Міністерство освіти і науки України

**Національний університет біоресурсів і природокористування України**

КОМБІНОВАНІ АКУМУЛЯТОРИ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ ФАЗОПЕРЕХІДНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З НАНОЧАСТИНКАМИ МЕТАЛІВ

1. **АНТИПОВ Євген олексійович** – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри теплоенергетики Національного університету біоресурсів і природокористування України
2. **ТРОХАНЯК Віктор іванович** – кандидат технічних наук, асистент кафедри теплоенергетики Національного університету біоресурсів і природокористування України

**РЕФЕРАТ**

**Київ – 2018**

***Актуальність роботи.*** Обмеженість традиційних паливно-енергетичних ресурсів (газоподібного, рідкого й твердого палива), постійне зростання цін на них, а також негативний вплив продуктів їх згоряння на навколишнє середовище, свідчать про необхідність створення й практичного використання комбінованих систем енергозабезпечення споживачів, у тому числі й з використанням акумуляторів енергії різних типів, що дає змогу не лише підвищити ефективність використання теплової та електричної енергії, а й знизити її вартість.

З усіх типів існуючих конструкцій теплоакумуляторів найбільш перспективними є акумулятори теплоти з фазовими або хімічними перетвореннями акумулюючого матеріалу, які дозволяють забезпечити високу щільність накопиченої енергії і стабільну температуру на виході з теплового акумулятора. До недоліків таких акумуляційних апаратів можна віднести їх високу вартість та трудомісткість виготовлення теплообмінної поверхні. Одним з можливих шляхів удосконалення такого обладнання, як найбільш перспективний, варто відзначити варіант створення акумулятора енергії, в якому поєднані ємнісне та акумулювання теплоти фазових перетворень акумулюючого матеріалу з використанням двох джерел первинної енергії, а саме: теплової та електричної. Таким чином, з’являється можливість знизити вартість акумульованої енергії порівняно з використанням декількох окремих незалежних джерел енергії, способи накопичення енергії яких поєднані в такому обладнанні. Відповідно до цього, виникає необхідність проведення фізичного моделювання процесів тепло- і масопереносу при акумулюванні енергії, що дасть змогу розробити нові або вдосконалити існуючі конструкції теплових акумуляторів. Вирішення зазначених задач є актуальним для забезпечення потреб у тепловій та електричній енергії побутових споживачів, індивідуальних фермерських господарств, житлових будинків котеджного типу тощо.

***Метою*** роботи є розробка основ нового, комплексного підходу у проведенні досліджень, спрямованих на підвищення робочих характеристик акумуляторів теплоти при використанні фазоперехідних теплоакумулюючих матеріалів органічного походження, що мають наповнювачі у вигляді наночастинок металів. Для її досягнення було вирішено наступні ***завдання***:

- обґрунтовано необхідність розробки удосконаленої конструкції акумулятора теплоти на основі фазоперехідних органічних сполук з наповнювачами у вигляді наночастинок металів;

- виконано комп’ютерне моделювання процесів тепло- і масопереносу в акумулюючому матеріалі фазового переходу теплоакумулятора удосконаленої конструкції на основі результатів теоретичних досліджень;

- проведені експериментальні дослідження процесів плавлення/кристалізації теплоакумулюючого матеріалу з побудовою фізичної моделі потоку;

- досліджено вплив багаторазового циклічного нагрівання та охолодження на теплофізичні властивості, зокрема термостійкість, в залежності від типу теплоакумулюючого матеріалу та його компонентного складу;

- проведено порівняльний аналіз теплоакумуляційної ефективності запропонованої конструкції акумулятора теплоти фазового переходу з традиційними теплоакумуляторами.

***Об’єкт дослідження*** – вплив наповнювачів у вигляді наночастинок металів на інтенсивність процесів плавлення/кристалізації акумулюючого матеріалу органічного походження та ефективність роботи акумулятора теплоти фазового переходу в/та системі(и) комплексного енергозабезпечення споживачів у цілому.

