

УДК 620.93

Снежкин Ю.Ф.¹, Чалаев Д.М.¹, Коринчевская Т.В.¹, Воронцов Н.Е.²

¹ Институт технической теплофизики НАН Украины

² Национальный технический университет Украины «КПИ»

ИНЖЕНЕРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

Запропоновано методику визначення теплоти кристалізації багатокомпонентного теплоаккумулюючого матеріалу, яка базується на порівнянні температурних кривих охолодження досліджуваного зразка і зразка з відомими теплофізичними властивостями.

Предложена методика определения теплоты кристаллизации многокомпонентного теплоаккумулирующего материала, основанная на сравнении температурных кривых охлаждения исследуемого образца и образца с известными теплофизическими свойствами.

Method for determination of the crystallization heat of the multi-component heat storage material is proposed. It is based on a comparison of the temperature curves of the cooling of the investigated example and the example with known thermo-physical properties.

A – площадь между кривыми изменения температуры исследуемого образца и окружающей среды;

A' – площадь между кривыми изменения температуры образца с известными свойствами и окружающей среды;

c – удельная теплоемкость;

d – диаметр пробирки;

F – площадь внешней поверхности;

h – энтальпия;

l – длина пробирки;

m – масса;

s – толщина стенки пробирки;

T – температура;

α – коэффициент теплоотдачи от пробирки к окружающей среде;

λ – коэффициент теплопроводности;

τ – время;

Bi – критерий Био;

ТАМ – теплоаккумулирующий материал.

Индексы нижние:

0 – начало эксперимента;

i – шаг эксперимента;

v – вода;

$ж$ – жидкая фаза материала;

$к$ – окончание эксперимента;

ос – окружающая среда;

пр – пробирка;

ТАМ – образец исследуемого теплоаккумулирующего материала;

тв – твердая фаза материала.

Введение

Аккумуляция тепловой энергии является эффективным механизмом выравнивания графика нагрузки электрических сетей, так как в ночное время потребление электроэнергии существенно уменьшается и система электроснабжения несет большие потери.

В качестве рабочих тел в установках аккумуляции тепловой энергии перспективно применение материалов с фазовым переходом, обеспечивающих высокую плотность накопления энергии. Для технологического расчета тепловых аккумуляторов и оценки их энергетической эффективности необходимо знать теплофизические свойства аккумулярующих

сред, важнейшим среди которых является энтальпия фазового перехода материала при его плавлении и кристаллизации.

В настоящее время наиболее распространенными методами измерения теплофизических свойств материалов являются методы калориметрии. Преимуществом этих методов является высокая точность измерений, а недостатком – трудоемкость исследований и дороговизна измерительного оборудования. В калориметрических приборах обычно используют маленькие навески образцов материала (менее грамма), что может дать значительную погрешность при исследовании многокомпонентных материалов вследствие возможного

неравномерного распределения компонентов в смеси.

В 1998 г. Z. Yinping [1] предложил метод расчета энтальпии теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом по кривой их охлаждения. «Temperature-history method» (далее T-history метод) основан на анализе изменения температуры двух материалов, находящихся в воздушном термостате при одинаковых условиях. В этом методе исследования могут быть использованы образцы ТАМ с большой массой, что позволяет избежать указанных выше проблем, связанных с измерением энтальпии многокомпонентных материалов.

Преимуществом T-history метода является простота и дешевизна оборудования, а недостатком – не очень высокая точность. Для оценки величины погрешности данного метода исследования нами была разработана экспериментальная установка и выполнено сравнение энтальпии фазового перехода многокомпонентного теплоаккумулирующего материала, полученной путем калориметрических измерений на микрокалориметре ДСМ-2М и T-history методом.

Методика исследований

Принцип работы экспериментального стенда (рис. 1) основан на сравнении кривых охлаждения исследуемого образца и образца с известными теплофизическими свойствами, находящихся в одинаковых температурных условиях.

Экспериментальная установка включает воздушный термостат, в который помещаются пробирки с исследуемым материалом и эталонным веществом (дистиллированной водой). Пробирки представляют собой стеклянные трубки одинакового размера ($d = 10$ мм, $s = 1$ мм, $L = 250$ мм), закрытые с обеих сторон резиновыми пробками. Через пробки пропущены термопары, измерительные головки которых расположены в центральной части пробирки. Показания термопар (частота опроса 1 секунда) с помощью аналогово-цифрового преобразователя записываются в компьютер.

