

УДК 536.242, 621.643, 620.175
DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v88i1.2961>

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕПЛОАКУМУЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Коник А.В. к.т.н., с.н.с., Декуша Г.В. к.т.н., ст. досл.
Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ

Анотація. Застосування теплоаккумуляційних матеріалів (ТАМ) в системах акумуляції тепла та теплових акумуляторах дає поштовх до пошуку нових акумуляційних рідин з певними технічними характеристиками, що будуть відповідати індивідуальним умовам експлуатації. Пошук складових теплоаккумуляційного матеріалу та його технічні характеристики є актуальним предметом досліджень у сучасній тепловій енергетиці. Особлива увага приділяється ТАМ, що працюють з низькопотенційними джерелами енергії, що відповідає розвитку концепції безкарбонової енергетики.

У запропонованій статті представлено результати експериментальних досліджень водневого показника і густини теплоаккумуляційного матеріалу, що використовується у дослідному зразку мобільного теплового акумулятора МТА-0,5МВт створеного за державним замовленням у Інституті технічної теплофізики НАН України. Теплоаккумуляційний матеріал складається з речовин, що широко представлені на ринку України, є не токсичними, вибухо- і пожежобезпечними та екологічними. Дослідження проведено за стандартними методиками.

Для досліджень відібрано чотири зразки – вода (контрольний зразок), ТАМ до застосування та після двох і чотирьох опалювальних сезонів, відібраних з акумулятора ємнісного типу дослідного зразка МТА-0,5МВт. Отримані результати зміни рН і густини свідчать про доцільність застосування теплоаккумуляційних матеріалів на основі багатофункціональних порошків у діапазоні температур від 20 до 90°C, оскільки рідини залишаються нейтральними, а зміни густини відбуваються в межах 1–2%.

Ключові слова: тепловий акумулятор ємнісного типу, теплоаккумуляційна матеріал, водневий показник, густина.

Теплоаккумуляційні матеріали (ТАМ) – акумуляційні рідини або матеріали з фазовим переходом [1, 2], що використовуються в системах акумуляції тепла та теплових акумуляторах, наразі широко застосовуються, а їх теплофізичні і експлуатаційні характеристики викликають інтерес та потребують відповідних досліджень [3, 4].

Однак, вибір такого матеріалу, як правило, це не універсальне рішення. ТАМ вибираються або створюються нові композиції в залежності від експлуатаційних характеристик системи – робочого діапазону температур, геометрії і конструктивних особливостей акумуляційної системи, економічних та екологічних параметрів тощо. Тому, інформація стосовно фізико-хімічних, теплофізичних характеристик та експлуатаційних параметрів акумуляційних матеріалів є актуальним предметом досліджень [5].

В Інституті технічної теплофізики НАН України було створено дослідний зразок мобільного теплового акумулятора МТА-0,5МВт [6], в якому у якості одного з теплоносіїв було застосовано ТАМ на основі багатофункціональних порошків, опис яких представлено нижче.

Метою роботи є дослідити зміни водневого показника та густини теплоаккумуляційного матеріалу в робочому діапазоні температур від 20 до 90°C, а також встановити вплив строку експлуатації на вказані характеристики.

Для досягнення поставленої мети необхідно зразки ТАМ різних термінів використання в мобільному тепловому акумуляторі МТА-0,5МВт дослідити класичними методами описаними нижче. Провести оцінку їх працездатності у різні терміни експлуатації.

Склад і параметри досліджуваних зразків теплоаккумуляційного матеріалу. Для отримання складу теплоаккумуляційного матеріалу були проведені комплексні дослідження теплофізичних параметрів ТАМ, що детально описані і викладені у [7]. У результаті було отримано теплоаккумуляційний матеріал, що складається з 5 речовин у наступному співвідношенні компонентів, % [8]:

- антифриз на основі бішофіту (магнію хлориду гексагідрату $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	50–20
- ксантанова камедь $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n$	10–0,5
- карбоксиметилцелюлоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	10–0,5
- консервуюча речовина	1–0,1
- вода	решта.