***Методи дослідження*** – експериментальні дослідження та числове моделювання процесів тепло- і масопереносу в акумуляторах енергії виконано за допомогою програм для дво- і тривимірного моделювання «COMSOL Multiphysics 3.5а» та ІЧ спектроскопії з Фур’є перетворенням, а процесів перетворення та акумулювання енергії в системі комплексного енергозабезпечення з оцінкою їх впливу на ефективність її роботи загалом – методом імітаційного моделювання, який реалізовано в програмному пакеті «Matlab Simulink».

***Наукова новизна одержаних результатів*** полягає в наступному.

Розроблено наукові основи нового, комплексного підходу у вивченні теплофізичних процесів і властивостей нових акумулюючих матеріалів, які мають іншу структуру, а саме, наповнювачі у вигляді наночастинок металів, в тому числі оптичними методами, який *у світовій та вітчизняній науці* *був* *вперше* *застосований для дослідження зазначених процесів під час плавлення/кристалізації об’єму теплоакумулюючого матеріалу* органічного походження з наповнювачами у вигляді наночастинок металів *навколо декількох циліндричних джерел теплоти з гладкою поверхнею*. Зокрема вперше:

* на основі закономірностей взаємовпливу теплових і електричних джерел енергії на процеси перетворення й накопичення енергії обґрунтовано можливість її комбінованого акумулювання в одному апараті;
* досліджені закономірності вільноконвективного теплообміну під час фазових перетворень акумулюючого матеріалу *навколо декількох циліндричних джерел теплоти з гладкою поверхнею* та оцінено їх вплив на інтенсивність процесів тепло- і масопереносу в різні моменти часу;
* отримано залежність коефіцієнта корисного використання маси акумулюючого матеріалу від геометричних параметрів та потужності первинного джерела енергії, на основі якої запропоновано більш ефективну конструкцію комбінованого акумулятора енергії;
* визначено граничний радіус поширення теплоти для розміщення циліндричних джерел електричної та теплової енергії в корпусі комбінованого акумулятора енергії, що підвищує енергетичну ефективність робочих характеристик апарату;
* отримано параболічну залежність між граничним радіусом радіального поширення теплоти в масиві акумулюючого матеріалу та геометричними параметрами теплообмінної поверхні, що уможливлює проведення «зарядки» і «розрядки» апарата з максимальною ефективністю;
* встановлено вплив багаторазового циклічного нагрівання й охолодження на структуру і морфологію фазоперехідних акумулюючих матеріалів методом спектроскопії комбінаційного розсіяння світла.

**Результати досліджень викладено** у 54 наукових працях, з яких: 2 монографії, статей у фахових та інших наукових виданнях – 31, свідоцтв про реєстрацію авторського права на винахід – 1, матеріалів наукових конференцій – 20. Новизну та конкурентоспроможність технічних рішень підтверджено 3 актами впровадження. За даною тематикою захищена 1 кандидатська дисертація.

***Практична значимість*** виконаного дослідження має декілька пріоритетних аспектів у галузі енергозбереження: оптимізовано технологію виготовлення високоефективних теплових акумуляторів на основі фазоперехідних матеріалів органічного походження з наповнювачами у вигляді наночастинок металів, яка дозволить підвищити енергоефективність систем опалення приміщень на основі електричного теплоакумулювання, які працюють з використанням пільгового нічного тарифу на електричну енергію, знизити енерговитрати на підтримання в них оптимального мікроклімату порівняно з існуючими системами; розроблені методика розрахунку удосконаленої конструкції акумулятора теплоти фазового переходу на основі органічних сполук з наповнювачами у вигляді наночастинок металів та підготовлені практичні рекомендації виготовлення основних елементів такого теплоакумулятора, які доповнять та частково замінять застарілі на сьогодні методики розрахунку та виготовлення таких апаратів; розроблено вдосконалену конструкцію комбінованого акумулятора енергії, яка відрізняється від зразка-аналогу хвилеподібним дном і додатковим оснащенням багатоярусними електричними підігрівачами, що підвищує ефективність та стабільність енергозабезпечення споживачів на 15–20 %.

Основні положення цієї роботи впроваджено в ТОВ «Завод енергетичного обладнання «ДАН», ПАТ «Акціонерне товариство «Південтрансенерго», а частина з них, як методичне забезпечення, використовується в навчальному процесі кафедри теплоенергетики Національного університету біоресурсів і природокористування України при викладанні дисциплін «Альтернативні джерела енергії» та «Теплоенергетичні установки і системи» під час підготовки фахівців технічних спеціальностей.

