

5. Дорошенко А.В., Глауберман М.А., Роговская Э.Т. Солнечные плоские коллекторы из полимерных материалов // Физика аэродисперсных систем: Межведомственный научный сборник – Одесса: Астропринт, 2005 – вып. 42. – С.32–46.
6. Сонячні колектори на основі стільникових полікарбонатних пластиків / М.П. Сухий, Я.М. Козлов, К.М. Сухий та ін. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 1. – С. 146–149.

УДК 622.995

ПЕРСПЕКТИВНІ МЕТОДИ АКУМУЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ

Корінчевська Т.В., молодший науковий співробітник
Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, м. Київ

Представлені результати аналізу методів акумулювання теплової енергії та розглянуто перспективні матеріали, які використовуються в теплоакумуляторах.

This paper presents the results of the analysis of heat accumulation methods. The advanced materials for heat accumulators are considered.

Ключові слова: енергозбереження, акумулювання теплової енергії, теплоакумуляюючі матеріали, фазовий перехід, густина акумулювання енергії.

В умовах постійно зростаючого дефіциту енергоносіїв, посилення вимог до техногенного впливу людини на оточуюче середовище актуальною проблемою є підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів, яке багато в чому залежить від застосування сучасних енергозберігаючих технологій. До таких технологій, зокрема, можна віднести акумулювання теплової енергії для цілодобового теплопостачання в промисловості та комунальному господарстві.

Акумулювання енергії відіграє велику роль у світовій енергетиці та є важливою і невід'ємною складовою частиною стабілізації робочого режиму теплових та енергетичних мереж, що дозволяє згладжувати, як надходження енергії, так і її споживання, наприклад за рахунок використання «провальної» електроенергії.

На сучасному етапі розвитку науки і техніки існує можливість реалізації практично будь-якого відомого методу акумулювання тепла.

Класифікація матеріалів та їх сполук, які використовуються для акумулювання теплової енергії наведена на рис.1 [1]. Перспективність використання одного із методів акумулювання тепла визначається наявністю позитивного ефекту, у першу чергу, економічного, досягнення якого можливо при мінімальній вартості акумулятора. Вартість акумулятора визначається при інших однакових умовах масою і об'ємом теплоакумуляюючого матеріалу (ТАМ), необхідного для забезпечення заданих параметрів процесу. Маса чи об'єм ТАМ залежить від відповідної густини запасаної енергії і ККД процесу акумулювання тепла. На рис. 2 як приклад наведені об'ємна густина запасаної енергії для різних процесів акумулювання тепла [2]. Як випливає з наведених даних, використання процесу плавлення й енергії зв'язку атомів ТАМ забезпечує велику густину запасаної енергії у порівнянні з іншими варіантами.

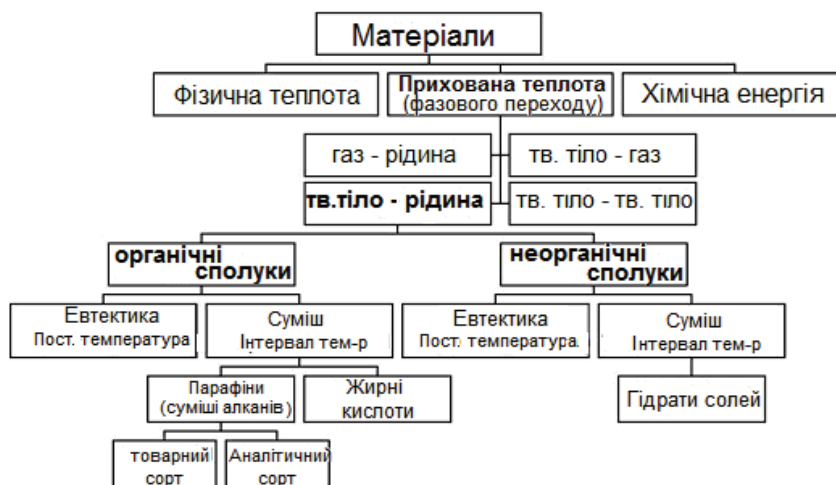
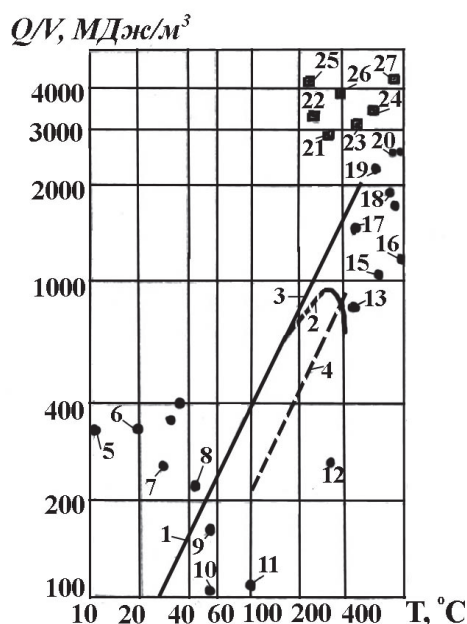