Оскільки багатофункціональні порошки мають особливості при їх застосуванні (розчинені), було розроблено технологічний комплекс для приготування ТАМ у промислових масштабах [9]. Хімічні та фізичні властивості багатофункціональних порошків на прикладі полісахаридів широко використовуються у багатьох галузях промисловості [10]. Основною перевагою природних рослинних полісахаридів є їх безпеч-

ність, екологічність та низька вартість. Хімічно модифіковані похідні полісахаридів набувають необхідних технологічних властивостей, що значно розширює сферу їх застосування. Розглянемо їх основні характеристики, оскільки вони безпосередньо визначають властивості ТАМ.

Ксантанова камедь ($C_{35}H_{49}O_{29}$)_n – природний полісахарид рослинного походження, у харчовій промисловості відноситься до групи стабілізаторів та загусників (E415). Добре розчинна у теплій та гарячій воді, утворює в ній близьку за структурою до гелю тримірну сітку, але меншої в'язкості. Водний розчин ксантану стійкий до дії кислот та лугів, високих (до 120°C) та низьких (до –18°C) температур, ферментів та спиртів. Своєрідні реологічні властивості ксантанової камеді та висока термостабільність обумовлюють її широке використання в якості стабілізуючого агенту у системах на водній основі у різних галузях промисловості [11].

Гуарова камедь – натуральний продукт виготовлений із бобів гуару, що на 70% складається з вищого гетерополісахариду галактоманнану (молекулярна маса >20000 Да). Широко використовується як стабілізатор, загусник, засіб для капсулювання та як речовина, що має здатність уповільнювати процес кристалізації води в продуктах (E 412) [12]. Водні розчини гуарової камеді проявляють буферні властивості та зберігають свою стабільність при pH 4,0–10,5. При температурах вище 100°C гуарова камедь менш термостабільна ніж ксантанова камедь.

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) – продукт переробки целюлози, в молекулі якої карбоксиметильна група ($-CH_2-COOH$) з'єднана з гідроксильними групами глюкозних мономерів. КМЦ є одним із найперспективніших матеріалів у багатьох передових галузях завдяки високим технологічно-функціональним властивостям та недорогому процесу синтезу. Крім функції загусника у харчовій та косметичній галузях, вона входить до складу наповнювачів для акумуляторів холоду [13].

КМЦ і ксантанова камедь додаються у антифриз на основі бішофіту (магнію хлориду гексагідрату $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), що є типовою незамерзаючою речовиною представленою на ринку України. Основні параметри антифризу на основі бішофіту викладено у таблиці 1 [14]. У експериментах використовували антифриз, розрахований на температуру до –30°C.

Отже, для досліджень було відібрано і пронумеровано наступні зразки:

№1 – вода (контрольний зразок);

№2 – зразок ТАМ після 4 опалювальних сезонів, відібрано з теплового акумулятора ємнісного типу;

№3 – зразок ТАМ після 2 опалювальних сезонів, відібрано з теплового акумулятора ємнісного типу;

№4 – ТАМ до термоцикування, не використовувався у тепловому акумуляторі.

Прилади та методи вимірювань. Зміну водного показника зразків ТАМ в діапазоні температур 20–100°C визначали за допомогою рН-метра HI 9321 HANNA Instruments, технічні характеристики якого наведені в таблиці 2.

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні показники Defreeze

Показник	–30°C	–50°C
Зовнішній вигляд	світло-жовтий-	
Температура кипіння	+116°C	+116°C
Початок кристалізації	–21°C	–41°C
Температура замерзання	–30°C	–50°C
Густина (20°C)	1117–1250 кг/м ³	
Значення рН	7–8,9	
Спінювання	відсутнє	
Об'ємне розширення (100°C)	0,326×10 ^{–3} , 1/К	
Питома теплоємність (100°C)	3,23 кДж/(кг·К)	
Теплопровідність	0,518 Вт/(м·К)	
Клас небезпеки	4, не горить	

Нагрівання досліджуваних зразків ТАМ проводили у водяній бані, де поступово підвищували температуру у зазначеному діапазоні.

Зміну густини зразків ТАМ в залежності від температури (20–90°C) визначали за допомогою комплексу лабораторних ареометрів АОН–1 (ГОСТ 1848-81).

