

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

*Кваліфікацій наукова
праця на правах рукопису*

ГЛЕК ЯНА ОЛЕГІВНА

УДК: 536.63:536.65:544.032.12:544.032.72

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ
ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ТЕХНІЧНОГО ПАРАФІНУ**

Спеціальність 144 –Теплоенергетика

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела.

_____ Я.О.Глек

Науковий керівник
Желєзний Віталій Петрович
доктор технічних наук, професор

Примірник дисертації
ідентичний за змістом
з іншими примірниками

Одеса –2024

АНОТАЦІЯ

Глек Я.О. Експериментальне та розрахункове дослідження теплофізичних властивостей композиційних термоакумулювальних наноматеріалів на основі технічного парафіну. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 144 «Теплоенергетика». Одеський національний технологічний університет, Одеса, 2024.

Дисертаційна робота присвячена розробці нових технологій отримання композиційних термоакумулювальних наноматеріалів (КТАНМ), вивченню їхніх теплофізичних властивостей та еколого-енергетичному аналізу доцільності застосування нанотехнологій при створенні вискоефективних термоакумуляторів, що призначені для використання в сонячних енергетичних системах та системах раціонального застосування низькопотенційних джерел енергії. На підставі виконаних наукових праць, у яких наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень ефектів взаємодії базового термоакумулювального матеріалу (технічного парафіну) з фулереном C_{60} і терморозширеним графітом, запропоновано КТАНМ з високими значеннями теплопровідності та теплоти фазового переходу.

Наведений у дисертації аналіз показує, що до одного з найперспективніших термоакумулювальних матеріалів з фазовим переходом, призначених для акумулювання теплоти низького потенціалу, належать технічні парафіни. Незважаючи на велике значення теплоти фазового переходу, парафіни мають істотний недолік: низьке значення теплопровідності, що призводить до довгого часу зарядки і розрядки термоакумулятора, реалізації метастабільних структур і великих градієнтів температур в об'ємі термоакумулятора. Виконаний аналіз літературних даних показує, що більшість запропонованих методів підвищення теплопровідності в термоакумуляторах призводять до збільшення їхньої вартості та зниження їхньої термоакумулювальної здатності. Тому наразі сформувався стійкий запит на використання нанотехнологій при створенні композиційних термоакумулювальних матеріалів.

Однак під час реалізації цього інноваційного наукового напрямку досі залишаються невирішеними низка наукових і практичних питань, від яких залежить ефективне використання термоакумуляторів, зокрема, дотепер не сформовано загальні засади методик створення КТАНМ із застосуванням наночастинок різного хімічного складу або застосування пористих наноструктур, наприклад, терморозширеного графіту. Питання корисного використання міжмолекулярної взаємодії між молекулами базової речовини та наноструктурами залишаються й досі недостатньо вивченими, що призводить до великих відхилень експериментальних даних різних авторів за значеннями теплофізичних властивостей навіть для КТАНМ однакового хімічного складу.

Накопичений досвід експериментально-розрахункових досліджень, проведених у лабораторії кафедри ЕТтаПЕ ОНТУ, показує, що навіть невеликі домішки наноматеріалів сприяють зміні структури й теплофізичних властивостей речовин та матеріалів у рідкій та твердій фазах. Крім того, адсорбція базового матеріалу на поверхні наночастинок або наноматеріалів сприяє збільшенню теплоємності, теплопровідності, ентальпії фазових переходів, інтенсифікації теплопереносу в термоакумулявальних матеріалах, а також збільшенню стабільності порівняно з матеріалами, що зазвичай застосовуються на практиці.

Дисертація присвячена комплексним експериментально-розрахунковим дослідженням, спрямованим на розроблення технологій отримання КТАНМ на основі технічного парафіну, вивченню їхніх теплофізичних властивостей та еколого-енергетичному аналізу доцільності застосування нанотехнологій при створенні нового покоління наноматеріалів, перспективних для застосування в альтернативній енергетиці.

У роботі запропоновано нову технологію створення композиційних термоакумулявальних наноматеріалів, яка передбачає ретельну деаерацію наноматеріалів перед процедурою їх змішування з базовим термоакумулявальним матеріалом (парафіном). Видалення сорбованих молекул води з поверхні фулерена або терморозширеного графіту, а також деаерація парафіну сприяють посиленню міжмолекулярної взаємодії між компонентами КТАНМ. У результаті цієї взаємодії

відбуваються структурні зміни в парафіні, формується адсорбційний шар на поверхні терморозширеного графіту.

Проведені дослідження впливу наноконпонентів на теплофізичні властивості КТАНМ парафін/фулерен C_{60} і парафін/терморозширений графіт показують, що домішки наноматеріалів сприяють пригніченню шумових ефектів від реалізації в технічному парафіні метастабільних станів, ротаційних фазових переходів, зміні температур розмитих фазових переходів, збільшенню теплопровідності та різниці ентальпій розмитих фазових переходів під час охолодження зразків (процес розрядки).

Нині однією з найактуальніших і досі не розв'язаних проблем залишається вивчення еколого-енергетичної доцільності застосування нанотехнологій в енергетиці при впровадженні нових наноматеріалів (робочих тіл, теплоносіїв, термоакумулювальних матеріалів). Для розв'язання цієї проблеми в дисертації використано розроблений в ОНТУ еколого-енергетичний метод. У результаті виконаного дослідження показано, що питома емісія парникових газів на зберігання одиниці теплової енергії істотно нижча в розроблених КТАНМ порівняно з іншими термоакумулювальними матеріалами.

Актуальність та доцільність виконаних досліджень визначається встановленням зв'язків між технологією створення КТАНМ та їхньою структурою, високими експлуатаційними характеристиками, підвищеними значеннями теплопровідності та ентальпії фазових переходів, що сприятимуть розв'язанню нагальних питань, які стосуються розвитку наукових засад упровадження нових наноматеріалів в енергетику.

Наукова новизна дисертаційного дослідження визначає відсутність в опублікованих роботах інших авторів таких комплексних досліджень, які запропоновані здобувачем, включно: розробку нового покоління композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, комплексне експериментально-розрахункове дослідження впливу застосовуваних наноматеріалів (фулерену C_{60} і терморозширеного графіту) на теплофізичні властивості у твердій і рідкій фазах.

Новими науковими результатами роботи є:

1. Нові технології створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, основними етапами якої є деаерація наноматеріалів (фулерен C_{60} і терморозширений графіт) і вакуумне просочення терморозширеного графіту парафіном, що дало змогу забезпечити підвищені технологічні властивості об'єктів дослідження: стійкість, меншу зміну густини під час фазового переходу (усадка); зменшення часу зарядки і розрядки термоаккумулятора, інтенсифікацію теплопереносу в елементах термоаккумулятора.

2. Отримані в широких діапазонах параметрів стану експериментальні дані про фазові переходи, теплопровідність, калоричні властивості КТАНМ дають змогу отримати інформацію про внутрішню структуру об'єктів дослідження і структурні трансформації, включаючи метастабільні стани, ротаційні фазові переходи в твердих і рідинних фазах, вивчення яких іншими методами ускладнено.

3. Дані проведених експериментальних досліджень калоричних властивостей КТАНМ доводять, що зміни структури парафіну внаслідок міжмолекулярної взаємодії компонентів КТАНМ дають змогу суттєво підвищити різницю ентальпій розмитих фазових переходів у різних інтервалах температур.

4. Нові експериментальні дані про внутрішню структуру, густину, показник заломлення, в'язкість, калоричні властивості, теплопровідність, ентальпію фазових переходів термоакумулювальних наноматеріалів у широких інтервалах параметрів стану. Така комплексна експериментальна інформація відсутня в наукових публікаціях, хоча має надзвичайно важливе значення для побудови узагальнених фізичних моделей розрахунку і прогнозування властивостей наноматеріалів і науково обґрунтованого впровадження нанотехнологій в енергетику.

5. Отримані термоакумулювальні наноматеріали з фазовим переходом (парафін/ C_{60} і парафін/терморозширений графіт) відповідатимуть технологічним вимогам їхнього застосування в термоаккумуляторах, включаючи: збільшені, порівняно з базовими речовинами, значення теплопровідності, теплоти фазових переходів, зменшення часу зарядки та розрядки.

6. У рамках еколого-енергетичного аналізу вперше доведено доцільність застосування нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом. Показано, що питома емісія парникових газів при акумулюванні одиниці теплоти термоакумулювальним матеріалом може бути зменшена за рахунок застосування нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів.

Практичне значення роботи полягає у можливості істотного підвищення енергетичної ефективності та конкурентоспроможності вироблених в Україні термоакумулювальних систем, що дозволить реалізувати концепцію стійкого розвитку в енергетичній галузі та холодильній промисловості. Зниження енергоспоживання при використанні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів в енергетичному обладнанні дасть змогу зменшити енергетичну залежність країни від поставок енергетичних ресурсів із зарубіжних країн. Науково обґрунтований вибір термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом сприятиме зниженню викидів парникових газів обладнанням, що експлуатується в Україні, і виконанню міжнародних зобов'язань України в рамках Кіотського протоколу та Паризького договору про боротьбу з глобальною зміною клімату. Системи термоакумулювання з використанням композиційних термоакумулювальних наноматеріалів можуть ефективно використовуватися для утилізації теплоти, що виділяється конденсаторами холодильного устаткування, утилізації теплоти в піролізних установках під час утилізації відходів, у практичних додатках використання сонячної енергетики. Найбільш важливим напрямком застосування систем термоакумулювання є можливість їх застосування в автономних системах забезпечення тепловою та електричною енергією об'єктів, віддалених від джерел, і мобільних когенераційних сонячних енергетичних системах для забезпечення збройних сил України.

Найбільш вагомими практичними результатами виконаних досліджень є:

1. Розроблена технологія створення КТАНМ парафін/фулерен C_{60} і парафін/ТРГ, а також визначені концентрації компонентів, що гарантують стійкість

зразків і забезпечують збереження їхніх високих технологічних характеристик за підвищених, порівняно з парафіном, значень теплопровідності та термоакумулювальної здатності, а відтак і ефективності термоакумулювальних систем.

2. База довідкових даних щодо теплофізичних властивостей запропонованих КТАНМ, яка може використовуватися в практичних застосуваннях під час проектування та створення термоакумулювальних систем, а також розроблення моделей прогнозування властивостей наноматеріалів, що дасть змогу суттєво скоротити обсяг високовартісних експериментальних досліджень.

3. Методика дослідження еколого-енергетичних показників ефективності, орієнтована на скорочення питомої емісії парникових газів під час акумулювання одиниці теплоти в КТАНМ, може застосовуватися в прикладних задачах еколого-енергетичного аудиту та менеджменту.

4. Результати робіт з підвищення еколого-енергетичної ефективності термоакумуляторів прийняті до впровадження на підприємствах ТОВ «НВП «ЕКО МАШПРОМ», ТОВ НІО «ХОЛОД».

Ключові слова: енергетична ефективність, композиційні термоакумулювальні наноматеріали, парафін, фулерен C_{60} , терморозширений графіт, експериментальні дослідження, теплофізичні властивості, калориметр, теплота фазового переходу, акумуляція теплоти, парникові гази, сорбція, теплота, температура відновлювана енергетика

ABSTRACT

HLEK Yana Olehivna. Experimental and computational study of the thermophysical properties of composite thermal energy storage nanomaterials based on industrial paraffin wax. Scientific work as a manuscript.

Thesis on the degree of Doctor of Philosophy for specialty 144 «Heat power engineering». Odesa National University of Technology, Odesa, 2024.

The thesis is devoted to the development of new technologies for manufacturing composite thermal energy storage nanomaterials (CTESNM), the study of their thermophysical properties as well as the environmental and energy analysis of the feasibility of using the nanotechnologies in the creation of highly efficient thermal energy storage (TES) units which intended for applying both in solar energy systems and systems that utilizing the low-grade energy sources. The CTESNMs with high values of thermal conductivity and phase transition heat have been proposed based on performed scientific researches, which present the results of theoretical and experimental studies of the interaction effects of the base TES material (industrial paraffin wax) with fullerene C₆₀ and expanded graphite.

The analysis presented in the thesis shows that industrial paraffin waxes are one of the most promising TES materials with a phase transition intended for low-grade heat storage. Despite the high value of the phase transition heat, paraffin waxes have a significant drawback: low thermal conductivity, which contributes to the high duration of TES units charging and discharging, the occurrence of the metastable structures, and the high temperature gradients in the TES unit's volume. The literature data analysis shows that most of the proposed methods for increasing thermal conductivity in TES units contribute to an increase in their cost and a decrease in their thermal energy storage capacity. Therefore, there has been a strong demand for nanotechnology applied in the manufacturing the composite thermal energy storage materials.

However, many scientific and applied issues still remain unresolved during the implementation of this innovative scientific direction, on which depends the effective utilization of the TES units. In particular, the general principles of methods for manufacturing the CTESNM using nanoparticles of various chemical compositions or the

use of porous nanostructures, such as expanded graphite have not yet been formed. The issues of the beneficial use of intermolecular interaction between molecules of the base substance and nanostructures remain insufficiently studied, which leads to large deviations in the experimental data of various authors on the values of thermophysical properties even for CTESNMs of equal chemical composition.

The accumulated experience of experimental and computational studies conducted in the laboratory of the ETandAE department of ONTU shows that even low admixtures of nanomaterials contribute to changing the structure and thermophysical properties of substances and materials in liquid and solid phases. In addition, the adsorption of the base material on the surface of nanoparticles or nanomaterials contributes to an increase in heat capacity, thermal conductivity, enthalpy of phase transitions, intensification of heat transfer in TES materials, as well as an increase in their stability compared to the materials that are usually used in practice.

The thesis is devoted to complex experimental and computational studies aimed at developing technologies for manufacturing the CTESNMs based on industrial paraffin wax, studying their thermophysical properties, and ecological and energy analysis of the feasibility of using nanotechnology in creating a new generation of nanomaterials promising for use in alternative energy systems.

The study proposes a new technology for manufacturing composite thermal energy storage nanomaterials, which involves thorough deaeration of nanomaterials before the procedure of mixing them with the basic thermal energy storage material (paraffin wax). Removal of sorbed water molecules on the surface of fullerene C_{60} or expanded graphite, as well as deaeration of paraffin wax, contribute to the strengthening of intermolecular interaction between the components of CTESNMs. As a result of this interaction, structural changes occur in paraffin wax, an adsorption layer is formed on the surface of expanded graphite.

The conducted examinations of the influence of nanocomponents on the thermophysical properties of CTESNMs paraffin wax/fullerene C_{60} and paraffin wax/expanded graphite show that nanomaterial admixtures contribute to the suppression of the noise effects from the realization of metastable states, rotational phase transitions

in industrial paraffin wax, changes in the temperature of diffuse phase transitions, an increase in thermal conductivity and in the enthalpy difference of diffuse phase transitions during sample cooling (discharge process).

Currently, one of the most urgent and still unsolved problems is the study of the ecological and energy feasibility of utilizing nanotechnologies in the heat power industry when introducing new nanomaterials (working fluids, heat carriers, thermal energy storage materials). To solve this problem, the ecological and energy method developed at ONTU was used in the thesis. As a result of the research, it was shown that the specific emission of greenhouse gases per unit of thermal energy storage is significantly lower in the developed CTESNMs compared to other thermal energy storage materials.

The relevance and expediency of the performed research are determined by the establishment of relationships between the technology of manufacturing CTESNMs and their structure as well as high operational characteristics, increased values of thermal conductivity, and phase transitions enthalpy, which will contribute to the solution of urgent issues related to the development of the scientific basis of the introduction of new nanomaterials in the heat power industry.

The scientific novelty of the thesis research determines the absence in the published works of such complex studies, which are proposed by the author, including the development of a new generation of composite thermal energy storage nanomaterials, a complex experimental and computational study of the effect of the applied nanomaterials (fullerene C_{60} and expanded graphite) on thermophysical properties in solid and liquid phases.

The new scientific results of the study are:

1. New technologies for CTESNM manufacturing, the main stages of which are nanomaterials (fullerene C_{60} and expanded graphite) deaeration and vacuum impregnation of expanded graphite with paraffine wax, which made it possible to ensure increased technological properties of the research objects: stability, less change in density during phases transitions (shrinkage); reducing the charging and discharging time of the TES units; intensification of heat transfer in elements of TES units.

2. Experimental data on phase transitions, thermal conductivity, and caloric properties of CTESNM was obtained in a wide range of state parameters and made it possible to obtain information about the internal structure of the objects of study and structural transformations, including metastable states, rotational phase transitions in solid and liquid phases. The study of internal structure and structural transformations is difficult by other methods.

3. Experimental data on the caloric properties of CTESNM prove that changes in the paraffin wax structure due to the intermolecular interaction of CTESNM components make it possible to significantly increase the difference in the enthalpies of diffused phase transitions in various temperature ranges.

4. New experimental data on the internal structure, density, refractive index, viscosity, caloric properties, thermal conductivity, and enthalpy of phase transitions of thermal energy storage nanomaterials in wide ranges of state parameters. Such complex experimental information is absent in scientific publications, although it is extremely important for developing generalized physical models for the calculation and prediction of the properties of nanomaterials and the scientifically based introduction of nanotechnologies in the heat power industry.

5. The obtained thermal energy storage accumulating nanomaterials with a phase transition (paraffin wax/C₆₀ and paraffin wax/expanded graphite) will meet the technological requirements for their use in thermal energy storage units, including increased values of thermal conductivity and phase transitions heat, compared to basic materials as well as reduction of charging and discharging time.

6. The conducted environmental and energy analysis proves the expediency of using nanotechnologies in the manufacturing of a new generation of thermal energy storage nanomaterials with a phase transition. It is shown that the specific emission of greenhouse gases during the accumulation of a unit of heat per unit of mass of a thermal energy storage material can be reduced due to the use of nanotechnologies in the manufacturing of a new generation of thermal energy storage nanomaterials.

The applied significance of the study lies in the possibility of significantly increasing the energy efficiency and competitiveness of the TES units produced in

Ukraine, which will allow the implementation of the concept of sustainable development in the heat power and refrigeration industries. Reducing energy consumption when using a new generation of thermal energy storage nanomaterials in heat power equipment will make it possible to reduce the country's energy dependence on the supply of energy resources from foreign countries. A scientifically based choice of thermal energy storage nanomaterials with a phase transition will contribute to the reduction of greenhouse gas emissions by equipment that operated in Ukraine as well as the fulfillment of Ukraine's international obligations within the Kyoto Protocol and the Paris Agreement on global climate change. Thermal energy storage systems that use the composite thermal energy storage nanomaterials can be effectively used for utilization of heat released by condensers of refrigeration equipment, utilization of heat in pyrolysis plants during waste disposal, in practical applications of solar energy harvesting. The most important direction of the application of thermal energy storage units is the possibility of their application in autonomous systems of providing heat and electric energy to objects remote from energy sources as well as mobile cogeneration solar energy systems to provide the armed forces of Ukraine.

The most significant applied results of the performed research are:

1. The technology and modes of its implementation, as well as the concentrations of the components for creating the stable CTESNM paraffin wax/fullerene C₆₀ and paraffin wax/expanded graphite. These technologies ensure to maintenance of the high technological characteristics of the obtained samples in terms of increased thermal conductivity and thermal energy storage capacity compared to paraffin wax, and, as a consequence, the high efficiency of TES units.
2. A reference database on the thermophysical properties of the proposed CTESNM, which can be used in practical applications in the design and manufacturing of TES units, as well as the development of predicting models of the nanomaterials properties, which will significantly reduce the quantity of highly expensive experimental research.
3. The research methodology for environmental and energy performance indicators, aimed at reducing specific greenhouse gas emissions during the accumulation

of the unit of heat by CTESNM, can be used in the solving of the applied problems of environmental and energy auditing and management.

4. The results of the thesis dedicated to improving the environmental and energy efficiency of TES units have been accepted for implementation at enterprises LLC «S &PE «ECO MASHPROM», LLC scientific and engineering association “KHOLOD”.

Keywords: energy efficiency, composite thermal energy storage nanomaterials, paraffin wax, fullerene C₆₀, expanded graphite, experimental studies, thermophysical properties, calorimeter, phase transition heat, heat accumulation, greenhouse gases, sorption, heat, temperature, renewable energy.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **HlekY.**, Ivchenko D., Khliyeva O., Zhelezny V., Zheliba Yu. Effect of fullerene C₆₀ admixture in paraffin wax on the refractive index and phase transition temperatures. Physics of aerodisperse systems. 2022. Vol. 60. P. 79-92. doi 10.18524/0367-1631.2022.60.267062.

Статті у наукових виданнях інших держав, що включені до бази даних Scopus:

2. Zhelezny V., Ivchenko D., **Hlek Y.**, Khliyeva O., Shestopalov K. Experimental study of phase transition heat of composite thermal energy storage materials paraffin wax/expanded graphite. Journal of Energy Storage. 2023. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4582988>.

3. Zhelezny V., Ivchenko D., **Hlek Y.**, O Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., Khliiev N., Grosu Y. Effect of fullerene C₆₀ on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis. Journal of Energy Storage. 2023. Vol.72. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108713>.

4. **HlekY.**, Khliyeva O., Ivchenko D., Lapardin N., Khalak V., Zhelezny V. Express Method of Experimental Investigation of the Effect of Carbon Nanostructures on the Caloric Properties of Paraffin Wax, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 2022, vol. 20 (3), P. 745–760. <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.745>.

