



СОЛНЕЧНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

SOLAR ENERGY

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНО-ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

MATERIALS FOR SOLAR-HYDROGEN ENERGY

Статья поступила в редакцию 14.09.15. Ред. рег. № 2356

The article has entered in publishing office 14.09.15. Ed. reg. No. 2356

УДК 620.92.004.4; 620.93

НОВЫЕ ФАЗОПЕРЕХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОВОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Б.Д. Бабаев

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»
РФ 367025, Махачкала, ул. Магомеда Гаджиева, 43а
тел.: 89884689985; e-mail: bdbabaev@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.001

Заключение совета рецензентов: 15.09.15 Заключение совета экспертов: 17.09.15 Принято к публикации: 18.09.15

В статье даны термодинамические характеристики новых, полученных экспериментально, эвтектических составов и выявленных программой реакций в многокомпонентных системах на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов. Показана перспективность и экологическая безопасность их использования в качестве фазопереходных и термохимических теплоаккумулирующих материалов в энергоустановках на базе возобновляемых источников энергии по сравнению с гидроаккумулятированием.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, аккумулятор тепла, теплоаккумулирующая система, фазопереходный теплоаккумулирующий материал.

NEW PHASE-TRANSITION HEAT-ACCUMULATING MATERIALS FOR RENEWABLE ENERGY STORAGE AND ENVIRONMENTALLY SOUND

B.D. Babaev

Daghestan State University
43a Magomed Gadzhiev str., Makhachkala, 367025 Russian Federation
ph.: 89884689985; e-mail: bdbabaev@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.001

Referred 15 September 2015 Received in revised form 17 September 2015 Accepted 18 September 2015



The article provides new thermodynamic characteristics obtained experimentally, and the eutectic compositions identified program reactions in multi-component systems based on salts of alkali and alkaline earth metals. The prospects and environmental safety of their use as phase-transition and thermo chemical heat storage materials in power plants based on renewable energy are compared with hydraulic accumulation.

Keywords: renewable energy, accumulator heat, heat storage system, heat storage in phase transition material.



Бабаев Баба Джабраилович
Baba D. Babaev

Сведения об авторе: доцент кафедры «Возобновляемые источники энергии» Дагестанского государственного университета. Стаж работы в данной области 25 лет.

Образование: Московский инженерно-строительный институт (МИСИ).

Область научных интересов: химические методы преобразования и аккумулирования энергии.

Публикации: 125 статей и 15 патентов.

тел.: 8988 468 99 85;

e-mail: bdbabaev@yandex.ru

Information about the author: associate professor of Dagestan State University. 25 years of experience.

Education: Moscow Engineering and Construction Institute.

Research area: chemical methods for the conversion and energy storage.

Publications: 125 articles and 15 patents.

ph.: 8988 468 99 85,

e-mail: bdbabaev@yandex.ru

Введение

Большая часть мировой энергетики (95 %) базируется на сжигании органического и атомного топлива. Эти способы получения первичного тепла подвергаются жесткой и справедливой критике в связи с недопустимым воздействием на окружающую среду. Использование органического и атомного топлива приводит к критическому, вследствие антропогенного фактора, потеплению климата из-за выброса в атмосферу добавочного тепла, количество которого начинает составлять заметную долю от общей солнечной радиации, и загрязнению атмосферы парниковыми газами. Принятый международным сообществом «Киотский протокол» предполагал реальное ограничение развития промышленности передовых в техническом отношении стран, достигших разумных пределов в выбросах в атмосферу парниковых газов. Однако возникший в последние годы мировой экономический кризис если не остановил действие «Киотского протокола», то в значительной мере затормозил его выполнение, что чревато дальнейшим усугублением экологической обстановки.

В любом случае потребности человечества в энергии будут возрастать с каждым годом, и при этом энергетика должна развиваться более высокими темпами, чем другие отрасли, поскольку она обеспечивает не только прогресс общественного производства, но и быстро растущую бытовую нагрузку населения, пропорциональную росту его численности и общего уровня жизни.

Современная энергетика, ориентированная на преимущественное использование органического топлива, является самым сильным загрязнителем окружающей среды, воздействующим на биотопы, биоценозы и на человека как часть биосферы [1, 2].

Более того, современная энергетика оказывает влияние на биосферу в целом и весьма значительно на геоэкологическую составляющую окружающей среды (биотопы практически всех иерархических уровней): в планетарном масштабе – на атмосферу, гидросферу, литосферу – и на локальном уровне за счет потребления кислорода, выброса газов, влаги, золы, тепла и т.д.; потребления воды, создания водохранилищ, сбросов загрязняющих и нагретых вод, жидких отходов и др.; изменения почв и подстилающих грунтов, ландшафтов и их составляющих,

потребления ископаемых видов топлива, выброса токсинов и т.д.

