

# Đilumos akumuliavimo kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø ákrovoje tyrimas

**Ignas Đateikis, Stefa Lynkiene**

*Lietuvos žemës ūkio universitetas,  
Agroenergetikos katedra, Studento g. 11,  
Akademija, LT-53361 Kauno r.*

Tyrimø tikslas – nustatyti galimà akumuliuoti điluminës energijos kieká medþiagos su faziniai virsmais (kalcio chlorido heksahidrato) kapsuliø ákrovoje, kai đilumneðis yra oras. Atlikti eksperimentiniai tyrimai. Nustatyta, kad, esant 21 mm skersmens kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø glaudumo rodikliui 30%, akumuliujamas đilumos kiekis orui iildyti akumuliacinës ákrovos túrio vienete, kintant kapsuliø temperatûrai nuo 15 iki 33°C, sudaro 92,3 MJ/m<sup>3</sup>, arba 4,6 karto daugiau negu granito skaldoje. Padidinus kapsuliø glaudumo rodiklui 1,5 karto, tiek pat padidetø ir sukaupiamos đilumos kiekis. Nustatyta ðio kapsuliø ákrovos iðsildymo trukmës priklausomybë nuo oro debito.

**Raktapodþiai:** šilumos akumuliavimas, medþiagos su faziniai virsmais, kalcio chlorido heksahidratas

## 1. ÁVADAS

Saulës energijos srauto intensyvumas kinta per parà. Todël, naudojant saulës energijà điluminiam reikalams, bûtinis điluminës energijos akumuliavimas.

Seniai yra þinomi đilumos akumulatoriai, kurio ákrovos medþiagose sukauptos đilumos kiekis yra proporcings medþiagos savitajai đilumai, medþiagos kiekiui ir jos temperatûros pokyèiui.

Taèiau maþdaug nuo XX a. aðtuntojo deðimtmeðio buvo pradëti đilumos akumuliavimo, naudojant faziniø virsmø đilumà, tyrimai [1, 2]. Medþiagos skytstojimo metu điluma absorbuojama, o kietëjimo procese – iðsiskiria. Tuo atveju, naudojant nedidelius temperatûros pokyèius, galima tame paëiame medþiagos túryje sukaupti didesnius điluminës energijos kiekius. Todël đilumos akumulatoriai tampa kompaktiøkesni. Be to, fazinio virsmo metu iðlieka pastovi akumuliacinës medþiagos temperatûra.

Paprastai tokiuose đilumos akumulatoriuose nauðojamos medþiagos yra neorganiniø druskø kristalo hidratai ir organinës medþiagos (parafinas, riebalinës rûgþtys ir pan.).

Daþniausiai nauðojamos medþiagos, kuriose fazinio virsmo điluma iðsiskiria pereinant medþiagai ið skyto á kietà bûvá, taèiau yra organiniø medþiagø, kuriose fazinio virsmo điluma iðsiskiria ir kietose medþiagose, nesikeièiant jø fiziniam bûviui (pavyzdþiu, neopentilglioklis).

Kristalo hidratø nauðojimas đilumos akumuliavimui turi ir trûkumø [2]. Đilumos kaupimo (lydymosi) metu gali vykti druskø dekompozicija á vandená ir druskas su maþesniu vandens kiekiu. Ðis procesas

kai kuriais atvejais yra negraptamas medþiagai kietejant. Tam iðvengti ávedami specialùs homogenizavimo priedai arba mechaninis maiðymas.

Kitas trûkumas yra vadinas „perðalimo“ efektas, t. y. temperatûrai krentant þemiau kietëjimo temperatûros medþiaga iðlieka skysta. Toks temperatûros kitimas gali siekti deðimtis laipsniø ir tokios metastabilios skystos bûklës medþiaga gali iðlikti ilgà laikà. Norint to iðvengti, naudojami kristalizacijos katalizatoriai, sudarantieji kristalizacijos centrus. Be to, ðiam tikslui dar gali bûti naudojamos vibracijos ir ultragarsas.

