

Кошельник О.В.^{1,2}, к.техн.н., доцент, Гойсан С.Б.¹, аспірант, Пугачова Т.М.¹, к.техн.н., професор, Круглякова О.В.¹, к.техн.н., доцент, Павлова В.Г.¹, к.техн.н., ст. викладач

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕПЛОАКУМУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ В РЕГЕНЕРАТИВНИХ ТЕПЛООБМІННИКАХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ

¹ *Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків*

² *Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків*

Ключові слова: скловарна піч, утилізація теплоти, регенеративні теплообмінники, теплоакumuлюючий елемент, фазовий перехід, ефективність.

Вступ. Одним з найбільш перспективним методом підвищення ефективності роботи регенераторів скловарних печей є використання нових матеріалів для теплоакumuлюючих елементів насадки [1]. Наряду з традиційними вогнетривами, що вже давно застосовуються, нові сучасні елементи насадки з використання матеріалів з фазовим переходом дадуть можливість отримати більш глибокий ступінь утилізації теплоти відхідних газів скловарних печей. Така конструкція теплоакumuлюючих елементів має вагому перевагу: вони будуть отримувати більшу кількість теплоти в порівнянні зі звичайним регенератором за тих же умов на величину прихованої теплоти фазового переходу [2]. Це дозволить збільшити теплову потужність регенеративних теплообмінників скловарних печей без збільшення габаритів теплоутилізаторів та загальної маси насадки.

Виділення невирішеної частини загальної проблеми. На сьогодні, однією з найголовніших проблем використання матеріалів з фазовим переходом є відсутність необхідних досліджень матеріалів, їх властивостей та станів при квазістаціонарних теплових циклах. В багатьох роботах автори вказують на перспективні матеріали, подвійні, потрійні евтектики, які мають хороші показники теплоти фазового переходу, незначну зміну густини в процесі плавлення-кристалізація, стабільність при досить низьких температурах плавлення [2]. Проте в процесі досліджень, такі сполуки та суміші часто «відсіюються», оскільки проявляють ті чи інші негативні властивості, що не дозволяє їх в подальшому впроваджувати у діючі агрегати.

Викладення основної частини дослідження. Накопичування теплоти в регенераторах з використанням теплоакumuлюючих елементів з фазовим переходом має досить великі перспективи не тільки в «зеленій» енергетиці, а і у таких енергоємних галузях промисловості, як металургія, коксове виробництво [2–4]. Теплоакumuлюючий елемент з фазовим переходом (ФП) являє собою вогнетривку цеглу, в середині якої виконується вставка з матеріалів, що в залежності від рівня температур здійснюють фазовий перехід із зміною агрегатного стану. Проте такий спосіб акумуляції теплоти має певні особливості, що значно ускладнює подальше впровадження подібних конструкцій теп-

лообмінників. Для стабільної роботи печі та регенераторів в цілому необхідно дотримуватись умов міцності та стійкості конструкції впродовж тривалого терміну експлуатації. За рахунок внутрішніх порожнин в цеглинах насадки слід також приймати до уваги підбір вогнетривких матеріалів, які можуть працювати при циклічних навантаженнях за умов наявності летючих агресивних компонентів [5].

Проте одним із важливих етапів створення таких елементів є вибір матеріалу плавкої вставки, який повинний мати:

- як можна більшу теплоту фазового переходу;
- високе значення коефіцієнта теплопровідності в обох фазах;
- відсутність розшарування при існуючому рівні температур;
- температурну стабільність при квазістаціонарному режимі роботи регенераторів;
- безпечність для довкілля;
- низьке термічне розширення і незначну зміну об'єму при ФП;
- слабку хімічну активність;
- відносно низьку вартість.

Отже загалом, такі речовини можна розділити на органічні та неорганічні. Як правило органічні речовини використовують при низьких температурах (до 100 °С), тому вони вважаються найбільш дослідженими. Основними матеріалами в органічних теплоакумуючих елементах з фазовим переходом є алкани (парафіни) з діапазоном використання від 35 до 85 °С та жирні кислоти (від 13 до 69 °С) [6–8].

Неорганічні ж матеріали можуть працювати у досить широкому діапазоні від 100 до 1000 °С. Як правило, це солі та гідрати солей, що видно з таблиці, що наведена нижче. Неорганічні речовини мають яскраво виражену точку переходу в процесі плавлення, вищу приховану теплоту та теплопровідність в порівнянні з органікою. Неорганічні сполуки мають значно менші зміни в густині під час фазового переходу, тобто це дозволяє збільшити щільність теплового потоку за рахунок більшої маси при однакових об'ємах.

