

УДК 62-65, 62-67; 541.136/.136.88, 621.64/.69

А. М. Моржухин, С. В. Моржухина, Р. Г. Назмитдинов, А. Мойя-Полл

Теплоаккумулирующие материалы (обзор)

Обсуждаются перспективы применения теплоаккумулирующих материалов для аккумуляции тепла, нагрева воздуха помещений и их отопления за счет энергии, в том числе солнечной энергии. Рассмотрены основные подходы для обоснования выбора наиболее эффективных теплоаккумулирующих материалов.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, солнечная энергетика, термоаккумулирующие материалы, системы хранения тепла.

Об авторах

Моржухин Артём Маркович – инженер кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: morzhukhin92@yandex.ru*. 141980, г. Дубна, 2-й Радужный пер., д. 14.

Моржухина Светлана Владимировна – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: msv@uni-dubna.ru*.

Назмитдинов Рашид Гиясович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна». *E-mail: rashid@theor.jinr.ru*.

Мойя-Полл Андреу – PhD, доцент кафедры инженерной механики физического факультета университета Балеарских островов (Испания). *E-mail: andreu.moia@uib.es*.

Тепловая энергия составляет около половины конечного энергопотребления в мире. Производство энергии в большинстве случаев не синхронизировано со спросом на нее. Одной из проблем использования любого альтернативного источника энергии является ее неравномерное поступление как в течение суток, так и в различные сезоны года. Поэтому крайне важно ее сохранение с тем, чтобы использование энергии было возможно по мере возникновения потребности в ней. Мировым сообществом уже свыше 50 лет ведутся исследования по разработке систем хранения тепловой энергии (ТЕЗТ). Такие системы интересны тем, что в них аккумулируется именно тепло, на которое в основном затрачивается энергия с целью обогрева помещений и нагрева воды. ТЕЗТ является важной технологией в системах с участием возобновляемых источников энергии, а также при решении задач энергосбережения и энергоэффективности. Для ТЕЗТ применяются теплоаккумулирующие материалы (ТАМ). Несмотря на то, что ТЕЗТ и ТАМ являлись главной темой в исследова-

ниях по альтернативной энергетике с 70-х годов прошлого века, эта информация количественно огромна, нашла широкое распространение в литературе, но ее невозможно найти в систематизированном виде.

Данное исследование является первым этапом выполнения приоритетной НИР, утвержденной приказом ректора Государственного университета «Дубна» № 1846 от 11.05.2016 г. на основании решения НТС в рамках договора о сотрудничестве с университетом Балеарских островов (Испания).

Исследование посвящено анализу существующих ТАМ с целью выбора наиболее подходящих под условия создаваемой силами сотрудников кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна» гибридной теплофотовольтаической системы.

Критерии выбора теплоаккумулирующих материалов

ТАМ должны удовлетворять следующим критериям [1–3]:

– высокая удельная (на единицу массы или объема) теплота перехода и теплоемкость;

– температура перехода, отвечающая требованиям конкретного приложения;

- высокая теплопроводность;
- высокая плотность;
- низкая вязкость в жидкой фазе;
- низкий коэффициент теплового расширения;
- негигроскопичность;
- малая упругость паров;
- химическая и термодинамическая стабильность в рабочем диапазоне температур;
- стабильность теплофизических свойств при многократном повторении рабочих циклов;
- минимальное изменение объема при переходе;
- конгруэнтное плавление во избежание разделения фаз;
- минимальный перегрев (переохлаждение) при переходе;
- коррозионная неактивность и экологическая безопасность;
- безвредность (нетоксичность, невоспламеняемость, негорючесть);
- низкая стоимость материала и его доступность в промышленных масштабах.

Разработка перспективных ТАМ заключается в поиске индивидуальных соединений или смесей, в которых оптимально сочетались бы перечисленные выше свойства. Это чрезвычайно сложно, поскольку не все из этих свойств можно совместить в одном материале. Поэтому предварительная оценка теплофизических свойств известных ТАМ и выбор физико-химических систем для экспериментального выявления новых материалов должны быть осуществлены с учетом наиболее важных параметров: рабочая температура, удельная энтальпия и плотность [4].

Стоимость ТЕЗТ складывается в основном из высокой стоимости ТАМ. Поэтому актуальна задача поиска ТАМ с низкой стоимостью с заданными свойствами [1].

По уровню температуры аккумулирования ТАМ подразделяются на три группы: низкотемпературные ($35\text{ °C} < T < 1000\text{ °C}$) [5]; среднетемпературные ($100\text{ °C} < T < 500\text{ °C}$); высокотемпературные ($T > 500\text{ °C}$) [6]. Для аккумулирования солнечной энергии интересны первые две.