Рис. 1 – Класифікація теплоакумлюючих матеріалів

Традиційні підходи передбачають використання для акумулювання низькотемпературного тепла акумуляторів на відносно дешевих матеріалах з високою теплоємністю (в першу чергу, води та каменю) [3].



Фізична теплота: 1 – вода при $P = 0,1$ МПа; 2 – пар при $P_s = f(t)$; 3 – чугун; 4 – масла;
 Прихована теплота фазового переходу: 5 – лід; 6 – $KF \cdot H_2O$; 7 – $CaCl_2 \cdot H_2O$; 8 – H_4NCH ; 9 – тристеарин;
 10 – парафін; 11 – Na; 12 – Pb; 13 – Zn; 14 – $LaNi_6$; 15 – Al; 16 – Ag; 17 – NaF/KF/LF; 18 – LiF/MgF₂;
 19 – LiF/NaF/MgF₂; 20 – LiF; 21 – MgN i H₄;
 Хімічна енергія 23 – $Mg(OH)_2$; 23 – $Ca(OH)_2$; 24 – $Ba(OH)_2$; 25 – $MgCO_3$; 26 – MgH_2 ; 27 – $CaCO_3$.

Рис. 2 – Об'ємна густина акумулювання енергії різних ТАМ

Незважаючи на простоту конструкції акумуляторів на матеріалах з високою теплоємністю та довговічність самих матеріалів, розміри таких акумуляторів залежно від конкретних умов застосування можуть бути надмірно великими.

Теплоємність таких речовин зазвичай не перевищує 2 кДж/(кг·К), тобто при їх нагріванні на 100 °С можна запасти приблизно 200 кДж/кг. При використанні одного з найбільш ефективних акумуляторів тепла – води – це значення становить 418 кДж/кг. Для каменю (наприклад, гравію) густина акумулювання енергії в 4...5 разів менше. Довгострокове акумулювання тепла в цьому випадку вимагає якісної теплоізоляції матеріалу, для цього виготовляють спеціальні бетонні резервуари або використовують дорогу

вакуумну ізоляцію. Густина акумулювання енергії при нагріванні води від температури навколишнього середовища до 100° С буде 334,4 МДж/м³ у розрахунку на одиницю об'єму води. На практиці нагрівання/охолодження води зазвичай здійснюють не більше ніж на 50° С, що відповідно зменшує густину акумулювання в 1,6 рази. Ще гірші об'ємні характеристики, отримані для теплоакумуляторів, що працюють за рахунок нагрівання гравію, для якого теплоємність становить 0,8...0,9 кДж/(кг·К), і густина акумулювання енергії приблизно в 5 разів менше, ніж у води.

Більш висока густина акумулювання енергії досягається при застосуванні ТАМ з фазовим переходом. Енергоємність акумулювання в даному випадку визначається величиною теплового ефекту при зміні агрегатного стану акумулюючого середовища при постійній температурі.

Під акумулюванням на основі теплоти фазового переходу здебільшого розуміється акумулювання теплоти плавлення (фазовий перехід "тверде тіло – рідина"), що відбувається звичайно з невеликими змінами об'єму [4].

Перші згадки про використання ТАМ з фазовим переходом відносяться до кінця XIX сторіччя, коли їх використовували в англійських поїздах для запобігання замерзання технологічних систем. Новий імпульс дослідження ТАМ з фазовим переходом був викликаний енергетичною кризою в кінці 70-х років, коли і були підібрані основні матеріали.

На даний час відомий достатньо широкий спектр речовин, які забезпечують температуру акумулювання від 0 до 1400 °С. При невеликих робочих температурах (до 120 °С) – низькотемпературні ТАМ – рекомендується застосування кристалогідратів неорганічних солей, а також деяких органічних з'єднань. При робочих температурах від 500 до 1600 °С – високотемпературні ТАМ – використовуються, як правило, з'єднання та сплави лужних та лужноземельних металів [5].