Daugelio medþiagø su faziniai virsmais đilumos laidumas yra nedidelis. Todël, siekiant padidinti đilumos mainø pavirðiø, medþiagos su faziniai virsmais talpinamos á nedidelio skersmens capsules, kurių apiplauna đilumneðis.

Fazinio virsmo đilumos akumulatorio privalumai iðryðkëja, kai đilumneðis yra ne vanduo, bet oras [3]. Oro ðildymas saulës kolektoriais su đilumos akumuliavimu gali bûti naudojamas produkcijai dþiovinti, oro nusausinimo agentui regeneruoti, patalpoms đilodyti.

Viena tinkamiausiø þematemperatûriam đilumos akumuliavimui druskø yra kalcio chlorido heksahidratas ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Jis lydosi 28–30 °C temperatûroje. Fazinio virsmo (lydymosi) điluma sudaro 171–192 kJ/kg, savitoji điluma kietojoje fazëje – 1,42–1,46, skystojoje – 2,09–2,31 kJ/(kg · °C). Kalcio chlorido heksahidratas nekeièia savo savybiø net po 5650 lydymosi-kietëjimo ciklo. Đilumos laidumas kietajame bûvyje – apie 1,09, skystajame – 0,54 W/(m<sup>2</sup> · °C).

Taigi, pakelus medžiagos temperatūrą nuo 15 iki 30°C, tame pačiame medžiagos tūryje kalcio chlorido heksahidratas sukaupia apie 5 kartus daugiau šilumos negu vanduo arba špybius, 8 kartus daugiau negu granitas.

Tačiau realiai šilumos akumulatoriaus tūris, naujodant medžiagas su faziniais virsmais, sumažęs mažiau, nes čia medžiaga talpinama į palyginti nedidelio skersmens kapsules, kurios sudaro tam tikro glaudumo akumulatoriaus įkrovą.

Tyrimo tikslas – nustatyti galimą akumuliatorių šiluminės energijos kieką kalcio chlorido heksahidrato kapsulių įkrovoje, kai šilumnečis yra oras.

## 2. TYRIMŲ METODIKA IR OBJEKTO

Analizujant šilumos perdavimą medžiagose su faziniais virsmais skystėjimo ir kietėjimo procesuose susiduriama su judančios fazinių virsmų zonos problema, kartais vadinama Stefano problema [1, 3–5]. Šiuose procesuose medžiagoje susidaro trys zonas – skystoji, kietoji ir, tarp jų, pereinamoji judanti fazinė virsmo zona. Šios zonose medžiagos šiluminės fizikinės savybės yra skirtinos. Dėl to teorinis tikslus tokio šiluminio proceso nagrinėjimas neįmanomas, nes proceso netiesiokumas neleidžia naudoti superpozicijos principo [6].

Problemočias ir vadinamojo kvazistacionaraus metodo taikymas, nes čia metodą galima taikyti konvekciuose šilumos mainuose, kai Bio kriterijus  $B_i \geq 10$ . Tačiau, kai šilumnečis yra oras, realiai Bio kriterijus tokios reikdomės nepasiekia [6].

Kai šiluma medžiagos su faziniais virsmais kapsulėms yra perduodama konvekcijos būdu šilumnečiu naudojant orą, tenka taikyti skaitmeninius metodus arba eksperimentinius tyrimus.

Temperatūros kitimo modeliavimas atskiroje vienoje cilindrinėje ir stačiakampėje kalcio chlorido heksahidrato kapsulėje pateiktas [3], o eksperimentinių tyrimų – [6].

Stacionariname režime akumuliujamas šilumos kiekis  $W$  medžiagoje su faziniais virsmais analitiniu būdu gali būti apskaičiuotas pagal formulę

$$W = mc_k (T_f - T_i) + mr + mc_s (T_2 - T_1);$$

čia  $m$  – akumuliacinės medžiagos masė kg;  $c_k$ ,  $c_s$  – įkrovo medžiagos savitoji šiluma kietajame ir skysčiame būvyje J/(kg · °C);  $T_f$  – fazinio virsmo (lydymosi) temperatūra °C;  $r$  – fazinio virsmo (lydymosi) savitoji šiluma J/kg;  $T_i$ ,  $T_2$  – medžiagos pradinė ir galutinė temperatūra °C.