Таблиця 2

Основні технічні характеристики рН-метра HI 9321 HANNA Instruments

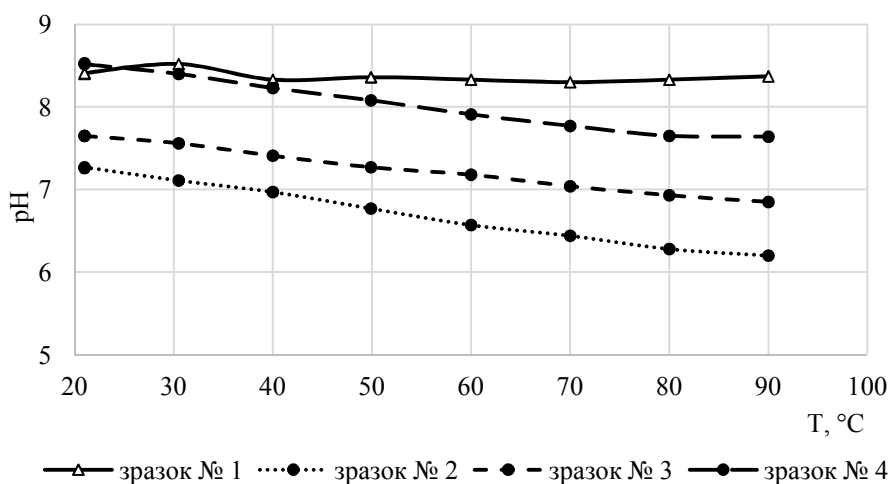
Технічні характеристики	рН	Температура, °C
Діапазон вимірювання	0–14	0–100
Точність (при 20°C)	± 0,01	± 0,5
Відхилення	± 0,02	± 2

Результати досліджень. Результати експериментальних досліджень зміни водневого показника зразків в залежності від температури представлено у таблиці 3 та на рисунку 1.

Таблиця 3

Дослідження pH ТАМ в залежності від температури експлуатації

Температура, °C	Зразок №1		Зразок №2		Зразок №3		Зразок №4	
	фактична T, °C	pH	фактична T, °C	pH	фактична T, °C	pH	фактична T, °C	pH
вихідна	21,0	8,40	23,0	7,26	22,6	7,65	22,2	8,52
20	21,0	8,41	22,5	7,27	20,0	7,65	20,2	8,52
30	30,5	8,52	30,2	7,11	30,4	7,54	30,0	8,40
40	40,0	8,33	40,0	6,97	40,6	7,41	40,0	8,23
50	49,9	8,36	50,1	6,77	50,0	7,27	50,0	8,08
60	60	8,33	60,7	6,57	60,0	7,18	60,5	7,91
70	70	8,30	70,4	6,44	70,0	7,04	70,0	7,77
80	80	8,33	80,1	6,28	80,0	6,93	80,0	7,65
90	90	8,37	85,3	6,20	87,7	6,85	85,3	7,64



№1 – вода (контрольний зразок); №2 – зразок ТАМ після 4 опалювальних сезонів;

№3 – зразок ТАМ після 2 опалювальних сезонів;

№4 – ТАМ до термоцикування, не використовувався у тепловому акумуляторі.

Рис. 1 – Залежність водневого показника зразків ТАМ від температури експлуатації

В результаті проведених досліджень встановлено, що з зростанням температури значення pH всіх зразків ТАМ прямує в сторону зменшення в межах до 10–15%. Однак, незважаючи на термін експлуатації ТАМ досліджувані середовища залишаються нейтральними, на відміну від зразка №1 (води). Зразок 1 демонструє pH показник лужного середовища. Отже, водневий показник ТАМ не має обмежувального характеру на експлуатаційні характеристики теплоносія і може використовуватись до 4 опалювальних сезонів.