5. Zhelezny V., Khliyeva O., **Hlek Y.**, Paskal A., Ivchenko D., Lapardin N. Experimental investigation of the effect of expanded graphite on the thermophysical properties and heating and cooling rate of paraffin wax in capsule of thermal energy storage system. 2022. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. vol. 20 (4), pp. 0983-1000. <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.983>.
6. Khliyeva O., Zhelezny V., Paskal A., **Hlek Y.**, Ivchenko D. The effect of metal wool on the charging and discharging rate of the phase transition thermals storage material. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2021. Vol. 4 (5 (112)). P. 12–20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.239065>.
7. Zhelezny, V., Motovoy, I., Khanchych, K., Sechenyh, V. and **Hlek, Y.**, Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles Al₂O₃ in isopropanol and fullerenes C₆₀ in o-xylene. Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 319, 114362. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114362>.

Публікації апробаційного характеру:

8. Zhelezny V., Ivchenko D., **Hlek Y.**, Khliyeva O., Experimental Study of the Enthalpy of the Diffuse Phase Transitions of Fullerene C₆₀ Solutions in Industrial Paraffin Wax, 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Bratislava, Slovakia, 2023, NEE07-1-NEE07-4. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310670>.
9. Zhelezny V., Ivchenko D., **Hlek Y.**, Khliyeva O., An Experimental Investigation of the Caloric Properties for the Composite Phase-change Material Paraffin Wax/Expanded Graphite, 2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Bratislava, Slovakia, 2023. NEE09-1-NEE09-4. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310828>.
10. Khliyeva O.Ya., Zhelezny V.P., **Hlek Ya.O.**, Ivchenko D.O. The effect of expanded graphite on the caloric properties of paraffin wax of 50 °C melting. 2022 IEEE 12th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2022). Krakov, Poland, Sept. 11-16, 2022. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934622>
11. Khanchych K., Zhelezny V., Khliyeva O., Diachenko I., Semenyuk Yu., **Hlek Ya.** On Modelling the Viscosity of Fullerene-Containing Nanofluids. 2021 IEEE 11th

International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2021). Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568551>

12. Khliyeva O., Zhelezny V., Khliiev N., **Hlek Y.** The Semi-empirical Approach for Newtonian Nanofluids Viscosity Predicting. 2020 IEEE 10th Int. Con.Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Sumy, Ukraine, November 9-13, 2020. <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309562>

13. **Hlek Ya.**, Sestopalov K., Khliyeva O., Zhelezny V. Phase change material paraffin wax / expanded graphite: search fractional composition. Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2023”, Kyiv, Sept. 20-21, 2023. P. 93.

14. Ivchenko D., **Hlek Ya.**, Kvasnytskyi B., Zhelezny V. Enthalpy hysteresis in heating-cooling cycle of the phase change materials paraffin wax/fullerene C₆₀. Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2023”, Kyiv, Sept. 20-21, 2023. P. 91.

15. **Глек Я.**, Квасницький Б., Івченко Д., Желєзний В. Дослідження ентальпії розмитих фазових переходів розчинів парафін/терморозширений графіт у наведених координатах. Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів. «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р.

16. **Глек Я.**, Квасницький Б., Івченко Д., Желєзний В. Дослідження ентальпії розмитих фазових переходів розчинів парафін / фулерен C₆₀ у наведених координатах. Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р.

17. **Глек Я.**, Івченко Д., Желєзний В. Дослідження стійкості композиційних термоакумулювальних матеріалів парафін / терморозширений графіт. Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р.

18. **Глек Я.**, Желєзний В. Калоричні властивості композиційного термоакумулювального матеріалу парафін/терморозширений графіт. Всеукр. наук.-техн. онлайн-конф. молодих вчених та здобувачів вищої освіти «Стан, досягнення і перспективи холодильної техніки і технології». Одеса:ОНТУ, 19-20 квіт. 2022 р.

19.Zhelezny V., Ivchenko D., Khanchych K., **Hlek Y.**, Khliev N. Fluctuation model for predicting the heat capacity of nanofluids on the boiling line. Proc. 10th Rostocker Int. Conf. Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems (THERMAM). Rostok, Germany. 2021, 9-10 September. P. 65.

20.Zhelezny V.P., Ivchenko D.A., **Hlek Ya.O.**, Khanchych K.Yu. Methods for predicting the heat capacity of the technically important liquids. Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2021”, Kyiv, May, 2021. P. 46.

21.Paskal A.A., **Hlek Ya.O.**, Diachenko I.A., Khliyeva O.Ya., Zhelezny V.P. Experimental setup for measuring the melting enthalpy of paraffin/nanoparticles phase change materials. Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2021”, Kyiv, May, 2021. P. 47.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СОНЯЧНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК В УКРАЇНІ.....	17
1.1 Перспективи використання поновлюваних низькопотенційних джерел сонячної енергії.....	18
1.2. Динаміка, тенденції та потенціал використання сонячної енергії в Україні.....	20
1.3 Режимні особливості генерації енергії на основі сонячної енергії.....	26
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ АККУМУЛЮВАННЯ НИЗЬКОПОТЕНЦІЙНОЇ ТЕПЛОТИ.....	29
2.1. Акумуляування енергії в системах енергопостачання споживачів.....	29
2.2 Принципи теплового акумуляування та використовувані теплоакумулювальні матеріали.....	33
2.2.1 Класифікація теплоакумулювальних матеріалів.....	34
2.2.2 Композиційні термоакумулювальні матеріали з фазовим переходом.....	38
2.3 Застосування матеріалів із фазовим переходом для систем аккумуляування теплової енергії.....	41
2.4. Цілі та завдання дослідження.....	44
РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ПАРАФІНУ.....	46
3.1 Вибір об'єктів дослідження.....	46
3.2 Властивості компонентів композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	49
3.3 Порівняльний аналіз технологій виробництва композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	52

3.3.1 Методи мікрокапсулювання.....	53
3.3.2 Диспергування та ультразвуковий вплив.....	54
3.3.3 Автоклавний метод.....	56
3.3.4 Гравітаційне лиття під тиском.....	57
3.3.5 Вакуумне просочення.....	57
3.4 Технологічні аспекти створення композиційних ТАМ парафін/фулерен C ₆₀ і парафін/ТРГ.....	58
3.4.1. Дослідження розчинності повітря в парафіні.....	58
3.4.2 Технологія виробництва ТРГ.....	63
3.5 Технологія виробництва композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	65
3.5.1 Технологія отримання композиційного термоакумулювального матеріалу: парафін/ТРГ.....	66
3.5.1.1 Дослідження стабільності зразків.....	68
3.5.2 Технологія отримання композиційного термоакумулювального матеріалу парафін/фулерен C ₆₀	70
3.5.3 Висновки до розділу 3.....	72
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	74
4.1 Дослідження властивостей технічного парафіну.....	74
4.1.1 Вимірювання молярної маси зразків технічного парафіну.....	74
4.1.2 Вимірювання показника заломлення і температур фазового переходу під час плавлення (кристалізації) парафіну і ТАМ.....	77
4.2 Термодинамічні властивості композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	86
4.2.1 Густина композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	86
4.2.1.1 Густина композиційних термоакумулювальних матеріалів парафін/фулерен C ₆₀	88
4.2.1.2 Густина композиційних термоакумулювальних матеріалів	

парафін/ТРГ.....	91
4.3 В'язкість і теплопровідність композиційних ТАМ у різних агрегатних станах.....	95
4.3.1 Дослідження в'язкості композиційних ТАМ.....	96
4.3.2 Дослідження теплопровідності композиційних ТАМ.....	99
4.3.2.1 Схема установки та методики проведення досліджень.....	100
4.3.2.2 Опис експериментальної установки і методика проведення досліджень теплопровідності в рідкій фазі.....	101
4.3.2.3 Опис методики проведення досліджень теплопровідності у твердій фазі.....	107
4.3.2.4 Результати дослідження теплопровідності композиційних ТАМ парафін/ТРГ.....	108
4.3.2.5 Результати дослідження теплопровідності композиційних ТАМ парафін/С ₆₀	109
4.4 Дослідження калоричних властивостей композиційних термоакумулювальних матеріалів.....	112
4.4.1 Опис експериментальної установки.....	112
4.4.2 Методика проведення дослідження.....	114
4.4.3 Калоричні властивості композиційних ТАМ.....	117
4.4.3.1 Дослідження калоричних властивостей нонадекану.....	117
4.4.3.2 Результати дослідження калоричних властивостей ТАМ парафін/фулерен С ₆₀	123
4.4.3.3 Результати дослідження калоричних властивостей ТАМ парафін/ ТРГ.....	133
Висновки до розділу 4.....	145
РОЗДІЛ 5 ЕКОЛОГО ЕНЕРГЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТАМ У ТЕРМОАКУМУЛЯТОРАХ.....	148
ВИСНОВКИ.....	156

ЛІТЕРАТУРА.....	160
ДОДАТКИ.....	180
ДОДАТОК А. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	180
ДОДАТОК Б. ЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АПРОКСИМАЦІЙНИХ РІВНЯНЬ	183
ДОДАТОК В. АНАЛІЗ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ	186
ДОДАТОК Г РЕЗУЛЬТАТИ ВИКОНАНОГО ЕКОЛОГО- ЕНЕРГЕТИЧНОГО АНАЛІЗУ.....	187
ДОДАТОК Д. ДОКУМЕНТИ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ	190

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

A – постійна калориметра, Дж·К⁻¹

C_p – теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹

D – коефіцієнт термодифузії, м²·с⁻¹

H – ентальпія, Дж

h – питома ентальпія, Дж г⁻¹

g – прискорення вільного падіння, м·с⁻²

K – стала віскозиметра, мм²·с⁻²

$K_{еб}$ - ебулеоскопічна константа розчинника

k - коефіцієнт теплопровідності, Вт·К⁻¹·м⁻¹

$l_{бенз}$ - теплота пароутворення бензолу, Дж·моль⁻¹

k_f - коефіцієнт заповнення пір

M - молекулярна маса, г·моль⁻¹

m – маса, г

P – потужність, Вт

Q – енергія, Дж

T – температура, К

R - універсальна газова стала, Дж·К⁻¹·моль⁻¹

n_D -показник заломлення

w – масова доля, мас. %

R^2 - коефіцієнт детермінації

V - об'єм, см³

ρ – густина, кг·м⁻³

ν – кінематична в'язкість, мм²·с⁻¹

τ – час, с

r – відстань у радіальному напрямку

Індекси

PW –парафін

NF – нанофлюїди

loss – втрати

norm – нормовані

exp – експериментальні

EG – терморозширений графіт

Скорочення

TAM – термоакумулювальні матеріали

КТАНМ – композиційні термоакумулювальні наноматеріали

ВДЕ – відновлювальні джерела енергії;

СЕС – сонячні енергетичні системи

СЕУ – сонячні енергетичні установки

TES – сховище теплової енергії

ІГ – інтеркалірований графіт

ТРГ – терморозширений графіт

EROI – Energy Returnon Investment

PW – парафін

ПЕЕПГ – повна еквівалентна емісія парникових газів, kgCO_2

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми. Проблеми підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів і зниження антропогенного впливу енергетики на навколишнє середовище є надзвичайно актуальними. Розв'язання цих проблем досягається як конструктивним удосконаленням енергетичного обладнання, так і впровадженням нових робочих тіл і широким використанням низькопотенційних і поновлюваних джерел енергії.

Існуючі тенденції отримання та використання енергетичних ресурсів формують технологічний запит на ефективне використання відновлюваних і низькопотенційних джерел енергії. Однак більшість відновлюваних джерел енергії доступні протягом обмеженого періоду часу доби, що є проблемою їх використання. Тому раціональне споживання відновлюваної енергії та низькопотенційних джерел енергії неможливе без розроблення ефективних технологій її зберігання. Своєю чергою досягнення цієї мети неможливе без розроблення нового покоління вискоефективних термоакумулювальних матеріалів.

Термоакумулятори, що використовують термоакумулювальні матеріали з фазовим переходом, в наш час знайшли широке застосування в комунальному секторі, сільському господарстві (теплинні господарства), сушінні матеріалів, охолодженні радіоелектронної апаратури, холодильній техніці, системах охолодження двигунів внутрішнього згорання, сонячній енергетиці, в когенераційних сонячних енергетичних установках і т.п. Основною перевагою термоакумулювання теплоти є можливість використання низько- і середньотемпературних джерел енергії, тобто тієї енергії, яка в даний час дуже часто розглядається як неминучі теплові втрати. Тож, акумулювання цієї енергії дає змогу не тільки більш раціонально використовувати відновлювані та невідновлювані джерела енергії, а й суттєво зменшити еквівалентну емісію парникових газів під час роботи енергетичного обладнання. Отже, науково обґрунтований вибір термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом

сприятиме зниженню викидів парникових газів обладнанням, що експлуатується в Україні, та виконанню міжнародних зобов'язань України в рамках Кіотського протоколу та Паризького договору про боротьбу з глобальною зміною клімату.

В Україні є значний науковий потенціал, здатний розв'язувати складні задачі використання теплоти низького і середнього потенціалу з використанням систем термоакумулявання. Насамперед, слід зазначити роботи, що виконуються провідними вченими України в галузі теплофізики та теплоенергетики, зокрема, в моделюванні теплових процесів в енергетичному обладнанні, створенні нових ефективних систем енергопостачання, розробці прогресивних енергозберігаючих технологій. Розв'язаннями цих проблем активно займаються в інституті технічної теплофізики НАН України член-кореспондент НАН України професор Басок Б.І., академік НАН України професор Снежкін Ю.Ф.; член-кореспондент НАН України професор Фіалко М.М., у Національному університеті "Львівська політехніка" - професор Лабай, в Інституті будівництва та інженерних систем проф. Горобець В.Г. та багато інших учених і організацій. Значний обсяг досліджень, присвячених розробці технологій створення композиційних термоакумулявальних матеріалів, а також вивченню їх технологічних і теплофізичних властивостей, був виконаний на кафедрі ЕТтаПЕ ОНТУ при виконанні гранту №2020.02/0125 «Підвищення ефективності термоакумулявальних пристроїв для сонячної енергетики шляхом застосування нанофлюїдів і капілярно-пористих структур» (науковий керівник проф. Железний В.П.). В даний час величезний інтерес до дослідження процесів акумулявання теплової енергії проявляється в усьому світі. Цими проблемами займаються в багатьох країнах. Лише за останні п'ять років за тематикою акумулявання теплової енергії було опубліковано безліч робіт.

Слід зазначити, що останніми роками інтерес багатьох дослідників став проявлятися до вивчення можливостей застосування нанотехнологій під час розроблення термоакумулявальних матеріалів. Виконаний аналіз цих досліджень показує, що найбільшу перспективу в розробленні композиційних термоакумулявальних наноматеріалів мають домішки вуглецевих наноматеріалів у різних алотропних модифікаціях (сажа, графіт, фулерен, графен, терморозширений

графіт). Натомість отримані експериментальні дані (здебільшого щодо теплопровідності та теплоти фазового переходу) залишаються досить суперечливими. Комплексні дослідження, орієнтовані на розроблення технологій створення КТАНМ, їхніх технологічних властивостей (час зарядки та розрядки термоакумулятора, витік термоакумулявальних речовин із КТАНМ тощо) у літературі вкрай обмежені. Крім того, питання вивчення причин впливу наноматеріалів на теплофізичні властивості КТАНМ досі залишаються не вивченими. Перелічені вище фактори визначають обґрунтованість обраної теми дисертації та актуальність виконаних досліджень.

Цілі та завдання дослідження полягають у розробці наукових засад створення та впровадження композиційних термоакумулявальних наноматеріалів з фазовими переходами для забезпечення суттєвого підвищення показників еколого-енергетичної ефективності термоакумуляторів, що використовують низькопотенційні джерела енергії.

Реалізація зазначеної мети досягається за рахунок використання синергетичного ефекту впливу застосованих нанотехнологій на теплофізичні властивості та експлуатаційні характеристики композиційних термоакумулявальних матеріалів з фазовим переходом.

З цією метою в дисертації вирішено такі завдання:

- розроблено технологію створення стійких у часі композиційних термоакумулявальних наноматеріалів парафін/фулерен C_{60} і парафін терморозширений графіт;
- досліджено ефекти впливу домішок фулерену C_{60} і терморозширеного графіту на теплофізичні властивості технічного парафіну, включно з показником заломлення, густиною, в'язкістю, теплопровідністю, теплоємністю та різницею ентальпій при розмитих фазових переходах;
- вивчено шумові ефекти, що перешкоджають коректному дослідженню калоричних властивостей композиційних термоакумулявальних наноматеріалів (переохолодження та перегрів, метастабільні структури, термічні ефекти, ротаційні фазові переходи тощо);

- створено бази довідкових даних за показником заломлення, густиною, в'язкістю, теплоємністю, теплопровідністю, параметрами та тепловими ефектами фазових переходів для композиційних термоакумулювальних наноматеріалів парафін/фулерен C_{60} і парафін/терморозширений графіт;

- виконано еколого-енергетичний аналіз ефективності застосування розроблених наноматеріалів, розроблено рекомендації щодо їхнього впровадження в промисловість з урахуванням реальних режимів експлуатації.

Об'єкт дослідження - технології створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом (парафін/фулерен C_{60} та парафін/терморозширений графіт) та експериментально-розрахункове дослідження їх теплофізичних властивостей.

Предметом дослідження є технологічні аспекти створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів з використанням нанотехнологій, що забезпечують довготривалу стабільність і підвищення значення теплопровідності, ентальпії фазових переходів за рахунок ефектів впливу домішок наноматеріалів на теплофізичні властивості базових термоакумулювальних матеріалів з фазовим переходом.

Методи досліджень - експериментальні методи розроблення технологій створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, експериментально-розрахункові методи дослідження теплофізичних властивостей композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, методи статистичного і кореляційного аналізу експериментальних даних, методи обчислювальної математики, алгоритмізації розрахунків і програмування з використанням програмних пакетів MatLab, Excel та Origin.

Наукова новизна отриманих результатів

- розроблено нові технології створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, основними етапами яких є деаерація наноматеріалів (фулерен C_{60} і терморозширений графіт) та вакуумне просочення терморозширеного графіту, що дозволило забезпечити покращені технологічні властивості об'єктів дослідження: стійкість, меншу зміну густини під час фазового

переходу (усадка); зменшення часу зарядки і розрядки термоаккумулятора, інтенсифікацію теплопереносу в елементах термоаккумулятора;

- уперше проведено комплексне експериментальне дослідження різних теплофізичних властивостей для композиційних термоаккумуляторних наноматеріалів з фазовим переходом парафін/фулерен C_{60} , парафін/терморозширений графіт для ідентичних зразків з різним складом. Отримано нові експериментальні дані за такими властивостями: параметри фазових переходів, теплопровідність, показник заломлення, густина, в'язкість, теплоємність, теплота фазових переходів КТАНМ, що дало змогу одержати інформацію про внутрішню структуру об'єктів дослідження і структурні трансформації, включаючи метастабільні стани, ротаційні фазові переходи у твердих та рідинних фазах, вивчення яких іншими методами ускладнено;

- на підставі проведених експериментальних досліджень калоричних властивостей КТАНМ вперше показано, що зміни структури парафіну внаслідок міжмолекулярної взаємодії їхніх компонентів дають змогу суттєво підвищити різницю ентальпій розмитих фазових переходів у різних інтервалах температур (домішки фулерена з концентрацією 0.0936 мас.% дають змогу збільшити теплопровідність парафіну в твердій фазі з $0.256 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ до $0.506 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ і різницю ентальпій фазового переходу під час розрядки термоаккумулятора на 26,4 %, домішки терморозширеного графіту з концентрацією 3.2 і 6.5 мас. % збільшують теплопровідність парафіну на 8.9 і 9.6 разів, відповідно, а також різницю ентальпій фазового переходу під час розрядки термоаккумулятора на 13%);

- нові експериментальні дані щодо теплофізичних властивостей КТАНМ доводять, що розробка методів розрахунку та прогнозування теплофізичних властивостей наноматеріалів потребує врахування не лише матеріалу компонентів та їхньої концентрації, розмірів та форми наноструктур, параметрів стану, а й структурних перетворень між компонентами та пов'язаних з ними теплових ефектів у різних фазах базового термоаккумуляторного матеріалу (адсорбція, сольватація, формування колоїдних структур);

- гістерезис процесів плавлення і кристалізації підтверджено даними рентгеноструктурного експерименту, дані якого вказують на те, що додавання фулерена C_{60} призводить до розширення елементарного осередку кристалічної решітки парафіну, а зі збільшенням об'єму елементарного осередку різниця ентальпій плавлення зменшується, водночас різниця ентальпій затвердіння збільшується, аж до того часу, доки гістерезис нагріву-охолодження практично зникає;

- у рамках еколого-енергетичного аналізу вперше доведено доцільність застосування нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом. Показано, що питома емісія парникових газів під час акумулювання одиниці теплоти на одиницю маси термоакумулювального матеріалу може бути зменшена за рахунок використання нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів.