1. **Фізичні основи для створення та аналіз існуючих конструкцій акумуляторів теплоти фазового переходу**

Аналіз різних способів акумулювання виявив, що найбільш перспективним типом теплових акумуляторів є акумулятори теплоти фазового переходу періодичної дії. На даний час при виробництві теплових акумуляторів використовується велика кількість різних фазоперехідних матеріалів, серед яких найбільшу розповсюдженість отримали парафіни. Ці матеріали є стабільними, добре перероблюваними, некорозійними, такими, що відштовхують воду та мають низьку вартість. Проте, властива парафіну низька теплопровідність є основним недоліком, що спричинює ріст теплового опору протягом процесу зміни фаз, коли інтерфейс рідина – тверде тіло відходить від поверхні віддачі тепла. Ріст теплового опору спричинює відчутне зменшення тривалості періоду заряду/розряду акумулятора. У працях вітчизняних та закордонних спеціалістів Н. Н. Карнаухова, В. В. Шульгіна, М. І. Куколева, С. Д. Гулина, Н. В. Глухенко, А. А. Сорокина, М. А. Россіхіна, О. Шатца, А. Пелліке, М. Куто та інших, виконано наукове обґрунтування та розроблено методику розрахунку акумуляторів теплоти фазового переходу капсульного типу. Разом з тим, на основі аналізу робіт В. Д. Александрова, B. C. Мартиновського, М. І. Куколева, Д. С. Адрова, І. В. Грицука, А. М. Гущина, Ю. Ф. Гутаревича та інших, можна зробити висновок про необхідність покращення умов «заряду» акумуляторів та вжиття заходів щодо інтенсифікації процесів як тепловідводу, так і зберігання теплової енергії в акумуляторах теплоти фазового переходу існуючих конструкцій. Відзначено, що ефективність роботи акумуляторів значно впливає на загальний ексергетичний коефіцієнт корисної дії всієї системи енергоживлення. До того ж, на сьогодні, у наукових роботах відсутня детальна інформація щодо комплексних експериментальних досліджень процесів переносу енергії, які відбуваються під час фазових перетворень акумулюючого матеріалу.

1. **Комп’ютерне моделювання процесів тепломасообміну при фазових перетвореннях акумулюючого матеріалу**

На основі аналізу конструкцій існуючих акумуляційних апаратів в середовищі COMSOL Multiphysics 3.5а розроблено аксонометричну модель акумулятора теплоти фазового переходу досліджуваної конструкції. Вважаємо, що теплоносій надходить в акумулятор і рухається вздовж нагрівальних труб, віддаючи або поглинаючи при цьому теплову енергію, яка накопичується чи відбирається від акумулюючого матеріалу. Математична модель процесів тепло- і масопереносу при фазових перетвореннях акумулюючого матеріалу включає в себе рівняння Нав’є-Стокса та рівняння конвективного теплопереносу.

У результаті проведеного числового моделювання встановлено наявність трьох стадій плавлення теплоакумулюючого матеріалу: в першій стадії відбувається перенос теплоти від теплових джерел до матеріалу кондуктивним шляхом; у другій стадії – конвективним шляхом, який супроводжується інтенсивним плавленням акумулюючого матеріалу; третя стадія характеризується перегрівом розплавленої маси матеріалу. При цьому, виявлено наявність зон низької швидкості плавлення акумулюючого матеріалу, який знаходиться під нижнім рядом теплових джерел. Відмінність значень температур на початковій і кінцевій стадії плавлення в об’ємах матеріалу верхнього та нижнього рівнів не перевищує ±5÷7 ºС. Задля кращого прогріву акумулюючого матеріалу в нижніх областях тавизначення оптимальних відстаней між нагрівальними елементами проведено серію модельних розрахунків, в яких змінювалися розміри та геометрія розташування теплових джерел в об’ємі матеріалу. В результаті числових розрахунків знайдено граничну відстань (радіус) між тепловими джерелами, що дало змогу зменшити масогабаритні показники акумулятора теплоти та підвищити його акумуляційну здатність. Для різних параметрів циліндричної теплообмінної поверхні отримано значення граничного радіуса *R* радіального поширення теплоти в об’ємі акумулюючого матеріалу, який, наприклад, для парафіну, при діаметрі нагрівальної труби *dз* = 21,25 мм, становить *R* = 30 мм.