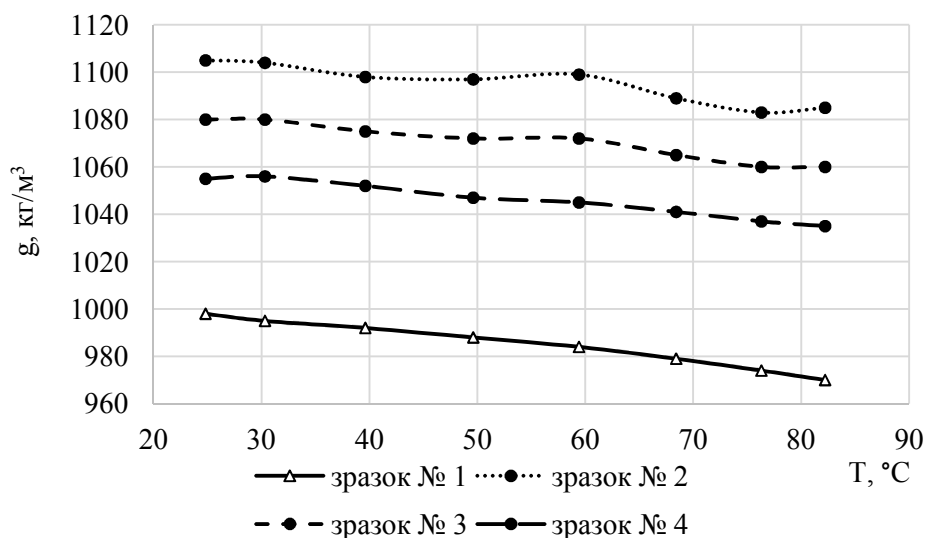
Дослідження густини ТАМ в залежності від температури представлено у таблиці 4 та на рисунку 2.

Таблиця 4

Дослідження густини ТАМ в залежності від температури експлуатації

Температура, °C	Зразок №1 [15]		Зразок №2*		Зразок №3		Зразок №4	
	фактична T, °C	густина ρ , кг/м ³	фактична T, °C	густина ρ , кг/м ³	фактична T, °C	густина ρ , кг/м ³	фактична T, °C	густина ρ , кг/м ³
вихідна	24,8	998	24,8	1105	24,8	1080	24,8	1055
30	30,3	995	30,3	1104	30,3	1080	30,3	1056
40	39,6	992	39,6	1098	39,6	1075	39,6	1052
50	49,6	988	49,6	1097	49,6	1072	49,6	1047
60	59,4	984	59,4	1099	59,4	1072	59,4	1045
70	68,4	979	68,4	1089	68,4	1065	68,4	1041
80	76,3	974	76,3	1083	76,3	1060	76,3	1037
90	82,2	970	82,2	1085	82,2	1060	82,2	1035

* – дані отримані аналітичним шляхом.



№1 – вода (контрольний зразок); №2 – зразок ТАМ після 4 опалювальних сезонів;
 №3 – зразок ТАМ після 2 опалювальних сезонів;
 №4 – ТАМ до термоцикування, не використовувався у тепловому акумуляторі.

Рис. 2 – Зміна густини ТАМ в залежності від температури експлуатації

Дослідження густини ТАМ свідчать про не суттєві зміни в процесі експлуатації. Так, при одному циклі підвищення температури від 20 до 90°C, зміни складають до 1–2%. Зміни густини ТАМ при тривалій експлуатації знаходяться також в межах 1–2%. Це свідчить про стабільність утворених структур в ТАМ і відсутність змін у вказаному параметрі. Отже, використання ТАМ не має обмежуючого впливу на експлуатаційні характеристики протягом 4 опалювальних сезонів.

Висновки. В результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що при експлуатації теплоаккумуляційного матеріалу на основі багатofункціональних порошків у діапазоні температур від 20 до 90°C протягом чотирьох опалювальних сезонів:

- водневий показник залишається нейтральним;
- густина змінюється в межах 1–2%.

Отже, досліджені показники не мають обмежуючого характеру при експлуатації мобільного теплового акумулятору МТА-0,5МВт і теплоаккумуляційний матеріал не потребує заміни протягом, що найменше, 4 опалювальних сезонів. Це важливий економічний показник з огляду на вартість ТАМ і складність робіт по його заміні.