Для исключения влияния неравномерности распределения температур по объёму образцов при их охлаждении геометрические размеры пробирок должны удовлетворять условию:

$$Bi = (\alpha d)/(4\lambda) < 0,1. \quad (1)$$

Перед проведением эксперимента обе пробирки нагреваются на водяной бане до температуры выше точки плавления исследуемого теплоаккумулирующего материала, после чего помещаются в воздушный термостат. В процессе эксперимента производится запись температур образцов и воздушной среды в термостате. Эксперимент заканчивается после охлаждения обеих пробирок до температуры ниже точки кристаллизации теплоаккумулирующего материала.

На протяжении опыта температура в термостате поддерживается с точностью $\pm 0,5$ °С.



Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

Пробирки подвешиваются на тонких нитях в горизонтальном положении на одинаковой высоте, что обеспечивает одинаковые условия омывания пробирок воздухом.

По данным, полученным в процессе проведения эксперимента, строится график изменения температур обеих пробирок во времени (рис. 2). Полученные кривые охлаждения используются для расчета теплоты фазового перехода теплоаккумулирующего материала.

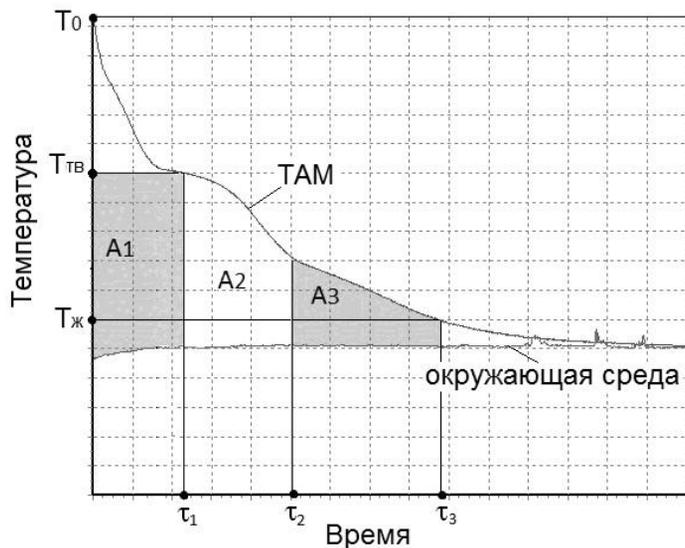
Методика определения теплоты фазового перехода заключается в сравнении скоростей охлаждения образцов. Энтальпия h исследуемого образца рассчитывается путем математического описания теплоотдачи [1, 2] от пробирок с исследуемым материалом и эталонным веществом.

Тепловой баланс ТАМ от момента начала охлаждения расплавленного образца до начала фазового перехода:

$$(m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}} + m_{\text{ТАМ}} \cdot c_{\text{ж}}) \cdot (T_0 - T_{\text{ТВ}}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_0^{\tau_1} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A_1. \quad (2)$$

Тепловой баланс ТАМ в процессе фазового перехода:

$$m_{\text{ТАМ}} \cdot h_{\text{ж}} = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A_2. \quad (3)$$



Тепловой баланс при охлаждении твердой фазы ТАМ:

$$(m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}} + m_{\text{ТАМ}} \cdot c_{\text{ТВ}}) \cdot (T_{\text{ТВ}} - T_{\text{к}}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_{\tau_2}^{\tau_3} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A_3. \quad (4)$$

Баланс энергии для вещества с известными свойствами (дистиллированная вода) выражается следующими уравнениями:

$$(m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}} + m_{\text{В}} \cdot c_{\text{В}}) \cdot (T_0 - T_{\text{ТВ}}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_0^{\tau'_1} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A'_1; \quad (5)$$

$$(m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}} + m_{\text{В}} \cdot c_{\text{В}}) \cdot (T_{\text{ТВ}} - T_{\text{к}}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_{\tau'}^{\tau'_2} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A'_2. \quad (6)$$

Совместное решение зависимостей (2) – (6) позволяет вычислить теплофизические свойства изучаемого материала:

$$c_{\text{ТВ}} = \frac{m_{\text{В}} \cdot c_{\text{В}} + m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}}{m_{\text{ТАМ}}} \cdot \frac{A_3}{A'_2} - \frac{m_{\text{ПР}}}{m_{\text{ТАМ}}} c_{\text{ПР}}; \quad (7)$$

$$c_{\text{ж}} = \frac{m_{\text{В}} \cdot c_{\text{В}} + m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}}{m_{\text{ТАМ}}} \cdot \frac{A_1}{A'_1} - \frac{m_{\text{ПР}}}{m_{\text{ТАМ}}} c_{\text{ПР}}; \quad (8)$$

