

Ю.Ф. Снєжкін, В.А. Михайлик, Т.В. Корінчевська

Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, м. Київ

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОАКУМУЛЮЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

© Снєжкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Корінчевська Т.В., 2013

Наведено результати дослідження термічної стійкості композиційних теплоакумулюючих матеріалів на основі органічних сполук.

Ключові слова: акумулювання, фазовий перехід, термічна стійкість.

The results of the research of thermal stability of the composite thermal energy storage materials based on organic compounds are presented.

Key words: storage, phase change, thermal stability.

Вступ. В Україні, як і в усьому світі, гостро стоїть питання енергозбереження. Законом України “Про енергозбереження” визначені економічні заходи щодо забезпечення енергозбереження та шляхи його стимулювання [1]. У законі передбачені шляхи фінансування заходів щодо економії та раціонального використання паливно-енергетичних ресурсів.

При цьому економія енергетичних ресурсів є одним з головних завдань енергозбереження і може бути вирішена кількома шляхами. Один з них – підвищення ефективності перетворення первинної енергії в електроенергію та теплоту. До них можна зарахувати підвищення коефіцієнта корисної дії електростанцій, перехід на дешевші види палива, використання відновлювальних джерел енергії тощо. Інший шлях, який є доцільнішим для умов України, пов'язаний з підвищенням ефективності використання енергії безпосередньо у споживачів енергії. До цих заходів можна зарахувати перехід на досконаліші та менш енергомісткі технології, використання вторинних енергоресурсів та вирівнювання часових невідповідностей між виробленою енергією та потреби в ній за допомогою акумулювання енергії [2].

Застосування акумулювання дасть змогу зменшити втрати, які виникають у зв'язку з розбіжністю у часі піків і провалів виробництва та споживання енергії. Тому сьогодні актуальним є розроблення систем теплоакмуляційного електротеплопостачання, які акумулюють теплову енергію під час менших навантажень електричних мереж.

Перспективним методом акумулювання теплоти є використання властивостей деяких речовин і матеріалів на їхній основі перетерплювати фазовий перехід першого роду. Робота акумулятора у цьому випадку здійснюється за рахунок поглинання (плавлення) та виділення (кристалізація) теплоти в результаті циклічного нагрівання та охолодження робочого тіла з фазовим переходом.

Серед речовин з фазовим переходом органічні сполуки класу парафінів є одними з найпоширеніших теплоакумулюючих матеріалів (ТАМ), тому що здебільшого забезпечують високу густину акумулювання енергії, мають перехід в області температур, дозволених санітарними нормами для житлових приміщень, а в процесі багаторазового циклічного нагрівання та охолодження не погіршують свої теплофізичні властивості. Основним недоліком ТАМ на основі органічних сполук є їхня висока вартість, тому що такі матеріали виробляються переважно з високим ступенем очищення. З метою здешевлення теплових акумуляторів з фазовим переходом ми вивчили можливість застосування як ТАМ сумішей на основі органічних сполук, що випускаються промисловістю у великих обсягах.

Для досліджень були вибрані модельні суміші ливарного виробництва на основі парафіну, буровугільного та поліетиленового восків, що виготовляються підприємствами ТОВ “Хімвоск-

пром” (м. Олександрія). Перевірку можливості їх використання як ТАМ було виконано раніше методом диференціальної скануючої калориметрії: визначені інтервали температур та теплоти фазових переходів [3]. Встановлено, що суміші, які містять 85...90 % парафіну та 10...15 % – буровугільного воску, мають найбільшу питому теплоту фазових переходів (плавлення – 170,3...174,1 кДж/кг, кристалізація – 152,1...164,4 кДж/кг) і є придатними для акумулювання теплової енергії.

Проте для розробки теплоакумуляційного обладнання інформації лише про теплофізичні властивості ТАМ явно недостатньо. Серед експлуатаційних характеристик ТАМ термостійкість є однією з необхідних під час конструювання акумуляторів, від неї залежить максимально дозволена температура поверхні нагрівачів. Термостійкість визначається максимальною температурою, за якої матеріал упродовж тривалого часу не зазнає руйнівних змін.

Методи та об’єкти досліджень. Дослідженню термічної стійкості були піддані ТАМ, що являють собою суміші парафіну, буровугільного та поліетиленового восків (табл. 1).