Eksperimentai buvo atlikti naudojant laboratorių akumuliacinės įkrovo kamerą. Įkrovai naudotos cilindrinės gofruotos polipropileno kapsulės, kurios vidinis skersmuo 19 mm, išorinis – 23 mm (vidutinis – 21 mm). Sienelės storis – 0,15 mm. Kapsulė padėtis kameroje – horizontali. Kapsulės užpildytos

kalcio chlorido heksahidratu su specialiais priedais. Eksperimentuose buvo matuojama įtekanėlio į įkrovą ir ištekanėlio oro temperatūra bei temperatūra kapsulės centre (keturiuose taškuose). Temperatūri matuoti naudotos 0,2 mm skersmens ChA(K) termoporas su prietaisu ALMEMO 2290-8. Eksperimentai buvo atlikti su kalcio chlorido heksahidrato įkrova ir, palyginimui, su 14–26 mm granito skalda. Įkrovos plotas 0,24 m<sup>2</sup>, aukštis – 0,245 m. Oro per įkrovą debitas 0,032–0,195 kg/s. Išcentrinio ventiliatoriaus sudaromas oro debitas keičiamas kreipiamuju aparatu. Tiekiama oro temperatūra reguliuojama tiristoriniu reguliatoriumi, kuris keičia elektrinio oro šildytuvo galią. Tirtos įkrovos duomenys pateiki 1 lentelėje.

1 lentelė. Tirtos įkrovos duomenys

Pavadinimas	Granito skalda	Kalcio chlorido kapsulės
Akumuliacinės medžiagos masė kg	25,0	28,2
Akumuliacinės medžiagos tūris dm <sup>3</sup>	10,4	15,1
Suminis kapsulės tūris dm <sup>3</sup>	–	17,4
Ākrovos tūris kameroje dm <sup>3</sup>	19,2	58,7
Ākrovos kameroje tankis kg/m <sup>3</sup>	1300	480
Akumuliacinės medžiagos dalis įkrovo tūryje %	54	26
Kapsulės glaudumo rodiklis %	–	30

Eksperimentuose įkraunant termoakumulatorių šilumnečio (oro) temperatūra buvo keliamas palaipsniui pagal sinusoidės dėsnį

$$T_1 = 16 + 30 \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta t}{360}\right);$$

čia  $\Delta t$  – laikas nuo proceso pradžios min.

Tokių būdu apytikriai buvo imituojamas iš Saulės kolektorius ištekanėlio ir į termoakumulatorių įkrovą tiekiamo oro temperatūros kitimas, kai dienos trukmė yra 12 h.

Šilumos srautas buvo apskaičiuotas pagal oro debitą, savitąja oro šilumą bei temperatūros perkritą.

Pinant sudaromą šilumos srautą akumulatoriaus įkrovimo metu, įkrovoje sukauptas energijos kiekis  $W$  apskaičiuojamas pagal formulę:

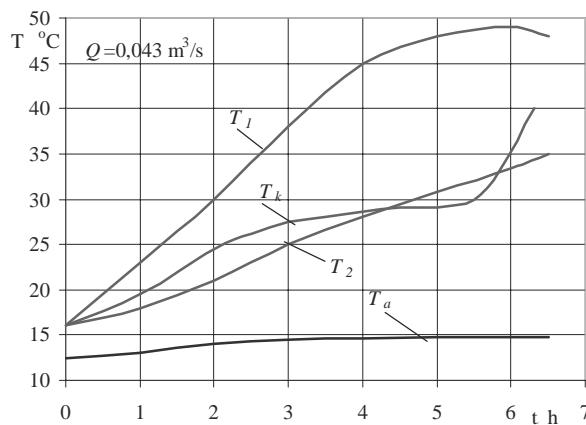
$$W = \sum P_i \Delta t_i - \sum P_t \Delta t_i ;$$

čia  $P_i$  – ákrovos (kapsuliø ar granito skaldos) sudaromas dilumos srautas laiko intervale  $\Delta t_i$ .