Но человечество не может существовать без использования ресурсов планеты, многие из которых, в частности энергоносители, при нынешнем развитии техники и технологий по ряду прогнозов могут быть исчерпаны в исторически обозримой перспективе. Это, в свою очередь, окажет прямое негативное влияние на условия существования как будущих поколений, так и на дальнейшее функционирование биосферы. Следовательно, исчерпание природных ресурсов имеет и общегуманитарный аспект: нынешнее поколение не имеет права оставить будущих обитателей без любого, даже малозначимого, составляющего планеты.

Преимущества возобновляемых источников энергии

Одно из самых актуальных направлений формирующейся во многих странах системы экологической безопасности и безусловного ресурсосбережения – реализация программ по освоению нетрадиционных источников энергии. Солнечное излучение с энергетической и термодинамической точек зрения является высококачественным первичным источником энергии, допускающим принципиальную возможность ее преобразования в другие виды энергии (тепло-, электроэнергию и др.) с высоким коэффициентом полезного действия, включая обеспечение экологической безопасности нашей планеты, в том числе и на фоне глобального потепления климата [1, 2].

Использование возобновляемых источников (солнечной, ветровой и т. т.) энергии – это:

- экономия органических энергоресурсов со снижением нагрузки на окружающую среду от вредных выбросов, в частности, группы газов, вызывающих парниковый эффект;
- исключение выделения добавочного тепла в окружающую среду.

Таким образом, исследование повышения эффективности устройств, преобразующих солнечную и ветровую энергию, есть задача не только техническая, но и экологическая.

Необходимо отметить, что применение солнечной энергии для теплоснабжения имеет широкие перспективы, поскольку КПД солнечных тепловых коллекторов достигает 60–80 %.

Одно из возможных мероприятий, которое позволит более эффективно использовать тепловую энергию в различных областях народного хозяйства, – аккумулярование тепла посредством применения тепловых аккумуляторов (ТА) различной конструкции.

Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы

Уже сегодня в солнечных системах теплоснабжения для аккумулярования вместо бака с водой предлагаются фазопереходные теплоаккумулирующие материалы (ФТАМ), в которых тепловая энергия накапливается не только за счет теплоемкости, но и за счет скрытой теплоты фазового перехода ΔH .

Энергоаккумулирующая способность ФТАМ определяется по формуле:

$$W_{\text{ак}} = m \left[c_{\text{ак}}^T (t_{\text{фп}} - t_0) + \Delta H + c_{\text{ак}}^{\text{ж}} (t_{\text{к}} - t_{\text{фп}}) \right], \text{ кДж}$$

где m – масса ТАМ; t_0 , $t_{\text{к}}$ – начальная и конечная температура ФТАМ соответственно, $^{\circ}\text{C}$.

Экспериментально выявленные наиболее энергоемкие составы эвтектик двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем, входящих в Li, Na, Ca, Ba || F, MoO₄, а также их теплоемкости, рассчитанные по экспериментальным данным об энтальпии, приведены в табл. 1. В таблице использовались следующие обозначения: $t_{\text{пл}}$ – температура плавления; $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ – энергия Гиббса образования вещества при стандартных условиях; $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ – энтальпия образования вещества при стандартных условиях; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления вещества; C_p – изобарная теплоемкость вещества [3].

Из табл. 1 и анализа перспективных теплоаккумулирующих материалов [4] видно, что наиболее энергоемкими в многокомпонентных системах являются эвтектические составы сечений в стабильных симплексах солевых расплавов, содержащих фториды, хлориды, нитраты и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Предлагается применять также энергоемкие обратимые химические реакции, протекающие между вышеуказанными солями.



Таблица 1

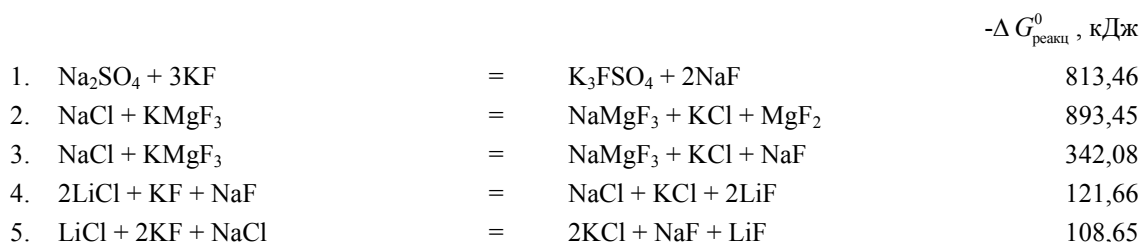
Эвтектические составы многокомпонентных систем, полученных экспериментально, и их термодинамические свойства