Особистий внесок здобувача. Дисертацію виконано за консультацій наукового керівника Желізного В.П. На окремих етапах дослідження брали участь співробітники лабораторії кафедри ЕТтаПЕ ОНТУ - співавтори публікацій. Особисто здобувачем розроблено технологію створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів, проведено налагодження експериментальних установок для дослідження густини, молярної маси, в'язкості, теплоємності, теплоти фазових переходів; виконано основний обсяг експериментальних досліджень теплофізичних властивостей об'єктів дослідження; вивчено вплив домішок фулеренів і терморозширеного графіту на ізобарну теплоємність і різницю ентальпій фазових переходів КТАНМ парафін/фулерен C_{60} і парафін/терморозширений графіт; виконано еколого-енергетичний аналіз доцільності застосування нанотехнологій у рамках розробленої технології створення композиційних термоакумулювальних наноматеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до Закону України "Про енергозбереження", затвердженого Постановою Верховної Ради України № 74/94

01.07.1994 р.; "Основних положень енергетичної стратегії України на період до 2030 рр. ; "Основних положень енергетичної стратегії України на період до 2030 рр.", прийнятих Кабінетом Міністрів України 15.03.2006 р.; Закону Кабінету Міністрів України № 148 від 5.02.97 р., який затвердив "Комплексну Державну Програму Енергозбереження". Робота є продовженням і розвитком досліджень теплофізичних властивостей наноматеріалів і теплообміну в нанофлюїдах, які проводяться на кафедрі ЕТтаПЕ ОНТУ. Дисертацію підготовлено в рамках досліджень наукової школи ОНТУ "Моделювання та прогнозування теплофізичних властивостей речовин і матеріалів. Дослідження теплофізичних властивостей речовин і нанофлюїдів", а також виконання гранту «Підвищення ефективності термоакумулювальних пристроїв для сонячної енергетики шляхом застосування нанофлюїдів і капілярно-пористих структур» і його №2020.02/0125 за договором від 18.05.2021 р. № 194/02/0125.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості істотного підвищення енергетичної ефективності та конкурентоспроможності вироблених в Україні термоакумулювальних систем, що дасть змогу реалізувати концепцію сталого розвитку в енергетичній галузі та холодильній промисловості. Найбільш значущими практичним результатами виконаних досліджень є:

- технологія створення КТАНМ парафін/фулерен C_{60} і парафін/терморозширений графіт, а також концентрація компонентів, що гарантують їхню стійкість і забезпечують збереження високих технологічних характеристик отриманих зразків за покращених, порівняно з парафіном, значень теплопровідності та термоакумулювальної здатності, а відтак - і ефективності термоакумулювальних систем;
- база довідкових даних щодо теплофізичних властивостей запропонованих КТАНМ, яка може використовуватися в практичних додатках під час проєктування та створення термоакумулювальних систем, а також розроблення моделей прогнозування властивостей наноматеріалів, що дасть змогу суттєво скоротити обсяг дороговартісних експериментальних досліджень;

- методика дослідження еколого-енергетичних показників ефективності, орієнтована на скорочення питомої емісії парникових газів під час акумулювання одиниці теплоти в КТАНМ, яку можна застосовувати в прикладних задачах еколого-енергетичного аудиту та менеджменту;
- результати робіт з підвищення еколого-енергетичної ефективності термоакумуляторів прийняті до впровадження на підприємствах ТОВ «НВП «ЕКО МАШПРОМ», ТОВ НДО «Холод».

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Bratislava, Slovakia, 2023. «An Experimental Investigation of the Caloric Properties for the Composite Phase-change Material Paraffin Wax/Expanded Graphite», 2023; IEEE 12th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2022). Krakov, Poland, Sept. 11-16, 2022 «The effect of expanded graphite on the caloric properties of paraffin wax of 50 °C melting»; IEEE 11th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2021). Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021 «On Modelling the Viscosity of Fullerene-Containing Nanofluids». 2021; IEEE 10th Int. Con. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Sumy, Ukraine, November 9-13, 2020 «The Semi-empirical Approach for Newtonian Nanofluids Viscosity Predicting.» 2020; Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2023” «Phase change material paraffin wax / expanded graphite: search fractional composition»., Kyiv, Sept. 20-21, 2023; Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2023 «Enthalpy hysteresis in heating-cooling cycle of the phase change materials paraffin wax/fullerene C60»., Kyiv, Sept. 20-21, 2023; Int. conf. “Functional materials for innovative energy FMIE-2021 «Experimental setup for measuring the melting enthalpy of paraffin/nanoparticles phase change materials».”, Kyiv, May, 2021; 10th Rostocker Int. Conf. Technical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems (THERMAM). Rostok, Germany. «Fluctuation model for predicting the heat capacity of nanofluids on the boiling lineProc». 2021, 9-10 September; Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів. «Еколого-енергетичні проблеми

сучасності» Дослідження ентальпії розмитих фазових переходів розчинів парафін/терморозширений графіт у наведених координатах. Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р; Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Дослідження ентальпії розмитих фазових переходів розчинів парафін / фулерен C_{60} у наведених координатах. Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р.; Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Дослідження стійкості композиційних термоакумулювальних матеріалів парафін / терморозширений графіт. Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Еколого-енергетичні проблеми сучасності» Одеса: ОНТУ, 13-14 квітня 2023 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 роботу, з них 1 стаття у наукових фахових виданнях України, 6 статей у періодичних виданнях, що включено до міжнародної наукометричної бази Scopus та WoS, 14 публікацій апробаційного характеру у збірниках доповідей Міжнародних та Всеукраїнських наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків та додатків. Викладена на 207 стор., містить 65 рисунків на 58 стор., 8 таблиць на 8 стор., список використаних джерел: 1 розділ – 20 джерел; 2 розділ – 53 джерела; 3 розділ – 43 джерела; 4 розділ – 54 джерела всього на 20 стор., 5 додатків на 13 стор.

РОЗДІЛ 1

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СОНЯЧНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК В УКРАЇНІ

У шостому технологічному укладі [1], енергетика залишається основою розвитку базових галузей народного господарства. Водночас виробництво електроенергії на основі спалювання викопного палива протягом десятиліть виявило його фундаментальні недоліки, до основних з яких можна віднести:

- нерівномірний розподіл енергетичних ресурсів територією Землі і створення величезних транспортних потоків для їх постачання споживачам;
- неприпустимий обсяг антропогенного впливу на екосистему Землі;
- виснаження невідновлюваних джерел енергії у найближчому майбутньому та необхідність переходу на інші екологічно чисті та відновлювані джерела енергії з відповідними змінами усєї глобальної енергетичної інфраструктури.

Енергетичні ресурси відіграють важливу роль у виробництві електроенергії, експлуатації систем охолодження та опалення, процесах сушіння, виробництві металів, будівельних матеріалів і багатьох інших секторах промислової діяльності. У зв'язку зі зростанням чисельності населення та розвитком економіки країн, що розвиваються, потреба у виробництві енергії у світі очікувано збільшуватиметься. Оскільки більшу частину генеруючих потужностей становлять електро- і теплоенергетичні станції, що використовують викопне паливо, слід очікувати збільшення викидів парникових газів. З урахуванням зазначених тенденцій у промислово розвинених країнах створюється законодавча база, яка забезпечує контроль над викидами парникових газів в енергоємних технологіях. Перспектива виснаження ресурсів і пов'язане з цим збільшення обсягів фінансування на розвідку нових родовищ традиційних джерел викопного палива, а також кліматичні зміни та забруднення повітря під час генерування електроенергії визначають актуальність проблеми переходу на поновлювані джерела енергії.

В даний час близько 84% від загального споживання енергії на опалення та охолодження в Європейському союзі, як і раніше, виробляється за рахунок

споживання викопного палива і лише 16% за рахунок використання відновлюваних джерел енергії [2]. Кроки, спрямовані на розширення використання відновлюваних джерел енергії у структурі енергоспоживання, є критично важливими на шляху до фінансової та екологічної стійкості технократичного суспільства. Широке використання відновлюваних джерел енергії дозволить забезпечити енергетичну незалежність різних держав, оптимізацію використання фінансових активів та скорочення викидів парникових газів.

Таким чином, розглянуті загальні тенденції розвитку енергетичного сектору економіки європейських країн, включаючи Україну, ясно показують, що впровадження енергогенеруючих потужностей, які використовують відновлювані джерела енергії, а також підвищення ефективності використання альтернативних джерел енергії, є актуальним завданням сучасності.

1.1 Перспективи використання відновлюваних низькопотенційних джерел сонячної енергії

Накопичений досвід показує, що використання відновлюваних джерел енергії для задоволення енергетичних потреб промисловості та побутового сектору економіки є перспективним напрямом розвитку енергетики різних країн [3], [4].

До основних видів відновлюваних джерел енергії відносяться енергія біомаси, гідро- та геотермальна енергія, а також енергія вітру та сонця.

Розвиток енергетики відновлюваних джерел у світі за останні 15-20 років відбувається за дуже оптимістичним сценарієм з постійним зростанням встановленої потужності та частки в паливно-енергетичному балансі. Якщо традиційна енергетика з початку XXI століття зростала з темпом 1,5-2% на рік, то більшість нових технологій використання відновлюваних джерел енергії - 20-30% на рік. Рекордний показник зростання за 10 років у сонячної енергетики - 50 % на рік [5] (див. рисунок 1.1).

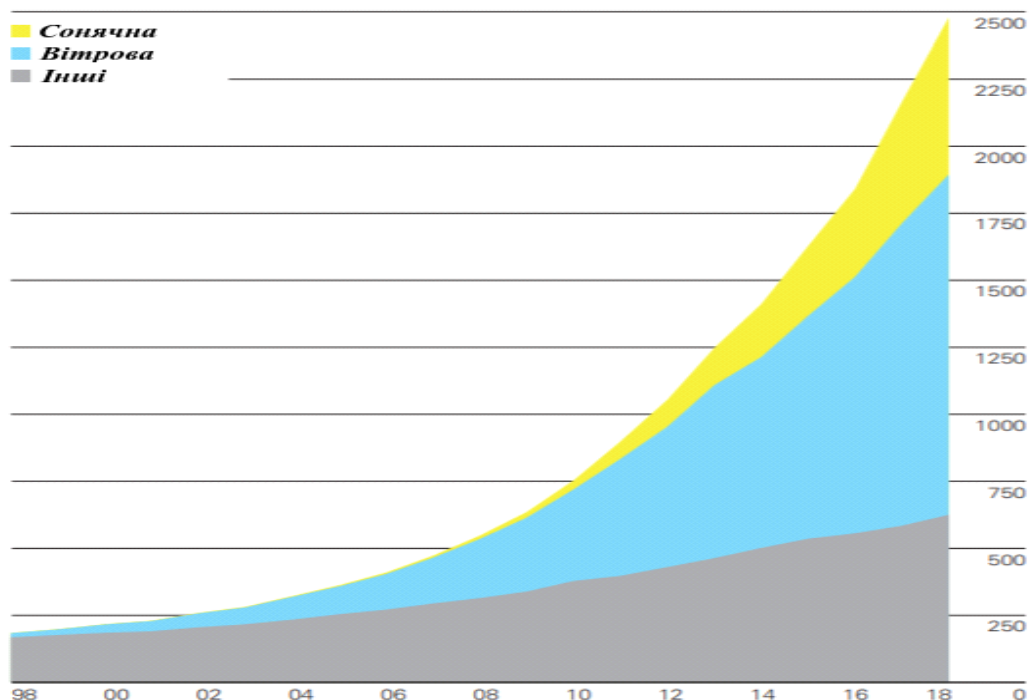


Рисунок 1.1 - Виробництво електроенергії у світі починаючи з 1998 р. з використанням відновлюваних джерел [6]

Одним із найперспективніших відновлюваних джерел енергії є сонячна енергія, яка може бути перетворена або на теплоту за допомогою сонячних теплових колекторів, або безпосередньо на електрику (за допомогою фотоелементів) [7]. Середній денний потік сонячної енергії на Землі становить близько 6,26-1020 Дж/год, що еквівалентно використанню 360 мільярдів тонн нафти [8]. Отримана на Землі сонячна енергія протягом години приблизно дорівнює світовому споживанню енергії протягом одного року [8]. Безсумнівна, перевага сонячної енергії полягає в її високій доступності та великій кількості [9].



Рисунок 1.2 - Динаміка встановленої потужності об'єктів сонячної електроенергетики в країнах СНД у період з 2010 по 2020 рік, МВт

Використання сонячної енергії для теплопостачання об'єктів охоплює широкий спектр теплотехнологій, включаючи: теплопостачання, гаряче водопостачання та опалення, холодопостачання, кондиціювання повітря, отримання прісної води, сушіння матеріалів та виробів, використання в сільському господарстві тощо [10], [11]. Сонячна енергетика також сприяє зменшенню залежності від традиційних джерел енергії та зменшенню шкідливих викидів.

Таким чином, використання сонячної енергії є одним із найважливіших технологічних напрямів скорочення антропогенного впливу при виробництві теплової та електричної енергії.

1.2 Динаміка, тенденції та потенціал використання сонячної енергії в Україні

Незважаючи на те, що енергетичні системи здатні підтримувати постійне постачання енергії та тепла протягом дня, коливання споживчого попиту створюють складнощі для виробників та операторів, які займаються її розподілом. У багатьох домогосподарствах та комерційних будинках на півдні України все ще використовуються традиційні джерела енергії, такі як газ чи електрика для нагрівання води та опалення. Однак останніми роками вартість цих ресурсів постійно збільшується.

В наш час у світовій енергетичній політиці починають превалювати тенденції скорочення використання традиційних джерел енергії та переходу до альтернативних технологій виробництва теплової та електричної енергії. Відповідальний бізнес, в умовах прийнятих міжнародних зобов'язань з регулювання емісії парникових газів [12], [13], розуміючи важливість збереження стану довкілля, намагається мінімізувати негативний вплив своєї діяльності на навколишнє середовище.

Тому однією з превалюючих тенденцій при виробництві енергетичних ресурсів є збільшення потужностей виробленої альтернативної енергії. Україна

також залучена до глобального процесу трансформації електроенергетичного сектору, щорічно збільшуючи потужності відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Найбільший прогрес спостерігається у використанні сонячної енергії. Географічне розташування України сприятливе для реалізації проєктів генерації сонячної енергії. Для клімату України характерна велика кількість сонячних днів. Це є базовим фактором, що дає змогу говорити про комерційні перспективи проєктів сонячної електрогенерації, що реалізуються в Україні. Державна енергетична стратегія також декларує всебічну підтримку проєктам генерації енергії на основі ВДЕ. Однак на практиці реалізація таких проєктів потребує врахування низки факторів, без урахування яких під час реалізації проєктів впровадження альтернативної енергетики можуть виникнути значні труднощі, що не дає змоги досягти цільових показників.

В Україні обсяг виробництва електроенергії з відновлюваних джерел енергії 2019 року становив лише 3,6% від загального обсягу виробленої електроенергії.

Загальне щорічне надходження сонячної радіації на територію України становить приблизно $720 \cdot 10^{12}$ кВт·год, що еквівалентно 88,4 млрд. т.у.п. Річний технічно досяжний енергетичний потенціал сонячної енергії в Україні становить 6 млн. термічних одиниць, і його використання може заощадити близько 5 млрд м^3 природного газу. Середня щорічна кількість сонячної радіації, що падає на 1 м^2 поверхні, коливається від $1070 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^2$ у північній частині України до $1400 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^2$ в Автономній Республіці Крим. На всій території України спостерігається рівномірний розподіл у цьому діапазоні, з поступовим збільшенням на південь (див. рисунок 1.3).

Потенціал сонячної енергії дає змогу широко використовувати як теплові, так і фотоенергетичні системи [14]. В Україні вже сьогодні реалізуються перспективні напрями використання сонячної енергії:

- сонячна електроенергетика - пряме перетворення сонячної енергії в електричну енергію за допомогою фотоперетворювачів. Це обладнання може ефективно працювати протягом усього року;

- сонячна теплоенергетика - безпосереднє перетворення сонячної енергії на низькопотенційну теплову енергію без попередньої концентрації потоку сонячної радіації. Вона використовується для гарячого водопостачання об'єктів, комунально-побутового та технологічного теплопостачання

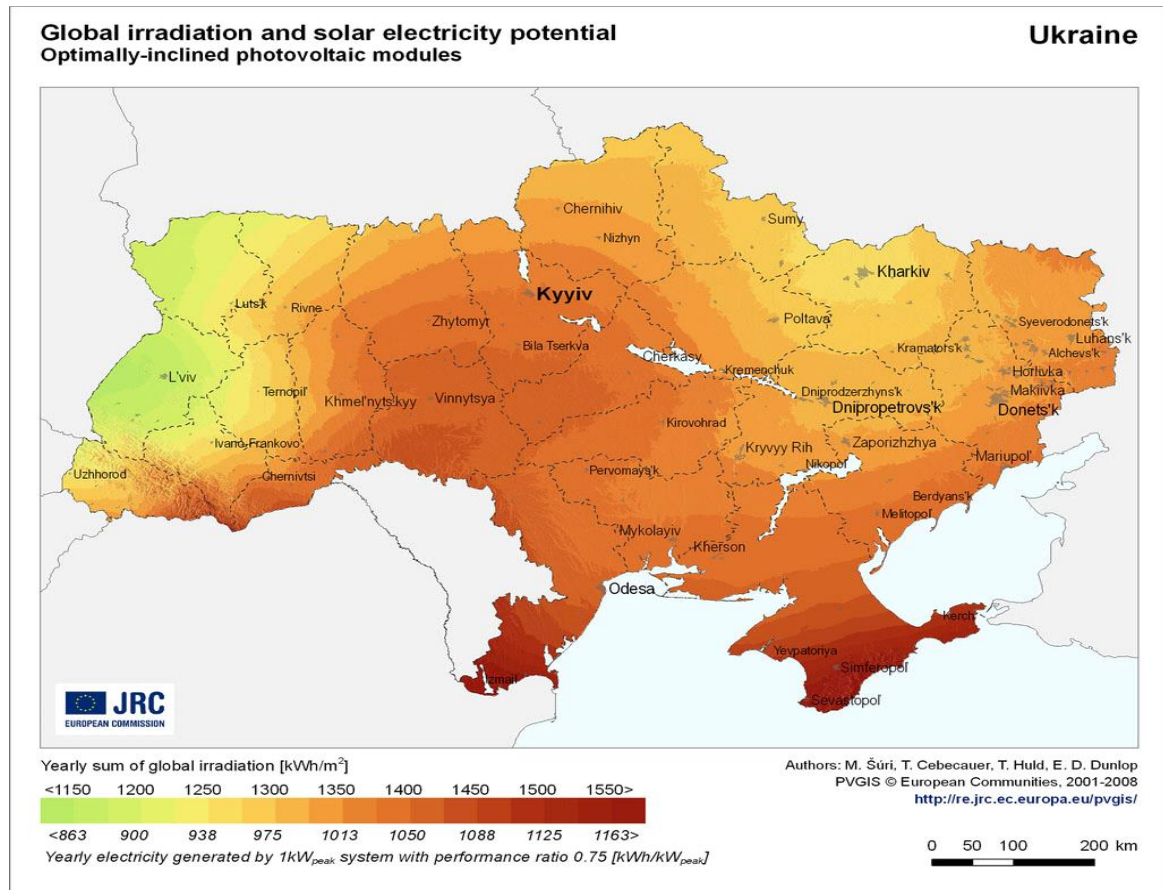


Рисунок 1.3 - Розподіл річного припливу сонячної радіації в Україні

Найефективніший період використання сонячних водонагрівачів становить 7 місяців у південних областях України (з квітня по жовтень) і 5 місяців у північних областях (з травня по вересень).

Річний технічно досяжний потенціал сонячної енергетики в Україні становить 4,2 млн н. е./рік (нафтового еквівалента), з них теплова енергія становить 2/3, а електрична 1/3 виробленої енергії. Це співвідношення показує значний потенціал для виробництва теплової енергії за допомогою сонячної енергетики. Таким чином, в Україні існує величезний потенціал впровадження сонячного теплоенергетичного обладнання.

Майбутнє енергетичне забезпечення людства залежить від можливостей вчасно реагувати на існуючі еколого-енергетичні виклики. Одним з таких викликів є зростаючий попит на системи нагрівання та охолодження для промислового та побутового застосування. Технології опалення та охолодження на основі відновлюваних джерел енергії мають величезний потенціал, який може забезпечити до 45% сумарного енергоспоживання країн Європейського Союзу до 2050 року. В Україні валове загальне споживання енергії секторами опалення та охолодження в період між 2009 та 2030 роками може сягнути 65% та 56% від валового енергоспоживання відповідно [15]. Аналіз співвідношення виробництва та споживання первинної енергії показує, що споживання енергії в Україні на 36% більше за її виробництво [16], а кінцеве енергоспоживання на потреби опалення та охолодження у 2020 році становило 62% від загального валового енергетичного балансу [17]. Незважаючи на те, що в генеруючих електроенергію потужностях в Україні перше місце посідає атомна енергетика, яка має невеликий вуглецевий слід, за обсягами споживання первинної енергії більшу частку становлять невідновлювані джерела енергії.

Згідно з даними проєкту KeepWarm [17], в Україні близько 40% населення отримують послуги централізованих котелень, особливо в густонаселених районах, тоді як відновлювані джерела енергії становлять лише 8% у загальному обсязі теплопостачання. Згідно з Енергетичною стратегією України до 2035 року планується збільшити частку відновлюваних джерел у теплопостачанні до 40%. Цієї мети можна досягти шляхом збільшення інвестицій у розвиток теплоенергетики, впровадження енергозберігаючих заходів та систем накопичення тепла як для промислових, так і для побутових споживачів. Слід зазначити, що використання відновлюваних джерел енергії та вторинних енергетичних ресурсів з фінансової точки зору вигідне для систем централізованого теплопостачання завдяки їх низьким експлуатаційним витратам. Більшість відновлюваних джерел енергії не потребує придбання палива, тоді як вторинні енергетичні ресурси фактично є відходами інших технологічних процесів.

За даними аналізу BritishPetroleum, запасів нафти і газу вистачить ще на 50 років. Виявлення нових родовищ утримує цей термін майже незмінним протягом останніх десятиліть. Однак це не означає, що ми маємо спиратися на ці ресурси в майбутньому, особливо з огляду на їхню високу енергетичну цінність та обмежені запаси. Замість простого спалювання органічних ресурсів було б доцільніше використовувати їх для розвитку нових технологій інноваційного характеру.

У зв'язку з викладеним, розробка систем теплопостачання на основі використання сонячної енергії та можливістю накопичення отриманої теплоти набуває особливої актуальності. Ці системи дозволяють ефективно акумулювати та зберігати енергію в періоди великого навантаження на енергетичну мережу. Враховуючи недосконалість електростанцій та низький коефіцієнт корисної дії, характерний для багатьох традиційних енергетичних систем, використання сонячної енергії та систем накопичення теплоти стає ефективним вирішенням еколого-енергетичних проблем.