Принято выделять [7] три метода запаса-ния тепловой энергии за счет: теплоемко-

сти твердой и жидкой среды, скрытой теплоты фазовых переходов, тепловых эффектов химических реакций.

1. Аккумулирование тепла за счет теплоемкости распространено наиболее широко.

При этом используется тепло, которое выделяется или поглощается веществом. Поскольку удельная теплоемкость обратно зависит от относительной молекулярной массы, в данном случае в качестве ТАМ используются низкомолекулярные вещества. Наиболее часто в таких системах в качестве теплоаккумулирующего вещества применяется вода, обладающая аномально высокой теплоемкостью в жидком состоянии около $4,2\text{ кДж/(кг·К)}$. Также в качестве таких систем часто используются расплавы неорганических веществ, оксиды, воздух, инертные газы, технические масла.

Из оксидов наиболее эффективными являются ТАМ на основе магния с добавлением оксидов кремния, алюминия, хрома, кальция. Магнезиальные материалы, содержащие примеси оксида хрома, наиболее термостойкие [8].

Широко применяются в качестве теплоемкостных ТАМ природные минералы, такие как гранит, песок, галька, гравий, щебень и др. Такие ТАМ дешевы и доступны, не проявляют коррозионной активности, но малоэффективны [3].

В настоящее время для аккумулирования солнечной энергии за счет теплоемкости применяют расплавы солей [9]. Одними из самых распространенных жидких ТАМ являются расплавы нитратов [10]. В качестве конкретных примеров можно привести «солнечную» соль ($40\% \text{ NaNO}_3$, $60\% \text{ KNO}_3$, $T_{\text{пл}} = 240\text{ °C}$), а также соль марки *HitecXL* ($48\% \text{ Ca(NO}_3)_2$, $7\% \text{ NaNO}_3$ и $45\% \text{ KNO}_3$, $T_{\text{пл}} = 142\text{ °C}$). Обе являются коммерчески доступными в больших объемах, дешевы и используются для запаса-ния и переноса теплоты в установках для преобразования солнечной энергии [11]. Примером может служить электростанция *Andasol I* [12].

В целом недостаток таких систем – большие размеры, невысокая энергоемкость ($100\text{--}400\text{ кДж/кг}$) потери теплоты при повышении температуры, незначительное время хранения тепла. При аккумулировании на

продолжительное время существенная часть теплоты рассеивается в окружающую среду. Некоторые теплоемкостные ТАМ коррозионно-активны [13; 14]. Достоинства – простота, неограниченное число термических циклов, длительный срок службы.

2. Аккумуляция тепла с использованием «скрытой теплоты» фазовых переходов

Тепловая энергия, поглощаемая или выделяемая материалом при изменении его фазы, называется «скрытой теплотой». Материалы на основе фазовых переходов (ФЗПТ) обладают более высокой удельной теплоаккумулирующей способностью по сравнению с теплоемкостными ТАМ [15]. Недостатком ФЗПТ является то, что для каждой задаваемой температуры в них приходится использовать различные вещества с соответствующей температурой плавления.

Аккумуляция тепла с использованием «скрытой теплоты» возможно для фазовых переходов, описанных ниже.

2.1. «Плавление – кристаллизация»

Принцип действия такого аккумулятора основан на поглощении тепловой энергии, которым сопровождается процесс разрушения кристаллической решетки при нагревании соединения, и ее выделении при образовании кристаллов из расплава при охлаждении [3].

2.1.1. Низкотемпературные ФЗПТ. В настоящее время практически нет дешёвых, безопасных и устойчивых к разложению веществ с большой энергией фазового перехода, температура плавления которых лежала бы в наиболее актуальном для солнечной энергетики низкотемпературном диапазоне – примерно от +20 до +50 °С (максимум +70 °С). В этом диапазоне температур в основном плавятся токсичные и легко окисляющиеся органические соединения (парафины, некоторые жирные кислоты) [16].

Наиболее подходящими органическими веществами являются парафины, некоторые жирные кислоты (табл. 1), температура плавления большинства которых в зависимости от сорта лежит в диапазоне 40–65 °С. Эти недостатки делают неэкономичным использование парафинов при значительных размерах аккумулятора. Существуют разработки [17] по введению в парафины алюминиевого порошка с целью повышения теплопроводности, однако смесь при этом получает термитные свойства в процессе горения. Примером накопителя тепловой энергии на основе эффекта плавления и кристаллизации может служить система хранения тепловой энергии ТЕЗТ на основе кремния, которую разработала австралийская компания *Latent Heat Storage* [16].