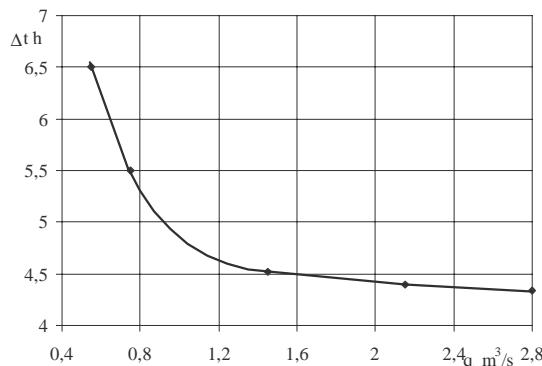
$P_t$  – tuðeio dilumos akumulatoriaus sudaromas dilumos srautas laiko intervale  $\Delta t_t$ .

Eksperimento metu kapsuliø glaudumo rodiklis buvo apie 30%. Skaièiavimai rodo, kad ðá rodiklå specialiai konstruojant, galima padidinti apie 1,5 kartą, t. y. iki 45%.

### 3. TYRIMO REZULTATAI IR JØ ANALIZË



**1 pav.** Temperatûros  $T$  kitimas laiko  $t$  atþviliu kalcio chlorido kapsuliø ákrovoje, vykstant ákrovimui oro srautu, kurio debitas  $0,043 \text{ m}^3/\text{s}$ . ( $T_1$ ,  $T_2$  – átekanèio ir iðtekanèio oro temperatûra;  $T_k$  – temperatûra kapsulës centre,  $T_a$  – aplinkos temperatûra)



**2 pav.** Kapsulës iðsilydymo trukmës  $\Delta t$  priklausomybë nuo ðilto oro debito  $q$  (skaièiuojant  $1 \text{ m}^3$  ákrovos tûrio)

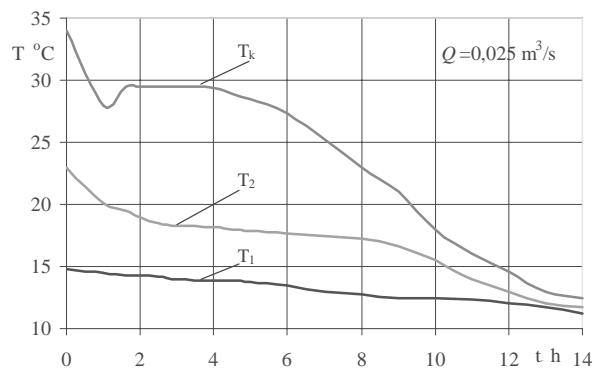
Termoakumulatoriaus su kalcio chlorido kapsuliø ákrova temperatûros kitimas ákrovos metu, esant oro debitui  $0,043 \text{ m}^3/\text{s}$ , kai átekanèio oro temperatûra kinta pagal sinusoidës dësná, parodytas 1 pav.

Kapsuliø lydymosi metu temperatûros kritimas ákrovoje yra maksimalus ir siekia  $18^\circ\text{C}$ . Esant didesniems debitams ðis skirtumas maþeja.

Kada átekanèio oro temperatûra kyla pagal sinusoidës dësná nuo  $16$  iki  $45^\circ\text{C}$  kapsuliø iðsilydymo trukmë priklauso nuo oro debito (2 pav.).