Для акумулюючого середовища з використанням теплоти фазового переходу важливі наступні властивості:

- 1) низька вартість;
- 2) високі ентальпія фазового переходу та густина;
- 3) зручна з експлуатаційних умов температура плавлення;
- 4) висока теплопровідність у твердій і рідкій фазах (високі теплообмінні властивості);
- 5) висока теплоємність у твердій і рідкій фазах (якщо використовується зміна внутрішньої енергії);
- 6) відсутність тенденції до розшарування, температурна стабільність;
- 7) відсутність можливості переохолодження при кристалізації і перегріву при плавленні;
- 8) низьке термічне розширення і незначна зміна об'єму при плавленні;
- 9) слабка хімічна активність (це дозволяє використовувати недорогий матеріал для виготовлення посудин);
- 10) безпека (відсутність отруйних випаровувань, а також небезпечних реакцій з робочим чи теплообмінним середовищем).

Гідрати неорганічних солей широко поширені в природі та стали об'єктом багатьох досліджень. Вони мають відносно високі значення питомої теплоти плавлення та інші гарні теплофізичні властивості, проте їх головним недоліком є механічна нестабільність. При багатократних циклах плавлення-кристалізації фазовий перехід відбувається з переохолодженням та спостерігається розділення фаз. В результаті перекристалізації відбувається збільшення кристалів солі і утворюється важкорозчинний моноліт.

Дослідження показали, що використання солей кристалогідратів (таблиця 1 [6]) для теплового акумулювання не виправдовує себе – більшість з них мають невеликий ресурс роботи (10-15 циклів заряд-розряд).

Проводяться роботи в напрямку стабілізації їх фізико-хімічних характеристик на збільшення терміну служби (в основному за рахунок стабілізуючих домішок).

Для теплових акумуляторів, які використовують приховану теплоту плавлення, запропоновано спосіб стимулювання кристалізації, суть якого в формуванні кристалічних зародків з наступним їх контактом з рідкою фазою.

Аналіз літературних даних показує, в ТА в інтервалі до 100 °С для ТАМ з фазовим переходом не було запропоновано інших неорганічних речовин, крім кристалогідратів.

Використання органічних матеріалів забезпечує високу густину запасаної енергії, перехід плавлення-кристалізації відбувається без переохолодження. Але в процесі циклів плавлення-кристалізації погіршуються теплофізичні властивості, зокрема теплота плавлення внаслідок руйнування витягнутих ланцюжків молекул полімерів. Також значними недоліками є коливання об'єму при фазовому переході та низький коефіцієнт теплопровідності органічних ТАМ. В зв'язку з цим необхідне створення і застосу-

вання розвинених поверхонь теплообміну. В таблиці 2 наведені основні властивості органічних речовин [7, 8].

Таблиця 1 – Характеристики кристалогідратів

Речовина	Хімічна формула	Густина, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Температура плавлення, °С	Теплота плавлення	
				$10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{Вт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}$
Натрій ацетат	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1450	58	272,4	75,67
Галун алюмомідний	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1640	93,5	285,8	79,39
Калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль)	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1790	70 – 80	181,4	50,39
Кобальт азотнокислий	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1870	55	122,3	33,97
Натрій борнокислий (тет- раборат)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2520	84	71,6	19,89
Магній азотнокислий	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1500	95	160,1	44,47
Нікель азотнокислий	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2050	55,6	152,5	42,36
Натрій сірчанокислий (глауберова сіль)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1554	32,2	251,4	59,83
Натрій вуглекислий	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1442	22 – 36,1	247,6	68,78
Кальцій хлористий	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1634	28,9–38,9	174,3	48,42

Для забезпечення постійного об'єму при плавленні-кристалізації використовують пластикові капсули або вводять в якості наповнювача полімерне в'язуче.

Найбільш вигідним є введення плавкого тіла в якості наповнювача в полімерне в'язуче. В результаті чого отримують формостійкі теплоакумуючі матеріали. Такі матеріали еластичні, допускають механічну обробку, достатньо міцні при температурі нижче температури плавлення наповнювача. У таких системах полімер являє собою сітку, що утримує плавкий наповнювач. При підборі пари плавкий наповнювач - полімер необхідно враховувати їх термодинамічну сумісність. Ступінь наповнення таких матеріалів не перевищує 70 - 74% від повного об'єму композиції [9].