Таблица 1. Основные характеристики органических теплоаккумулирующих материалов

ТАМ	$T_{пл}$, °С	Плотность, г/см ³	Теплоемкость, кДж/(кг·К)	Энтальпия фазового перехода, (кДж/кг)
парафин	42,0	0,77	2,08	187,8
пальмитиновая кислота	65,0	0,88	1,8	184,5

Для низкотемпературных солнечных систем теплоснабжения в качестве ФЗПТ наиболее пригодны кристаллогидраты неорганических солей, например, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, плавящиеся при 29 и 32 °С соответственно [18].

При использовании кристаллогидратов возможны разделение смеси и её переохлаждение, вызывающие нестабильность этих недорогих веществ и снижающие число рабочих циклов [16]. Для устранения этих

недостатков к теплоаккумулирующему материалу добавляют специальные вещества, которые обеспечивают равномерную кристаллизацию расплава и способствуют длительному использованию материала в многократных циклах плавления – затвердевания [16]. Если использовать смеси кристаллогидратов, близкие к эвтектическим составам, возможно избежать переохлаждения таких ТАМ. Интересны эвтектические составы 40% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 60% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

при температуре $T_3 = -15\text{ }^\circ\text{C}$, 45% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 55\% \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $T_3 = -8\text{ }^\circ\text{C}$ и 50% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 50\% \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при $T_3 = -15\text{ }^\circ\text{C}$ [17; 19–23]. В [1] представлен эвтектический состав 22,2% $\text{LiNO}_3 - 10,9\% \text{NaNO}_3 - 66,9\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ и показано, что солевые эвтектики на основе нитрата лития не оказывают коррозирующего действия, обладают высокой термической стабильностью до $500\text{ }^\circ\text{C}$ и высокой теплотой плавления 370 кДж/кг .

В настоящее время поиск веществ, используемых в качестве ТАМ, работающих в том или ином температурном режиме сосредоточен на изучении смесей различных кристаллогидратов, а также подбора добавок к ним, уменьшающих степень переохлаждения, предотвращающих быстрый выброс теплоты за счет взрывной кристаллизации, снижающих эффекты испарения кристаллизационной воды, тем самым способствуя длительности использования ТАМ в результате многократного термоциклирования и др. [24]. Этим целям служат смеси кристаллогидратов $20 \div 90\% \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 80 \div 10\% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [25], $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [26], мочевины – сульфат натрия – вода [27]; глауберова соль – бикарбонат аммония в массовом соотношении от 100:20 до 100:50 [28] смеси $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 16\% \text{NaNO}_3, \text{KNO}_3$ и др. [29].

В [28] разработаны ТАМ, способные аккумулировать низкопотенциальное тепло. Исследована двойная система на основе $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавлением $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{LiNO}_3, \text{CaF}_2, \text{KCl}, \text{NaCl}, \text{NaF}, \text{CaF}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4, \text{LiF}$. Наилучшей эвтектике соответствует состав $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 22,5\% \text{LiF}$.

В Японии получены патенты на ТАМ на основе $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Sr}(\text{OH})_2$ [29], на 100 частей $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1$ часть $\text{MgSO}_4; \text{Mg}(\text{NO}_3)_2; \text{MgCl} \cdot \text{TlCl}; \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [30; 31]. В [32] предложена смесь 62,5% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 37,5\% \text{NH}_4\text{NO}_3$ и 37,5% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 62,5\% \text{NH}_4\text{NO}_3$. Все эти смеси имеют низкие температуры плавления ($20\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$) и невысокие значения энтальпий фазовых переходов ($104\text{--}359\text{ кДж/кг}$).

В [33] предлагается смесь 50% $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 50\% \text{NH}_4\text{NO}_3$, с более улучшенными характеристиками

($T_{\text{пл}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$, тепловой эффект за счет теплоемкости и плавления – $367,8\text{ кДж/кг}$). Выявлены методом ДСК эвтектики KOH и NaOH ($T_{\text{пл}} = 62\text{ }^\circ\text{C}$, тепловой эффект за счет теплоемкости и плавления – 526 кДж/кг), и эвтектическая смесь $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = 46\text{ }^\circ\text{C}$, тепловой эффект за счет теплоемкости и плавления – 510 кДж/кг). Переохлаждение этих составов незначительно от 2 до $3\text{ }^\circ\text{C}$, поэтому нет необходимости введения затравок. В качестве материала для аккумулятора рекомендуется тефлон, т.к. щелочи вызывают коррозию нержавеющей стали, кварца, платины алюминия.

2.1.2. Среднетемпературные ФПЗТ.

На сегодняшний день предложено огромное количество материалов для ФПЗТ при средних температурах $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2) [3; 11; 1; 34–37; 15]. Несмотря на это, термофизические свойства большинства из них плохо изучены, и единой базы данных по этим свойствам не существует, хотя сейчас предпринимаются первые серьезные шаги к ее созданию [37; 15].