Аналіз результатів проведеного числового моделювання дає змогу зробити такий висновок: *розміщення нижнього ряду нагрівальних елементів від дна та стінок корпусу акумулятора, слід виконувати на відстані, яка не перевищує значення граничного (кінцевого) радіуса R*.

1. **Експериментальне дослідження процесів теплообміну та їх вплив на ефективність роботи акумулятора теплоти фазового переходу**

Експеримент виконано на розробленій авторами експериментальній установці, основним елементом якої є дослідний модуль, який являє собою виготовлену із сталі, заповнену твердим акумулюючим матеріалом фазового переходу, горизонтально орієнтовану ємність (корпус) у формі паралелепіпеда: заввишки *H* = 240 мм, завдовжки *L* = 500 мм, завширшки
*B* = 300 мм. Для забезпечення умови радіального поширення теплоти в масиві акумулюючого матеріалу, за умовний час роботи апарата *τ* ≈ 28800 с, у межах
*R* ≤ 40 мм, як горизонтальні циліндричні джерела теплоти використано трубний пучок, який складається з 8 сталевих труб (*dз* = 21,3x2,8 мм) розташованих по центру ємності в рівномірному шаховому порядку паралельно до дна корпусу модуля. Наявна запірна арматура дає змогу комбінувати різні робочі варіанти розташування нагрівальних труб у пучку: шахове або коридорне. Система автоматичного управління та контролю за основними параметрами (тиск, температура) роботи дослідного модуля, яка виконана на базі блоку цифрового USB-термометра серії MP707R, забезпечує нагрівання або охолодження акумулюючого матеріалу з одночасним підтриманням заданої температури теплоносія з подальшою реєстрацією та візуалізацією отриманих результатів і контролем параметрів у режимі on-line. Як акумулюючий матеріал використано парафін марки Т-3. Маса парафіну в робочій камері *Мтам*= 26,1 кг. Теплофізичні властивості акумулюючого матеріалу визначали за результатами спеціальних лабораторних досліджень, а теплоносія (води) – на основі відомих табличних значень. За досліджувані фактори впливу вибрано такі: температура та швидкість руху теплоносія. Як параметри оптимізації: коефіцієнт корисного використання маси акумулюючого матеріалу та ступінь прогріву матеріалу нижніх рівнів.

На основі опрацювання відео- та фотофайлів, отримано профілі плавлення «тверде тіло – розплав» для різних моментів часу. Їх аналіз свідчить про наявність декількох різних фаз плавлення. У першій фазі перенесення тепла від джерела до межі поділу фаз здійснюється за рахунок кондуктивної складової теплового потоку, у другій та третій – конвективної. Виявлено, що для другої фази плавлення характерним є максимальне значення приросту маси розплавленої речовини за одиницю часу. Третя фаза характеризується сповільненням приросту маси розплаву в нижній частині робочого об’єму, де спостерігається поява зон низької швидкості плавлення акумулюючого матеріалу, названих далі «застійними зонами», температура яких на 10–12 % нижча, ніж в області інтенсивних циркуляційних течій рідини. При цьому, велика кількість теплоти витрачається на перегрів розплавленого об’єму матеріалу у верхній частині теплоакумулятора. Тривалість такого «перегріву» становить щонайменше 25 % від загального часу роботи акумулятора в режимі «заряд».

Робота апарата в режимі «розряд» на навантаження системи опалення «тепла підлога», дала змогу виявити такі закономірності: чим нижча температура теплоносія (за постійної температури акумулюючого матеріалу в початковий період роботи апарата), тим гірше відбирається акумульована теплота з об’єму, не дивлячись на те, що температурний напір (*Tкр – Твх.в*) зростає. Встановлено, що за низьких значень температури теплоносія відразу ж починають кристалізуватися прилягаючі до джерела теплоти шари матеріалу. При цьому, температура глибинних шарів на 27 % вища від температури шару закристалізованого матеріалу. Спостерігається як зниження теплового потоку, так і, відповідно, падіння коефіцієнту тепловіддачі під час «розряду» теплоакумулятора.