Проте незважаючи на всі переваги використання солей, деякі негативні властивості дещо обмежують їх використання. Так, найважливіша проблема гідратів солей полягає у значній нестабільності. Такі елементи мають тенденцію до «зневоднення», тобто мають слабку стійкість до циклічних навантажень (нагрів/охолодження), що призводить до розшарування і подальшого руйнування самого матеріалу. Дослідження, які були проведені в роботах [9–12], вказують на те, що не зі всіма матеріалами можливо використовувати такі елементи за рахунок їх корозійної дії. І мабуть одна із найнегативніших сторін у використанні гідратів солей – висока схильність до переохолодження. Тобто це означає, що вони можуть не почати процес кристалізації, натомість «вимагати» переохолодження для початку затвердіння. Ця особливість створює суттєву нестабільність в багатьох процесах використання таких речовин, проте цього недоліку можливо уникнути, додавши до сполук спеціальні речовини-агенти, котрі прискорюють процес затвердіння.

Сполуки, що складаються із суміші двох речовини, називають *бінарними сумішами*. Окрім відсутності нестабільності, ці матеріали мають такі переваги як: відмінну точку плавлення, в порівнянні із чистою речовиною; високі показники густини енергії можуть бути досягнуті при достатньо низьких температурах плавлення; можливість

зниження вартості шляхом використання в суміші більш дешевої речовини із дещо нижчими теплофізичними властивостями. Бінарні суміші повинні плавитись і кристалізуватись як і гомогенна чиста речовина. Ця умова може бути досягнута для двох спеціальних складів сумішей – евтектичного та дистектичної [2, 7].

Таблиця – Теплофізичні властивості деяких неорганічних матеріалів та сумішей

Матеріал/ Масовий склад	Тем-ра плавлення, °С	Густина, кг/м ³		Теплота фазового переходу, КДж/кг	Об'ємна теплоємність,		Питома теплоємність,		Теплопровідність, Вт/(м·К)	Міра токсичності	Джерело
		ρ _{тв}	ρ _{рід}				c _{тв}	c _p			
Чисті речовини											
K ₂ SO ₄	1069	2660		212	–	–	0,75		0,5945		[7]
Na ₂ SiO ₃	1089	2610		427	–	–	–		0,603		[7]
GeO ₂	1116	4250		418,6	–	–	0,49		–		[7]
BaSO ₄	1150	4500		64 (171)	–	–	0,43		–		[7]
Na ₂ SO ₄	880	2700		65 (166)	–	–	0,9		–		[7]
Li ₂ SO ₄	570	2210		92(68)	–	–	1,06		–		[7]
Бінарні суміші											
48 NaCl / 52 MgCl ₂	450	2225	1610	431	694	193	0,92	1	–	2	[8]
33 NaCl / 67 CaCl ₂	500	2160	1900	282	536	149	0,84	1	–	1	[8]
35 Li ₂ CO ₃ / 65 K ₂ CO ₃	505	2265	1960	345	676	188	1,34	1,76	1,89	2	[8]
88 Al / 12 Si	579	2553	2445	515	1259	350	1,49	1,27	–	–	[9]
67 LiF / 33 MgF ₂	741	–	–	900	2000	556	–	–	–	–	[2]
67 NaF / 33 MgF ₂	832	2690	2190	618	1353	376	1,42	1,38	4 – 12	3*	[8]
Трикомпонентні суміші											
22 Li ₂ CO ₃ / 62 K ₂ CO ₃ / 16 Na ₂ CO ₃	580	2340	–	770	–	–	1,8	2,09	1,95	2	[11]
20 Li ₂ CO ₃ / 20 K ₂ CO ₃ / 60 Na ₂ CO ₃	550	2380	–	238	–	–	1,59	1,88	1,83	2	[11]
32 Li ₂ CO ₃ / 35 K ₂ CO ₃ / 33 Na ₂ CO ₃	397	2300	2140	277	593	165	1,68	1,63	–	2	[8]
24,5 NaCl / 20,5 KCl / 55 MgCl ₂	385 – 393	–	1800	410	738	205	–	–	1	–	[10]

Для першого при незначній зміні складу суміші від евтектичної зазвичай спостерігається сильне підвищення температури плавлення. Евтектичні суміші можуть складатися з трьох та більш компонентів, вони відрізняються від бінарних дещо нижчою температурою плавлення при меншій вартості суміші. Під дистектичними розуміють суміші зі стехіометричним складом, що створює змішану фазу.

Якщо ж суміш не відповідає умовам евтектики або дистектики, то процес плавлення стає неконгруентним, тобто тверда фаза розкладається на рідку і іншу тверду фазу, що може призводити до розшарування.