Наиболее изученными материалами с переходом «твердое – жидкость» (ФПЗТ) при средних температурах [34] являются неорганические смешанные соли и сплавы металлов. Температуру фазового перехода можно путем изменения состава смеси подобрать соответственно температуре конкретного источника энергии. Теплоты плавления большинства солевых материалов для ФПЗТ находятся в диапазоне $100\text{--}500\text{ Дж/г}$ [38].

Смешанные системы на основе нитратов и гидроксидов имеют наиболее низкие температуры плавления ($100\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$). Их широко изучали для запасаения солнечной энергии, поскольку они дешевы и имеют подходящую для этого приложения температуру плавления. Их термическая стабильность, коррозионная активность и термофизические свойства подробно описаны в [44]. Технология аккумулирования солнечной энергии расплавами нитратов находится на этапе коммерциализации. «Солнечная соль» (40% $\text{NaNO}_3, 60\% \text{KNO}_3$) стабильна лишь до температуры $550\text{ }^\circ\text{C}$ [45]. Введение кислотных оксидов SiO_2 или TiO_2 понижает температуру пиролиза [46].

Таблица 2. Некоторые солевые материалы для ФПЗТ и их характеристики [15]

Состав (мольные %)	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, (кДж/кг)
NaNO ₃	306	172
KNO ₃	335	95
NaOH	320	159
KOH	360	134
LiOH	462	873
PbCl ₂	501	78,7
KCl (55%) – LiCl (45%)	355	236
LiF (80%) – LiOH (20%)	430	528
NaBr(45%) – MgBr ₂ (55%)	431	212
KCl (61%) – MgCl ₂ (39%)	435	351
LiF (45,7%) – BaF ₂ (1,8%) – KF (41,2%) – NaF (11,3%)	438	332
LiF (29%) – NaF (12%) – KF (59%)	463	442
NaCl (33%) – CaCl ₂ (67%)	500	281
Li ₂ CO ₃ (32,1%) – K ₂ CO ₃ (34,5%) – Na ₂ CO ₃ (33,4%)	397	276
Li ₂ CO ₃ (44%) – Na ₂ CO ₃ (33,4%)	496	496
Li ₂ CO ₃ (35%) – K ₂ CO ₃ (65%)	505	344
LiNO ₃ (87%) – NaCl (13%)	208	369
KNO ₃ (54%) – NaNO ₃ (46%)	222	100
NaNO ₃ (70%) – NaOH (30%)	247	158
LiNO ₃ (97,4%) – Ba(NO ₃) ₂ (2,6%)	253	368
KNO ₃ (96%) – KCl (4%)	320	150
KNO ₃ (80%) – KBr (10%) – KCl (10%)	342	140
LiOH (30%) – NaOH (70%)	210–216	278–329
NaOH (73%) – NaNO ₂ (27%)	237	249–295
LiCl (37%) – LiOH (63%)	262	485
NaOH (59%) – NaNO ₃ (41%)	266	221
NaOH (87,3%) – NaCl (6,1%) – Na ₂ CO ₃ (6,6%)	291	283–483
LiF – LiCl – Li ₂ SO ₄ – CaMoO ₄ [28]	440–532	369–809
29 LiNO ₃ – 17 NaNO ₃ – 49, 9 KNO ₃ – 44,6 Sr(NO ₃) ₂ [1]	105	110
6 KCl – 53,8 Li ₂ SO ₄ – 16,6 NaCl [1]	420	586,2
29,6 NaCl – 73,1 Sr(NO ₃) ₂ [1]	424	244
31,7 LiNO ₃ – 68,3 KNO ₃ [1]	135	135,6

Эвтектические растворы солей с водой имеют высокие значения удельных теплот плавления и широкий диапазон температур. Однако основными недостатками этих растворов являются большая теплота переохлаждения и расслаивание на воду и соль [47].

Факторами, препятствующими широкому распространению расплавленных солей в ТЕЗТ, являются изменение объема при фазовом переходе, низкая термическая стабильность, невысокая теплопроводность и высокая коррозионная активность многих из предложенных солей [13; 14].

Теплопроводность расплавленных солей можно улучшить на порядок, добавив графит [48], металлическую фольгу [49] или

импрегнируя материал в пористую металлическую матрицу [50]. Предпринимались попытки решения проблем коррозии и теплопроводности за счет инкапсуляции соли в металлическую оболочку [51].

Есть два основных средства капсулирования: микро- и макрогерметизация. Микроинкапсуляция позволяет обрабатывать ТАМ независимо от агрегатного состояния. Микрокапсулы солей гидратов пока получить не представляется возможным [52–55]. Однако, несмотря на множество исследований, добавки и инкапсуляция не получили широкого распространения из-за удорожания материалов и существенного понижения их удельной энергоемкости [1].