У підсумку, проведені експериментальні дослідження, підтвердили результати числового моделювання, на основі яких обґрунтовано необхідність розміщення нижнього ряду нагрівальних елементів від дна та стінок корпусу акумулятора, на осьовій відстані, яка дорівнює величині граничного радіусу *R*. Встановлено, що перевищення цієї величини на 20 % призводить до зменшення коефіцієнта корисного використання маси акумулюючого матеріалу на 7 %. Зазначений факт уможливлює мінімізацію застійних зон під час акумуляції теплової енергії та зменшення часу «зарядки» теплоакумулятора на 15–20 %.

1. **Розробка засобів для інтенсифікації процесів теплообміну та методики розрахунку оптимальних параметрів акумуляторів теплоти на основі акумулюючих матеріалів фазового переходу**

Для вдосконалення механізму відбору акумульованої теплоти від акумулюючого матеріалу фазового переходу, використано додаткові джерела внутрішнього підігріву акумулюючого матеріалу на основі саморегулюючих електронагрівних проводів.

Порівняльний аналіз досліджуваної та вдосконаленої конструкції акумулятора теплоти свідчить, що температура акумулюючого матеріалу в нижній частині стінки корпусу апарата, відповідно, на 7 та 15 % вища, ніж в аналогічному об’ємі матеріалу акумулятора теплоти попередньої конструкції з плоским дном. Визначено, що встановлення додаткових електричних нагрівальних елементів, забезпечило: підвищення ефективності відбору теплоти на 8–10 %, зменшення масогабаритних показників апарата на 10–15 %, зростання коефіцієнта корисного використання маси акумулюючого матеріалу на 36 % та збільшення тривалості роботи апарата в режимі «розряд» на 86 % за однакової теплової потужності зі зразком-аналогом. У підсумку, теплоакумулятор на основі парафіну майже в 14 разів ефективніше від акумулятора теплоти з твердим акумулюючим матеріалом, в 5 разів від традиційного теплового акумулятора з рідким матеріалом та майже в 3 рази – від конструкції зразка-аналога.

На основі числових розрахунків процесів тепло- і масопереносу в акумуляторі теплоти вдосконаленої конструкції встановлено параболічну залежність між граничним радіусом *R* радіального поширення теплоти в масиві акумулюючого матеріалу та геометричними параметрами теплообмінної поверхні – зовнішнім діаметром *dз* нагрівальної труби 1,45*dтр.з.*≥ *R* ≥ 1,25*dтр.з*, що дало можливість проводити «зарядку» і «розрядку» апарата з максимальною ефективністю.

У результаті, розроблено методику розрахунку та підготовлено практичні рекомендації щодо вибору конструктивних параметрів акумулятора теплоти фазового переходу, які можуть бути використані під час розроблення нових конструкцій таких апаратів.

1. **Оптичне дослідження температурних залежностей параметрів структурно-фазових перетворень парафінів та їх сумішей з наночастинками вуглецю та металів як нових теплоакумулюючих матеріалів**

Для встановлення впливу температури та домішок на структурні перетворення теплоакумулюючих речовин експериментальним шляхом, застосовано метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС, або в закордонній літературі – раманівська спектроскопія). У якості вихідного матеріалу, було використано парафін марки Т3. Для підвищення теплопровідності у досліджуваному парафіні було вибрано 3 види вуглецевих порошків, які випускаються вітчизняною промисловістю. Для того, щоб методично правильно проаналізувати вплив даних порошків на динаміку фазових переходів у суміші парафіну з конкретним порошком, спочатку було проведено дослідження структурних та коливних властивостей вихідних порошків, які відрізняються фракцією – 0.5, 0.2 та 0.1 мм.