І врешті решт неорганічні солі можуть проявляти достатньо сильну хімічну активність та бути токсичними. Дані процеси можуть спостерігатись внаслідок ендотермічних реакцій солей з поверхнею вогнетривких матеріалів. Тому дані питання потребують досліджень в парі з конкретними матеріалами вогнетривів. На сьогоднішній момент, як зазначається в [6], існують приклади використання трьох матеріалів: сульфату натрію Na_2SO_4 та сульфату барію BaSO_4 в поєднанні з магnezитовими та периклазовими вогнетривами (MgO , SiO_2). Ці матеріали показали хорошу стійкість та міцність за досить агресивних умов. Проте, як видно з таблиці, є матеріали з кращими показниками, проте вони потребують додаткових досліджень.

Висновок. За останні роки спостерігається суттєвий прогрес у розвитку використання теплоакumuлюючих елементів з фазовим переходом в різних галузях промисловості та нетрадиційній енергетиці. Дослідники поступово розширюють діапазон використання таких матеріалів, а також за рахунок вивчення поведінки різних сумішей знаходять нові сполуки, що мають необхідні температури плавлення із високим «залишковим» тепловим ефектом. Були проведені чисельні дослідження гідратів солей, в багатьох джерелах вони вказувались як дуже перспективні матеріали. Проте в процесі багаторічних досліджень і вивчень особливостей цих матеріалів виявилось, що використання більшості з них є неефективним за різних причин. Крім того, впровадження теплообмінних регенеративних апаратів з теплоакumuлюючими елементами з фазовим переходом викликає необхідність створення відповідних математичних моделей, що дозволить отримати необхідні дані щодо поведінки різних матеріалів в реальних умовах експлуатації теплообмінників скловарних печей. Таким чином, все це свідчить про необхідність проведення нових комплексних досліджень щодо моделювання роботи теплообмінного обладнання з урахуванням експлуатаційних властивостей нових матеріалів вогнетривкої насадки регенераторів.

Література

1. Кошельнік О.В. Перспективні типи насадок регенеративних теплообмінників скловарних печей / О.В. Кошельнік, С.Б. Гойсан // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2021. – № 1. – С. 3–10.
2. Бекман Г. Тепловое аккумуляирование энергии / Г. Бекман, П. Гилли. – Москва : Мир, 1987. – 272 с.
3. Fleischer Amy S. Thermal energy storage using phase change materials. In: Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology // Amy S.Fleischer. – Springer, 2015. – P. 1–5.

4. Rathod M. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems :a review. // M. Rathod, J. Banerjee. – Renew Sustain Energy. – 2013. – Rev. 18. – P. 246–258.
5. High temperature thermal stability of molten salt materials. Int J Energy // Peng Q, Wei X, Ding J, Yang J, Yang X. – 2008. – Res. 32 – P. 1164–1174.
6. Интегрированные энергосберегающие теплотехнологии в стекольном производстве : монография / Товажнянский Л.Л., Кошельник В.М., Соловей В.В., Кошельник А.В. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2008. – 628 с.
7. Волков. А.И. Большой химический справочник // А.И. Волков, И.М. Жарский. – Москва : Сов. школа, 2005. – 608 с.
8. Maru H.C. Molten salt thermal energy storage system: salt section. Report C00-2888-1 // Maru, H.C. et al. – US/ERDA Springfield, 1976. – 130 p.
9. Birchenall E: Heat storage in alloy transformations. DOE/NASA/3184-2 NASA CR-165355 // E. Birchenall et al. – University of Delaware, 1981. – P. 73–78.
10. Nemecek J. Demand sensitive energy storage in molten salts solar energy // Nemecek J.J. et al. // Solar Energy. – 1978. – Vol. 20, № 3. – P. 213–217.
11. Kenisarin Murat M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage // Murat M. Kenisarin // Renewable and Sustainable Energy. – 2010. – Rev. 14. – P. 955–970.
12. Experimental research on a kind of novel high-temperature phase change storage heater // Wang X, Liu J, Zhang Y, Jiang Y. – Energy Convers Manage. – 2006. – V. 47(15–16). – P. 2211–2222.

