьшаются при приближении смеси к эвтектическому составу (таблицы 1–4).

Таблица 1 – Предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- в смеси АН-3 – СН-10 в зависимости от концентрации СН-10

% СН-10 в смеси	0	10	20	30	40	50 (эвт.)	60	70	80	90	100
T^- , °С	78,0	76,0	72,0	70,0	59,0	14,0	23,0	22,0	21,0	21,0	22,0

Таблица 2 – Предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- в смеси КН-10 – АН-3 в зависимости от концентрации АН-3

% АН-3 в смеси	0	10	20	30	34 (эвт.)	40	50	60	70	80	90	100
T^- , °С	13,5	11,6	10,2	6,5	2,5	10,1	11,5	13,0	16,0	19,0	23,0	78,0

Таблица 3 – Предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- в смеси КН-10 – ТСН-5 в зависимости от концентрации ТСН-5

% ТСН-5 в смеси	0	10	20	27 (эвт.)	30	40	50	60	70	80	90	100
T^- , °С	13,5	9,3	11,8	0,1	3,0	11,7	8,7	10,0	8,6	11,1	17,5	55,0

Таблица 4 – Предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- в смеси нафталин – dibензил в зависимости от концентрации dibензила

% dibензила в смеси	0	10	20	30	40	50	60	68 (эвт.)	80	90	95	100
T^- , °С	10,0	7,0	6,0	4,0	4,0	2,0	1,0	2,0	4,0	15,0	19,0	22,0

В свою очередь, величина предкристаллизационного переохлаждения зависит от предварительного перегрева жидкой фазы. Как правило, такие зависимости имеют ступенчатый вид (рис. 1): при достижении некоторой «критической температуры» переохлаждение резко возрастает. Эта закономерность справедлива для всех составов, однако эвтектические составы менее зависимы от перегревов, что делает их более выгодными составами для ТА.

ТА в промышленных и бытовых условиях эксплуатируются значительное время, поэтому стабильность тепловых характеристик при длительной эксплуатации является ключевым фактором. При длительном термоциклировании (~100 термоциклов) именно эвтектические смеси показали наилучшую стабильность как по температуре, так и по теплоте фазового перехода (рис. 2).

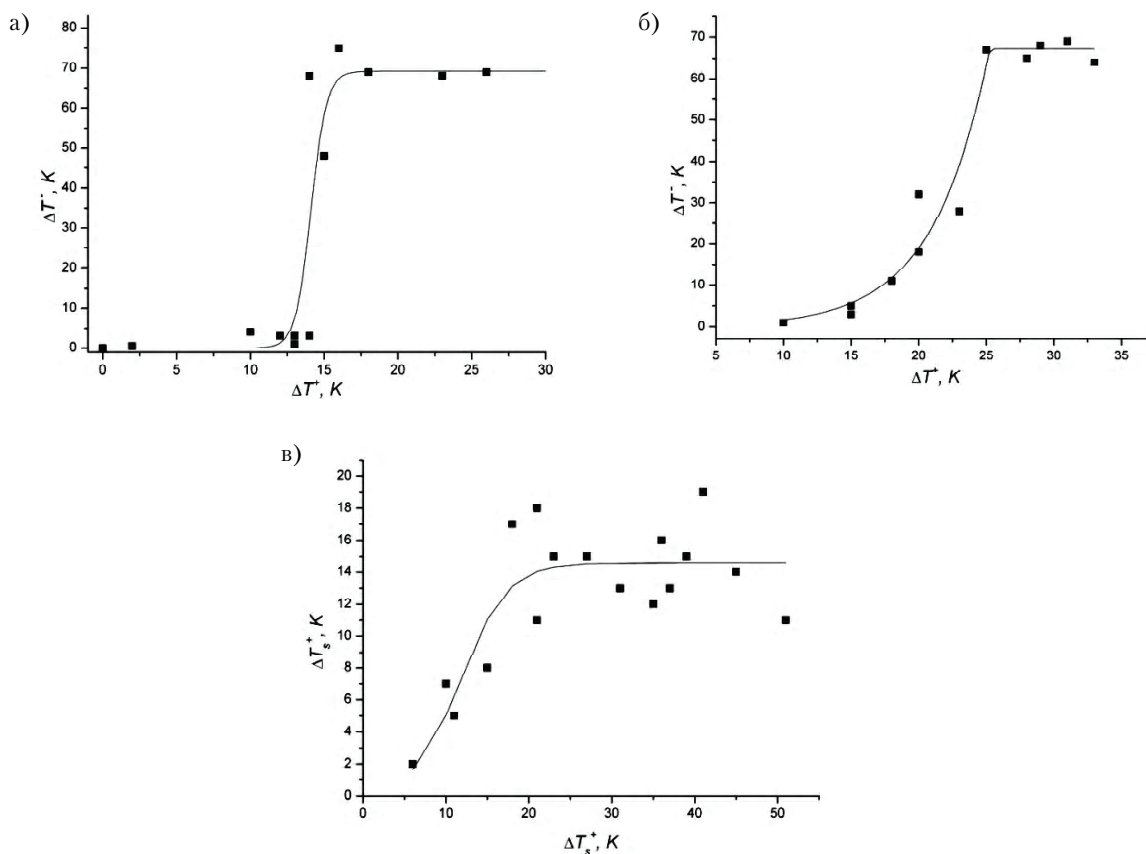


Рисунок 1 – Зависимость предкристаллизационных переохлаждений от прогрева жидкой фазы для составов: а) 10 % СН-10 – 90 % АН-3; б) 30 % СН-10 – 70 % АН-3; в) 50 % СН-10 – 50 % АН-3.