Таблиця 1

Склад сумішей

| Суміш, № | Склад суміші, % | | |
|-------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| | парафін | буровугільний віск | поліетиленовий віск |
| 1 | 90 | 10 | |
| 2 | 85 | 15 | |
| 3 | 80 | 20 | |
| 4 | 75 | 20 | 5 |
| 5 | 70 | 20 | 10 |

Дослідження виконано у дериватографі Q–1000 (фірма “МOM”, Угорщина) [4] у динамічному режимі в повітряному середовищі у діапазоні температур 20...250 °С за швидкості нагрівання 3,8 К/хв за шкалою ваг 0–50 мг. Попередньо подрібнені зразки масою 136...159 мг розміщували у відкритий конічний платиновий тигель. Як інертний матеріал у тиглі порівняння використовували оксид алюмінію.

Методики проведення термічного аналізу викладені у [5–7].

Результати дослідження та аналіз одержаних даних. Результати дериватографічного дослідження ТАМ подані у вигляді кривих на дериваторах (рис. 1, 2), що відображають інформацію про стан зразка в процесі його нагрівання з постійною швидкістю. Криві Т та ТГ відображають зміну температури та маси зразка, а крива ДТГ показує, як змінюється швидкість втрати маси зразка, крива ДТА відображає зміну різниці температур зразка та інертної речовини і характеризує тип та величину теплового ефекту. У зіставленні криві ДТА та ДТГ дають можливість по кривій температури зразка визначити інтервали теплових ефектів, пов’язаних з фазовими перетвореннями, та температуру початку термічної деструкції.

У зв’язку з високою чутливістю ваг у початковій стадії нагрівання в результаті реакції коромисла ваг на розширення повітря в об’ємі печі на усіх дериватограмах відмічається незначне підвищення маси зразків, яке не має відношення до термостійкості досліджених ТАМ.

Розглянемо дериватограму суміші № 2 (рис. 1), що складається з 85 % парафіну та 15 % буровугільного воску і має максимальну питому теплоту плавлення (174,1 кДж/кг) та кристалізації (164,4 кДж/кг) [3]. На кривій ДТА в інтервалі 24...94 °С спостерігаємо пік плавлення з максимумами за температур 40, 60 та 79 °С. Висота піка залежить від чистоти компонентів, однорідності суміші та швидкості нагрівання. Площа, що знаходиться між лінією теплопоглинання кривої ДТА та найвірогіднішою передбачуваною базовою лінією ДТА дериватографа, пропорційна до теплового ефекту.