Bibliography (transliterated)

1. Koshelnik O.V. Perspektyvni typy nasadok reheneratyvnykh teploobminnykh sklovarnykh pechei / O.V. Koshelnik, S.B. Hoisan // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia – 2021. – № 1. – P. 3–10.
2. Bekman H. Teplovoe akkumulyrovanye enerhyy / H. Bekman, P. Hylly. – Moskva : Myr, 1987. – 272 p.
3. Fleischer Amy S. Thermal energy storage using phase change materials. In: Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology // Amy S.Fleischer. – Springer, 2015. – P. 1–5.
4. Rathod M. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems :a review. // M. Rathod, J. Banerjee. – Renew Sustain Energy. – 2013. – Rev. 18. – P. 246–258.
5. High temperature thermal stability of molten salt materials. Int J Energy // Peng Q, Wei X, Ding J, Yang J, Yang X. – 2008. – Res. 32 – P. 1164–1174.
6. Yntehryrovannie enerhosberehaiushchye teplotekhnolohyy v stekolnom proyzvodstve : monohrafyia / Tovazhnianskyi L.L., Koshelnyk V.M., Solovei V.V., Koshelnyk A.V. – Kharkov : NTU «KhPY», 2008. – 628 p.
7. Volkov. A.Y. Bolshoi khymycheskyi spravochnyk // A.Y. Volkov, Y.M. Zharskyi. – Moskva : Sov. shkola, 2005. – 608 p.
8. Maru H.C. Molten salt thermal energy storage system: salt section. Report C00-2888-1 // Maru, H.C. et al. – US/ERDA Springfield, 1976. – 130 p.

9. Birchenall E: Heat storage in alloy transformations. DOE/NASA/3184-2 NASA CR-165355 // E. Birchenall et al. – University of Delaware, 1981. – P. 73–78.

10. Nemecek J. Demand sensitive energy storage in molten salts solar energy // Nemecek J.J. et al. // Solar Energy. – 1978. – Vol. 20, № 3. – P. 213–217.

11. Kenisarin Murat M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage // Murat M. Kenisarin // Renewable and Sustainable Energy. – 2010. – Rev. 14. – P. 955–970.

12. Experimental research on a kind of novel high-temperature phase change storage heater // Wang X, Liu J, Zhang Y, Jiang Y. – Energy Convers Manage. – 2006. – V. 47(15–16). – P. 2211–2222.

УДК 666.1.031.2; 620.97

Кошельник О.В., к.техн.н., доцент, Гойсан С.Б., аспірант, Пугачова Т.М., к.техн.н., професор, Круглякова О.В., к.техн.н., доцент, Павлова В.Г., к.техн.н., ст. викладач

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕПЛОАКУМУЛЮЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ФАЗОВИМ ПЕРЕХОДОМ В РЕГЕНЕРАТИВНИХ ТЕПЛООБМІННИКАХ СКЛОВАРНИХ ПЕЧЕЙ

Підвищення температури повітря горіння в регенеративних теплообмінниках є одним з найбільш ефективних засобів підвищення ККД скловарних печей та зниження витрати палива в них. Величина втрат із димовими газами в печах залишається доволі високою і становить 25–40 %. Внаслідок цього виникає питання у модернізації утилізаторів димових газів скловарних печей, мета якої – збільшення кількості відібраної теплоти від димових газів без суттєвої зміни габаритних розмірів, а також аеродинамічних характеристик теплообмінників. Одним із таких заходів є використання теплоакумлюючих елементів з фазовим переходом в насадці регенераторів. Особливістю таких матеріалів є наявність «залишкової» теплоти фазового переходу, тобто така насадка буде отримувати та передавати більше теплоти на цю величину в порівнянні з традиційною. Однак при вирішенні цього завдання виникає питання вибору плавкої вставки, яка б задовольняла умовам роботи насадки регенеративних теплообмінників скловарних печей. В роботі проаналізовані теплофізичні властивості деяких неорганічних речовин, характеристики яких дозволяють використовувати їх в якості плавкої вставки для елементів насадки. Однак, на даний момент, практичного використання для високотемпературних установок (регенеративні теплообмінники доменних печей металургійного виробництва) набули неорганічні сполуки сульфату барію $BaSO_4$ та сульфату натрію Na_2SO_4 в поєднанні із магnezитовими та периклазовими вогнетривами. Такі матеріали показали хорошу температурну стабільність та стійкість при циклічних теплових навантаженнях. Дослідження можливості використання матеріалів з фазовим переходом для теплоакумлюючих елементів насадок пов'язано з необхідністю математичного моделювання складних теплообмінних процесів в робочому просторі регенеративних теплообмінників за умов квазістаціонарного режиму їх роботи. Тому остаточні висновки щодо ефективності модернізації регенеративних теплообмінників шляхом використання насадки з фазовим переходом можливо зробити тільки за результатами додаткових до-

сліджень, в яких буде визначено вплив цілого комплексу різних факторів, що впливають на експлуатаційні характеристики теплоакumuлюючих елементів даної конструкції.