2.1.3. Аккумуляция тепла за счет структурных превращений. Фазовые переходы могут быть связаны не только с фазовым переходом, но и со структурными превращениями (например, переход из одной кристаллической модификации вещества в другую) либо изменением количества кристаллически связанной воды. Из приведенных в работе [6] значений самой высокой температурой перехода и самой большой скрытой теплотой перехода «твердая фаза – твердая фаза» является Li_2SO_4 . Структура чистого Li_2SO_4 при 578°C превращается из моноклинной в гранцентрированную кубическую, скрытая теплота этого перехода составляет 214 кДж/кг (что значительно больше теплоты плавления: 67 кДж/кг при 860°C).

3. Аккумуляция тепла за счет протекания термохимических реакций

Данный способ аккумуляции тепловой энергии в настоящий момент активно разрабатывается множеством исследовательских групп по всему миру. Для разработки термохимических методов аккумуляции можно использовать любые эндотермические химические реакции, которые отдают запасенную энергию при обратных экзотермических реакциях [56; 57; 47; 5].

При протекании реакции происходит реорганизация химических связей, которая во многих случаях сильнее изменяет энтальпию системы по сравнению с фазовыми переходами и нагревом/охлаждением материалов. Другим достоинством термохимических ТАМ является отсутствие теплопотерь при хранении. Длительные циклы запасания теплоты (например, сезонное запасание) могут быть реализованы только данным методом.

На основании данных о равновесии $\text{MCO}_3 = \text{MO} + \text{CO}_2$, выбраны следующие карбонаты в качестве ТАМ: MgCO_3 , PbCO_3 , ZnCO_3 , NiCO_3 , MnCO_3 , CuCO_3 и CoCO_3 . На основании данных о кинетике реакций соответствующих оксидов с CO_2 из этого списка был выбран карбонат свинца PbCO_3 как наилучший кандидат [15]. Недостатками использования PbCO_3 являются его токсичность и необходимость хранения CO_2 при высоком давлении [15].

Гидроксиды магния и кальция удовлетворяют почти всем требованиям к ТАМ [15]. Недостатком являются необходимость

существенного превышения температуры по сравнению с равновесной для того, чтобы дегидратация этих материалов шла с приемлемой для ТАМ скоростью. Добавка KNO_3 к Ca(OH)_2 ускоряет дегидратацию и увеличивает мощность возврата запасенной теплоты примерно в 1,5 раза [15].

При небольших рабочих температурах до 120°C (температурный режим работы сети теплоснабжения) рекомендуется применение кристаллогидратов неорганических солей, что связано в первую очередь с использованием в качестве ТАМ природных веществ. Для реального применения рассматриваются только вещества, не разлагающиеся при плавлении либо растворяющиеся в избыточной воде, входящей в состав ТАМ [58].

Например, десятиводный кристаллогидрат сульфат натрия (мирабилит, Глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры выше 32°C начинает терять связанную воду. При снижении температуры вода вновь связывается в структуру кристаллогидрата.

Основным недостатком гидратов солей является их инконгруэнтное плавление. Обычно при плавлении образуются жидкая насыщенная фаза и твердая в виде более низкого гидрата той же соли, которая при этом осаждается. Кроме того, расплавам гидратов солей свойственно переохлаждение с последующей взрывной кристаллизацией [59]. Вследствие этого уменьшается энтальпия фазового перехода с ростом числа циклов «плавление – кристаллизация» и снижается эффективность теплообмена, связанная с осаждением твердой фазы на теплопередающую поверхность. Стабилизировать обратимость фазового перехода можно введением гетерогенных добавок, выполняющих роль центров кристаллизации [59]. Для блокирования разделения фаз применяются либо загустители, либо интенсивное перемешивание в процессе [60].

Пересыщение прекращается при введении центров кристаллизации в виде кристаллов мирабилита. В их отсутствие кристаллизуется гептагидрат. Добавление к такой системе кристаллов декагидрата вызывает переход «гептагидрат – декагидрат», протекающий через стадию растворения первой соли [60]. В работе [60] установлена

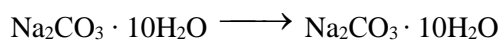
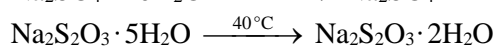
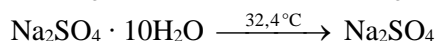
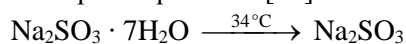
возможность преодоления негативных явлений, связанных с необратимостью перехода мирабилит – безводный сульфат натрия (образование гептагидрата, склонность к переохлаждению), что открывает реальные пути использования составов на основе мираби-

лита в качестве теплоаккумулирующих материалов. Ситуация на рынке сульфата натрия и цены на него благоприятствуют использованию его в теплоаккумулирующих составах.