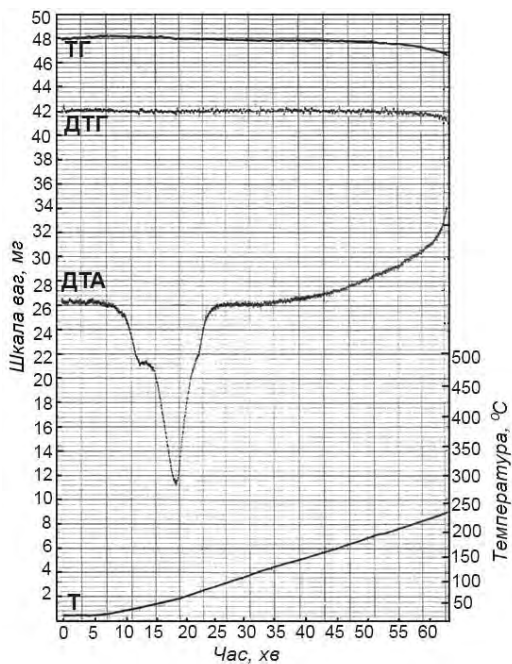


Рис. 1. Дериватограма модельної суміші № 2.
Маса зразка – 158,10 мг

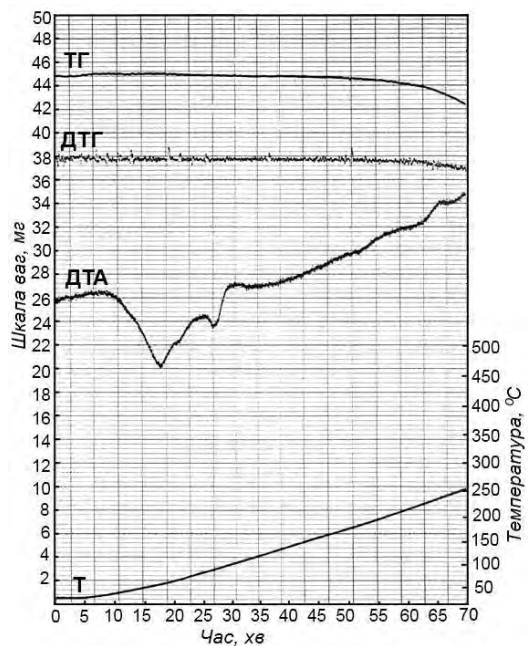


Рис. 2. Дериватограма модельної суміші №5.
Маса зразка – 144,45 мг

Як бачимо з кривих ТГ та ДТГ, під час фазового переходу маса зразка не змінюється. Після досягнення зразком температури 163 °С реєструється поступове зменшення його маси. Одночасно спостерігається зростання диференціальної температури (крива ДТА), що є наслідком підвищення температури зразка у результаті деструкційних екзотермічних процесів в матеріалі. Після реєстрації зміни маси зразків (табл. 2), достатньої для визначення температури початку деструкції і для запобігання забрудненню дериватографа продуктами термічної деструкції ТАМ, нагрівання припиняли.

Таблиця 2

Результати дослідження термічної стійкості ТАМ

| Суміш, № | Маса зразка, мг | Втрата маси внаслідок термічної деструкції матеріалу | | Температура початку термічної деструкції, °С |
|----------|-----------------|--|------|--|
| | | мг | % | |
| 1 | 150,50 | 1,50 | 0,99 | 167 |
| 2 | 158,10 | 1,35 | 0,85 | 163 |
| 3 | 144,05 | 1,55 | 1,07 | 159 |
| 4 | 136,75 | 2,00 | 1,44 | 170 |
| 5 | 144,45 | 2,50 | 1,73 | 150 |

Результати досліджень термічної стійкості сумішей № 1 та 3 наведені у табл. 2. Криві дериваторів сумішей № 1 та 3 мають характер, подібний до кривих дериватограми суміші № 2. Відмінність полягає у тому, що за збільшення вмісту в суміші буровугільного воску пік його плавлення стає вираженішим. З даних табл. 2 бачимо, що підвищення вмісту буровугільного воску у сумішах № 1 – 3 призводить до зменшення термічної стійкості ТАМ.

Введення у суміш поліетиленового воску (суміші № 4 та 5, табл. 1) з метою підвищення міцності ливарних моделей відбивається на температурному інтервалі плавлення. Піки плавлення сумішей зміщуються в бік вищих температур. Так, для суміші № 5 плавлення відбувається у межах 30...105 °С (рис. 2). На кривій плавлення ДТА з'являється характерний для поліетиленового воску максимум за температури 92 °С.

Добавка до складу суміші 5 % поліетиленового воску (суміш № 4) за рахунок зменшення вмісту парафіну підвищує термічну стійкість (табл. 2). Проте збільшення вмісту поліетиленового воску до 10 % (суміш № 5) зменшує термічну стійкість нижче від рівня, встановленого для суміші № 3.

Як бачимо з одержаних результатів, кожен із досліджених теплоакумулюючих матеріалів має свою температуру початку термічної деструкції, яка залежить від його складу і знаходиться у межах 150...170 °С.

Висновок. Проаналізувавши отримані дані, можна стверджувати, що досліджені композиційні ТАМ на основі парафіну, буровугільного та поліетиленового восків, які використовуються у ливарному виробництві як модельні суміші, мають доволі високу термічну стійкість, що повністю задовольняє умови використання їх як робочі тіла теплових акумуляторів, оскільки фазові переходи в них відбуваються в інтервалі температур 30...103 °С.

Одержані значення температур початку термічної деструкції ТАМ можуть бути використані під час розроблення та конструювання теплових акумуляторів.

1. Закон України “Про енергозбереження”. – [Електронний ресурс] // Законодавство України [сайт]. – Режим доступу: – <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/74/94-вр>. 2. Бекман Г. Тепловое аккумулярование энергии / Г. Бекман, П. Гилли; пер. с англ. В.Я. Сидоров, Е.В. Сидоров; под ред. В.М. Бродянского. – М.: Мир, 1987. – 272 с. 3. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов на основе органических соединений / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снежкин, Т.В. Коринчевская, А.С. Парняков, В.А. Постников // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, №5. – С. 96–103. 4. Дериватограф системы Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л. Теоретические основы. – Будапешт: Венгерский оптический завод, 1974. – 146 с. 5. Берг Л.Г. Введение в термографию. – 2-е доп. изд. / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395 с. 6. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красивина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с. 7. Топор Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н.Д. Топор, Л.П. Огородникова, Л.В. Мельчакова. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.