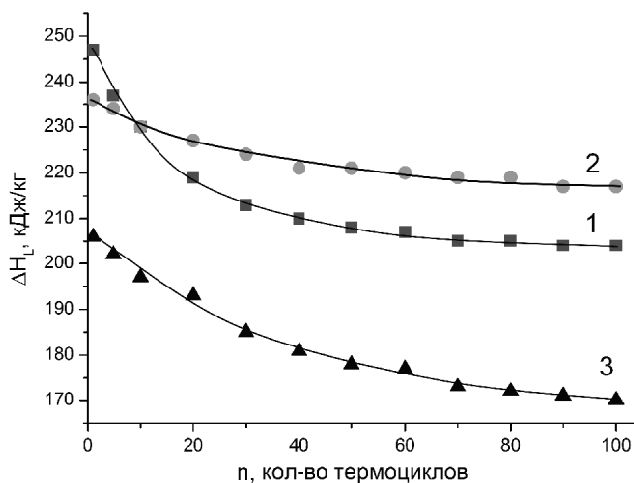


Рисунок 2 – Зависимости энтальпий плавления от числа n термоциклов для составов: 1) 100% КН-10; 2) 27% ТСН-5 – 73% КН-10; 3) 100% ТСН-5.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование в ТА именно эвтектических смесей кристаллогидратов позволит максимально продлить срок их эксплуатации без заметного снижения тепловых характеристик, а также минимизировать переохлаждения при разрядке ТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов [Текст] / [В. Д. Александров, О. В. Соболев, С. А. Фролова, И. В. Сельская, А. Ю. Соболев и др.] // Вісник Донбаської національної академії будівництва та архітектури. – 2009. – Вип. 1(75) Сучасні будівельні матеріали. – С. 100–103.
2. Остапенко, В. В. Фазопереходный аккумулятор теплоты для нужд систем теплоснабжения [Текст] : дис. канд. тех. наук : 05.23.03 / Остапенко Виталий Валериевич. – Макеевка, 2014. – 176 с.
3. Амерханова, Ш. К. Построение диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Текст] / Ш. К. Амерханова, В. Д. Александров, А. Ю. Соболев // Вестник Карагандинского университета. Серия: химия, 2014. – № 3(75). – С. 26–32.
4. Александров, В. Д. Диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [Текст] / В. Д. Александров, А. Ю. Соболев // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, №7. – С. 739–744.
5. Aleksandrov, V. D. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene-Dibenzyl System [Text] / V. D. Aleksandrov, O. A. Pokyntelytsia, N. V. Shchebetovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88. – No. 8. – P. 1307–1311.

Получено 14.12.2018

О. Ю. СОБОЛЄВ, О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ
ЕВТЕКТИЧНІ СУМІШІ ЯК НАДІЙНІ ТЕПЛОАКУМУЛЮВАЛЬНІ
МАТЕРІАЛИ
 ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. У даній роботі на підставі аналізу експериментальних даних термоцикування сумішей кристалогідратів солей натрію та сумішей вуглеводнів показано, що оптимальними для використання в теплових акумуляторах є евтектичні суміші. Такі суміші найбільш стабільні під час тривалої експлуатації, мають найменші передкристалізаційні переохолодження та не вимагають стабілізуювальних домішок. Їх можна використовувати як акумулятори тепла, так і як акумулятори холоду.

Ключові слова: тепловий акумулятор, теплоаккумулювальний матеріал, теплоенергетика, кристалогідрати, нафталін, дибензил, фазовий перехід, переохолодження.

ALEKSANDR SOBOLEV, OLENA POKYNTELYTSIA
EUTECTIC MIXTURES AS RELIABLE HEAT ACCUMULATING MATERIALS
 Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. In this work on the basis of the experimental data analysis of thermocycling mixes of sodium salts crystalline hydrates and hydrocarbons it is shown that for use in heat accumulators the eutectic mixes are optimum. Such mixes are the most consistent at long operation, possess the smallest precrystallization supercoolings and do not demand the stabilizing additives. They can be used and as heat accumulators, and as cold accumulators.

Key words: heat accumulator, heat accumulating material, heat-and-power engineering, crystalline hydrates, naphthalene, dibenzyl phase change, supercooling.

Соболев Александр Юрьевич – старший преподаватель кафедры физики и физического материаловедения ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: фазопереходные теплоаккумулирующие материалы, кристаллогидраты, теплоэнергетика.

Покинтелица Елена Анатольевна – ассистент кафедры физики и физического материаловедения ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Соболев Олександр Юрійович – старший викладач кафедри фізики та фізичного матеріалознавства ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: фазоперехідні теплоаккумулювальні матеріали, кристалогідрати, теплоенергетика.

Покинтелица Елена Анатоліївна – ассистент кафедры физики и физического материаловедения ДОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Наукові інтереси: термодинаміка і кінетика фазових переходів.

Sobolev Aleksandr – senior lecturer, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: phase transition heat storage materials, crystalline hydrates, power system.

Pokyntelytsia Olena – assistant, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transitions.