Таблица 3. Характеристики кристаллогидратов, используемых в качестве ТАМ [23]

Наименование соли	Химическая формула	Плотность кг/м ³	Температура плавления, °С	Теплота плавления, кДж/кг
Тиосульфат натрия	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O			
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1554	95	251,0
Сульфит натрия	Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O	1176	33,4	179,0
Ацетат натрия	CH ₃ COONa · 3H ₂ O	1450	58	272,4
Карбонат натрия	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	1442	22–36,1	247,6
Алюмокалиевый галун	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	1750	92	254,3
Сегнетова соль	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	1790	70–80	181,4
Нитрат алюминия	Al(NO ₃) ₃ · 7H ₂ O		70	155,03
Нитрат магния	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1500	95	160,1
Хлорид кальция	CaCl ₂ · 6H ₂ O	1634	28,9–38,9	174,3

Перспективными в этом плане являются, например, кристаллогидраты, приведенные в табл. 3, и схемы дегидратационных эффектов при нагревании [23]:



В [61] при помощи программы «Тепловой эффект реакций в МКС в зависимости от температуры» [62] проведено моделирование солевых составов и их термохимических характеристик. Тем самым показана возможность подбора солевых составов под заданные условия.

Применение ТАМ

В целом области применения РСМ можно ориентировочно представить списком [63]:

- аккумулярование тепловой энергии,
- нагрев и охлаждение воды,
- в системах тепловых насосов,
- хранение тепла в зданиях, кондиционирование зданий,
- охлаждение тепловых и электрических двигателей,
- охлаждение продуктов питания,

– применение в медицине: транспорт крови, операционные столы, горячей и холодной терапии,

– сглаживание экзотермических пиков температуры в химических реакциях,

– тепловые системы для космических аппаратов,

– тепловой комфорт в транспортных средствах,

– тепловая защита электронных устройств,

– текстильные изделия, используемые в одежде,

– компьютерное охлаждение и др.

Заключение

Таким образом, показано, что наиболее перспективными для создания систем теплового аккумулярования гибридных теплофотовольтаических систем представляются следующие ТАМ: на основе гидроксидов кальция и магния, кристаллогидратов лития и натрия, эвтектические составы на основе нитратов натрия, калия и лития.

Подбор конкретных материалов будет произведен после осуществления математического расчета и создания модели для определения оптимальных условий аккумулярования тепла.

Экспериментальным методом исследования выбранных ТАМ могут быть мето-

ды окситермографии и дифференциальной сканирующей калориметрии, развиваемые в Государственном университете «Дубна».

Библиографический список

1. Liu M., Saman W., Runo F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16, N. 4. P. 2118–2132.

2. Будлянский С.В., Редько А.Ф., Чайка Ю.И. Сравнение теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом для систем солнечного теплоснабжения. URL: <http://eprints.kname.edu.ua/38329/1/41-44.Pdf>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.10.2016).

3. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Теплоаккумулирующие свойства расплавов // *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 2. С. 192–200.

4. Гаматаева Б.Ю., Гасангалиев А.М. Расплавы-теплонакопители // *Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки*. Вып. № 3, Энергетика. 2009. С. 23–29

5. Замаараев К.И. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1. Химические и биологические методы. Новосибирск: Наука, 1985. 193 с.

6. Соренсен Б. Преобразование, передача и аккумуляция энергии. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 296 с.

7. Cabeza L.F. Advances in thermal energy storage systems, methods and applications // Elsevier: Woodhead publishing series in energy. 2014. № 66.

8. Даукнис В., Казакиявичюс К., Пранцявичюс Г. Исследование термической стойкости огнеупорной керамики. – Вильнюс: Минтис. – 1971. – 150 с.

9. Hale M.J. Survey of thermal storage for parabolic trough power plants // National Renewable Energy Laboratory, Pilkington Solar International, GmbH, 2000. URL: <http://www.nrel.gov/csp/troughnet/pdfs/27925.pdf>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 11.10.2016).

10. Ushak S., Fernandez A.G., Grageda M. Using molten salts and other liquid sensible storage media in thermal energy storage (TES) systems / Cabeza L.F. Advances in thermal energy storage systems, methods and applications // Elsevier: Woodhead publishing series in energy. 2014. № 66. P. 49.

11. Gil A., Medrano M., Martorell I., Lázaro A., Dolado P., Zalba B., Cabeza L.F. State of the art on high temperature thermal energy storage for

power generation. Part 1–Concepts, materials and modellization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14, N. 1. P. 31–35.

12. Relloso S., Delgado E. Experience with molten salt thermal storage in a commercial parabolic trough plant. ANDASOL-1 commissioning and operation // *Elec. Proceedings of the SolarPaces*. Berlin, 2009. P. 15–18.

