

УДК 536.2

ТЕРМОАККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Г. С. Бочаров^{1,*}, А. О. Вагин^{1,**}, И. С. Григорьев^{1,***},
член-корреспондент РАН А. В. Дедов^{1,****}, А. В. Елецкий^{1,*****},
А. В. Захаренков^{1,*****}, М. А. Зверев^{1,*****}

Поступило 13.12.2021 г.
После доработки 13.12.2021 г.
Принято к публикации 25.03.2022 г.

Предложена и проанализирована конструкция водяного термоаккумулятора на основе фазоизменяемых материалов (ФИМ). В такой системе накопление (выделение) энергии происходит в результате фазового перехода в ФИМ, а в качестве рабочего тела используется вода. Термоаккумулятор состоит из некоторого количества одинаковых модулей, число которых определяет величину запасаемой энергии. Каждый модуль представляет собой двойную концентрическую трубку, внутренняя полость которой заполняется проточной водой, а внешняя полость заполнена ФИМ. В качестве ФИМ используется парафин, имеющий теплоту плавления 216 Дж/г. С целью повышения коэффициента теплопроводности ФИМ используется присадка термически восстановленного оксида графена. При пропускании через внутреннюю трубку горячей воды происходит плавление парафина, который аккумулирует тепловую энергию, соответствующую теплоте плавления. Эта энергия извлекается при пропускании через систему, содержащую расплавленный парафин, холодной воды, которая нагревается в результате затвердевания парафина. Представлены оценки теплового режима термоаккумулятора, а также результаты расчетов нестационарного продольного и поперечного распределения температуры в различные моменты времени.

Ключевые слова: термоаккумулятор, фазоизменяемые материалы, теплопроводность

DOI: 10.31857/S2686740022030038

Фазоизменяемые материалы (ФИМ) способны запасать и выделять значительное количество энергии в результате фазового перехода. Благодаря этой особенности ФИМ находят свое применение в конструкциях зданий для снижения амплитуды температурных колебаний в помещениях под влиянием окружающей среды (см., например, [1, 2]), для стабилизации температуры в электронных устройствах и сложных установках [3], для накопления энергии, выработанной сол-

нечными или ветровыми электростанциями [4] и др. На пути широкого распространения ФИМ в строительстве, энергетике и других областях стоит проблема, связанная с весьма низким значением коэффициента теплопроводности большинства ФИМ (на уровне 0.2 Вт/м К). В силу этого обстоятельства устройства, содержащие ФИМ, обладают высокой инерционностью, что затрудняет использование таких устройств для подавления температурных флуктуаций окружающей среды. С целью решения указанной проблемы применяются присадки наночастиц углеродных нанотрубок [5, 6], графен [7, 8]). Коэффициент теплопроводности таких частиц достигает значений 5000 Вт/м К [9, 10], так что уже небольшого количества присадки достаточно для многократного увеличения коэффициента теплопроводности композита. Так, согласно результатам эксперимента [11], добавление к парафину 15% (по массе) многослойных УНТ привело к увеличению теплопроводности материала в 3 раза. Значительно эффективнее оказалось исполь-