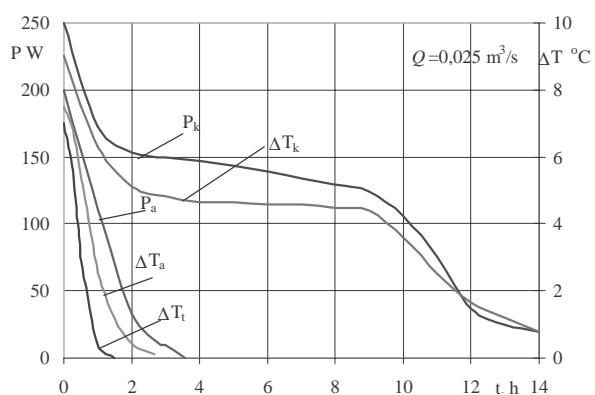
Lyginamajam debitui didëjant nuo  $0,54$  iki  $2,8 \text{ m}^3/\text{s}$  (skaièiuojant  $1 \text{ m}^3$  ákrovos tûriu) ákrovos kapsuliø iðsilydymo trukmë trumpëja nuo  $6 \text{ h } 30 \text{ min}$  iki  $4 \text{ h } 45 \text{ min}$ . Paþymëtina, kad didinant lyginamàjá oro debità daugiau kaip  $1,5\text{--}1,7 \text{ m}^3/\text{s}$  kapsuliø iðsilydymo trukmë maþeja neþymiai. Todël didinti debità labiau uþ nurodytas reikðmes bûtø netikslinga.

Kaip kinta kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø ákrovos temperatûra iðkrovimo metu, matyti 3 pav.



**3 pav.** Kalcio chlorido kapsuliø ákrovos temperatûros kitimas laiko  $t$  atþviliu ( $T_k$  – kapsulës centro temperatûra;  $T_1$  – tiekiamo á ákrovà oro temperatûra;  $T_2$  – iðeinanèio ið ákrovos oro temperatûra)

Praëjus apykriai vienai valandai nuo proceso pradþios kapsulëje prasideda neþymus „perðalimo“ efektas, po to apie  $2,5 \text{ h}$  kapsulë, atiduodama dilumà, iðlaiko beveik pastovià temperatûrâ.



**4 pav.** Iðkrovimo metu sudaromo dilumos srauto bei oro temperatûros perkrièio kitimas laiko  $t$  atþviliu ( $P_k$ ,  $P_a$  – kalcio chlorido ir skaldos sudaromas šilumos srautas;  $\Delta T_k$ ,  $\Delta T_a$  ir  $\Delta T_t$  – kalcio chlorido kapsuliø, granito skaldos ákrovos bei tuðeio termoakumulatoriaus sudaromas oro temperatûrø perkritis)

Termoakumulatoriaus ákrovos (kalcio chlorido heksahidrato ir granito skaldos) sudaromas dilumos srautas bei temperatûrø perkritis iðkrovimo metu parodytas 4 pav.

Matyti, kad kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø sudaromas ðilumos srautas per 6 valandas sumaþþo nuo 150 W tik iki 125 W.

Ákrovoje sukauptos ðiluminës energijos kiekiø skaièiavimo rezultatai pateikti 2 lentelëje.

## 2 lentelë. Kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø ir granito skaldos ákrovoje akumuliuojamas ðiluminës energijos kiekiø

Parametras	Kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø ákrova	Granito skaldos ákrova
Maksimali temperatûra	33	33
Minimali temperatûra	15	15
Akumuliuojamas ðilumos kiekis MJ	5,42	0,38
Akumuliuojamas ðilumos kiekis ákrovos tûrio vienete MJ/m <sup>3</sup>	92,27	19,84
Akumuliuojamas ðilumos kiekis ákrovos masës vienete kJ/kg	192,24	15,12
Analitiniu bûdu apskaièiuotas akumuliuojamos ðilumos kiekis ákrovos masës vienete kJ/kg	212,4	16,56

Kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø ákrova akumulavo 5,42 MJ ðiluminës energijos, arba, perskaièiavus ákrovos tûrio vienetà, 92,27 MJ/m<sup>3</sup>, t. y. apie 4,65 karto daugiau negu granito skalda. Jei kapsuliø glaudumo rodiklis bûtø padidintas iki 45%, tai akumuliuojamos energijos kiekis kapsuliø ákrovos tûrio vienete padidëtø iki 138,4 MJ/m<sup>3</sup>.