13. Bradshaw R.W., Goods S.H. Corrosion resistance of stainless steels during thermal cycling in alkali nitrate molten salts. SANDIA report SAND2001–8518. 2001. URL: <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2001/018518.pdf>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 11.10.2016).

14. Kruiženga A., Gill D. Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt // *Energy Procedia*. 2013. V. 49. P. 878–887.

15. Шкатулов А.И. Материалы на основе гидроксидов магния и кальция с добавками солей для запасаения среднетемпературной теплоты: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: НГУ, 2016.

16. Как накопить и сохранить энергию из возобновляемых источников. URL: <http://econet.ru/articles/90946-kak-nakopit-i-sohranit-energiyu-iz-vozobnovlyаемых-istochnikov#>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.11.2016).

17. Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумуляция энергии. М.: Мир, 1987. 272 с.

18. Классификация и выбор аккумуляторов теплоты. URL: <http://helpiks.org/3-36295.html>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.10.2016).

19. Соболев О.В. Получение кристаллогидратов тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сульфата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов и их свойства: дис. ... канд. хим. наук. Донецк: Донбасская нац. акад. строит-ва и архит-ры, 2011. 161 с.

20. Александров В.Д., Соболев О.В. Построение диаграммы состояния кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Украинский химический журнал. 2010. Т. 76, № 4. С. 21–24.

21. Александров В.Д., Соболев О.В., Савенков Н.В. Исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе вода – пентагидрат тиосульфата натрия // *Физика и химия твердого тела*. Ивано-Франковск: Донбасская нац. акад. строит-ва и архит-ры, 2007. № 4. С. 1–5.

22. Александров В.Д., Соболев О.В., Постников В.А. Исследования предкристаллизационных переохлаждений в системе вода – декагидрат сульфата натрия // *Физика и химия твердого тела*. 2008. № 6. С. 1–5.

23. Александров В.Д., Соболев О.В. Исследование предкристаллизационных переохлажде-

- ний в системе вода – гептагидрат сульфата натрия // Сборник статей Донецкого национ. техничного университета. Серия «Химия и химическая технология». 2009. Вып. 13 (152). С. 41–46.
24. Vatanbe J., Saito I., Nakai T.V. Ускоряющее влияние зародышеобразующего агента на кристаллизацию гидратов солей, используемых в качестве ТАМ // *Ind. Cryst.* 87: Proc. 101th Symp. Vechyne, Sept. 21125, 1987. Praha, 1989. P. 141–145.
25. Заявка № 61153383. Япония. Термоаккумулирующий состав / Моримото К., Аояго Х., Нисимура К. Хитати касэй коге к.к.; № 591173751; заявл. 21.08.84; опубл. 17.03.86. МКИС 09 к5/06.
26. Зайцева Л.А., Иванов А.А., Лепешков И.Н. Система мочевины 1 сульфат натрия 1 вода // *Журнал неорганической химии.* 1987. Т. 32, № 3. С. 823–825
27. Заявка 61124778. Япония. Материал аккумулярующий скрытую теплоту / Такэда Т., Кудо Я., Матида И. Мацусиа дэнки санрё к.к. № 60190022; заявл. 26.04.85; опубл. 05.11.86.
28. Попель О.С. Исследования в области возобновляемых источников энергии и разработка автономных энергосистем // *Отчет о НИР.* № 17/2015, 2014 г. Объединенный институт высоких температур РАН.
29. Патент № 49-128030. Япония.
30. Патент №53-70990. Япония.
31. Патент №53-14785. Япония.
32. Vaccarino C., Barbaccia A., Frusteri F. [et al] // *J. Solar Energi Engineering.* 1985. V. 107. P. 54.
33. Vaccarino C., Fioravanti T. // *J. Solar Energi.* 1983. V. 30. P. 23.
34. Cárdenas B., León N. High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2013. V. 27. P. 724–737.
35. Kenisarin M.M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2010. V. 14. P. 955–970.
36. Cabeza L. F., Gutierrez A., Barreneche C., Ushak S., Fernández Á.G., Fernández I., Grágeda M. Lithium in thermal energy storage: A state-of-the-art review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. V. 42. P. 1106–1112.
37. Barreneche C., Navarro M.E., Cabeza L.F., Fernández A.I. New database to select phase change materials: Chemical nature, properties, and applications // *Journal of Energy Storage.* 2015. V. 3, N. 21. P. 18–24.
38. Bhatt V.D., Gohil K., Mishra A. Thermal Energy Storage Capacity of some Phase changing Materials and Ionic Liquids // *International Journal of ChemTech Research.* 2010. V. 2, N. 3. P. 1771–1779.
39. Whittenberger J.D., Misra A.K. Identification of salt-alloy combinations for thermal energy storage. Applications in advanced solar dynamic power systems // *Journal of Materials Engineering.* 1987. V. 9, N. 3. P. 293–302.
40. Shin B.C., Kim S.D., Park W-H. Ternary carbonate eutectic (lithium, sodium and potassium carbonates) for latent heat storage medium // *Solar Energy Materials.* 1990. V. 21. P. 81–90.
41. Peng Q., Yang X., Ding J., Wei X., Yang J. Design of new molten salt thermal energy storage material for solar thermal power plant // *Applied Energy.* 2013. V. 112. P. 682–689.
42. Forsberg C.W., Peterson P.F., Zhao H. High-temperature liquid-fluoride-salt closed-Brayton-cycle solar power towers // *Journal of Solar Energy Engineering.* 2007. V. 129. P. 141–146.
43. Singer C., Buck R., Pitz-Paal R., Muller-Steinhagen H. Assessment of solar power tower driven-Ultrasupercritical steam cycles applying tubular central receivers with varied heat transfer media // *ASME, Journal of Solar Energy Engineering.* 2010. V 132. P. 041010-1–041010-12.
44. Lanteme F., Groult H. Molten Salts Chemistry From Lab To Applications. San Diego: Elsevier, 2013. 415 p.
45. Bauer T., Pflieger N., Breidenbach N., Eck M., Laing D., Kaesche S. Material aspects of solar salt for sensible heat storage // *Electronic Proceedings of the 12th International Conference on Energy Storage Innostock.* Lleida, 2012. P. 1114–1119.
46. Blander M. Thermodynamic properties of molten salt solutions / *Selected Topics in Molten-Salt Chemistry.* New York: Interscience Publishers, 1962.
47. Данилин В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов. Краснодар: Изд-во КПИ, 1981. 91 с.
48. Steinmann W.D., Tamme R. Latent heat storage for solar steam systems // *ASME Journal for Solar Energy Engineering.* 2008. V. 130. P. 011004-011005
49. Zhao C.Y., Wu Z.G. Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2011. V. 95. P. 636–643.
50. Mesalhy O., Lafdi K., Elgafi A., Bowman K. Numerical study for enhancing the thermal conductivity of phase change material (PCM) storage using high thermal conductivity porous matrix // *Energy Conversion and Management.* 2005. V. 46. P. 847–867.
51. Pincemin S., Olives R., Py X., Christ M. Highly conductive composites made of phase