¹Национальный исследовательский университет
“МЭИ”, Москва, Россия

*E-mail: Bocharovgs@mail.ru

**E-mail: artem.vagin2611@mail.ru

***E-mail: vectr2015@yandex.ru

****E-mail: DedovAV@mpei.ru

*****E-mail: eletskaa@mail.ru

*****E-mail: zaharenkov.aleks@mail.ru

*****E-mail: zverev-ma@yandex.ru

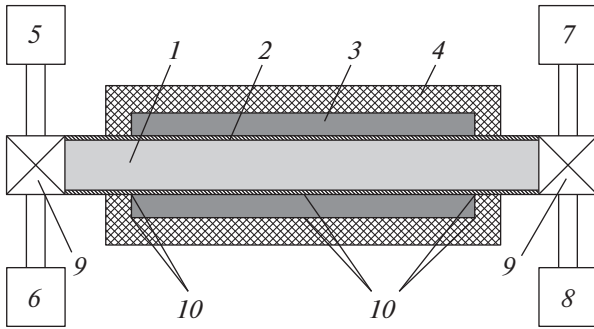


Рис. 1. Схема модуля термоаккумулятора: 1 – трубопровод для пропускания горячей или холодной воды; 2 – медная оболочка внутреннего трубопровода ($R_1 = 7.5$ мм, $L = 1100$ мм, $h = 1$ мм); 3 – пространство между внешним и внутренним цилиндром, заполненное ФИМ ($R_2 = 13.5$ мм, $L = 1000$ мм, $h = 6$ мм); 4 – полипропиленовая оболочка внешнего цилиндра ($R_3 = 40$ мм, $L = 1020$ мм, $h = 6.5$ мм); 5 – источник холодной воды; 6 – источник горячей воды; 7 – приемник нагретой воды; 8 – приемник охлажденной воды; 9 – краны подачи воды; 10 – термопары (с шагом 500 мм).

зование в качестве присадки хлопьев графена [7]: введение всего 1% (по массе) присадки приводит к пятнадцатикратному повышению коэффициента теплопроводности материала, а при содержании присадки 6% коэффициент теплопроводности композита возрастает в 36 раз (до 7.95 Вт/м К). Другой подход, позволяющий снизить время теплообмена между ФИМ и окружающей средой, связан с использованием капсулирования ФИМ [12]. Согласно этому подходу, термоаккумулятор содержит капсулы небольших размеров, заполненные ФИМ. В этом случае характерное время теплообмена определяется размером капсул и может быть достаточно коротким. Капсулированный ФИМ удобно использовать в строительных панелях, однако наличие материала капсул повышает стоимость материала и снижает его удельную энергоемкость.

В данном сообщении рассмотрена и проанализирована новая конфигурация накопителя тепловой энергии на основе ФИМ, основанная на использовании длинных цилиндрических емкостей для ФИМ. В этом случае время теплообмена определяется геометрией цилиндра и для цилиндров малого радиуса может быть достаточно коротким. Подобная конфигурация подразумевает модульную структуру термоаккумулятора, энергоемкость которого может быть легко увеличена в результате увеличения числа используемых модулей. Приведены результаты расчетов поля температур и характера накопления и выделения энергии в таком устройстве. Рассмотрено влияние присадки, увеличивающей теплопроводность материала, на характер распространения тепла в объеме ФИМ.

Рассматриваемый термоаккумулятор имеет модульную структуру, т.е. он составлен из некоторого количества одинаковых модулей. Подобная структура позволяет увеличивать энергоемкость системы в результате увеличения числа модулей. Схема одного из таких модулей представлена на рис. 1. Основу модуля составляет двойной цилиндрический трубопровод, представляющий собой две вложенные друг в друга концентрические трубки с радиусами R_1 и R_2 . Внутренний трубопровод выполнен из меди для облегчения теплообмена между водой и ФИМ. Внешний трубопровод выполнен из пластика (полипропилен), имеющего низкую теплопроводность, что предотвращает утечку тепловой энергии в окружающую среду. Пространство между внешним и внутренним цилиндром заполнено ФИМ, в то время как по внутренней трубке пропускается вода, которая служит рабочим телом. В объеме ФИМ помещены термопары, обеспечивающие контроль температуры в процессе теплообмена.

При пропускании через трубопровод горячей воды ФИМ нагревается и испытывает фазовый переход, в результате которого материал плавится и переходит в жидкое состояние. При этом в нем запасается энергия E , равная произведению массы ФИМ M на удельное значение энтальпии фазового перехода H :

$$E = MH. \quad (1)$$

Эта энергия может быть извлечена и использована в результате пропускания через трубопровод холодной воды. Охлаждение ФИМ вызывает фазовый переход, что приводит к нагреву воды до температуры, близкой к температуре фазового перехода.

Масса ФИМ определяется объемом пространства между внешним и внутренним цилиндром, который выражается через радиусы внутреннего R_1 и внешнего R_2 цилиндров:

$$M = \pi(R_2^2 - R_1^2)L\rho, \quad (2)$$

где ρ – плотность ФИМ, а L – длина трубопровода. Характерное время теплообмена τ выражается соотношением

$$\tau \sim (R_2 - R_1)^2/\alpha, \quad (3)$$

где $\alpha = \lambda/\rho c$ – коэффициент температуропроводности ФИМ, λ – теплопроводность, c – удельная теплоемкость материала.