Крім того, розробка та впровадження інноваційних систем теплопостачання на основі відновлюваних джерел енергії сприятиме зменшенню залежності від традиційних висококалорійних ресурсів, таких як нафта та газ. Це сприятиме створенню стійкого та стабільного енергетичного сектору, зменшенню негативного впливу антропогенних викидів на навколишнє середовище та забезпеченню енергетичної безпеки країни.

Отже, розробка та впровадження систем теплопостачання на основі сонячної енергетики та систем накопичення теплоти виявляється найважливішим напрямком розвитку енергетичного сектору України. Реалізація цієї стратегії дозволить досягти поставлених цілей щодо збільшення частки відновлюваних джерел у теплопостачанні, забезпечити стійке та ефективне функціонування систем теплопостачання та сприятиме сталому розвитку енергетики в Україні.

Сонячна енергетика є відносно новою галуззю в Україні. При цьому темпи її розвитку надзвичайно високі порівняно з іншими секторами вітчизняної економіки. Так, за підсумками 2022 року, на сонячну енергетику в Україні припало вже близько 7% від загального виробництва електроенергії.

Уся територія нашої держави придатна для розташування сонячних електростанцій. Найсприятливішими для цього є південні регіони України (Одеська, Миколаївська, Херсонська, Запорізька та частина Донецької області, АР Крим), де сьогодні зосереджено понад 60% промислових СЕС.



Рисунок 1.4 - Динаміка використання енергії з відновлюваних джерел в Україні за роками

Станом на кінець 2021 року сумарна потужність сонячних електростанцій становила 6320 МВт (без урахування тих, що знаходяться на тимчасово окупованих територіях) [18].

Компанія ДТЕК ВДЕ на своїх генеруючих підприємствах у листопаді 2022 року згенерувала 28,7 млн кВт·год зеленої електроенергії. Цього обсягу достатньо для покриття місячної потреби в електроенергії майже для 190 тисяч домогосподарств. Компанія підтримує роботу власних генеруючих потужностей в Україні, щоб вони могли виробляти максимальну кількість електроенергії і таким чином зменшувати її дефіцит під час опалювального сезону [19].

1.3 Режимні особливості генерації енергії на основі сонячної енергії

Режимні особливості генерації енергії на основі сонячної енергії залежать від типів та розмірів сонячної системи, а також від кліматичних умов та енергоспоживання споживачів. Також є деякі ключові режимні особливості, такі як залежність від сонячної активності, оскільки регенерація сонячної енергії залежить від інтенсивності сонячного випромінення. У періоди хмарності, у нічний чи зимовий час, коли денний, світлий час доби скорочується, виробництво енергії знижується.

Сезонні коливання освітлення сонячної енергетичної установки пов'язані зі зміною сонячної активності протягом року. Цей фактор призводить до сезонних коливань у виробництві енергії. Режимною особливістю також є ефективність сонячних панелей, яка зменшується з часом через старіння та вплив навколишнього середовища, такий як забруднення та накопичення пилу.

Іншою так само важливою особливістю є акумуляція отриманої енергії. Сонячні енергетичні системи можуть бути обладнані спеціальними батареями або акумуляторами, що дають змогу зберегти надлишкову енергію, накопичену в періоди високої сонячної активності, і використати її в періоди низької сонячної активності або вночі.

Ще однією особливістю використання сонячних енергетичних установок є мережева взаємодія. У разі мережевого під'єднання сонячної енергетичної системи, надлишок теплової енергії може бути подано в електромережу, а в періоді низької активності система може отримувати енергію з мережі.

Характерною особливістю застосування сонячних енергетичних установок також є оптимізація кута і напрямку панелей по відношенню до Сонця. Регенерація енергії може бути поліпшена шляхом оптимізації кута і напрямку сонячних панелей для максимального поглинання сонячного світла. Деякі сонячні системи можуть бути оснащені системами автоматичного відстеження положення сонця, що дає змогу підвищити ефективність поглинання сонячного світла протягом дня.

Під час експлуатації СЕУ необхідно так само враховувати екологічні фактори, до числа яких належать: наявність дерев або будівель, які можуть затінювати сонячні панелі та знижувати їхню продуктивність.

Регенерація енергії на основі сонячної енергії вимагає врахування зазначених вище режимних особливостей для оптимальної продуктивності та ефективності сонячних енергетичних систем. Сучасні технологічні розробки та інновації продовжують покращувати застосування сонячної енергії та розширювати її можливості [20].

Однак труднощі, що виникають під час використання практично невичерпної енергії Сонця, істотно обмежують можливості застосування сонячної енергії в народному господарстві. Пояснюється це насамперед тим, що надходження тепла від Сонця протягом року і навіть однієї доби варіюється в широких межах, що пов'язано з циклами сонячної активності, обертанням Землі навколо Сонця і власної осі. Тим самим істотно ускладнюється процес ефективного використання наявних даних про сонячне випромінювання для прогнозування їхньої зміни його в майбутньому, що має велике значення для обґрунтування перспектив розвитку сонячної енергетики.

Наявні нині дослідження, присвячені геліоенергетичному кадастру, містять систематизовані дані щодо сонячного випромінювання, які необхідні для оцінки потенційних ресурсів сонячної енергії, проектування параметрів і режимів сонячної енергетичної установки. Кадастрова інформація для проектування СЕУ має відображати особливості просторово-часової динаміки надходження сонячного випромінювання і метеорологічні чинники, що впливають на сонячне випромінювання. На основі цих даних можуть бути розроблені спеціальні математичні моделі, що найкращим чином відображають особливості розглянутих часових рядів - зміни сонячного випромінювання в часі з урахуванням основних чинників, які впливають на них.

Ще однією особливістю використання низькопотенційної сонячної енергії споживачами є її обмежена енергетична потужність. Низькопотенційна сонячна енергія зазвичай отримується від невеликих сонячних панелей або пристроїв. Тому

сонячна енергія дуже часто використовується для підзарядки мобільних пристроїв, освітлення або живлення невеликих електричних приладів. Однак для забезпечення енергією більших споживачів або всього будинку, можливо, потрібно встановлювати більш потужні сонячні системи, які займають значну площу.

Проте використання низькопотенційної сонячної енергії має свої переваги, такі як екологічна чистота і стійкість джерела енергії, низька вартість акумулювання теплової енергії, відносна простота монтажу. Крім того, використання сонячних енергетичних установок особливо доцільно для віддалених або важкодоступних місць, де немає доступу до мережі електроживлення.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ АКУМУЛЮВАННЯ НИЗЬКОПОТЕНЦІЙНОЇ ТЕПЛОТИ

Зазначені раніше тенденції в отриманні та використанні енергетичних ресурсів формують технологічний запит на ефективне використання відновлюваних джерел енергії. Однак більшість відновлюваних джерел енергії (насамперед, сонячної) доступна обмежений період часу, що є проблемою їх використання. Тому раціональне споживання відновлюваної енергії неможливе без розроблення ефективних технологій її зберігання. В даний час системи акумулювання електричної енергії мають високу вартість порівняно із системами зберігання теплової енергії (thermal energy storage (TES), тому останні є більш перспективними.

2.1. Акумулювання енергії в системах енергопостачання споживачів

Нерівномірність режиму споживання енергії призводить до того, що потужність енергоустановок найповніше використовується лише в момент максимуму навантаження. Неповне використання потужності енергосистеми може бути спричинене також: - недостатньою зарегульованістю ресурсу на гідроелектростанціях; відсутністю маневреності регулювання потужності атомних електростанцій; - нерівномірністю потужності, що видається сонячними та вітровими електростанціями, через добові й сезонні коливання інтенсивності сонячної радіації та швидкості вітру; та іншими факторами. Підвищення використання потужності системи та створення резервів енергії є найважливішими проблемами проектування та експлуатації енергосистем [21], [22].

Значення акумулювання зростає під час експлуатації енергоустановок на основі відновлюваних джерел енергії - енергії сонця, вітру тощо. Енергетичні установки на основі відновлюваних джерел енергії повинні забезпечувати безперервне вироблення енергії за умови мінливої інтенсивності її генерації. Це може бути здійснено за рахунок включення в енергосистему акумулювальних

установок. Таке включення підвищує надійність і стабільність енергопостачання споживачів, дає можливість регулювання режиму роботи енергетичних установок без жорсткої залежності від режиму споживання енергії шляхом зрізання піків споживання розрядом акумулятора і заповнення провалів споживання зарядом акумулятора. Розроблення накопичувачів електричної енергії для регулювання графіків генерування та споживання електроенергії в мережевій і децентралізованій енергетиці є актуальною науково-технічною проблемою. Акумулятори енергії також необхідні для створення систем аварійного, резервного та безперебійного електроживлення споживачів. Ключова роль акумуляторів енергії в енергоустановках, що працюють на відновлюваних джерелах енергії, визначається суттєвою нестабільністю генерації. Включення в систему акумуляторів дає змогу спростити технічні проблеми під'єднання енергоустановок на відновлюваних джерелах енергії до електричних мереж, а також поліпшити їхні техніко-економічні показники під час забезпечення гарантованого енергопостачання автономних споживачів. Існують різні види акумуляторів енергії.

До найцікавіших і найпоширеніших акумулятивних установок належать [23], [24]:

- акумулятори тепла (холоду) - у яких енергія зберігається у вигляді теплоти (холоду) за рахунок теплоємності, теплоти фазових переходів або ендотермічних (екзотермічних) реакцій;
- акумулятори електрохімічної енергії - в яких електроенергія зберігається і віддається в результаті хімічних реакцій;
- механічні акумулятори - в яких енергія зберігається у вигляді потенційної та кінетичної енергії фізичних тіл;
- електричні акумулятори - в яких енергія зберігається у вигляді електричної або електромагнітної енергії.

Серед широкого спектра технологій акумуляування енергії для енергетики найбільший інтерес становлять такі технології.

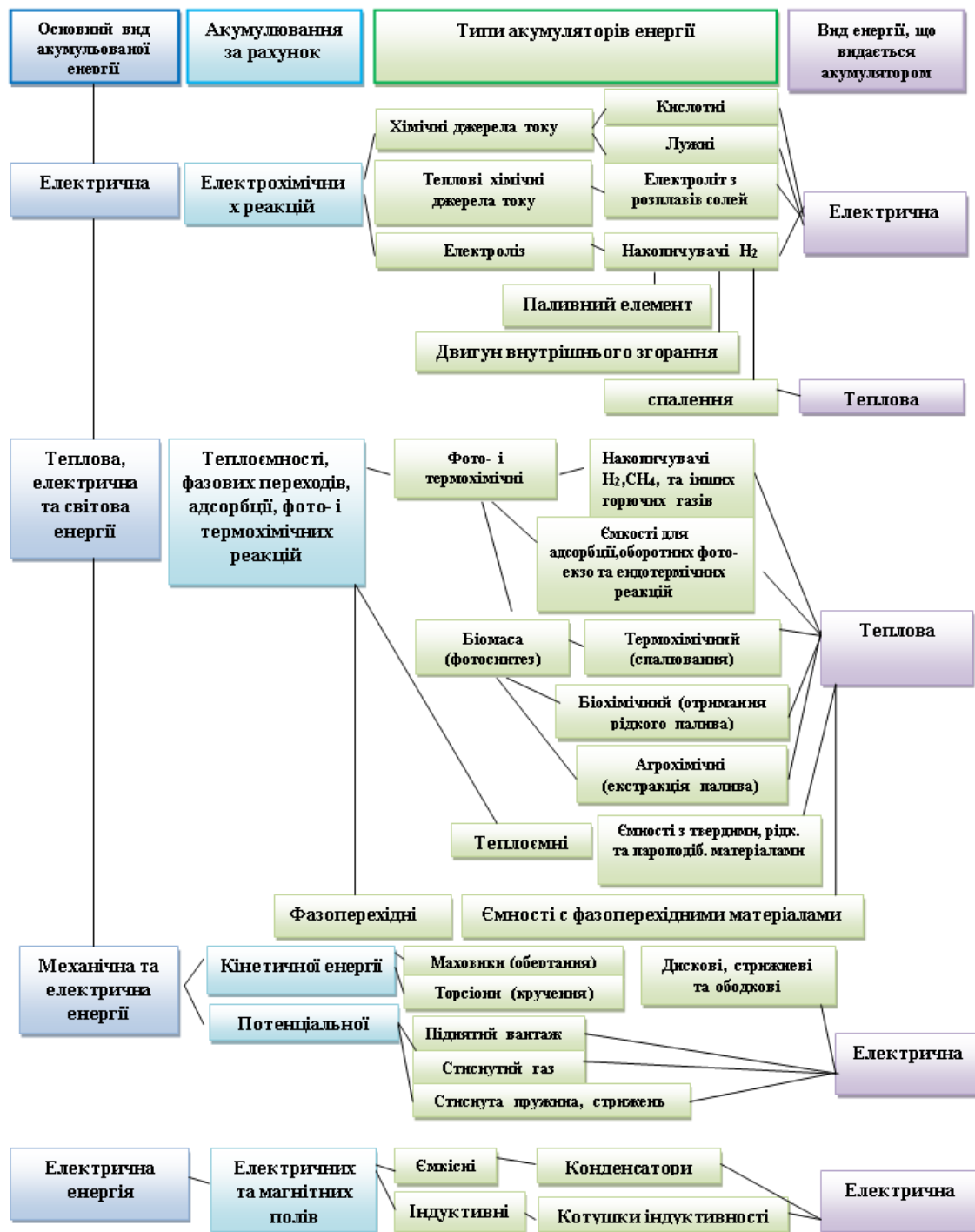


Рисунок 2.1 - Види акумуляторів енергії

Гідроакумуляування. ГАЕС сьогодні є лідерами за масштабами акумуляованої енергії та потужності. Водночас великий практичний інтерес становлять і накопичувачі інших типів, що відрізняються принципом роботи, вартістю, ресурсними параметрами, ККД, характерним часом запуску, питомою

потужністю та енергоємністю, нішами ефективного практичного використання в енергетиці та іншими параметрами.

Акумулявання за допомогою стиснутого повітря. У процесі заряду провальна електроенергія використовується для закачування стисненого до високих тисків (сотні атм.) повітря в підземні герметичні порожнини. При розряді стиснене повітря подається в традиційні газові турбіни. Відсутність необхідності додаткового стиснення повітря забезпечує генерацію електроенергії з високою ефективністю (з малою кількістю споживання палива на 1 кВт.год). Характерні потужності наявних систем - сотні МВт, характерний час розряду акумулятора становить 4 - 10 год. Найбільшою у світі діючою експериментальною системою є енергоустановка з повітряним акумулятором потужністю 290 МВт у Німеччині (Huntorf), що працює спільно з мережевою вітроелектростанцією. Факторами, що стримують практичне використання таких установок, є недостатня кількість геологічної інформації про наявність великих герметичних підземних порожнин для закачування стисненого повітря і відносно низький ККД (30-40%).

Електрохімічні акумуляторні батареї. Електрохімічні накопичувачі накопичують і віддають енергію в результаті електрохімічних реакцій. До них належать хімічні акумуляторні батареї, тобто хімічні джерела струму, що складаються з двох або більше акумуляторів, з'єднаних між собою, та електрохімічні генератори, тобто два або більше паливних елементи в комплексі з системами, що забезпечують їхнє функціонування. У системах енергопостачання споживачів хімічні акумуляторні батареї є найпоширенішими на даний момент накопичувачами електричної енергії. Традиційними для енергетики є свинцево-кислотні та лужні (нікель-кадмієві, нікель-металгідридні, срібно-цинкові, срібно-кадмієві), як перспективні можна розглядати літій-іонні, літій-полімерні та літій-сірчані установки. Їхні порівняльні характеристики, а також характеристики молекулярних накопичувачів наведено в роботах [23], [24].

При автономному електропостачанні споживачів на акумуляторні батареї накладається низка вимог: високий ККД, легкість обслуговування, велика кількість розрядних циклів при значній глибині розряду (60-80 %), малий розрядний струм,

великий термін служби. У рамках цих вимог у [24], [25], проведено аналіз пропонованих на ринку акумуляторних батарей.

Згідно з [25], [26], перевагою таких акумуляторів є відпрацьована технологія масового виробництва, що істотно знижує їхню вартість, а до недоліків їх слід віднести невелику допустиму глибину розряду (до 30-50%), чутливість до температури довкілля і відносно низький ресурс (500-800 циклів). Так само їхнім недоліком є відносно низька, порівняно з новими типами акумуляторних батарей, енергетична щільність, властивий цим батареям ефект "пам'яті" і необхідність проведення періодичних робіт з його усунення, а також відносно високий саморозряд.

Перспективними для використання в альтернативній і традиційній енергетиці є так звані **водневі накопичувачі**. Принцип їхньої роботи полягає у використанні надлишків електроенергії для електролізу води в електролізері (лужному або твердополімерному) з розкладанням її на водень і кисень. Отримані водень і кисень спрямовуються в ресивери під тиском або в металогідридні акумулятори водню, де можуть зберігатися як завгодно довго практично без втрат. Для виробництва електроенергії за її нестачі можуть бути використані батареї паливних елементів або водневі двигуни з електрогенераторами.

Видно, що роль акумуляторів в енергетиці підвищується у зв'язку з тенденцією диверсифікації первинних джерел енергії, ускладненням систем регулювання, прагненням забезпечити вищу якість електроенергії, що постачається споживачам, і підвищити надійність їх енергопостачання.

2.2 Принципи теплового акумуляування та використовувані термоакумулявальні матеріали

Накопичення теплової енергії є економічно привабливим методом ефективного використання сонячних енергетичних систем [27].

З погляду ефективного зберігання теплової енергії існує три принципи систем зберігання: зберігання, що ґрунтується на зміні температури

термоакумулювального матеріалу без фазових переходів; прихована ТЕС, що використовує різницю ентальпій під час фазового переходу; термохімічне акумулювання тепла на основі використання ентальпії хімічних реакцій або адсорбції [28].

2.2.1 Класифікація термоакумулювальних матеріалів

Термоакумулювальні матеріали (ТАМ) можна класифікувати залежно від класу матеріалу, способу накопичення і віддачі тепла, від циклічності роботи (див. рисунок 2.2).

На сьогодні розроблено досить багато термоакумулювальних матеріалів, які забезпечують температуру акумулювання теплової енергії в широкому інтервалі температур, від 0 до 1400 [29]. Залежно від хімічного складу термоакумулювальні матеріали поділяються на: неорганічні, органічні та евтектичні суміші. У межах кожного класу ТАМ поведуться досить подібно [30].

В свою чергу, органічні сполуки містять жирні кислоти, складні ефіри, парафіни, спирти, гліколи тощо. Клас неорганічних сполук включає в себе солі металів, гідрати солей і метали. Евтектичні суміші - композиції органічних і неорганічних сполук, склад яких підбирають для досягнення потрібної температури плавлення.

Порівняння переваг і недоліків різних класів ТАМ з фазовим переходом були детально розглянуті в багатьох роботах [30]–[33].

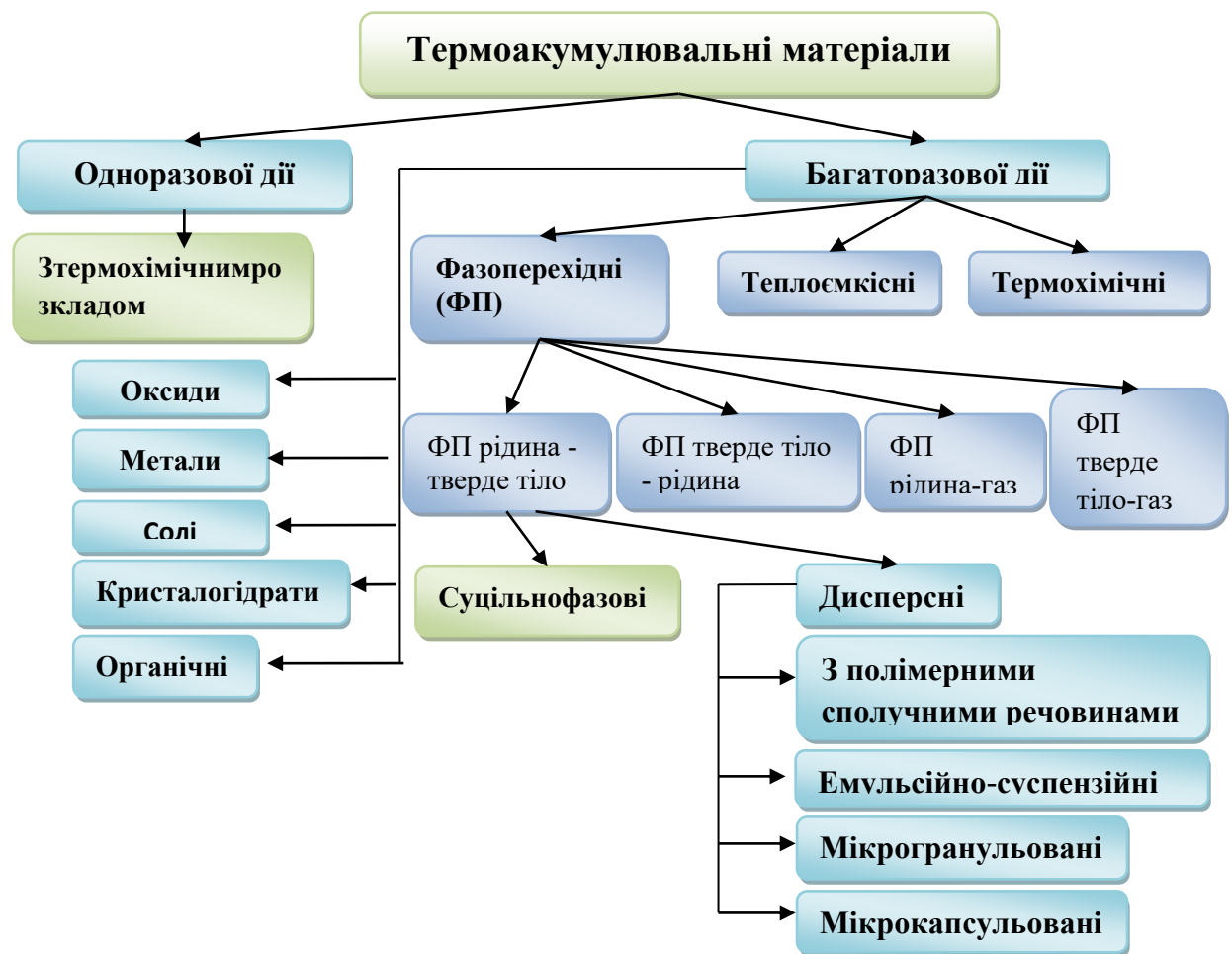


Рисунок - 2.2. Класифікація термоакумулювальних матеріалів

Під час вибору термоакумулювальних матеріалів потрібно керуватися як тепловими й експлуатаційними параметрами процесу, так і їхніми теплофізичними властивостями.