Table 1

Eutectic compositions of multicomponent systems, obtained experimentally, and their thermodynamic properties

Система	Состав эвтектики в весовых %					$t_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$ кДж/кг, экспе- римент	C_p , кДж/кг К, расчет	
	Номер компонента системы							твердая фаза, $t =$ 298°C	жидкая фаза, $t = t_{\text{пл}}$
	1	2	3	4	5				
(LiF) ₂ –CaMoO ₄	40	60	-	-	-	738	770	1,06	1,45
(LiF) ₂ –BaMoO ₄	45,1	54,9	-	-	-	770	782	0,99	1,40
(LiF) ₂ –Na ₂ MoO ₄	4,3	95,7	-	-	-	558	462	0,73	0,98
(LiF) ₂ –CaMoO ₄ –BaMoO ₄	32,4	40,4	27,2	-	-	726	655	0,93	1,25
(LiF) ₂ –CaF ₂ –BaMoO ₄	34,8	30,3	34,9	-	-	748	625	0,98	1,42
(LiF) ₂ –Li ₂ MoO ₄ –BaMoO ₄	15,4	67	17,6	-	-	558	430	0,95	1,18
(LiF) ₂ –BaF ₂ –BaMoO ₄	28	43,2	28,8	-	-	750	604	0,76	1,10
(LiF) ₂ –Li ₂ MoO ₄ –CaMoO ₄	16,5	80,3	3,2	-	-	570	320	1,03	1,28
(LiF) ₂ –CaF ₂ –CaMoO ₄	41,7	11,1	47,2	-	-	730	694	1,09	1,53
(LiF) ₂ –Li ₂ MoO ₄ –Na ₂ MoO ₄	1,4	49,8	48,8	-	-	424	420	0,82	1,01
(LiF) ₂ –(NaF) ₂ –Na ₂ MoO ₄	1,1	5,0	93,9	-	-	550	410	0,72	0,97
Li ₂ MoO ₄ –Na ₂ MoO ₄ –CaMoO ₄	48,8	47	4,2	-	-	442	189	0,80	0,98
Li ₂ MoO ₄ –Na ₂ MoO ₄ –BaMoO ₄	45,4	43,9	10,7	-	-	432	199	0,77	0,94
Li ₂ MoO ₄ –CaMoO ₄ –BaMoO ₄	86,4	2,2	11,4	-	-	622	236	0,86	1,00
Li ₂ MoO ₄ –Na ₂ MoO ₄ –CaMoO ₄ –	43,6	43,2	4,1	9,1	-	428	203	0,77	0,94
(LiF) ₂ –Li ₂ MoO ₄ –CaMoO ₄ –BaMoO ₄	14,8	64,9	2,9	17,4	-	554	333	0,94	1,17
(LiF) ₂ –CaF ₂ –BaF ₂ –BaMoO ₄	27	20,7	42,8	9,5	-	704	528	0,83	1,23
(LiF) ₂ –CaF ₂ –CaMoO ₄ –BaMoO ₄	27,1	4,9	44,3	23,7	-	724	609	0,89	1,20
(LiF) ₂ –(NaF) ₂ –CaF ₂ –BaF ₂ –BaMoO ₄	20,4	31,2	15,8	6,3	26,3	536	655	0,96	1,40

Ниже приведены некоторые из выявленных программой ЭВМ [5] реакций, которые могут быть использованы для термохимического аккумулирования:



Таким образом, применение ФТАМ – это более энергоемкий и эффективный способ, повышающий стабильность энергоснабжения от возобновляемых источников энергии.

Кроме того, необходимо отметить, что влияние перечисленных ФТАМ на окружающую среду минимально, так как соли используются в замкнутых системах. При работе тепловых аккумуляторов происходит плавление и кристаллизация, которые могут

повторяться от 2 000–3 000 раз для кристаллогидратов и до бесчисленного количества раз для неразлагающихся солей, и при этом отсутствуют выбросы в атмосферу. Более того, эти соли – хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты – залегают в земной коре, и их сброс после отработки также не влияет на окружающую среду.

Приведем сравнительный анализ экологической безопасности ФТАМ на основе солей с наиболее

часто предлагаемыми системами для промышленного аккумулирования энергии – гидроаккумулирования и применения (для повышения стабильности энергоснабжения) дизель-генераторов.