В данной работе в качестве ФИМ используется парафин П2, теплофизические характеристики которого приведены в табл. 1. Учитывая характеристики парафина, приведенные в табл. 1, оценим параметры рассматриваемого термоаккумулятора. Используя значения $R_1 = 0.75$ см, $R_2 = 1.35$ см, $L = 110$ см, получаем, что масса ФИМ, заключенная в одном модуле, составляет, согласно (2),

Таблица 1. Теплофизические характеристики парафина П2, используемого в эксперименте

Температура плавления $T_m, ^\circ\text{C}$	Удельная теплота плавления $H, \text{Дж/г}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Удельная теплоемкость $c, \text{Дж/г К}$	Теплопроводность $\lambda, \text{Вт/(м К)}$	Температуропроводность $\alpha, \text{см}^2/\text{с}$
55	212	0.734	2.1	0.21	0.74×10^{-3}

$M_{\text{ФИМ}} = 317 \text{ г}$. Это соответствует, согласно (1), энергосодержанию модуля $E \approx 67 \text{ кДж}$. Такая энергия может быть запасена в ФИМ в результате охлаждения $M_w \approx 800 \text{ г}$ воды, имеющей температуру выше температуры фазового перехода на 20°C . Характерное время теплообмена, оцененное на основании (3), составляет около 500 с. Это время может быть существенно сокращено в результате введения в ФИМ присадки из наночастиц. Полагая, что такими частицами является термически восстановленный оксид графена, и используя результаты эксперимента [7],

согласно которому коэффициент теплопроводности при добавлении 1% присадки возрастает в 15 раз, получаем, что время теплообмена составляет порядка $\tau \approx 30 \text{ с}$. Указанное время определяет минимальную продолжительность взаимодействия горячей воды с объемом ФИМ, а следовательно, максимальную усредненную по сечению трубопровода скорость водяного потока, которая выражается через массу воды $M_w = 800 \text{ г}$, используемой для плавления ФИМ:

$$v = M_w / \rho S \tau \approx 20 \text{ см/с}, \quad (4)$$

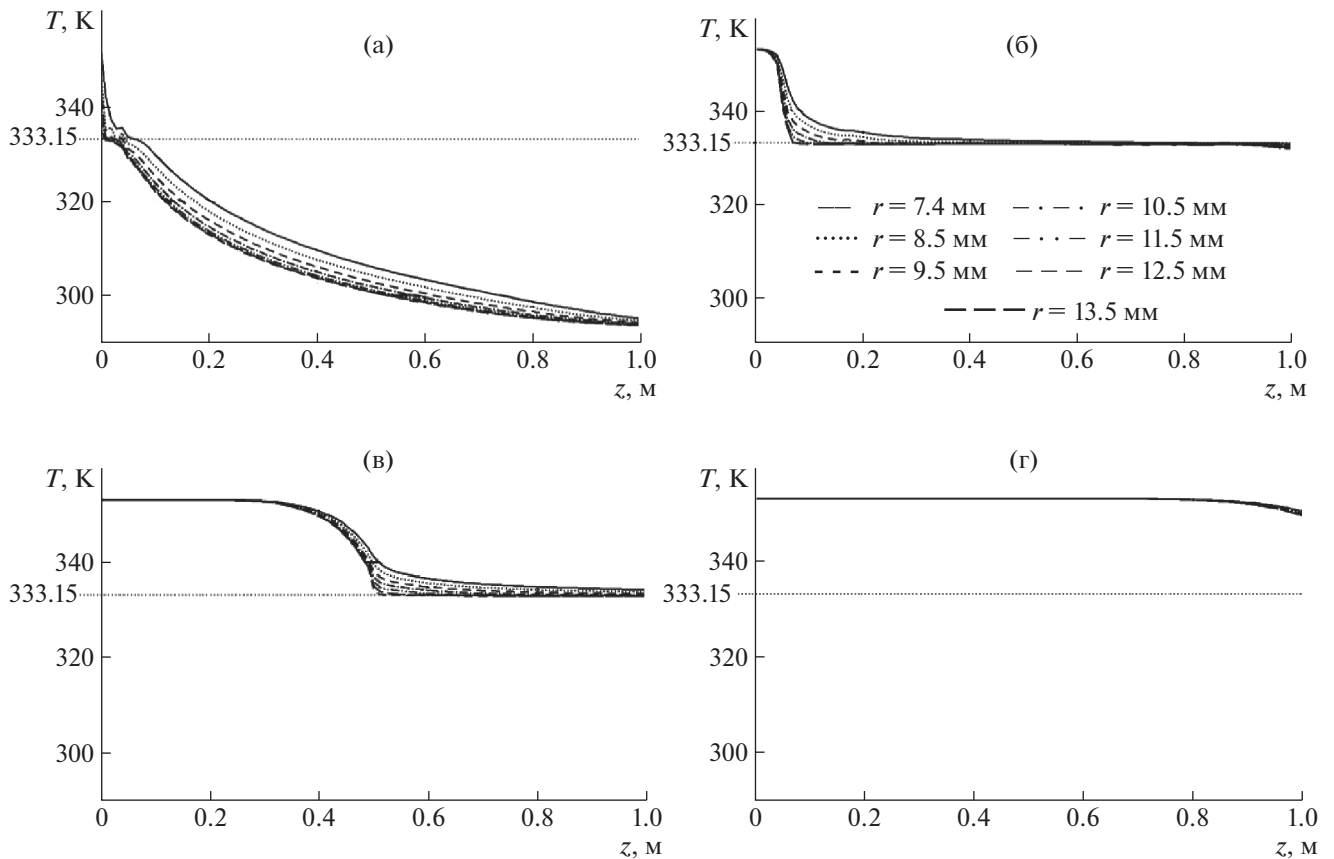


Рис. 2. Продольный и поперечный профили температуры ФИМ, вычисленные для различных моментов времени τ после начала прокачивания воды. а – $\tau = 10 \text{ с}$; б – $\tau = 50 \text{ с}$; в – $\tau = 150 \text{ с}$; г – $\tau = 250 \text{ с}$. Различные линии соответствуют различным расстояниям от оси.

где $S = \pi R_1^2 = 1.8 \text{ см}^2$ – площадь поперечного сечения трубопровода. При большей скорости течения вода “не успевает” израсходовать свою тепловую энергию на плавление парафина, и ее температура изменится лишь незначительно. Отметим, что относительно простая и недорогая процедура термического восстановления оксида графена и свойства получаемого при этом материала детально описана в работах [13, 14].

Аналогичные оценки могут быть выполнены для случая, когда вода, имеющая температуру ниже температуры фазового перехода, пропускается через трубопровод, внешний цилиндр которого заполнен жидким парафином. В этом случае затвердевание ФИМ вызывает нагрев протекающей воды.

Процесс теплообмена при протекании через термоаккумулятор горячей воды моделировался с помощью пакета программ COMSOL с учетом энергии, поглощаемой при фазовом переходе. Решалось нестационарное уравнение теплопроводности в предположении, что теплопроводность внутренней трубки, выполненной из меди, равна бесконечности, а теплопроводность наружной трубки, выполненной из полимерного материала, равна нулю. Теплопроводность ФИМ с присадкой графена принималась равной 10.37 Вт/(м К) (в твердой фазе) и 13.82 Вт/(м К) (в жидкой фазе). Начальная температура воды составляла 90°C, начальная температура ФИМ задавалась равной 20°C. Результаты моделирования представлены на рис. 2 в виде зависимостей температуры от продольной и радиальной координаты в различные моменты времени. Радиальная координата отсчитывается от оси трубопровода. Как видно, результаты численных расчетов находятся в качественном соответствии с выполненными выше оценками. Расчеты показывают, что при скорости водного потока 10 см/с время полного расплавления парафина составляет примерно 250 с, что соответствует массе протекающей воды около 1.7 кг. Как видно, изменение температуры в радиальном направлении относительно невелико практически в течение всего времени теплообмена.