Розглянемо основні переваги та недоліки застосовуваних термоакумулювальних матеріалів.

До переваг **неорганічних** ТАМ слід віднести: висока термоакумулювальна здатність за рахунок високих значень ентальпії фазового переходу; низька вартість і доступність; чітко виражений фазовий перехід; низька пожежонебезпека; доволі висока теплопровідність; незначні зміни об'єму під час фазового переходу; сумісність із пластмасами.

Однак неорганічні ТАМ мають і суттєві недоліки: погано утворюють зародки кристалізації; значне переохолодження під час кристалізації; інконгруентне

плавлення та дегідратація в процесі багаторазових циклів плавлення-кристалізації; розшарування фаз під час фазового переходу; проблеми термічної стабільності, деструкція; спричиняють корозію в більшості металів та є дещо токсичними.

До переваг органічних ТАМ можна віднести: можливість використання в широкому діапазоні температур; висока питома теплота плавлення (жирні кислоти мають вищу теплоту плавлення порівняно з парафінами); кристалізація відбувається з незначним переохолодженням; конгруентний фазовий перехід; самонуклеаційні властивості; не відбувається розшарування матеріалу та висока швидкість нуклеації; термічна та хімічна стабільність матеріалу за багаторазових циклів плавлення та кристалізації; низький тиск насиченої пари у розплавленому вигляді; висока температура плавлення. Водночас органічні ТАМ мають і недоліки. До них належать: низька теплопровідність; недостатньо висока термоакумулювальна здатність за рахунок невисокої ентальпії фазового переходу; низька густина; легкозаймистість (недолік можна усунути, використовуючи вогнезахисні домішки); не сумісність з пластмасовими контейнерами; відносно дорогі (технічні парафіни дешевші й доступніші, ніж чисті парафіни, а жирні кислоти у кілька разів дорожчі від парафінів); відносно велика зміна об'єму (але в деяких жирних кислот зміна об'єму невелика).

До переваг евтектичних ТАМ відносять: чітко визначена температура плавлення (може бути використана для одержання бажаної температури плавлення); об'ємна густина акумулювання теплоти трохи вища за те, що є у органічних речовин; не відбувається розшарування термоакумулювального матеріалу; конгруентний фазовий перехід.

Характерними недоліками евтектичних ТАМ є: обмежені дані про теплофізичні властивості; деякі евтектики жирних кислот мають досить різкий запах.

Температура і питома теплота плавлення є важливими критеріями вибору ТАМ із фазовим переходом. На рисунку 2.3 [34] представлено основні класи ТАМ, залежно від їхньої температури і теплоти плавлення.

За невеликих робочих температур (до 120 °С), крім перерахованих класів ТАМ, рекомендується застосування кристалогідратів неорганічних солей [35]. Для реального застосування в термоакумуляторах розглядаються тільки речовини, що не розкладаються під час плавлення або розчиняються в надлишковій воді, що входить до складу ТАМ. За робочих температур від 500 до 1400 °С застосовуються, як правило, сполуки і сплави лужних і лужноземельних металів [29].

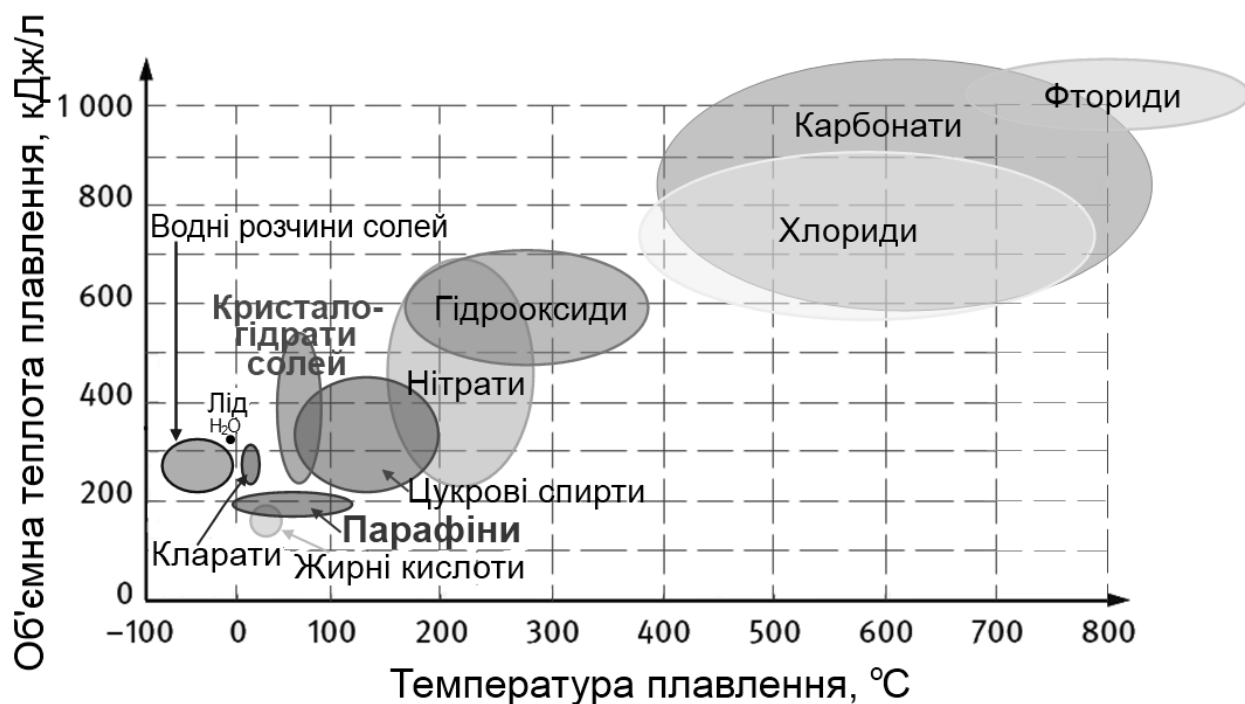


Рисунок 2.3 - Класи термоакумуляційних матеріалів з фазовим переходом та їхня температура і теплота плавлення

Для підвищення ефективності сонячних енергетичних установок найчастіше в якості ТАМ використовують органічні речовини. Температури фазових переходів органічних матеріалів перебувають у межах від 0 до 200 °С. Завдяки наявності ковалентних зв'язків у цих матеріалах більшість із них нестабільні за більш високих температур. Використання органічних речовин повністю знімає питання корозійного руйнування внутрішніх деталей термоакумуляторів, забезпечує досить високу щільність акумульованої енергії та високі техніко-економічні характеристики. У результаті багаторазових циклів плавлення-кристалізації не спостерігається погіршення теплофізичних властивостей ТАМ. Органічні ТАМ

термічно і хімічно стабільні та кристалізуються з невеликим переохолодженням, проте в багатьох випадках густина органічних ТАМ менша за 1000 кг/м^3 , що нижче, ніж у більшості неорганічних матеріалів, унаслідок чого більшість органічних сполук зазвичай мають меншу об'ємну теплоту фазового переходу, порівнюючи з неорганічними.

2.2.2 Композиційні термоакумулювальні матеріали з фазовим переходом

Використання прихованої теплової енергії матеріалів з фазовим переходом (ТАМ) в даний час є одним з найбільш ефективних і поширених методів термоакумулювання [27]. Також добре відомо, що ТАМ з фазовим переходом є чудовими матеріалами для систем ТЕС завдяки такій перевазі як високе значення різниці ентальпій фазового переходу на одиницю маси матеріалу при майже постійній температурі фазового переходу (плавлення-твердіння). Цією якістю володіють високомолекулярні алкани, багатоатомні спирти і жирні кислоти. Зазначені матеріали широко використовуються для ТЕС у геліоенергетичних системах, зокрема тих, що реалізують органічний цикл Ренкіна [36], низькотемпературних системах рекуперації тепла [37] та в інших теплоенергетичних системах, що забезпечують баланс виробництва і споживання електроенергії [38].

Недоліком зазначених класів речовин є низька теплопровідність ($0,1 \dots 1,0 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), що впливає на час плавлення (зарядки) і затвердіння (розрядки) ТАМ у системах ТЕС. Низька теплопровідність ТАМ призводить до великих температурних градієнтів по всьому об'єму системи ТЕС під час її зарядки або розрядки. При цьому виникають труднощі регулювання режимів роботи когенераційних енергетичних систем з установками ТЕС.

Дослідження багатьох учених спрямовані на усунення цього недоліку і концентруються на пошуку шляхів підвищення теплопровідності наявних термоакумулювальних матеріалів. Для поліпшення процесів теплообміну в системах накопичення теплової енергії з ТАМ пропонується низка рішень, наприклад: використання ребристих труб різної конфігурації [39]; використання

металевих [40] і розширених графітових [41] матриць, наповнених ТАМ; введення в термоакумулювальні матеріали металевої вати [42], [43] та наночастинок із високою теплопровідністю [44], [45]; мікро- і макроінкапсулювання ТАМ [45], [46]. Однак усі перераховані технології та методи здорожують і знижують енергоємність систем ТЕС (у розрахунку на одиницю об'єму ТАМ) у робочому діапазоні температур, оскільки у фазовому переході не беруть участі додаткові компоненти й елементи.

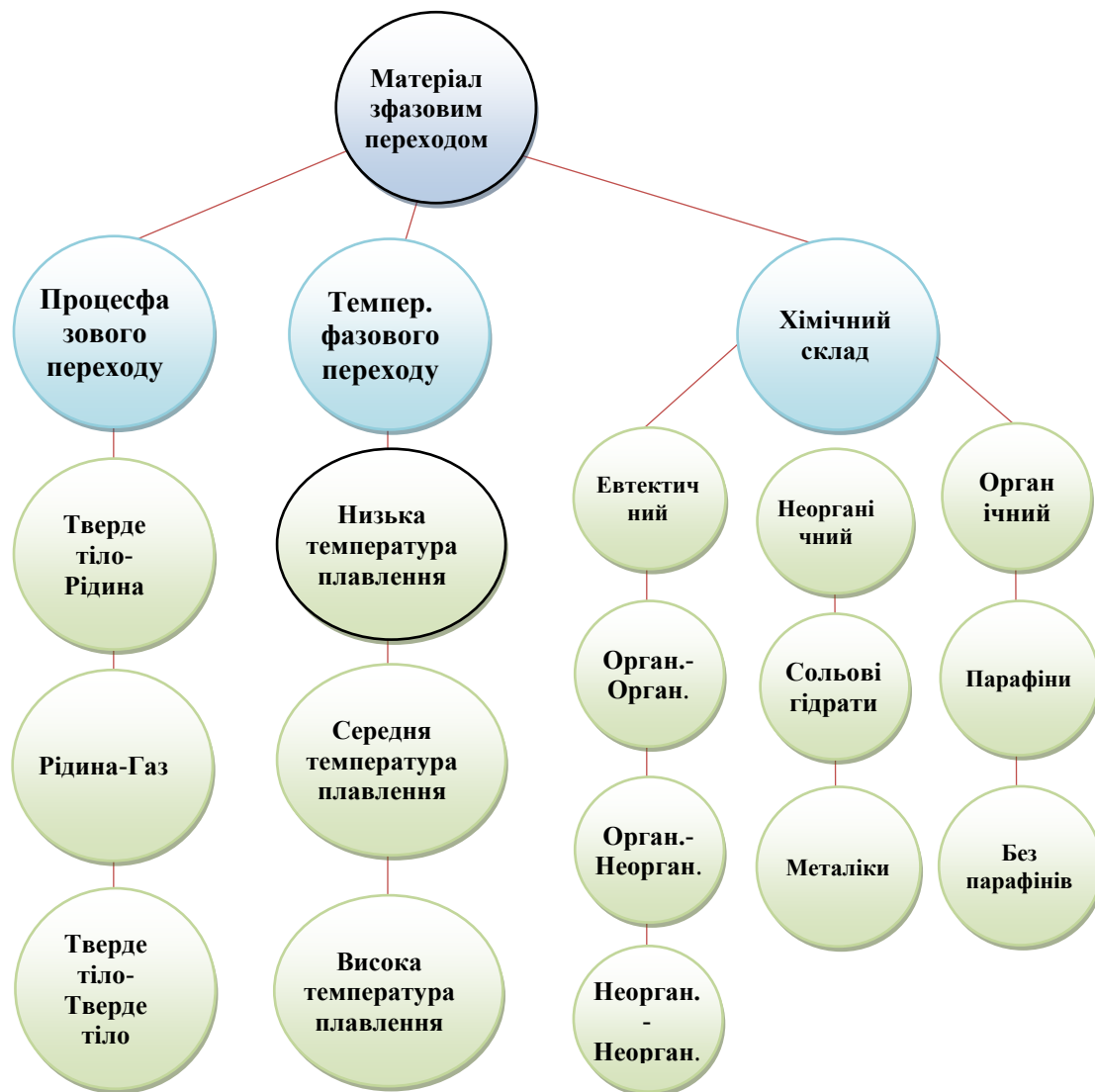


Рисунок 2.4 - Основні критерії та типи матеріалів із фазовим переходом

Таким чином, проведення досліджень, спрямованих на підвищення теплопровідності ТАМ, наразі актуальне. Відомо, що збільшення теплопровідності

ТАМ сприятиме збільшенню швидкості реакції системи на теплові впливи і тим самим збільшенню загальної ефективності термоакумулювальних систем.

Ще одна складність реалізації на практиці системи ТАМ з прихованою теплою фазових переходів пов'язана з необхідністю додаткових досліджень процесів теплообміну в елементах системи ТАМ, що містять перспективні матеріали з фазовим переходом.

Одним із перспективних напрямків підвищення теплопровідності ТАМ для ТЕС є застосування нанотехнологій [44], [45]. Однак, проведений аналіз показує, що вплив наночастинок на калоричні властивості термоакумулювального матеріалу для ТЕС вивчено недостатньо добре порівняно з дослідженням теплопровідності.

Огляд матеріалів з фазовим переходом, посиленням нанотехнологіями, був виконаний дослідниками Punniakodi та Senthil [47]. Ці автори зосередилися на дослідженнях, присвячених застосуванню матеріалів з фазовим переходом для акумулювання сонячної теплової енергії з включенням нанопідсилювачів. Багато нанорідин можуть використовуватися як нанопосилені матеріали з фазовим переходом і навпаки, залежно від фази матеріалу. Прикладом може слугувати вода, поліпшена додаванням наноструктур або парафінова нанорідина.

Деякі дослідники вже включили до своїх оглядових статей як нанофлюїди, так і нанокомпозити. Інтерес викликає огляд, виконаний Kibria та співавторами [48], присвячений вивченню теплофізичних властивостей матеріалів з фазовим переходом, нанокомпозитів і добавок з нанопідсилювачем. Аналогічний огляд був опублікований Leong та співавторами [38], в якому вони всебічно розглянули теплопровідність і приховану теплоємність матеріалів з фазовим переходом, а також їхні основні потенційні застосування.

Однак наразі опубліковано недостатньо результатів досліджень, орієнтованих на збільшення різниці ентальпії фазових переходів під час додавання в ТАМ наночастинок [41], [49], [50].

Працездатність термоаккумулятора не можна характеризувати тільки значеннями ентальпії фазового переходу і теплопровідності ТАМ.

Температурно-часові залежності (термограми) термоакумулювальних матеріалів у процесі нагріву та охолодження також є практично важливими характеристиками для оцінки працездатності системи зберігання теплової енергії. Отже, виконаний аналіз показує, що дослідження теплофізичних властивостей ТАМ і швидкості зміни температури під час їхнього нагрівання й охолодження в модельних капсулах зберігання теплової енергії, можуть бути використані у розв'язанні задач комплексного підходу до оцінки ефективності термоакумулювального матеріалу.

2.3 Застосування матеріалів із фазовим переходом для систем акумулювання теплової енергії

В останнє десятиліття системи ТЕС, що використовують матеріали з фазовим переходом, привертають дедалі більшу увагу [41], [46], [51]–[58]. Системи з використання матеріалу з фазовим переходом накопичують/виділяють значну кількість тепла фазового переходу в певних температурних діапазонах, що є їхньою перевагою. Отже, системи ТЕС з використанням матеріалів з фазовим переходом сприяють усуненню невідповідності між виробництвом енергії (наприклад, сонячної енергії) та її споживанням протягом доби. Усунення цієї невідповідності з використанням систем ТЕС має першочергове значення для підвищення енергоефективності систем відновлюваної енергетики в рамках концепції EROI (EnergyReturnonInvestment) [59], [60].

На сьогоднішній день ТАМ з фазовим переходом знайшли застосування в різних галузях - у будівництві, автомобільній промисловості, сільському господарстві, системах вентиляції, опалення та гарячому водопостачанні [61]. Крім цих найпоширеніших галузей, їх також використовують у приладобудуванні для зняття теплоти під час великих теплових навантажень, контейнерах-акумуляторах, призначених для зберігання і транспортування медичних препаратів і харчових продуктів, а також у спеціальних костюмах для обігріву тіла людини тощо.

Конструктивні рішення теплових акумуляторів спрямовані на максимальне використання переваг ТАМ і нейтралізацію їхніх недоліків.

У будівництві ТАМ з фазовим переходом використовують у стінових панелях як огорожувальні конструкції будівель. Вони поглинають зайве тепло в денний час і віддають його вночі за відсутності сонячного випромінювання. Ефективність їх використання пов'язана з тим, що в них поєднуються властивості теплового захисту, термостабілізації та акумулювання теплоти. При цьому конструкція такої системи дуже проста. Перший варіант - це звичайне змішування рідкого або порошкоподібного ТАМ (найчастіше парафіну) з будівельними матеріалами (гіпс, бетон) [33], [61], [62]. Другий - занурення чистого будівельного матеріалу (гіпсокартон, цегла, бетонні блоки) в розплавлений ТАМ, де він поглинається. Однак при застосуванні термоакумулювального матеріалу можуть виникати проблеми, пов'язані з їх витіканням з будівельних матеріалів у процесі роботи або несумісності матеріалів [63].

Тому найбільш оптимальним є третій варіант використання ТАМ - невеликі частинки матеріалу піддаються процедурі мікрокапсулювання. Наприклад, було розроблено декілька технологій включення дрібних крапельок парафіну в полімерні сфери, діаметр яких становив лише кілька мкм [61]. Отримані мікрокапсули можна без проблем вводити до складу різних будівельних матеріалів: шпаклівки, штукатурки, деревостружкових і деревоволокнистих плит тощо.

В автомобільній промисловості ТАМ з фазовим переходом застосовують для полегшення пуску двигуна й обігріву салону транспортного засобу в холодну пору. Тепло запасається під час роботи двигуна і може зберігатися протягом декількох днів. Для цього тепловий акумулятор поміщається в посудину Дьюара (термос), що забезпечує хорошу теплоізоляцію.

У сільському господарстві теплові акумулятори застосовують для обігріву теплиць у нічний час, використовуючи накопичену теплоту протягом дня від сонця. У найпоширеніших конструкціях вентилятор здійснює циркуляцію повітря в теплиці через тепловий акумулятор [64]–[67]. Надлишками теплоти в денний час заряджають акумулятор, а в нічний час він розряджається і підігріває повітря в теплиці. В якості ТАМ із фазовим переходом найчастіше використовують $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, поліетиленгліколь і парафін. Термоакумулювальні системи

можуть бути розміщені в самих теплих або винесені за її межі. Такі системи можуть використовуватися в поєднанні з сонячними колекторами.

Так як в Україні щорічно вирощується велика кількість фруктів і овочів, важливе значення має їх якісне зберігання. Тому пропонується широко використовувати геліосушарку для сушіння фруктів і овочів із фазоперехідним тепловим акумулюванням [68], [69] з метою тривалого зберігання та збереження якості; пропозиція може бути використана в сільськогосподарському виробництві, харчовій промисловості та суміжних галузях промисловості.

У системах вентиляції ТАМ із фазовим переходом використовуються для підтримання комфортної температури протягом дня. У денний час відбувається зарядка акумулятора й охолодження повітря, що надходить у приміщення, а вночі його нагрівання і, відповідно, розрядка теплового акумулятора. Такі системи можуть монтуватися в стінах або в стелі кімнати.

Під час вибору матеріалів для таких систем слід враховувати, що температура плавлення ТАМ з фазовим переходом приблизно має дорівнювати середній температурі навколишнього повітря в найспекотніший місяць року.

Застосування теплових акумуляторів у будівництві, системах вентиляції та для теплиць дає змогу згладжувати перепади температур у денний і нічний час. Різкі перепади між денними і нічними температурами особливо характерні для клімату пустель і напівпустель, де найвигідніше використовувати такі системи.