Таблиця 2 – Основні параметри ТАМ органічних сполук

Речовина	Густина, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	Температура плавлення, °С	Теплота плавлення	
			$10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$	$\frac{\text{Вт} \cdot \text{год}}{\text{кг}}$
Міристинова кислота, C_{14}	962,2	58	203,6	55,56
Маргарина кислота, C_{17}	857,8	68	216,6	60,17
Стеаринова кислота, C_{18}	847,0	70	181,8	50,5
Парафін високоплавкий, C_{32}	781,4	73	212,0	58,89
Церезинова фракція	870,0	70 – 80	165,1	45,86
Парафін, C_{24}	778,6	51,1	141,2	39,22
Діфініл	1180	70,5	121,5	33,75
Парафін, $\text{C}_{14} - \text{C}_{16}$	764 – 777	51,6	150,8	41,89

При робочих температурах від 500 до 1600 °С застосовуються, як правило, сполуки та сплави лужних і лужноземельних металів. Істотним недоліком застосування сполук металів є низький коефіцієнт теплопровідності, корозійна активність, зміна об'єму при плавленні.

В таблиці 3 наведені теплофізичні властивості високотемпературних матеріалів, придатних для акумулювання теплоти фазового переходу [2].

З перерахованих у таблиці речовин фторид літію має найвищу теплоту плавлення; він також має саму високу вартість. Майже така ж теплота фазового переходу і відповідна температура плавлення гідроксиду літію дозволяють використовувати цю речовину для багатьох процесів. Однак вартість її також висока. Усі солі характеризуються низькою теплопровідністю і великою зміною об'єму в процесі плавлення. Метали мають високу теплопровідність, деяким з них властива висока густина енергії.

В сумішах дорогі речовини з гарними теплоакумуючими властивостями можуть бути використані разом з дешевими, при цьому теплова ємність залишається майже незмінною.

Таблиця 3 – Теплофізичні характеристики високотемпературних ТАМ

Середовище / масовий склад	Температура плавлення $t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Густина, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$		Теплота фазового переходу, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	Питома теплоємність, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$		
		$\rho_{тв}$	$\rho_{р}$		$c_{тв}$	$c_{р}$	
Чисті речовини							
LiNO ₃	252	2310	1776	530	2,025	2,04	
NaOH	318	2130	1780	160	2,01	2,09	
LiOH	471	1425	1385	1080	3,3	3,9	
LiF	848	2600	1700	1050	2220	2450	
Суміші							
48 NaCl/52 MgCl ₂	450	2225	1610	431	0,92	1,0	
33 NaCl/67 CaCl ₂	500	2160	1900	282	0,84	1,0	
35 Li ₂ CO ₃ /65 K ₂ CO ₃	505	2265	1960	345	1,34	1,76	
88 Al/12 Si	579	2553	2445	515	1,49	1,27	
67 LiF/33 MgF ₂	741	–	–	900	–	–	
67 NaF/33 MgF ₂	832	2690	2190	618	1,42	1,38	

Для ТАМ з фазовим переходом можна зробити висновок, що типові значення їх теплоти плавлення знаходяться в інтервалі 170 – 270 кДж/кг, а для окремих систем (середньо- і високотемпературних) досягає до 1000 кДж/кг, що робить їх конкурентоспроможними у порівнянні з гарячою водою. Іншою важливою перевагою ТАМ є те, що акумульоване тепло можна потім виділити практично при постійній температурі. Основні недоліки пов'язані з їх низькою теплопровідністю, горючістю (для парафінів), корозійною активністю і переохолодженням перед кристалізацією (для кристалогідратів). Крім того, для тривалого зберігання акумульованого тепла знову ж таки потрібна ефективна теплоізоляція, що значно збільшує вартість акумулятора.

Таким чином, вище розглянуті методи акумулювання тепла – одні з основних та найбільш поширених методів (запасання «фізичного» тепла за рахунок теплоємності води або гравію, плавлення матеріалів з фазовим переходом - парафінів, гідратів солей та евтектик). Порівняння основних енергоакумулюючих характеристик різних методів акумулювання представлено в таблиці 4 [3].

Таблиця 4 – Порівняльні характеристики різних методів акумулювання тепла

Властивості матеріалу	Розмірність	Теплоакумулюючі матеріали			
		Теплоємкісні матеріали		Матеріали з фазовим переходом	
		камінь	вода	органічні	неорганічні
Прихована теплота плавлення	кДж/кг	–	–	190	230
Питома теплоємність	кДж/кг	1,0	4,2	2,0	2,0
Густина	кг/м ³	2240	1000	800	1600
Маса матеріалу для акумулювання 10 ⁶ кДж	кг	67000	16000	5300	4350
Об'єм матеріалу для акумулювання 10 ⁶ кДж	м ³	30	16	6,6	2,7

Вищезгадані методи акумулювання є досить простими в практичній реалізації. Порівнюючи їх, видно, що акумулювання тепла за допомогою матеріалів з фазовим переходом є більш перспективним, оскільки ТАМ з фазовим переходом мають більшу густину акумулювання енергії ніж теплоємкісні матеріали. А при усуненні недоліків, які виникають під час використання матеріалів з фазовим переходом, їх можна широко використовувати для акумулювання теплової енергії.