Таким образом, выполненные расчеты показывают, что в рассматриваемой модели термоаккумулятора происходит накопление энергии в результате фазового перехода в ФИМ. Характер теплообмена между рабочим телом и ФИМ находится в соответствии с выполненными выше оценками и численными расчетами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания № FSWF-2020-0023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharifi N.P., Sakulich A.* Application of phase change materials in gypsum boards to meet building energy conservation goals // *Energy and buildings*. 2017. V. 138. P. 455.
2. *Григорьев И.С., Дедов А.В., Елецкий А.В.* Фазоизменяемые материалы и энергетика // *Теплоэнергетика*. 2021. № 4. С. 1–14.
3. *Васильев Е.Н., Деревянко В.А.* Динамика фазовых превращений в тепловом аккумуляторе системы терморегулирования бортовой радиоэлектронной аппаратуры // *Теплофизика и аэромеханика*. 2018. Т. 25. № 3. С. 481.
4. *Kanimozhi B, Ramesh Babu B.R., Sivashanmugam M.* Enhancement of Solar Thermal Storage System Using PCM // *National J. on Advances in Building Sciences and Mechanics*. 2010. V. 1. P. 48.
5. *Liu Z.-P., Yang R.* Synergistically-Enhanced Thermal Conductivity of Shape-Stabilized Phase Change Materials by Expanded Graphite and Carbon Nanotube // *Appl. Sci*. 2017. V. 7. P. 574.
6. *Bocharov G.S., Gerasimov D.N., Grigoriev I.S., Dedov A.V., Eletsii A.V.* Thermal Conductivity of Phase Changing Materials Doped with Carbon Nanotubes // *J. of Physics. Conf. Series*. 2020. 1683. 032011.
7. *Aryanfar A., Medlej S., Tarhini A., Damadi S.R., Tehrani B., Goddard W.A.* 3D percolation modeling for predicting the thermal conductivity of graphene-polymer composites // *Computational Materials Science*. 2021. V. 197 (11). 11065.
8. *Li A., Zhang C., Zhang Y.-F.* Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications // *Polymers*. 2017. № 9 (9). P. 437.
9. *Елецкий А.В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физ. наук*. 2009. Т. 179. С. 225.
10. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // *Успехи физ. наук*. 2011. Т. 181. № 3. С. 233–267.
11. *Han L., Jia X., Li Z., Yang Z., Wang G., Ning G.* Effective Encapsulation of Paraffin Wax in Carbon Nanotube Agglomerates for a New Shape-Stabilized Phase Change Material with Enhanced Thermal-Storage Capacity and Stability // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2018. V. 57. 13026.
12. *Hawes D.W., Feldman D.* Absorption of phase change materials in concrete // *Solar Energy Mater Solar Cells*. 1992. V. 27. P. 91.
13. *Bocharov G.S., Eletsii A.V.* Percolation conduction of carbon nanocomposites // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019. V. 28 (2). P. 104–111.
14. *Bocharov G.S., Eletsii A.V.* Percolation Conduction of Carbon Nanocomposites // *Int. J. Mol. Sci*. 2020. V. 21. 7634.

THERMAL ACCUMULATOR ON THE BASIS OF PHASE CHANGING MATERIALS

**G. S. Bocharov^a, A. O. Vagin^a, I. S. Grigoriev^a, Corresponding Member of the RAS A. V. Dedov^a,
A. V. Eletsii^a, A. V. Zakharenkov^a, and M. A. Zverev^a**

^aNational Research University "MPEI", Moscow, Russia

Concept of a water thermal accumulator on the basis of phase changing materials (PCM) has been proposed and analyzed. In such a system the energy accumulation and release proceeds in result of the phase transition in PCM and water is used as a working fluid. The thermal accumulator is consisted of similar modules the number of which determines the quantity of the energy to be stored. Each module presents the double concentric cylindrical tube so that the inner tube is filled by flowing water and the outer cavity is filled with a PCM. As a PCM is used paraffin having the specific phase transition enthalpy 216 J/g. PCM is doped with thermally reduced graphene oxide in order to enhance the thermal conduction coefficient. Passage of hot water through the inner tube results in the melting of paraffin which accumulates the thermal energy corresponding to the phase transition enthalpy. This energy is extracted at the passage of cold water through the system containing melted paraffin which results in heating the water in result of the paraffin congeal. Three have been presented the estimations of the thermal regime of the thermal accumulator and the results of numerical calculations of non-stationary longitudinal and transverse distribution of the temperature.

Keywords: thermal accumulator, phase changing materials, thermal conductivity