Найбільшу кількість конструктивних рішень теплових акумуляторів запропоновано для систем опалення та гарячого водопостачання. Теплова енергія може акумулюватися як за рахунок енергії сонця, так і шляхом електричного нагрівання.

Споживання електроенергії в нічний час за нижчим тарифом дасть змогу значно скоротити витрати. Найпоширенішими конструкціями є теплові акумулятори з розміщенням ТАМ у капсулах або в міжтрубному просторі акумулятора теплообмінного типу (кожухотрубний або пластинчастий). Розташування ТАМ у міжтрубному просторі теплообмінника забезпечує раціональне використання внутрішнього об'єму теплового акумулятора і

традиційну технологію виготовлення теплообмінних апаратів. Однак за такої конструкції ускладнене забезпечення вільного розширення ТАМ, унаслідок чого може бути знижена надійність акумулятора загалом.

У літературі запропоновано різні конструкції теплових акумуляторів [70], [71], основою яких є стандартний кожухотрубний теплообмінний апарат. Для поліпшення теплофізичних характеристик системи акумулювання для опалення приміщень у кожухотрубному акумуляторі було запропоновано додати щітки з вуглецевих волокон [72], [73]. Трубчаста частина теплообмінника складається з 14 рядів і 1 стовпця теплообмінних трубок. У баку-акумуляторі поруч розміщені 2 теплообмінники. Акумулятор заповнювався парафіном, а вуглецеві щітки розміщувалися вздовж труб по всьому об'єму. Використання таких щіток дало змогу значно поліпшити теплопродуктивність системи, що призвело до зменшення об'єму акумулятора і, отже, його вартості, незважаючи на високу вартість самих щіток.

Аналіз розглянутих конструкцій теплових акумуляторів засвідчив, що під час розроблення конкретного конструктивного рішення слід враховувати, насамперед, властивості ТАМ, що застосовуються як робоче тіло акумулятора.

Проектування апарата має бути спрямоване на максимальне використання позитивних властивостей ТАМ і нейтралізацію недоліків.

2.4. Цілі та завдання дослідження

З урахуванням викладеного вище матеріалу в процесі виконуваних досліджень мають бути розглянуті такі завдання:

- розробка технології виготовлення композиційних термоакумулювальних матеріалів на основі технічного парафіну, що містять вуглецеві домішки;
- експериментальне дослідження теплофізичних властивостей термоакумулювальних матеріалів на основі парафіну, що містять вуглецеві домішки;

- експериментальні дослідження впливу вуглецевих домішок (фулерен C_{60} і ТРГ) у парафіні на швидкість зміни температури композиційного термоакумулювального матеріалу під час нагрівання та охолодження.

- еколого-енергетичний аналіз доцільності використання композиційних ТАМ на основі парафіну з домішками фулерену C_{60} та ТРГ.

Матеріали розділу були опубліковані у наукових виданнях [42], [57], що включені до бази даних Scopus.

РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ПАРАФІНУ

На сьогоднішній день проблеми підвищення ефективності використання енергетичних ресурсів і зниження антропогенного впливу енергетики на навколишнє середовище надзвичайно важливі. Вирішення цих проблем може бути досягнуто за рахунок конструктивного вдосконалення енергетичного обладнання, впровадження нових робочих тіл і широкого використання низькопотенційних і поновлюваних джерел енергії.

Однак підвищення енергетичної ефективності альтернативних джерел енергії в рамках концепції EROI (Energy Return on Investment) [60], [74], [75] пов'язане з вирішенням доволі складних завдань. EROI - англ. Energy return on investment або $\text{energy returned on energy invested}$ (EROEI) - співвідношення отриманої енергії до витраченої, "енергетична рентабельність" на повному життєвому циклі.

Зокрема, одним з актуальних напрямів підвищення ефективності альтернативних систем отримання енергії є розробка технологій одержання нового покоління сучасних композиційних термоакумулювальних матеріалів і широкого застосування високоефективних накопичувачів теплової енергії [76].

3.1 Вибір об'єктів дослідження

Найпоширенішими органічними матеріалами, які використовуються для акумулювання теплової енергії, є парафіни. Парафіни являють собою хімічні сполуки, утворені метановими твердими вуглеводнями. Плавляться ці речовини за температури від плюс 45°C до плюс 65°C.

Як правило, технічні парафіни містять домішки ароматичних і нафтових вуглеводнів, а також ізопарафінові сполуки. Парафіни мають білий колір і мають кристалічну структуру. Їхня середня молекулярна маса становить від 300 до 450 г/моль. Структура твердої фази парафіну також не однорідна. Величина і форма кристалів парафіну залежать від умов його виробництва: з нафти парафін

виділяється у вигляді дрібних тонких кристалів, а з нафтових дистилятів і дистилятних рафінатів селективного очищення - у вигляді великих кристалів.

Розмір кристалів залежить від швидкості охолодження парафінів: чим швидше протікає процес охолодження, тим дрібніші кристали. Крім кристалічних структур різного розміру зустрічаються склоподібні (аморфні) утворення. У парафінах також присутні розчинені гази. Крім того, відомо, що наявність невеликої кількості поверхнево-активних речовин у парафіні сприяє уповільненню формування просторових дисперсних структур, утворених кристалами парафінів [77].

У рідкому стані парафіни мають невелику в'язкість. Клас парафінів (алканів) вирізняється стійкістю щодо більшості реагентів, і лише невелика кількість окиснювачів, серед яких кисень (за $+140^{\circ}\text{C}$) і азотна кислота, здатні окислювати парафіни. Результатом такого окислювального процесу буде утворення жирних кислот.

Чисті алкани мають високу вартість, тому для акумулювання теплової енергії зазвичай використовують технічний парафін, який отримують у результаті дистиляції нафти.

Парафіни - перспективні матеріали для акумулювання тепла. Мають невисоку вартість, екологічно безпечні та нетоксичні. Цим термоаккумулятивним матеріалам (ТАМ) з фазовим переходом притаманні здатність акумулювати велику кількість прихованої теплоти у вузькому діапазоні температур, відсутність корозійного впливу на основні конструктивні матеріали системи акумулювання тепла. Однак ці матеріали мають низьку теплопровідність (від $0,15 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ до $0,30 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$).

Промислові парафіни (PW) визнані прийнятними ТАМ для акумулювання низькопотенційної сонячної енергії [51], [78]. Марки PW, використовувані для ТЕС, мають діапазон застосування від 25 до 68°C [53]–[55]. ТЕС-системи з термоаккумуляторами, що використовують парафіни, мають перспективи використання в системах опалення та гарячого водопостачання, обігріві теплиць, сушінні харчових продуктів, використанні в енергетичному обладнанні, що

реалізує органічні цикли Ренкіна, підвищенні ефективності сонячних колекторів та інших додатках [46], [52], [79]. Однак, як було сказано вище, низька теплопровідність парафінів обмежує можливості його застосування в теплоенергетичному обладнанні. Включення до складу парафінів компонентів із високою теплопровідністю сприятиме інтенсифікації процесів тепловіддачі під час зарядки/розрядки ТЕС-систем, що підвищить ефективність їх використання.

На сьогоднішній день вуглецеві наноматеріали є одним із найперспективніших компонентів для поліпшення теплопровідності теплоакумулювальних матеріалів із фазовим переходом завдяки їхній хімічній стабільності, низькій корозійній активності та високій теплопровідності [80]. Однак застосування вуглецевих наноматеріалів, таких як фулерени C_{60} і вуглецеві нанотрубки, має низку недоліків. Перша проблема - це їхня висока вартість. Другою проблемою є їхня низька стійкість до кластеризації та осадження при циклічних процесах плавлення/затвердіння композиційних матеріалів з фазовим переходом. Водночас зазначені проблеми не характерні при використанні композиційних термоакумулювальних матеріалів з певною концентрацією розширеного графіту. Тому терморозширений графіт (ТРГ) можна розглядати як один із найперспективніших компонентів композиційних термоакумулювальних матеріалів [81]. Основними перевагами застосування ТРГ є його низька вартість і висока теплопровідність.

До безсумнівних переваг фулерену C_{60} належить його здатність утворювати з парафінами стабільні в часі молекулярні розчини [82], [83]. На сьогоднішній день дуже мало робіт, присвячених вивченню композиційних ТАМ, що містять фулерен C_{60} [57], [83]–[85]. Роботи, присвячені вивченню калоричних властивостей таких систем, наразі практично відсутні [57].

Виконаний огляд опублікованих робіт, присвячених завданням термоакумулювання, показує, що технічні парафіни з домішками вуглецевих наноматеріалів є перспективними термоакумулювальними матеріалами для систем ТЕС. Тому, як об'єкти цього дослідження були обрані композиційні термоакумулювальні матеріали на основі технічного парафіну з домішками

фулерена C_{60} , і ТРГ для низькотемпературних застосувань ТЕС.

3.2 Властивості компонентів композиційних термоакумулювальних матеріалів

Зі зростанням числа атомів вуглецю в алканів, із загальною формулою C_nH_{2n+2} , температура плавлення збільшується. У результаті проведених досліджень показано, що парафіни [30], [86]–[89] мають високу теплоту фазового переходу, для них характерне конгруентне плавлення та кристалізація, невелике переохолодження під час фазового переходу і невисоке значення тиску насичених парів. Серед інших переваг, слід зазначити, що збільшення об'єму при плавленні не перевищує 10%. Ця характеристика подібна до багатьох неорганічних матеріалів, проте не є критичною, оскільки парафіни є м'якими матеріалами.

При підвищенні температури міжмолекулярні зв'язки в парафіні можуть руйнуватися. У результаті молекули з короткими ланцюжками можуть випаровуватися. У контакті з металами парафіни не викликають корозії, а під час контакту з пластмасою можуть викликати незначне її розм'якшення. Крім того, парафіни не токсичні, у них мало обмежень з безпеки, проте парафіни належать до класу горючих речовин.

Слід зазначити, що склад технічних парафінів з однаковою температурою плавлення можуть відрізнятися. Технічні парафіни не мають чіткої температури плавлення (для них характерний діапазон температур плавлення). Теплофізичні властивості технічних парафінів змінюються в різних виробників, що залежить в основному від складу і концентрації різних домішок у парафінах.

З метою збільшення теплопровідності технічних парафінів багато дослідників використовують вуглецеві домішки, такі як фулерени, терморозширений графіт (ТРГ), сажа, графіт і графен [42], [90]. Терморозширений графіт одержують у процесі термічної обробки інтеркалірованого графіту (ІГ). ТРГ є дуже легким вуглецевим пінистим матеріалом з насипною густиною $1,6\text{--}5,2\text{ кг/м}^3$ і з питомою площею поверхні від 450 до $500\text{ м}^2/\text{г}$ [91]. Ці унікальні властивості, поряд з високою теплопровідністю ТРГ, роблять цей матеріал перспективним

компонентом для створення композиційних ТАМ. Тому в останні роки з'явилося досить багато публікацій, присвячених можливостям застосування ТРГ як компонента композиційних ТАМ. Теплопровідність терморозширеного графіту варіюється в межах від 4 до 70 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [92], від 2 до 90 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [58], близько 100 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [91]. Тому можна обґрунтовано розраховувати на значне збільшення теплопровідності композиційних ТАМ, що містять терморозширений графіт. Наприклад, теплопровідність композитного матеріалу з фазовим переходом із домішками 6 мас.% ТЕГ-315 і ТЕГ-160 становили 0,977 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і 1,263 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ відповідно проти 0,258 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для чистого парафіну. У роботі [93] наведено дані про теплопровідність композиційного термоакумулювального матеріалу парафін/ТРГ, що містить частинки терморозширеного графіту різної концентрації (від 15 до 25 мас. % ТРГ). Теплопровідність парафін/ТРГ з частинками із середнім діаметром 400 мкм зростала на 1360-1695 % порівняно зі збільшенням теплопровідності на 90-340 % у разі застосування частинок із середнім діаметром менше 1 мкм. Більше збільшення теплопровідності парафін/ТРГ (88,7 % парафіну) показано також у роботі [55]: 20,8 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 60 °С, що майже в 70 разів вище, ніж у чистого парафіну. Разом з тим, аналіз досліджень [49], [93]–[97] вказує на істотну розбіжність отриманих ефектів впливу ТРГ на теплопровідність і ефективність теплообміну в композиційних термоакумулювальних матеріалах. Подібні розбіжності, мабуть, пов'язані з різною методикою приготування композиційних матеріалів.

Слід підкреслити, що стандартна методика створення композиційних термоакумулювальних матеріалів, що містять ТРГ, наразі залишається не розробленою, а аналіз низки досліджень [49], [81], показує, що змішання парафіну і ТРГ без будь-якого додаткового опрацювання не дає змоги одержати композиційний термоакумулювальний матеріал із відповідними властивостями в системах ефективного використання теплової енергії.

На підставі проведеного аналізу можна констатувати доцільність

використання ТРГ як домішок до парафіну для створення композиційного термоакумулятивного матеріалу для низькотемпературних термоаккумуляторів.

Крім ТРГ певні перспективи з погляду стабільності композиційних ТАМ мають молекулярні розчини фулерену C_{60} у парафіні [82], [83].

Фулерен C_{60} є молекулою, що складається з 60 атомів вуглецю, які утворюють замкнену сферичну поверхню, складену з правильних шести- і п'ятикутників (див. рисунок 3.1).

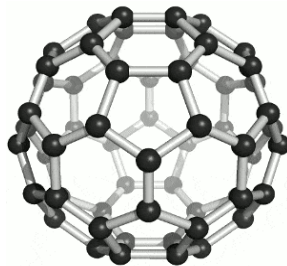


Рисунок 3.1 - Будова фулерену C_{60}

Будова фулеренів визначає його унікальні фізичні та хімічні властивості. Головною особливістю фулеренів є їхня підвищена реакційна активність. Вони легко захоплюють атоми інших речовин і утворюють матеріали з принципово новими властивостями. На їхній основі виникла нова стереохімія вуглеців, що дає змогу цілеспрямовано створювати нові органічні молекули, а отже, речовини із заданими формами і властивостями. Фулерени можуть бути використані як "наноцеглинки" для конструювання матеріалів із заданими параметрами.

Наразі відомо кілька тисяч патентів на застосування фулеренів у різних галузях людської діяльності: від надпровідності до ліків, а також через те, що фулерени утворюють із вуглеводнями стійкі молекулярні розчини, їхнє застосування як компонента композиційних ТАМ має певну перспективу.

Однак, слід підкреслити, що незважаючи на унікальні властивості фулеренів і ТРГ, вплив цих компонентів на теплофізичні властивості ТАМ вивчено недостатньо.

Зупинимося на кількох результатах дослідження впливу фулерена і ТРГ на властивості базового ТАМ (технічного парафіну). Наприклад, у роботі [40], було показано, що теплота плавлення композиційного ТАМ збільшилася до від 5 до 7 %

за рахунок домішок ТРГ у парафіні [40]. У роботі [49] повідомлялося про збільшення теплоти плавлення композиційного ТАМ парафін/ТРГ (2 мас. %) до 154 Дж/г проти 144 Дж/г для чистого парафіну. У роботі [84] для ТАМ поліетиленоксиду, який містить фулерен C_{60} або вуглецеві волокна чи вуглецеві нанотрубки (до 20 % мас.), спостерігалось більш високе значення теплоти плавлення (приблизно на 11 % порівняно з теоретичними значеннями для обох ТАМ). Однак зі збільшенням вмісту вуглецевих наноструктур у ТАМ їхній внесок у зниження теплоти плавлення стає домінантним, а теплота плавлення зменшувалася і порівняно з чистим ТАМ [41], [49], [84]. Тому збільшення ентальпії фазового переходу композиційних ТАМ порівняно з базовими ТАМ може бути перспективним напрямком для підвищення ефективності систем ТЕС.

Однак цей напрямок підвищення ефективності застосування композиційних ТАМ все ще перебуває на ранній стадії свого впровадження, а його практична здійсненність потребує свого доведення. Зокрема, однією з основних проблем технологій створення композиційних ТАМ на основі парафіну залишаються питання забезпечення стабільності композиційних ТАМ під час термоцилювання.

3.3 Порівняльний аналіз технологій виробництва композиційних термоакумулювальних матеріалів

Слід зазначити, що в більшості опублікованих досліджень калоричних властивостей композиційних ТАМ із фазовим переходом методи підготовки зразків описано недостатньо детально, відсутній опис низки важливих деталей, як-от: концентрація компонентів, які входять до кінцевої рецептури, обертів пристроїв для перемішування компонентів, температурного режиму, тривалості виконання етапів технології, потужності та частоти ультразвукових диспергаторів, моделі обладнання, яке використовують, виробник наноматеріалів, процедура підготовки зразків до фазового переходу.

На рисунку 3.2 представлені основні методи отримання композиційних нанопосилених матеріалів з фазовим переходом з фазовим переходом.



Рисунок 3.2- Основні методи отримання нанопосилених композиційних ТАМ із фазовим переходом

3.3.1 Методи мікрокапсулювання

Капсульовані матеріали з фазовим переходом розглядалися авторами [98] як ефективний варіант для розв'язання задач управління тепловим режимом житлових будівель. Дослідники підтвердили, що використання нанокапсульованого матеріалу з фазовим переходом дає змогу знизити потреби в опаленні/охолодженні житлових будинків від 1% до майже 4%.

Для отримання мікрокапсульованих матеріалів з фазовим переходом використовуються фізичні, фізико-хімічні та хімічні методи. З фізичних методик для отримання мікрокапсульованих матеріалів з фазовим переходом може бути використана методика розпилювального сушіння. Такі методи, як нанесення покриття на створювану повітряну суспензію, не рекомендується використовувати для інкапсулювання матеріалів з фазовим переходом [99]. Навпаки, такі методи як відцентрова екструзія, вібраційне сопло, випаровування розчинника, мають певний потенціал практичного застосування.

Метод розпилювального сушіння є економічно ефективним і дає змогу отримувати мікрокапсульовані матеріали з фазовим переходом, які можна легко

застосувати і масштабувати. Проте дослідники повинні пам'ятати про можливу агрегацію, яка може статися при такому способі приготування композиційних ТАМ.

Найбільш поширеними фізико-хімічними методами отримання мікрокапсульованих матеріалів із фазовим переходом є технології золь-гель та коацервація. Мікрокапсулювання матеріалів з фазовим переходом з використанням неорганічних матеріалів оболонки може бути здійснено золь-гель методом.

Альтернативною технологією синтезу є хімічні методи, що включають міжфазну, суспензійну та емульсійну полімеризацію. Хімічні методи є найпоширенішими при мікрокапсулюванні матеріалів із фазовим переходом з використанням широкого спектру матеріалів оболонки. Крім того, можна відзначити, що переважними характеристиками мікрокапсульованих матеріалів з фазовим переходом є підвищена механічна та хімічна стабільність, тривала термоциклічна обробка, запобігання хімічним реакціям з іншими матеріалами. Основними недоліками матеріалів з фазовим переходом, отриманих з використанням технології мікрокапсулювання, є їх висока вартість, відносно зниження теплопровідності та ентальпії фазового переходу. Залишається можливим ризик просочування(витоку)термоакумулювального матеріалу.

3.3.2 Диспергування та ультразвуковий вплив

Низка авторів, наприклад, Wang і співавтори [100] проводили дослідження теплофізичних властивостей парафіну з додаванням наночастинок глинозему. Наночастинки глинозему за об'ємних концентрацій 0,001%, 0,005% і 0,01% додавали до парафіну і диспергували протягом 30 хв у магнітній мішалці та за півтори години ультразвукової обробки. Використовуване обладнання та інші параметри експерименту авторами не уточнюються. Для запобігання можливої агрегації наночастинок у парафіні додавали ПАР (поверхнево активні речовини) СТАВ.

Warzoha і співавтори [101] досліджували температурну залежність теплових властивостей парафіну з додаванням графітових нановолокон типу "ялинка" в

об'ємних концентраціях від 0,05% до 11,4%. Для диспергування нановолокон у парафіні за 80 °С використовували ультразвуковий генератор протягом двох годин за частоти 32 Гц.

Nourani і співавтори [102] диспергували наночастинки глинозему при концентраціях від 2,5 до 10 мас. % у парафіні з використанням ПАВ. Наночастинки перемішували в парафіні протягом години за допомогою магнітної мішалки при безперервному вакуумуванні до тиску 600 мм рт.ст. Після цього протягом двох годин проводили ультразвукову обробку композиційного ТАМ диспергатором з робочою потужністю 80 Вт і частотою 50 кГц. У процесі перемішування для збереження рідкої фази в зразках додавали розчинник (петролейний ефір), який потім видаляли при нагріванні композиційного ТАМ.

Motahar і співавтори [103] провели дослідження процесу затвердіння композиційного матеріалу з фазовим переходом н-октадекан з домішками наночастинок оксиду титану в інтервалі концентрацій від 1,0 до 4,0 мас. %. З цією метою компоненти композиційних ТАМ спочатку перемішували в механічній мішалці, а потім поміщали в ультразвукову ванну за температури 40 °С на 15 хв.

Wang і співавтори [104] вивчили вплив домішок наночастинок графіту в концентраціях 0,05 мас.% і 0,1 мас.% на фототермічну поведінку і теплофізичні характеристики водно-парафінової емульсії. Диспергування наночастинок здійснювалося за допомогою роторного гомогенізатора протягом п'яти хвилин при 12 000 об/хв. У своїй статті автори не вказали температуру процесу гомогенізації композиційного ТАМ.