Встановлено, що у спектрах КРС сумішей парафіну з порошками спостерігаються коливні смуги, пов’язані з коливаннями атомів вуглецю у графітовій матриці. При ретельному порівнянні частотних положень відповідних коливних смуг у спектрах КРС вихідного парафіну Т3 та його сумішах з наповнювачами, було встановлено що додавання теплопровідних наповнювачів не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні. Останнє свідчить про те, що порошки хімічно не реагують з матеріалом основної матриці. Хоча у коливних спектрах КРС смуги, пов’язані з наявністю вуглецю спостерігались. Це пояснюється тим, що частинки вуглецю мали достатній розмір та кількість речовини, щоб дати достатній сигнал.

У спектрах КРС сумішей з порошками, які мали фракції 0.2 мм і більше, сигнал, який вказує на наявність порошку зменшувався зі збільшенням температури. Тобто, частинки осідали на дно кювети після розплавлення парафіну. Тому в даній роботі відображено результати експериментів з порошками, які не мали ефекту осідання. Такі ефекти, на нашу думку, є шкідливими, адже після декількох робочих циклів теплового акумулятора буде відбуватись накоплення частинок наповнювача у місцях де температура робочої речовини була меншою, або взагалі на дні резервуару акумулятора.

Порівняння температурних залежностей параметрів Slateral (параметр, який характеризує ступінь латерального внутрішньоланцюгового порядку та локалізованого конформаційного порядку) для чистого парафіну та підсиленого теплопровідними наповнювачами показує зміщення температур основних структурно-фазових переходів для суміші парафіну Т3 з вуглецевим наповнювачем фракції 0.1 мм. У випадку використання мідного наповнювача також спостерігається зміщення положень перегину отриманої залежності структурного при збільшенні температури теплоакумулюючого матеріалу параметру Slateral, навіть у більшій мірі, ніж при використанні вуглецевих наповнювачів. Такі зміни свідчать про збільшення теплопровідності акумулюючого матеріалу.

У підсумку, отримано температурні залежності спектрів КРС і структурних параметрів для чистих парафінів та їх сумішей з металічними теплопровідними наповнювачами. Встановлено, що додавання останніх не впливає на частотне положення основних смуг, що характеризують коливання у парафіні, та покращує теплопровідні властивості парафіну з наповнювачами, спостерігається більш рівномірний розподіл теплового поля та зниження температури основних фазових переходів у підсилених теплоакумулюючих речовинах.

1. **Техніко-економічні показники акумуляторів теплоти на основі фазоперехідних акумулюючих матеріалів**

Аналіз отриманих у ході виконання роботи даних та результати розрахунків показують, що застосування електротеплоакумуляційних систем опалення з використанням акумуляторів теплоти на основі фазоперехідних теплоакумулюючих матеріалів органічного походження, що мають наповнювачі у вигляді наночастинок металів, дозволить не лише підвищити ступінь накопичення енергії, але й зменшити виробничі площі, що займає акумуляційне обладнання, скоротити енергетичні затрати на процес енергозабезпечення споживачів в цілому. Зазначеному сприяє існуюче положення про тарифне регулювання, яким введені відповідні тарифні коефіцієнти для двозонних та тризонних тарифів, диференційованих за періодами часу (постанова НКРЕ № 1262 від 04 листопада 2009 року). Попередні розрахунки показують, що економія вартості 1 Гкал теплової енергії за рахунок використання пільгової енергії при розрахунку за дво- та тризонними тарифами становить 52 % та 66 % відповідно. Разом з тим, використання таких систем електротеплоакумуляційного опалення сприятиме вирівнюванню «провалів» добових графіків навантаження ОЕС України.

Основні положення роботи було представлено на 12 національних та міжнародних конференціях, семінарах, з’їздах, що відносяться до наукових тематик Національного університету біоресурсів і природокористування України відповідно до цільових програм Міністерства освіти і науки України за темою: «Система комплексного енергозабезпечення споживачів із застосуванням альтернативних джерел та комбінованих акумуляторів енергії», яка входить до складу державної тематики «Енергозберігаючі технології і калориметрія» (номер державної реєстрації 0109U007107), «Новітні акумулятори теплової енергії на основі фазоперехідних теплоакумулюючих матеріалів» (номер державної реєстрації 0115U004845) та «Експериментальне дослідження, математичне моделювання і енергетична ефективність нових теплообмінних апаратів» (номер державної реєстрації 0114U002963).

**Автори : Антипов Євген Олексійович**

 **Троханяк Віктор Іванович**