References

1. Du, K., Calautit, J., Eames, P., Wu, Y. (2021). A state-of-the-art review of the application of phase change materials (PCM) in Mobilized-Thermal Energy Storage (M-TES) for recovering low-temperature industrial waste heat (IWH) for distributed heat supply. *Renewable Energy*, 168, 1040–1057. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.057>
2. Zalba, B., Marín, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3), 251–283. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8)
3. Zayed, M.E., Zhao, J., Li, W., Elsheikh, A.H., Elbanna, A.M., Jing, L., Geweda, A.E. (2020). Recent progress in phase change materials storage containers: Geometries, design considerations and heat transfer improvement methods. *Journal of Energy Storage*, 30, 101341. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101341>
4. Demchenko, V., Konyk, A. (2020). Research of Heat Accumulation Capacity Binary Water Systems. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 13, 1-07. <https://doi.org/10.9790/5736-1306010107>
5. Quality Assurance RAL-GZ 896. Phase Change Materials (Phasenwechselmaterial). (2018). Gütesicherung. Deutsches Institut Für Gütesicherung und Kennzeichnung E. V.
6. Demchenko, V., Konyk, A. (2023). Mobile thermal energy storage (M-TES), *Journal of New Technologies in Environmental Science*, 91–96. <https://doi.org/10.53412/jntes-2022-3-2>
7. Demchenko, V., Konyk, A., Dekusha, H. (2023). Determination of components for heat storage material. *Proceedings of IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 4th International Conference on Sustainable Futures: Environmental, Technology, Social and Economic Matters (ICSF-2023), Ukraine, 1254. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1254/1/012033>

8. Demchenko, V. G., Konyk, A. V., Falko Yu. (2021). Storage fluid for heating and cooling systems. UA Patent Application No. а 2021 07588 від 24.12.2021. Ukrainian National Office for Intellectual Property and Innovations.
9. Demchenko, V.G., Konyk, A.V., Khomenko, M. (2022). Mobile technology complex for the preparation of water-soluble polymers. Scientific Works, 86, 1, 125–132. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v86i1.2414>
10. Caballero, B. (Ed.). (2009). Guide to Nutritional Supplements. Academic Press.
11. Chaturvedi, S., Kulshrestha, S., Bhardwaj, K., Jangir, R. (2021). A Review on Properties and Applications of Xanthan Gum. In: Vaishnav, A., Choudhary, D.K. (eds) Microbial Polymers. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-0045-6_4
12. Gupta, S., Variyar, P.S. (2018). Guar Gum: A Versatile Polymer for the Food Industry. In A. M. Grumezescu, A. M. Holban (Eds.), Handbook of Food Bioengineering. Biopolymers for Food Design, (pp. 383–407). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00012-8>
13. Rahman, M.S., Hasan, M.S., Nitai, A.S., Nam, S., Karmakar, A.K., Ahsan, M.S., Shiddiky, M.J.A. et al. (2021). Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose. Polymers (Basel). 20, 13(8), 1345. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>
14. Dommax. dommax.com.ua. URL: https://www.dommax.com.ua/dokum/Defreeze_TDS_Ua_05-9-19.pdf (date of access: 27.06.2024).
15. Valves Instruments Plus Ltd. vip-ltd.co.uk. URL: https://www.vip-ltd.co.uk/Expansion/Density_Of_Water_Tables.pdf (date of access: 27.06.2024).

RESEARCH OF THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THERMAL STORAGE MATERIAL

Konyk A.V., PhD, s.r.s., Dekusha H.V., PhD, s.res.

Institute of Engineering Thermophysics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

Abstract. *The use of thermal storage materials (TSM) in heat storage systems and thermal accumulators gives impetus to the search for new storage fluids with certain technical characteristics that will meet individual operating conditions. The search for the components of heat-accumulating material and its technical characteristics is a current subject of research in modern thermal energy. Particular attention is paid to TSMs working with low-potential energy sources, which corresponds to the development of the carbon-free energy concept.*

The paper presents the results of experimental research of pH and density of heat-accumulating material used in a prototype of a mobile thermal accumulator MTA-0.5 MW, created by state order at the Institute of Engineering Thermophysics of National Academy of Sciences of Ukraine. Thermal storage material consists of substances that are widely represented on the Ukrainian market, it is non-toxic, explosion- and fire-proof and environmentally friendly. The study was carried out using standard methods.