У роботі [105] Ebadi та співавтори диспергували наночастинки оксиду міді в концентраціях 0,1 мас. % та 1 мас. % у кокосовій олії та досліджували процес плавлення і теплофізичні властивості отриманих зразків композиційних ТАМ. Для забезпечення якісного диспергування наночастинок в олії автори використовували магнітну мішалку. Диспергування здійснювалося за температури 60 °С протягом 12 год. На наступному етапі підготовки зразків було передбачено 30-хвилинну ультразвукову обробку. На жаль, інформація про температуру і частоту ультразвукової обробки, а також кількість обертів на хвилину в магнітній мішалці,

авторами не повідомляються.

Salian і Suresh [106] вивчали вплив домішок наночастинок оксиду міді в концентраціях від 0,1 мас. % до 0,5 мас. % на теплофізичні властивості D-манітолу. Для якісного диспергування наночастинок у матеріалі з фазовим переходом використовувався кульовий млин. Процес обробки компонентів ТАМ тривав протягом двох з половиною годин за швидкості обертання мішалки при 250 об/хв. Наступним етапом підготовки зразків була ультразвукова обробка з використанням ультразвукового генератора з частотою 40 кГц. На жаль, у статті автори не вказали температуру і час проведення процедури ультразвукової обробки зразків ТАМ.

3.3.3 Автоклавний метод

Zeng та співавтори [107] синтезували нанопосилений матеріал з фазовим переходом з домішками розширеного графіту, отриманого автоклавним методом із застосуванням ультразвукової обробки зразків. Отриманий матеріал з фазовим переходом мав відмінну здатність акумулювати теплову енергію. Для отримання розширеного графіту певну кількість природного шаруватого графіту додавали розчини крижаної оцтової та азотної кислот при перемішуванні у водяній бані при температурі 35 °C до утворення рівномірно розподіленої суміші. Потім до отриманої суміші при безперервному перемішуванні додавали перманганат калію. На стадії перемішування утворилася інтеркалірована сполука азотної кислоти з оцтовою кислотою і графітом. Потім отриману інтеркаліровану сполуку відфільтровували, промивали та сушили при 50 °C у вакуумі для отримання сухого інтеркалірованого графіту. Отриманий розширений графіт опромінювали протягом 1 хв у мікрохвильовій печі для отримання розширеного графіту. Після цього інтеркалірований графіт, тетрадеканол і безводний етанол змішували в автоклаві, який нагрівали за 120 °C протягом доби, а потім охолоджували до кімнатної температури. Потім зразки нагрівали при 50 °C під зниженим тиском для випарювання етанолу. Після цього підготовлені за цією методикою зразки сушили під вакуумом протягом доби для отримання матеріалу з фазовим переходом тетрадеканол/розширений графіт.

3.3.4 Гравітаційне лиття під тиском

Метод гравітаційного лиття під тиском був використаний дослідниками Mandal і співавторами [108]. Автори повідомили про вплив використання матеріалу з фазовим переходом парафін з домішками наночастинок оксиду міді як термоакумулювального середовища на продуктивність сонячного водонагрівача. У статті автори стверджують, що зі збільшенням кількості наночастинок оксиду міді в сонячному водонагрівачі знижується температура фазового переходу композиційного ТАМ та інтенсивність теплообміну в термоакумуляторі. Під час підготовки зразків наночастинок оксиду міді були синтезовані методом електрохімічної обробки розряду з використанням мідного дроту як катода і мідного листа як анода.

Композиційний ТАМ парафін/оксид міді був синтезований методом гравітаційного лиття під тиском. При цьому методі парафін розплавляли в гарячій камері. Після повного розплавлення парафіну наночастинок оксиду міді вводили в порожнину камери через спеціальний шлюз і за допомогою мішалки перемішували з розплавленим парафіном. Після розплавлення композиційного матеріалу під тиском формувалася зразок.

3.3.5 Вакуумне просочення

Метод вакуумного просочення використовується для поліпшення якості впровадження наночастинок у термоакумулювальний матеріал з фазовим переходом. Переваги цього методу полягають у підвищенні довготривалої фазової стабільності зразків матеріалів з фазовим переходом на основі наночастинок і запобіганні витіканню розплавлених матеріалів з фазовим переходом з пористих матриць при зміні температури. Крім того, наразі розроблено обладнання для вакуумного просочення, що дає змогу одержувати велику кількість матеріалів із фазовим переходом і не потребує додаткових процесів фільтрації та подрібнення. Kim і співавтори [109] у два етапи синтезували композиційний ТАМ з фазовим переходом, що складається з гексадекану з додаванням наночастинок

ексфольгованих графенових нанопластин, використовуючи метод вакуумного просочення. Для отримання матеріалу з фазовим переходом ексфольйовані графенові нанопластинки поміщали у фільтрувальну колбу, яку потім піддавали вакуумуванню протягом години до змішування з рідким гексадеканом. Після цього суміш фільтрували і сушили у вакуумній сушарці за температури 80 °С протягом доби.

3.4 Технологічні аспекти створення композиційних ТАМ парафін/фулерен C₆₀ і парафін/ТРГ

Накопичений досвід експлуатації термоаккумуляторів показує, що на якість композиційних ТАМ великий вплив мають як технологічні аспекти підготовки компонентів композиційного матеріалу, так і параметри технологічного процесу його створення. Зупинимося на цьому питанні детальніше.

3.4.1. Дослідження розчинності повітря в парафіні

Технічні парафіни, що випускаються промисловістю, мають різний склад, температуру кипіння і теплоту фазового переходу. Навіть невеликі домішки поверхнево-активних речовин (ПАР) можуть значно сповільнити або навіть запобігти формуванню просторових дисперсних структур, утворених кристалами парафінів [110], [111], що може істотно вплинути на їхні теплофізичні властивості.

Багатокомпонентність і складність будови нафтових дисперсних систем не дають змоги досить чітко однозначно сформулювати й обґрунтувати механізм формування кристалізаційної структури, а також оцінити вплив домішок на властивості технічних парафінів. Форма кристалів парафінів буває різною. Коли розплавлений парафін починає застигати, то в певний момент на його поверхні виникає плівка у вигляді пластівцеподібної хмари, а потім починають утворюватися кристали, з яких складається твердий парафін. Зміна агрегатного стану парафіну тягне за собою зменшення його об'єму на 5-10%. Цей ефект,

безсумнівно, є недоліком застосування технічного парафіну як ТАМ, який може бути значною мірою усунутий шляхом включення в його структуру вуглецевої матриці.

При температурах переходу кристалів нормальних парафінових вуглеводнів з однієї модифікації до іншої значно змінюються їх теплофізичні, оптичні, фізико-механічні властивості. У структурних перетвореннях технічних парафінів, отже, у зміні їх теплофізичних властивостей важливу роль відіграють зв'язки кристалів між собою. Якщо кристали мають щільну упаковку, парафін стає прозорим і гомогенним.

Нафтовий парафін у твердому стані може існувати у двох алотропних формах гексагональної та орторомбічної [111]. Перша модифікація існує при підвищенні до температури плавлення парафіну і характеризується волокнистою, крихкою будовою кристалів, що надає йому пластичності. Кристали парафіну, що мають гексагональну структуру, злипаються при стисканні. Інша модифікація - орторомбічна, стабільна при зниженій температурі, зберігається до температури фазового переходу і характеризується пластинчастою будовою кристалів [111].

Добре відомим фактом є те, що технічні парафіни містять повітря у своїй структурі [112]–[115]. У роботі [112], автори зазначають, що кількість повітря, яке міститься в зразках парафіну в твердій фазі, залежить від різних факторів.

Автори в роботі [112] стверджують, що повітря в парафіні міститься в невеликих кавернах, які можна побачити за допомогою мікроскопа. Припускають, що ці каверни можуть бути результатом припливу повітря під час охолодження і кристалізації парафіну внаслідок значного зменшення його об'єму (приблизно 10% [113], [114],). Повітря в парафіні міститься не тільки в макроструктурах усередині парафіну (каверни і тріщини), а й у вигляді розчиненого газу в твердій і рідкій фазах. Тому автори в роботі [113] рекомендують перед застосуванням рідкого парафіну для виготовлення певних деталей здійснювати деаерацію парафіну за рахунок його вакуумування.

Дослідження кількості розчиненого повітря в парафіні проводили на установці, схему якої зображено на рисунку 3.3. Зразок парафіну 7 у твердій фазі

завантажували в колбу 6. Масу зразка вимірювали з використанням аналітичних ваг AND GR-300 з похибкою зважування $5 \cdot 10^{-4}$ г. Після герметизації колбу 6 приєднували до вакуумної системи, що складається з вакуумного насоса ВН-461М 2, натічника 3 і вакуумної пастки 4. Тиск усередині вакуумної колби безперервно вимірювався в процесі експерименту перетворювачем тиску 18 (WIKAS-10).

Після закриття вентиля 5 вакуумної магістралі проводилося нагрівання парафіну за рахунок прокачування води з циркуляційного термостата 11 (UltrathermostatU10) через термостатувальну ванну 8. У термостаті підтримувалася постійна температура рідини, приблизно 70°C . По завершенню процесу плавлення парафіну, відкривався вентиль 5 і проводилося відкачування повітря, що перебуває в колбі, і незначної частини розчинених у парафіні газів до досягнення тиску всередині колби нижче 800 Па. Проведені дослідження показують, що розчинене в парафіні повітря можна видалити тільки після проведення багаторазових циклів кристалізація / плавлення. Таким чином метою першого етапу дослідження було видалення повітря з колби 6 і повітря, що міститься в зразку парафіну.

Завдання проведеного дослідження зводилося до визначення кількості повітря, розчиненого в твердому парафіні, під час багаторазових циклів кристалізація-плавлення досліджуваних зразків (не менше 5 разів). З цією метою здійснювалося постійне спостереження за зміною тиску газу в колбі під час циклічних процесів кристалізація - плавлення. Швидка кристалізація зразка досягалася шляхом вимкнення прокачування термостатуючої рідини з термостата 11 і ввімкнення прокачування проточної води з водопроводу через теплообмінник 10. Процес кристалізації досліджуваних зразків парафіну тривав приблизно 3 хвилини. Процес плавлення досліджуваних зразків зазвичай не перевищував 30 хвилин. Деаерація досліджуваних зразків під час плавлення супроводжувалася інтенсивним процесом бульбашкового виділення повітря з рідкої фази зразка парафіну (див. рисунок 3.3).

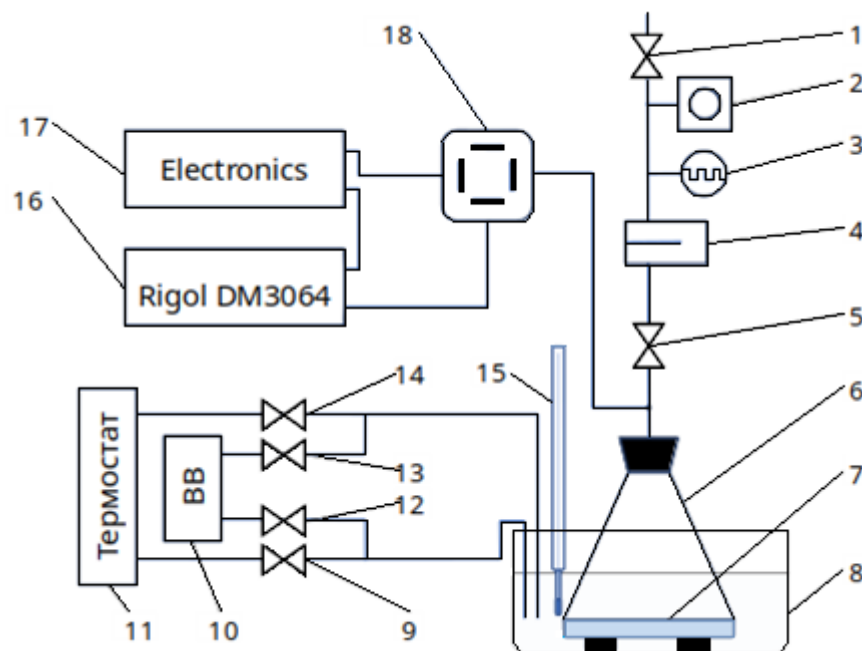


Рисунок 3.3 - Схема установки для дослідження кількості розчиненого повітря в парафіні: 1 –натікач; 2 - вакуумний насос ВН-461М;

3 - термопарний перетворювач; 4 - криогенна пастка; 5 - вентиль; 6 - колба; 7 - досліджуваний зразок; 8 - ванна, що термостатується; 9, 12, 13, 14 - вентилі; 10 - теплообмінник з водопровідною водою; 11 - циркуляційний термостат UltrathermostatU10; 15 - термометр; 16 – мультиметр Regol DM3064; 17 - джерело живлення Electronics Prom Tools; 18 - перетворювач тиску WIKAS-10.

Після дегазації парафіну відкриту ємність із парафіном встановлювали на аналітичні ваги і фіксували зміну маси з часом. Залежність маси повітря в попередньо дегазованих зразках парафіну з часом за його перебування в умовах навколишнього середовища наведено на рисунку 3.4.

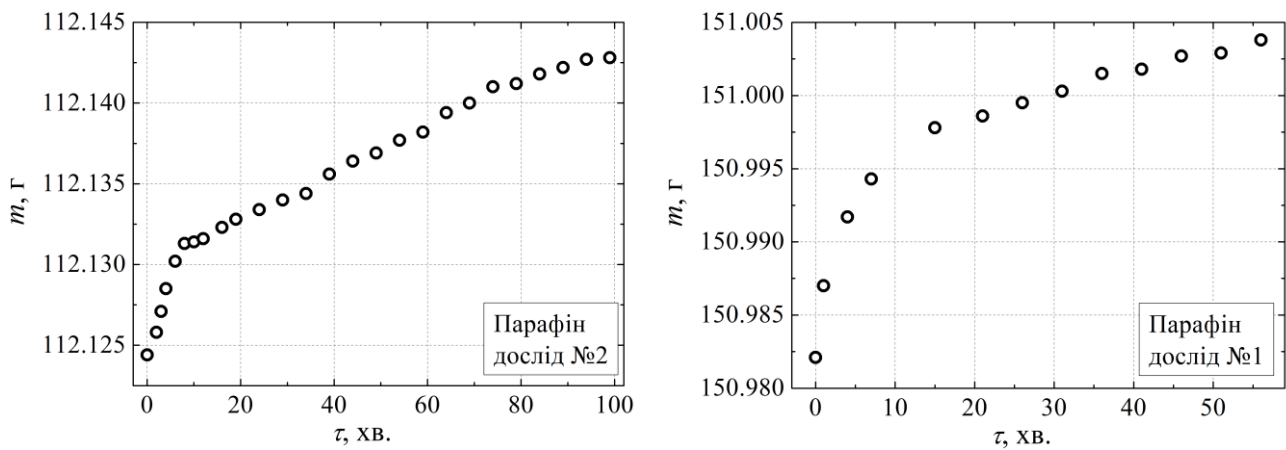


Рисунок 3.4- Зміна маси повітря в попередньо дегазованих зразках парафіну з часом при його знаходженні за умов навколишнього середовища.

Для зручності аналізу одержаних результатів на рис. 3.4 наведено зміни масової частки повітря у цих зразках з часом.

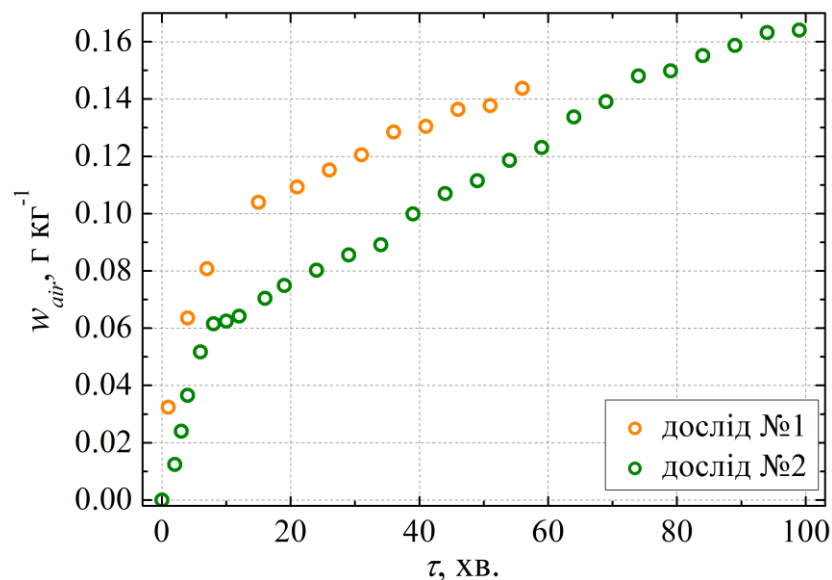


Рисунок 3.5 - Зміна масової частки повітря в попередньо дегазованому парафіні з часом у разі його перебування за умов навколишнього середовища

З наведеної на рисунку інформації випливає, що процедура деаерації зразків парафіну має бути досить тривалою (бажано перевищувати 100 хвилин). У разі збільшення маси зразків час деаерації слід збільшувати. Проведені дослідження показують, що концентрація повітря в технічному парафіні як у твердому, так і в рідкому стані може досягати $0,16 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ повітря. Ймовірно, що отримані дані щодо

розчинності повітря залежатимуть від марок технічного парафіну та наявності наноструктур у парафіні.

3.4.2 Технологія виробництва ТРГ

Перший етап технології приготування композиційного ТАМ парафін/ТРГ полягав в отриманні з інтеркалірованого графіту ТРГ. З цією метою 2-3 г інтеркалірованого графіту завантажували в кварцову колбу об'ємом 700 см³ для його термічної обробки в муфельній печі за температури 900 °С протягом приблизно 1 хвилини. Для видалення повітря і сорбованих в інтеркалірованому графіті супутніх його синтезу хімічних компонентів внутрішній об'єм колби вакуумували до тиску 0,2 бар. Контроль температури в муфельній печі здійснювали пірометром BenetechGM900 (невизначеність вимірювання температури $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$), час термообробки фіксували по припиненню збільшення об'єму утвореного ТРГ. Для виключення адсорбції компонентів повітря в порах ТРГ отриманий матеріал зберігали в лабораторній склянці 4 місткістю 1 літр у вакуум-ексикаторі 2 за тиску до 5 до 10 Па.

Зображення інтеркалірованого графіту і ТРГ показано на малюнку 3.6.



Рисунок 3.6 - Зображення інтеркалірованого (ліворуч) і розширеного (праворуч) графіту.

Структуру інтеркалірованого та розширеного графіту досліджено методами SEM (скануюча електронна мікроскопія) та EDS (спектри електронної дифракції). Отримані результати показано на рисунках 3.7-3.9.

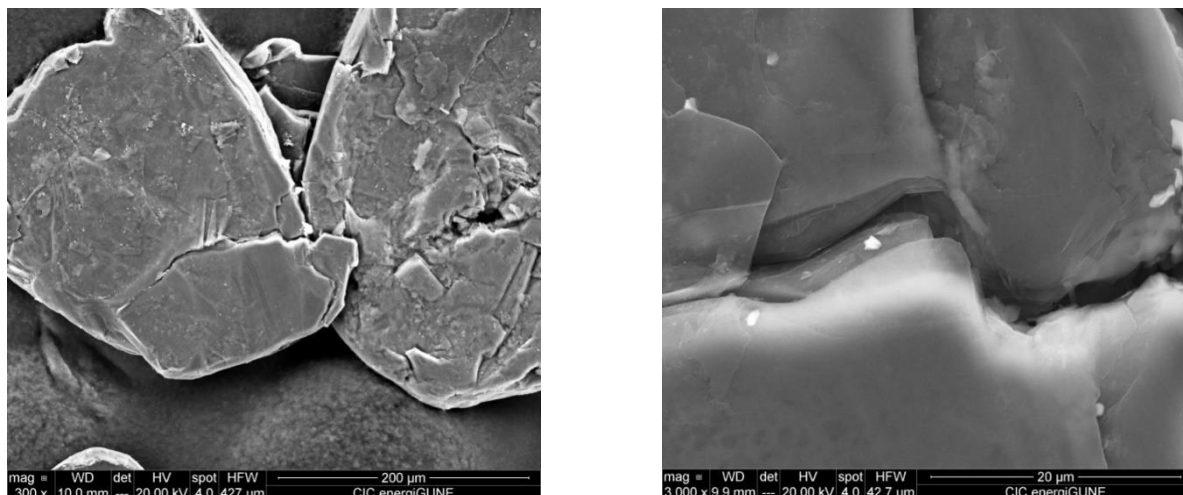


Рисунок 3.7 - СЕМ-зображення необробленого інтеркалірованого графіту

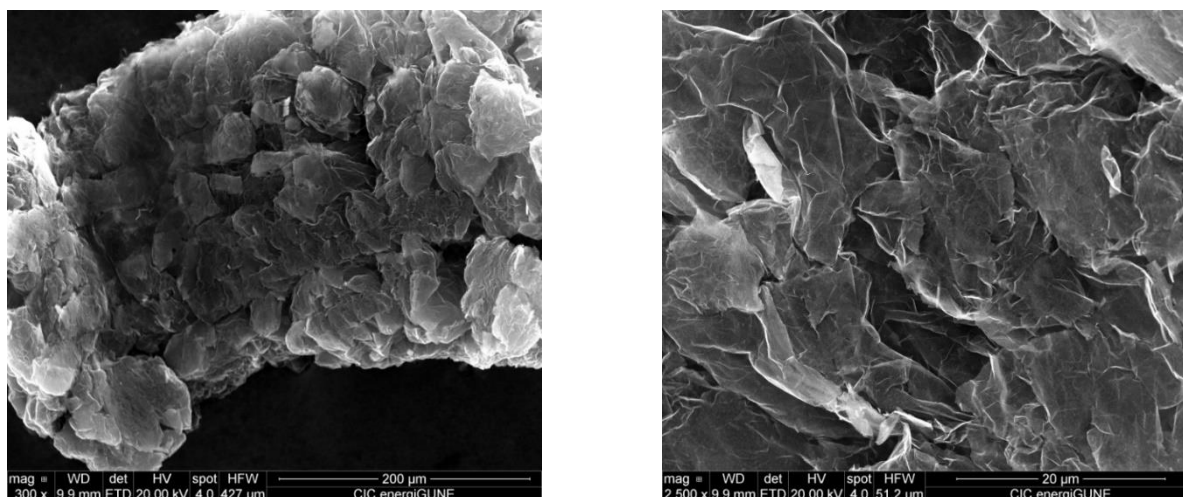


Рисунок 3.8 - СЕМ-зображення терморозширеного графіту

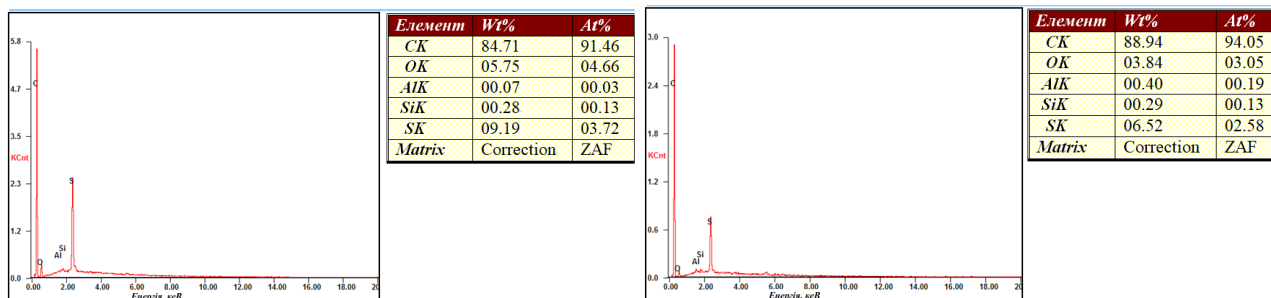


Рисунок 3.9 - Електронодифракційні спектри інтеркалірованого графіту (ліворуч) і терморозширеного графіту (праворуч)

На рисунках 3.7 і 3.8 у зразку терморозширеного графіту зображено окрему черв'якоподібну частинку лускатої структури. Завдяки такій структурі молекули парафіну можуть впроваджуватися між лусками та порами ТРГ, а також заповнювати простір між окремими черв'якоподібними частинками ТРГ, що контактуватимуть одна з одною. У результаті механічного та теплового контактів між частинками ТРГ створюються умови для суттєвого збільшення теплопровідності технічного парафіну. Однак при створенні композиційного ТАМ необхідно забезпечити оптимальну концентрацію ТРГ у парафіні для забезпечення максимальної кількості контактів між частинками ТРГ з метою створення умов максимального збільшення теплопровідності парафіну при мінімальному впливі ТРГ на зменшення ентальпії фазових переходів.