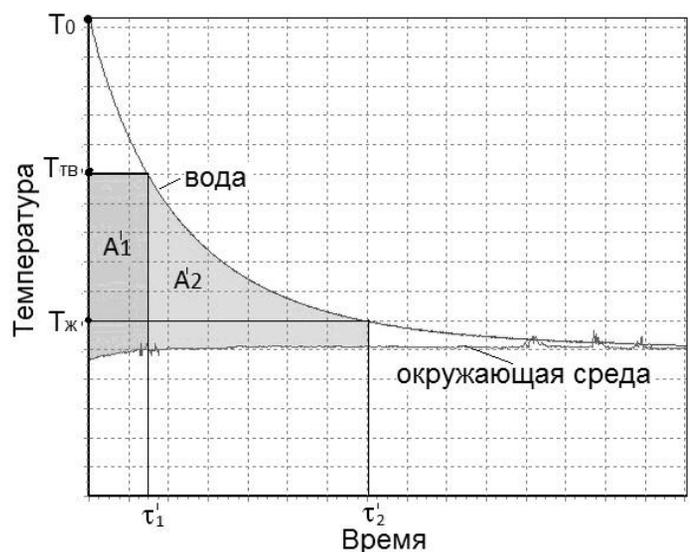


Рис. 2. Кривые зависимости «температура - время» для исследуемого образца (ТАМ), образца с известными свойствами (дистиллированная вода) и окружающей среды.

$$h = \frac{m_B \cdot c_B + m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}}{m_{\text{TAM}}} \cdot \frac{A_2}{A_1} (T_0 - T_{\text{ТВ}}). \quad (9)$$

Уравнения (7), (8) и (9) соответствуют условиям кристаллизации чистых материалов, имеющих фиксированную температуру фазового перехода. Применение этих зависимостей для вычисления энтальпии фазового перехода многокомпонентных ТАМ, при затвердевании которых наблюдается несколько пиков кристаллизации, дает значительное расхождение с данными, полученными с помощью калориметрических измерений.

Повышение точности данного метода при исследовании процессов кристаллизации многокомпонентных ТАМ может быть достигнуто путем разбиения температурно-временной кривой охлаждения на малые температурные интервалы ΔT_i , в пределах которых сравнивается время охлаждения ТАМ $\Delta \tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$ и эталонного образца $\Delta \tau'_i = \tau'_{i+1} - \tau'_i$. При этом уравнения (2) – (6) будут иметь вид:

- для материала с фазовым переходом

$$m_{\text{TAM}} \cdot \Delta h_{\text{TAM}}(T_i) + m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}(T_i) \cdot (T_i - T_{i+1}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_{\tau_i}^{\tau_i + \Delta \tau_i} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A_i; \quad (10)$$

- для эталонного вещества

$$(m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}(T) + m_B \cdot c_B(T)) \cdot (T_i - T_{i+1}) = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \int_{\tau'_i}^{\tau'_i + \Delta \tau'_i} (T - T_{\text{ОС}}) d\tau = \alpha \cdot F_{\text{ПР}} \cdot A'_i. \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) определяем изменение энтальпии исследуемого материала $\Delta h_{\text{TAM}}(T_i)$ в интервале температур ΔT_i :

$$\Delta h_{\text{TAM}}(T_i) = \left(\frac{m_B \cdot c_B(T_i) + m_{\text{ПР}} \cdot c_{\text{ПР}}(T_i)}{m_{\text{TAM}}} \right) \times \frac{A_i}{A'_i} \cdot \Delta T_i - \frac{m_{\text{ПР}}}{m_{\text{TAM}}} c_{\text{ПР}}(T_i) \Delta T_i. \quad (12)$$

Интегральная величина энтальпии определяется как сумма энтальпий во всем интервале изменения температуры образца:

$$h_{\text{TAM}} = \sum_{i=1}^N \Delta h_{\text{TAM}}(T_i) + \Delta h_{\text{TAM} 0}. \quad (13)$$

Результаты исследования

На основе представленной выше преобразованной математической модели вычисления энтальпии фазового перехода многокомпонентных ТАМ была разработана программа «Т-History» на языке Delphi. Программа позволяет автоматизировать процесс обработки экспериментальных данных и представить результаты исследования в виде графических зависимостей.

Для исследований мы использовали модельные органические смеси, применяемые для литья по выплавляемым моделям, в состав которых входят парафин, буроугольный воск и полиэтиленовый воск. В качестве эталонного вещества использовалась дистиллированная вода. Перед экспериментом обе пробирки были нагреты до температуры 85 °С.