change materials and graphite for thermal storage // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. V. 92. P. 603–613.

52. Wada T., Yamamoto R., Matsuo Y. Heat storage capacity of sodium acetate trihydrate during thermal cycling // Sol. Energy. 1984. 33(34). P.373–375.

53. Hasan A., Sayigh A. Some fatty acids as phase change thermal energy storage materials // Renew energy. 1994. № 4. P. 69–76.

54. Sari A. Thermal characteristics of a eutectic mixture of myristic and palmitic acids as phase change materials for heating applications // Applied thermal engineering. 2002. № 23. P. 1005–1017.

55. Sari A. Thermal reliability test of some fatty acids as PCM and used for latent heat storage applications // Energy covers. manage. 2003. № 44. P. 2277–2287.

56. Ахмедов Р.Б. Актуальные проблемы снижения неравномерности производства и потребления энергии // Аккумуляция энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии: тез. докл. на Всесоюз. совещ. М., 1983. С. 3–4.

57. Бабаев Б.Д., Данилин В.Н. Энергоаккумуляционные установки. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002. 199 с.

58. Лукьянов А.В., Остапенко В.В., Александров В.Д. Аккумуляторы тепловой энергии на основе фазового перехода // Вестник Донбасской

национальной академии строит-ва и архит-ры. 2010. Вып. 6(86). С. 64–68.

59. Коган Б.С., Ткачев К.В., Шамриков В.М. Теплоаккумулярующие составы на основе сульфата натрия. URL: http://www.unichim.ru/back/tmp_file/526994833.pdf/. Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.10.2016).

60. Будлянский С.В., Редько А.Ф., Чайка Ю.И. Сравнение теплоаккумулярующих материалов с фазовым переходом для систем солнечного теплоснабжения. URL: <http://eprints.kname.edu.ua/38329/1/41-44.Pdf>. Режим доступа: свободный (дата обращения: 10.10.2016).

61. Бабаев Б.Д. Разработка и исследование энергосистем на основе возобновляемых источников с фазопереходным аккумулярованием тепла: дис. ... докт. хим. наук. Махачкала: Дагестанский гос. ун-т, 2016.

62. Бабаев Б.Д., Халиллуллаев Г.М. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2005610201 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах «Тепловой эффект в зависимости от температуры»; зарег. в Реестре программ для ЭВМ 21.01.05.

63. Sharma Atul, Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications // Renewable and Sustainable Energy. 2009. P. 318–345.

Поступила в редакцию
28.10.2016