Во-первых, использование гидроаккумулирующих электростанций (ГАЭС) для теплового аккумулирования энергии (солнечной и ветровой) возобновляемых источников может иметь низкий КПД, так как в данном случае преобразование энергии проходит несколько стадий, и с каждой из них общий КПД снижается. Общий КПД аккумулирования, например, солнечной энергии на ГАЭС $\eta_{\text{ГАЭС}}$ можно определить по формуле:

$$\eta_{\text{ГАЭС}} = \eta_{\text{СвЭ}} \cdot \eta_{\text{н}} \cdot \eta_{\text{т}} \cdot \eta_{\text{г}} \cdot \eta_{\text{ЭВТ}},$$

где $\eta_{\text{СвЭ}}$ – КПД преобразования солнечной энергии в электрическую в ФЭП; $\eta_{\text{н}}$ – КПД насоса; $\eta_{\text{т}}$ – КПД турбины; $\eta_{\text{г}}$ – КПД генератора; $\eta_{\text{ЭВТ}}$ – КПД преобразования электрической энергии в тепловую.

При существующих на сегодняшний день технических устройствах преобразования общий тепловой КПД $\eta_{\text{ГАЭС}} = 0,13$ (не учитывая потери при передаче электроэнергии). ГАЭС имеют и другие недостатки:

- дорогое обслуживание оборудования;
- затопление или отвод земель;
- изменение местной экосистемы, экосистемы реки.

В то же время использование для повышения стабильности энергоснабжения потребителя дизель-генераторов не снимает экологические проблемы, связанные со сжиганием органических видов топлива, так как в дизель-генераторах также осуществляются многостадийные процессы преобразований для получения тепловой энергии, производятся выбросы вредных для окружающей среды газов, создается шум при работе, требуется постоянный уход и обслуживание.

Заключение

Таким образом, эвтектические составы исследованных многокомпонентных систем на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов имеют большие значения теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$ до 782 кДж/кг) и тепловых эффектов в химических реакциях между ними ($-\Delta G_{\text{реакт}}^0$ до 893,45 кДж), которые могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих материалов в энергоустановках на базе возобновляемых источников энергии. Они, по сравнению с гидроаккумулированием, меньше влияют на окружающую среду и более энергоэффективны.

Список литературы

1. Волшаник В.В., Пешнин А.Г., Хаманджода У., Щенникова Г.Н. Экологические основы использования возобновляющихся источников энергии // Вестник МГСУ. 2010. Т. 2, № 4. М.: МГСУ. С. 108–119.
2. Соренсен Б. Преобразование, передача и аккумулирование энергии: Учебно-справочное руководство. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. 296 с.
3. Бабаев Б.Д. Высокотемпературные фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на основе системы Li, Na, Ca, Ba || F, MoO₄ и их свойства // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 4. С. 568–571.
4. Бабаев Б.Д. Принципы теплового аккумулирования и используемые теплоаккумулирующие материалы // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 5. С. 760–776.
5. Свид. о гос. рег. программы для ЭВМ № 2005610201 «Описание термохимических реакций в многокомпонентных взаимных системах "Тепловой эффект в зависимости от температуры"» / Б.Д. Бабаев, Г.М. Халиллуллаев // Зарег. в Реестре программ для ЭВМ 21.01.2005.

References

1. Volshanik V.V., Peshnin A.G., Hamandzhoda U., Shchennikova G.N. *Èkologičeskie osnovy ispol'zovaniâ vozobnovlâiûsihsâ istočnikov ènergii*. Vestnik MGSU, 2010, vol. 2, no. 4. Moscow: MGSU Publ., pp. 108–119 (in Russ.).
2. Sorensen B. *Preobrazovanie, peredača i akumulirovanie ènergii: Učebno-spravočnoe rukovo-dstvo* [Conversion, transmission and energy storage : Training and Reference Guide]. Dolgoprudnyj: Izdatel'skij dom «Intel-lect» Publ., 2011, 296 p.
3. Babaev B.D. *Vysokotemperaturnye fazoperehodnye teploakkumuliruûšie mate-rialy na osnove sistemy Li, Na, Ca, Ba || F, MoO₄ i ih svojstva*. *Teplofizika vysokih temperatur*, 2014, vol. 52, no. 4, pp. 568–571 (in Russ.).
4. Babaev B.D. *Principy teplovogo akumulirovaniâ i ispol'zuemye teploakkumuliruûšie materialy* [Principles of thermal storage and heat storage materials used] // *Teplofizika vysokih temperatur*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 760–776 (in Russ.).
5. Babaev B.D., Halilullaev G.M. The certificate of state registration of the computer program № 2005610201 «Opisanie termohimičeskikh reakcij v mnogokomponentnyh vzaimnyh sistemah "Teplovoj èffekt v zavisimosti ot temperatury"» ["Description of thermochemical reactions in multi-component mutual systems" thermal effect depending on the temperature"] // registered in the register of computer programs 21.01.2005 (in Russ.).

Транслитерация по ISO 9:1995