Ключові слова: скловарна піч, утилізація теплоти, регенеративні теплообмінники, теплоакumuлюючий елемент, фазовий перехід, ефективність.

Кошельник А.В., Гойсан С.Б., Пугачова Т.Н., Круглякова О.В., Павлова В.Г.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКАХ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Повышение температуры воздуха горения в регенеративных теплообменниках является одним из наиболее эффективных средств повышения КПД стекловаренных печей и снижение расхода топлива в них. Величина потерь с дымовыми газами в печах остается довольно высокой и составляет 25–40 %. Вследствие этого возникает вопрос в модернизации утилизаторов дымовых газов стекловаренных печей, цель которой – увеличение количества отобранной от дымовых газов теплоты без существенного изменения габаритных размеров, а также аэродинамических характеристик теплообменников. Одним из таких мероприятий является использования теплоакumuлирующих элементов с фазовым переходом в насадке регенераторов. Особенностью данных материалов является наличие «остаточной» теплоты фазового перехода, т.е. такая насадка будет получать и передавать больше теплоты на эту величину в сравнении с традиционной. Однако при решении этой задачи возникает вопрос выбора плавкой вставки, которая бы удовлетворяла условиям работы насадки регенеративных теплообменников стекловаренных печей. В работе проанализированные теплофизические свойства некоторых неорганических вещества, характеристики которых позволяют использовать их в качестве плавкой вставки для элементов насадки. Однако, на данный момент, практическое использование в высокотемпературных уставновках (регенеративные теплообменники доменных печей металлургического производства) приобрели неорганические соединения сульфата бария $BaSO_4$ и сульфата натрия Na_2SO_4 в соединении с магнезитовыми и периклазовыми огнеупорами. Такие материалы показали хорошую температурную стабильность и стойкость при циклических тепловых нагрузках. Исследование возможности использования материалов с фазовым переходом для теплоакumuлирующих элементов насадки связаны с необходимостью математического моделирования сложных теплообменных процессов в рабочем пространстве регенеративных теплообменников в условиях квазистационарного режима их работы. Поэтому окончательные выводы относительно эффективности модернизации регенеративных теплообменников путем использования насадки с фазовым переходом возможно сделать только по результатам дополнительных исследований, в которых будет определено влияние целого комплекса разных факторов, влияющих на эксплуатационные характеристики теплоакumuлирующих элементов данной конструкции.

Ключевые слова: стекловаренная печь, утилізація теплоти, регенеративні теплообмінники, теплоакumuлюючий елемент, фазовий перехід, ефективність.

Koshelnik O., Hoisan S., Pugacheva T., Kruglyakova O., Pavlova V.

FEATURES OF THE APPLICATION OF HEAT STORAGE ELEMENTS WITH A PHASE TRANSITION IN THE REGENERATIVE HEAT EXCHANGERS OF GLASS FURNACES

Increasing the air temperature in regenerative heat exchangers is one of the most effective means of increasing the efficiency of glass furnaces and reducing their fuel consumption. The value of losses with flue gases in furnaces remains quite high and amounts to 25–40 %. As a result, the question arises in the modernization of flue gas utilizers of glass furnaces, the purpose of which is to increase the amount of heat extracted from flue gases without a significant change in overall dimensions, as well as the aerodynamic characteristics of heat exchangers. One such measure is the use of heat storage elements with a phase change in the packing of regenerators. A feature of such materials is the presence of «residual» heat of the phase transition, i.e., such a packing will receive and transfer more heat by this amount compared to the traditional one. However, when solving this problem, the question arises of choosing a fusible material that satisfies the operating conditions of the packing of regenerative heat exchangers of glass furnaces. The paper analyzes the thermophysical properties of some inorganic substances, the characteristics of which make it possible to use them as a fusible material for packing elements. However, at the moment, inorganic compounds of barium sulfate BaSO_4 and sodium sulfate Na_2SO_4 in combination with magnesite and periclase refractories have acquired practical use for high-temperature installations (regenerative heat exchangers of blast-furnace metallurgical production). Such materials have shown good thermal stability and stability under thermal cycling. The study of the possibility of using materials with a phase transition for heat storage elements of packings is associated with the need for mathematical modeling of complex heat exchange processes in the working space of regenerative heat exchangers under conditions of a quasi-stationary mode of their operation. Therefore, the final conclusions about the effectiveness of the modernization of regenerative heat exchangers by using packing with a phase change can only be made based on the results of additional studies, which will determine the influence of a whole complex of various factors that affect the performance of heat storage elements of this design.

Keywords: glass furnace, heat recovery, regenerative heat exchangers, heat storage element, phase transition, efficiency.