Four samples were selected for research: water (control sample), TSM before using and after two and four heating seasons, selected from a capacitive-type battery of the prototype MTA-0.5 MW. The obtained results of changes in pH and density indicate the feasibility of applying heat-accumulating materials based on multifunctional powders in the temperature range from 20 to 90°C, since liquids remain neutral and changes in density occur within 1-2%. Consequently, according to the obtained indicators, pH and density have no restrictions during the operation of mobile energy storage MTA-0.5 MW and the thermal storage material does not require replacement for at least 4 heating seasons.

Keywords: heat accumulator of capacitive type, heat storage material, pH, density.

Список використаної літератури

1. Du K., Calautit J., Eames P., Wu Y. A state-of-the-art review of the application of phase change materials (PCM) in Mobilized-Thermal Energy Storage (M-TES) for recovering low-temperature industrial waste heat (IWH) for distributed heat supply // Renewable Energy. 2021. Vol. 168. 1040–1057. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.057>
2. Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F. Mehling, H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // Applied Thermal Engineering, 2003. Vol. 23, Iss. 3. P. 251–283. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8)
3. Zayed M.E., Zhao J., Li W., Elsheikh A.H., Elbanna A.M., Jing L., Geweda A.E. Recent progress in phase change materials storage containers: Geometries, design considerations and heat transfer improvement methods // Journal of Energy Storage. 2020. Vol. 30. 101341. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101341>
4. Demchenko V., Konyk A. Research of Heat Accumulation Capacity Binary Water Systems // IOSR Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 13. P. 1-07. <https://doi.org/10.9790/5736-1306010107>

5. Quality Assurance RAL-GZ 896. Phase Change Materials (Phasenwechselmaterial). Gütesicherung. Deutsches Institut Für Gütesicherung und Kennzeichnung E. V. 2018. S. 47.
6. Demchenko V., Konyk A. Mobile thermal energy storage (M-TES) // Journal of New Technologies in Environmental Science. 2023. P. 91-96. <https://doi.org/10.53412/jntes-2022-3-2>
7. Demchenko, V., Konyk, A., Dekusha, H. Determination of components for heat storage material. Proceedings of IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 4th International Conference on Sustainable Futures: Environmental, Technology, Social and Economic Matters. 2023. (ICSF-2023), Ukraine, 1254. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1254/1/012033>
8. Акумуляційна рідина для систем опалення та охолодження : патент України на винахід, заявл. а2021 07588 від 24.12.2021.
9. Demchenko V.G., Konyk A.V., Khomenko M. Mobile technology complex for the preparation of water-soluble polymers // Scientific Works. 2023. Vol. 86. Iss. 1, P. 125–132. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v86i1.2414>
10. Caballero, B. (Ed.). (2009). Guide to Nutritional Supplements. Academic Press.
11. Chaturvedi S., Kulshrestha S., Bhardwaj K., Jangir R. A Review on Properties and Applications of Xanthan Gum. In: Vaishnav, A., Choudhary, D.K. (eds). Microbial Polymers. Springer, Singapore. Microbial Polymers. 2021. P. 87–107. [https://doi.org:10.1007/978-981-16-0045-6_4](https://doi.org/10.1007/978-981-16-0045-6_4)
12. Gupta S., Variyar P.S. A Versatile Polymer for the Food Industry. In: Grumezescu A. M., Holban A. M. (eds.). Handbook of Food Bioengineering. Biopolymers for Food Design. 2018. P. 383–407. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00012-8>
13. Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., Shiddiky M.J.A. et al. Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose // Polymers (Basel). 2021. Vol. 13. Iss. 8. 1345. [https://doi.org:10.3390/polym13081345](https://doi.org/10.3390/polym13081345)
14. Dommax // Dommax.com.ua: [Website]. URL: https://www.dommax.com.ua/dokum/Defreeze_TDS_Ua_05-9-19.pdf (viewed on: 27.06.2024).
15. Valves Instruments Plus Ltd. // vip-ltd.co.uk.: [Website]. URL: https://www.vip-ltd.co.uk/Expansion/Density_Of_Water_Tables.pdf (viewed on: 27.06.2024).

Отримано в редакцію 18.07.2024
Прийнято до друку 25.09.2024

Received 18.07.2024
Approved 25.09.2024