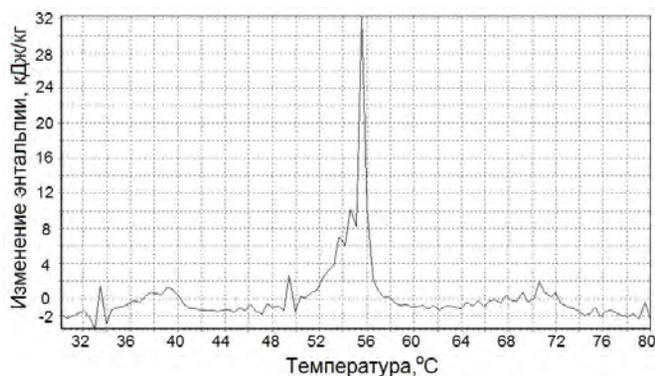
После ввода исходных данных (масса материалов m_{TAM} , m_B и пробирок $m_{\text{ПР}}$, теплоемкость эталонного вещества c_B и материала пробирки $c_{\text{ПР}}$), приведенных в табл. 1, программа рассчитывает и выводит на экран в виде графика (рис. 3, а) текущие значения энтальпий $\Delta h_{\text{TAM}}(T_i)$, после чего рассчитывает суммарную величину энтальпии h_{TAM} в интервале изменения температуры образца.

Расчетная кривая изменения энтальпии кристаллизации во времени показывает, что наибольшее количество теплоты выделяется в интервале 50...60 °С, что совпадает с данными калориметрических измерений (рис. 3). На расчетной кривой (рис. 3, а) также наблюдаются менее выраженные пики в интервалах температур 34...46 °С и 64...72 °С, соответствующие кристаллизации компонентов композиции (рис. 3, б).

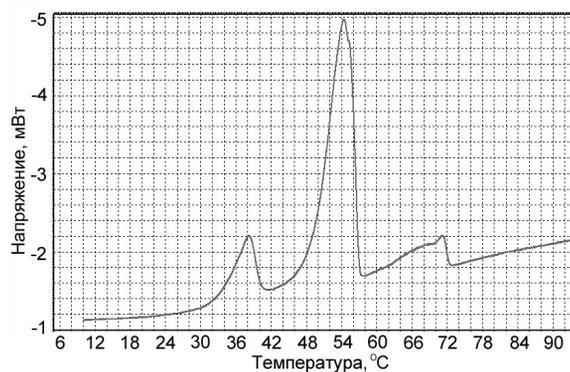
Интегральное значение энтальпии кристаллизации в интервале температур 30...80 °С, рассчитанное Т-history методом, составило 167,6 кДж/кг. Энтальпия кристаллизации в том же интервале температур, измеренная с по-

Табл. 1. Данные для расчета энтальпии с помощью программы «Т-History»

Данные	ТАМ с фазовым переходом (модельная смесь)	Вода дистиллированная	Пробирка стеклянная
Масса, 10^{-3} кг	14,86	18,42	23,30
Теплоемкость, кДж/(кг·К)	—	4,183	0,84



а)



б)

Рис. 3. Кривые кристаллизации композиции, содержащей 90 % парафина и 10 % буроугольного воска, полученные с помощью с помощью T-History метода (а) и дифференциального сканирующего микрокалориметра (б).

мощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ - 2М, была равна 152,1 кДж/кг [3]. Таким образом, расхождение не превышает 10 %, что говорит о возможности использования предлагаемого метода для определения теплоты фазового перехода многокомпонентных теплоаккумулирующих материалов.

Выводы

Исследования по измерению энтальпии фазового перехода теплоаккумулирующих материалов с помощью T-history метода показали, что данный метод обеспечивает точность определения энтальпии в пределах 10 %, что вполне достаточно для выполнения инженерных расчетов тепловых аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. *Yinping*. A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials // Measurement science and technology. – 1999. – № 10. – P. 201-205.
2. J. M. *Marin*, B. *Zalba*, L. F. *Cabeza*, H. *Mehling*. Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature de-pendent properties // Measurement science and technology. – 2003. – № 14. – P. 184-189.
3. *Михайлик В.А., Снежкин Ю.Ф., Коринчевская Т.В., Парняков А.С., Постников В.А.* Исследование фазовых переходов в органических теплоаккумулирующих материалах // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, № 5. – С. 96-103.

Получено 06.03.2012 г.