## ÍŠVADOS

1. Esant 21 mm skersmens kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø glaudumo rodikliui 30%, akumuliuojamos ðilumos kiekis orui ðildytì akumuliaciës ákrovos tûrio vienete, kintant kapsuliø temperatûrai nuo 15 iki 33 °C, sudaro 92,3 MJ/m<sup>3</sup>, arba 4,6 karto daugiau negu granito skaldoje. Padidinus kapsuliø glaudumo rodiklì 1,5 karto, tiek pat padidëtø ir sukaupiamos ðilumos kiekis.

2. 21 mm skersmens kalcio chlorido heksahidrato kapsuliø, esant ákrovos glaudumo rodikliui 30%, iðsilydymo trukmë trumpëja neþymiai, kai lyginamasis ðilto oro debitas, skaièiuojant 1 m<sup>3</sup> ákrovos tûrio, didinamas daugiau kaip 1,5–1,7 m<sup>3</sup>/s.

## PADËKA

Autoriai dëkoja Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijø fondui uþ paramà vykdant mokslo programà „Saulës energijos konversija ir naudojimas“.

Gauta 2004 08 16

## Literatûra

- Zalba B., Marin J. M., Cabeze L. F., Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // Applied Thermal Engineering. 2003. No. 23. P. 251–283.
- Kenisarin M. M. Short-term storage of solar energy. Low temperature phase-change materials // Applied Solar Energy. 1993. Vol. 29. No. 2. P. 48–65.
- Zivkovic B., Fujii I. An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers // Solar Energy. 2001. Vol. 70. No. 1. P. 51–61.
- Hasnain S. M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, part 1: Heat storage materials and techniques // Energy Conversion Management. 1998. Vol. 39. No. 11. P. 1127–1138.
- Пехович А. И., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел. Ленинград: Энергия, 1976. 351 с.
- Dateikis I., Lynikienë S. Kalcio chlorido heksahidrato lydymosi proceso vertikalioje oru apipuëiamoje kapsulëje tyrimai // Pemës úkio inþinerija / LPÙU PÙI instituto ir LPÙ universiteto mokslo darbai. 2003. Nr. 35(3). P. 69–79.

Ignas Dateikis, Stefa Lynikienë

## INVESTIGATION OF HEAT STORAGE IN STORAGE CHARGE OF CALCIUM CHLORIDE HEXAHYDRATE CAPSULES

### Summary

The objective of the investigation was thermal energy storage using phase change material (calcium chloride hexahydrate) capsules for air heating. The results of the investigation showed that the amount of stored thermal energy calcium chloride hexahydrate in capsules (diameter 21 mm), when temperature changed from 15 to 33 °C and the index of close-set of capsules was 30%, reached 92.3 MJ/m<sup>3</sup>, i.e. was 4.6 times higher than that in granite macadam. The close-set index of capsules increased 1.5 times, as did also the amount of stored heat. The dependence of the melting time of the storage charge of these capsules on a specific air flow rate was established.

**Key words:** heat storage, phase change materials, calcium chloride hexahydrate

Игнас Шатейкис, Стэфа Линикене

## ИССЛЕДОВАНИЕ АККУМУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛА В ЗАГРУЗКЕ КАПСУЛ ГЕКСАГИДРАТА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

### Резюме

Цель настоящей работы – определить возможное количество тепловой энергии, аккумулируемой в

загрузке теплоаккумулятора капсулами гексагидрата хлорида кальция, когда в качестве теплоносителя используется воздух. Проведены экспериментальные исследования. Установлено, что при показателе сплоченности капсул гексагидрата хлорида кальция диаметром 21 мм количество аккумулируемого тепла из расчета на 1 м<sup>3</sup> нагрузки при изменении температуры от 15 до 33 °C составляет 92,3 МДж/

м<sup>3</sup>, или в 4,6 раза больше, чем в гранитном щебне. При увеличении показателя сплоченности капсул в 1,5 раза на столько же увеличится и количество аккумулируемого тепла. Определена зависимость продолжительности плавления капсул от количества продуваемого теплого воздуха.

Её þ-аáüà ñëî âà: àéêóì óéèðî âáí èà ðáí ëà, í àðáðèàëü ñ ôàçí âúì è í àðáðî âáí è, ááéñàáëäðà õéî ðèää èäëüöèý