Література

1. Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials // Solar Energy. – 1983. – Vol. 30. – P. 313-332.
2. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулирование энергии: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1987. – 272 с.

3. Hasnain S.M. Review on sustainable thermal energy storage technologies // Energy Convers. Mgmt. – 1998. – Vol. 39, №11. – P. 1127-1138.
4. Левенберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстрем В. А. Аккумуляция тепла. – К.: Техника. – 1991. – 112 с.
5. Сотникова О.А., Турбин В.С., Григорьев В.А. Аккумуляторы теплоты теплогенерирующих установок систем теплоснабжения// АВОК. – 2003. – № 5. – С. 40-44
6. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Мозговой А. Г., Шпильрайн Э. Э., Дибиров М. А., Бочков М. М., Левина Л. Н., Кенисарин М. М // ТФЦ. – М.:ИВТАН. – 1990. –№ 2 (82) – 105 с.
7. Himran S. Suwono A, Mansoori GA. Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium // Energy Sources. – 1994. - Vol 16. – P. 117-145.
8. Feldman D. Shapiro M.M. Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage // Solar Energy Mater. – 1989. – Vol. 18. – P. 201-217.
9. Коринчевская Т.В. Теплоаккумулирующие материалы с фазовым переходом // Тези Всеукр. конф молодих учених «СММТ-2008». – Київ – 12-14 листопада 2008. – С. 55.

УДК. 662.6/7:57

ПЕРСПЕКТИВЫ БИОТОПЛИВА В УКРАИНЕ

Перетяка С.Н. канд. техн. наук, доцент
Одесская национальная академия пищевых технологий

В статье рассмотрены перспективы использования разных видов биотоплива в Украине. Определены наиболее перспективные направления развития производства биотоплива для отечественных условий. Приведены преимущества от использования различных видов биотоплива и риски связанные с производством определенных возобновляемых энергоносителей.

The article describes the prospects of using different types of biofuels in Ukraine. The most promising directions of development of biofuel production for local conditions. We present the advantages of the use of biofuels and the risks associated with production of certain renewable energy.

Ключевые слова: биотопливо, пеллеты, биоэтанол, биодизель, биогаз, отходы.

Добывая четверть природного газа и 15 – 18 % нефти от необходимого количества, Украина всегда будет стоять перед выбором или сократить потребление, или найти им замену. В качестве замены на сегодняшний день на первом месте стоит биотопливо [1-3]. Под этим термином скрывается любая органика, используемая в качестве энергоносителя. Пеллеты (спрессованная стружка) для котельной или камин, обычные дрова – все это биотопливо. Но чаще под биотопливом понимается продукт – полученные из биомассы в результате химической реакции жидкость или газ, которые используются как моторное топливо (рисунок 1). Таким образом, условно, существуют четыре основных направления производства биотоплива: пеллеты, биоэтанол, биодизель, биогаз.

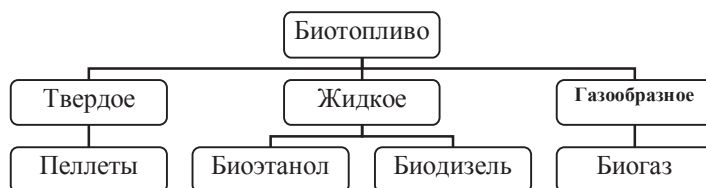


Рис. 1 – Классификация биотоплива

Почти все производство представлено сейчас биоэтанолом, биодизелем и биогазом получаемыми из сельхозсырья или отходов. Биоэтанол представляет собой технический спирт, продукт брожения содержащей сахар и крахмал органики (сахарного тростника, кукурузы, пшеницы, картофеля и т.п.). Биодизель обычно получают из богатых маслами культур (рапс, пальма, соя и т.п.) после реакции с метиловым спиртом и щелочью. Биогаз образуется при анаэробном сбраживании органических веществ (отходы животноводства, производства спирта и пива) [3]. По своим физическим и теплотехническим свойствам предлагаемые заменители традиционных энергоносителей существенно отличаются от первых, так и ме-