Аналіз спектрів електронної дифракції інтеркалірованого графіту і ТРГ показують, що використаний метод отримання ТРГ з інтеркалірованого графіту у вакуумі сприяє зниженню вмісту сірки в зразках ТРГ з 9,2 до 6,5 мас.% (див. рисунок 3.9).

3.5 Технологія виробництва композиційних термоакумулювальних матеріалів

Теплофізичні та експлуатаційні властивості композиційних ТАМ значною мірою залежать від технології їх приготування. Під час реалізації технології необхідно забезпечити хорошу адгезію під час змішування компонентів композиційних ТАМ. Для забезпечення цієї мети поверхні твердих компонентів, які вводять у ТАМ для збільшення його теплопровідності, мають бути ретельно очищені від забруднень і адсорбційного шару, що складається з компонентів вологого повітря.

3.5.1 Технологія отримання композиційного термоакумулювального матеріалу: парафін/ТРГ

У цій роботі запропоновано технологію виробництва композитних ТАМ парафін/ТРГ регламентованого складу, що дає змогу забезпечити задані технологічні та теплофізичні властивості термоакумулювальних матеріалів з урахуванням особливостей змішуваних компонентів. Метою запропонованого методу створення композиційних ТАМ є отримання зразків парафін/ТРГ з максимальним заповненням пір ТРГ. Для цього необхідно забезпечити максимальну адгезію парафіну до поверхні ТРГ. Наявність великої кількості парафіну з упорядкованою структурою (адсорбованого на поверхні ТРГ) сприятиме збільшенню теплоти фазового переходу порівняно з чистим парафіном.

Принципова схема лабораторної установки для виготовлення композитного ТАМ парафін/ТРГ представлена на рисунку 3.10.

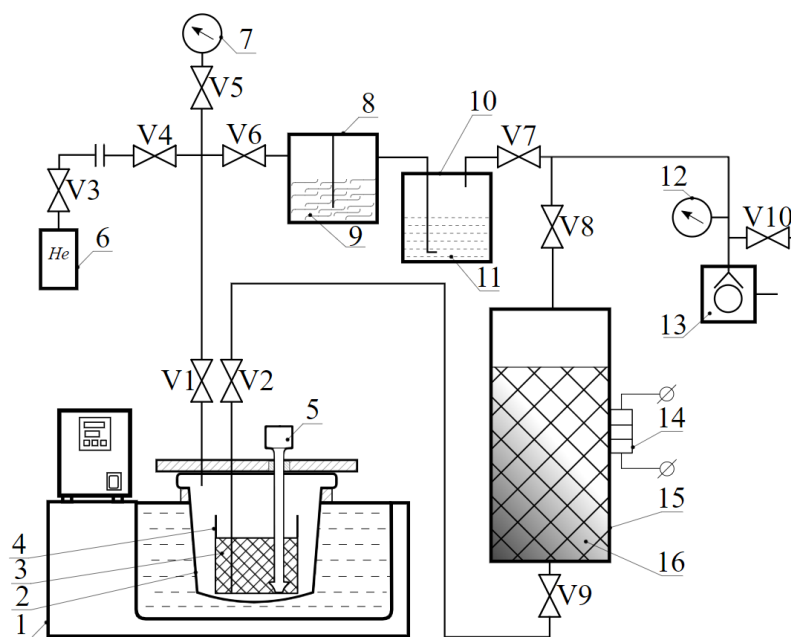


Рисунок 3.10 - Принципова схема установки для створення композиційних ТАМ парафін/ТРГ: 1 - термостат; 2 - вакуум-ексикатор; 3 - ТРГ; 4 - лабораторна склянка; 5 - ультразвуковий диспергатор; 6 - балон з гелієм; 7 - манометр; 8 - вакуумна пастка (колба Тищенко); 9 - мінеральна вата; 10 - гідравлічна пастка; 11 - вакуумне мастило; 12 - вакуумметр; 13 - вакуумний насос; 14 - нагрівач; 15 - металева посудина; 16 - парафін; V3 - вентиль; V1, V2, V4-V9 - лабораторні скляні вакуумні крани.

Підготовка парафіну полягала у видаленні розчиненого в ньому повітря. Для цього проводили вакуумування парафіну, поміщеного в металевий циліндр 15 при багаторазових циклах плавлення-кристалізація. Потім, при закритому крані V7 і відкритих кранах V2, V8, V9 і V10 парафін під дією різниці тисків подавався в нижню частину склянки 4, заповненої ТРГ. Заповнення пір ТРГ парафіном здійснювалося завдяки поверхневим силам, що виключало ущільнення ТРГ під дією сил тяжіння парафіну, який надходив у склянку 4. Обробка ультразвуком зразків занурювальним ультразвуковим диспергатором 5 (УЗГ 13-01/22), встановленим на металевій кришці вакуум-ексикатора, сприяла максимальному заповненню пір ТРГ парафіном. Ультразвукову обробку проводили за тиску від 5 до 10 Па і температури 60°C протягом 3 годин.

Детальна схема технологічного процесу підготовки композиційного ТАМ парафін/ТРГ представлена на рисунку

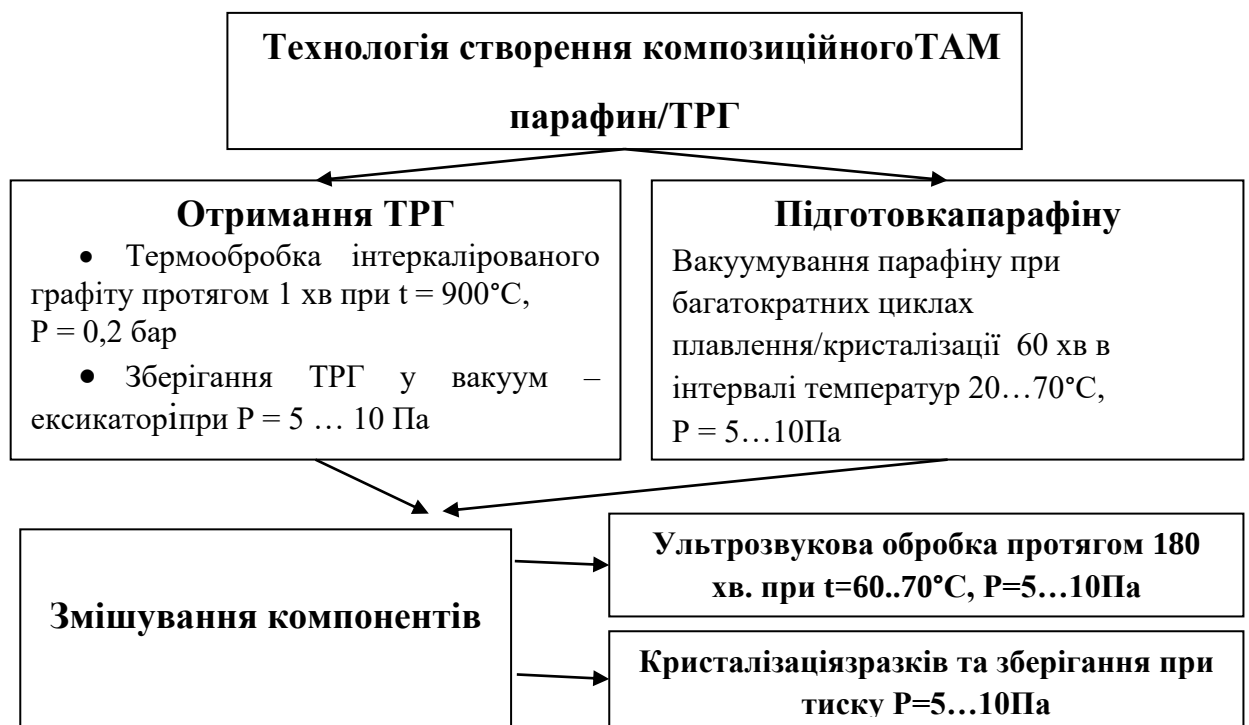
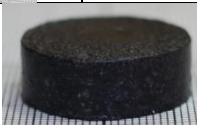
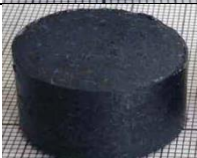
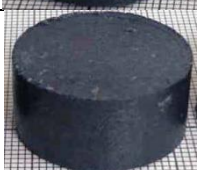
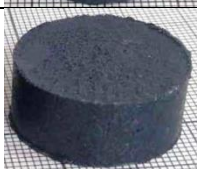


Рисунок 3.11 - Принципова схема технологічного процесу підготовки композиційного ТАМ парафін/ТРГ

Приготовлені в рамках викладеної технології зразки композиційного ТАМ зберігалися у вакуум-ексикаторі в герметичних контейнерах. Було отримано шість зразків із різною концентрацією ТРГ (див. табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Концентрація зразків ТАМ парафін/ТРГ

Позначення на малюнках і в тексті	Масова частка ТРГ, г·г ⁻¹	Зображення зразків композитного теплового накопичувача ТАМ	
PW	0		
-	0.0126		Зразки розшарувалися, для подальших досліджень не використовувалися
-	0.0289		
PW/ТРГ 3.2	0.0320		
PW/ТРГ 3.6	0.0362		
PW/ТРГ 4.0	0.0399		
PW/EG 6.5	0.0650		

3.5.1.1 Дослідження стабільності зразків

Важливим завданням дослідження властивостей композиційних матеріалів з фазовим переходом парафін/ТРГ за різної концентрації ТРГ є вивчення їхньої стабільності (незмінності складу за об'ємом зразка) під час експлуатації термоакумуляторів в умовах циклічного теплового навантаження. З метою

вивчення стійкості зразки ТАМ, заправлені в пробірки малого діаметру, були піддані циклічній термічній обробці за рахунок нагріву від 20 °С до 60 °С і подальшого охолодження до 20 °С. Час термостатування при кожній температурі становив близько 15 хвилин, кількість циклів - 50. Після циклічного навантаження зразки у твердій фазі витягали з пробірок, розділяли на чотири приблизно рівні частини за висотою і здійснювали їх зважування. Наступним етапом дослідження було визначення залежності концентрації ТРГ за висотою зразка. З цією метою отримані зразки композиційного ТАМ нагрівалися на фільтрувальному папері для відділення розплавленого парафіну. Далі, фільтрувальний папір з ТРГ і залишками парафіну багаторазово промивали пентаном. Концентрація ТРГ у зразках композиційних ТАМ визначалася ваговим методом з використанням електронних аналітичних ваг GR 300 з невизначеністю визначення маси $5 \cdot 10^{-4}$ г. Залежність концентрації ТРГ від висоти відбору зразків із пробірки для парафін/ТРГ 3.6, парафін/ТРГ4.0 і парафін/ТРГ6.5 демонструє рисунок 3.12.

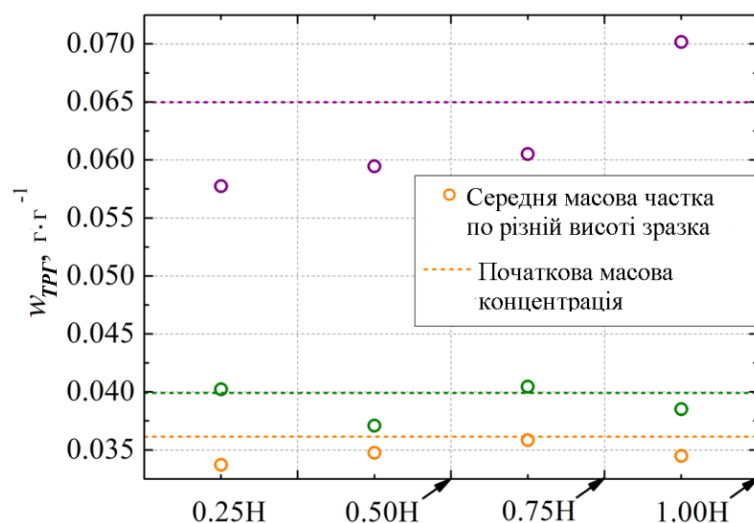


Рисунок 3.12-Залежність концентрації ТРГ у зразках парафін/ТРГ 3.2%, парафін /ТРГ 4.0% і парафін /ТРГ 6.5% від їхньої висоти в пробірці Н

Як впливає з інформації, наведеної на рисунку 3.12, концентрація ТРГ практично не змінюється за висотою зразка для парафін/ТРГ 3,6% і парафін/ТРГ 4,0%. Тим самим підтверджується стабільність структури отриманих зразків композиційних ТАМ після багаторазових циклів плавлення і кристалізації. Для

зразка парафін/ТРГ 6,5% розділення парафіну і ТРГ візуально не спостерігалось. Однак концентрація ТРГ у нижній частині зразка виявилася нижчою, ніж у верхній частині. Отриманий результат свідчить про перерозподіл компонентів по висоті зразка в пробірці під час повторюваних циклічних термічних навантажень. У цьому випадку ТРГ з меншим коефіцієнтом заповнення пор розташовується у верхній частині зразка. Отриманий результат підкреслює необхідність ретельної деаерації компонентів композиційних ТАМ перед їх змішуванням.

3.5.2 Технологія отримання композиційного термоакумулювального матеріалу парафін/фулерен C₆₀

Перший етап підготовки композиційних ТАМ, що містять фулерен C₆₀, полягав у механічному перемішуванні певної кількості C₆₀ і розплавленого парафіну за температури 55 °С протягом 10 хвилин. Другий етап підготовки композиційного термоакумулювального матеріалу полягав в отриманні насиченого розчину C₆₀ у рідкому парафіні. З цією метою розчин парафін/C₆₀ витримували протягом 15 діб за температури близько 60 °С у повітряному термостаті. Тривалість етапу пояснюється тим, що на досягнення рівноваги в розчинах фулерена C₆₀ у вуглеводнях потрібно досить багато часу: від кількох годин до кількох діб [82]. Отримані розчини C₆₀ у парафіні при зміні температури можуть ставати пересиченими. У цьому випадку на дні посудини з розчином формувався осад із кристалів нерозчиненого фулерена C₆₀ (див. рисунок 3.13), який обережно видаляли і зважували. Після цього проводилося визначення маси видалених компонентів методом розчинення в н-пентані з подальшим фільтруванням і уточненням концентрації підготовленого зразка композиційного матеріалу. Вибір н-пентану як розчинника парафіну обумовлений низькою розчинністю в ньому фулерена - 0,005 мг·мл⁻¹ за 20 °С [116]. На рисунку 3.13 наведено зображення кристалів C₆₀, що випадають в осад на паперовому фільтрі, а концентрація насиченого розчину C₆₀ у парафіні становила 0,000746 г·г⁻¹ за (від 60 до 65) °С.



Рисунок 3.13 - Етапи отримання насиченого розчину фулерену C_{60} у парафіні ($0,000746 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$)

Зразки композиційних ТАМ з різним вмістом C_{60} були отримані розведенням насиченого розчину парафін/ C_{60} чистим парафіном. Перелік підготовлених об'єктів дослідження наведено в таблиці 3.2. На рисунку 3.14 наведено зображення отриманих зразків композиційного ТАМ парафін/ C_{60} з різним вмістом C_{60} .

Таблиця 3.2

Обозначения и концентрация объектов исследования

Образец	Концентрація C_{60} , $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$	Позначення на рисунках
Нонадекан	0	ND
Парафін	0	PW
Композиційний ТАМ парафін/ C_{60}	0.000060 (0.0060)	PW/ C_{60} 0.006
	0.000124 (0.0124)	PW/ C_{60} 0.012
	0.000150 (0.0150)	PW/ C_{60} 0.015
	0.000200 (0.0200)	PW/ C_{60} 0.020
	0.000247 (0.0247)	PW/ C_{60} 0.024
	0.000320 (0.0320)	PW/ C_{60} 0.032
	0.000400 (0.0400)	PW/ C_{60} 0.040
	0.000460 (0.0460)	PW/ C_{60} 0.046
	0.000524 (0.0524)	PW/ C_{60} 0.052
	0.000746 (0.0746)	PW/ C_{60} 0.075



Рисунок 3.14 - Зображення зразків, чистого парафіну (лівий зразок) і парафін/ C_{60} з різним вмістом C_{60} (зліва направо - парафін/ C_{60} 0.006, парафін/ C_{60} 0.012, парафін/ C_{60} 0.020, парафін/ C_{60} 0.024, парафін/ C_{60} 0.052)

3.5.3 Висновки до розділу 3

З урахуванням викладеного вище матеріалу можна дійти висновку, що технології створення композиційних ТАМ з фазовим переходом повинні відповідати цілому ряду вимог. Ці вимоги повинні забезпечувати високі технологічні та теплофізичні властивості композиційних ТАМ [47] (див. рисунок 3.15).



Рисунок - 3.15 Основні властивості композиційних нанопокращених ТАМ [47].

На рисунку наведені властивості, якими повинен володіти оптимальний ТАМ з фазовим переходом.

Забезпечення компромісу між підвищенням теплопровідності, зниженням теплоємності та збільшенням ентальпії фазових переходів композиційних ТАМ є пріоритетною вимогою під час розроблення технологій отримання композиційних ТАМ. При цьому слід враховувати, що теплофізичні та технологічні властивості композиційних ТАМ залежать як від концентрації компонентів ТАМ, так і від технології отримання композиційних ТАМ. Відмінності в опублікованих різними авторами експериментальних даних щодо теплоємності та теплопровідності композиційних ТАМ багато в чому визначаються технологіями їх отримання.

Як засвідчив проведений аналіз літератури, найбільшу перспективу для використання у створенні композиційних термоакумулювальних матеріалів для низько і середньотемпературних сонячних енергетичних установок мають домішки фулерена і ТРГ у парафіні.

З вищевикладеного випливає, що вивчення впливу пористих структур ТРГ і фулерена C_{60} на калоричні властивості парафіну потребує подальших досліджень. Проблема підготовки матеріалів так само залишається маловивченою. Висновок про доцільність використання парафін/ТРГ у промисловості можна зробити тільки після вивчення їхньої термоакумулювальної здатності.

Матеріали розділу були опубліковані у науковому виданні [90], що включено до бази даних Scopus, та були представлені на конференціях IEEE 12th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties”, Krakov, Poland, 2022; Int. conf. “Functional materials for innovative energy”, Kyiv, 2023; IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties, Bratislava, Slovakia, 2023.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Дослідження властивостей технічного парафіну

Під час проектування акумуляторів теплової енергії необхідно використовувати достовірну інформацію про теплофізичні властивості технічних зразків ТАМ, які значною мірою можуть відрізнятися залежно від технологій їхнього одержання та вихідної сировини. Як характеристичні параметри технічних парафінів зазвичай використовують такі властивості як температура плавлення і теплота фазового переходу. Цієї інформації явно недостатньо як для проектування термоакумуляторів, так і для термодинамічної інтерпретації отриманих експериментальних даних для конкретних зразків ТАМ.

Тому в цій роботі було досліджено такі властивості технічного парафіну і композиційних ТАМ на його основі, як молярна маса, показник заломлення, густина, теплоємність, в'язкість, теплота фазового переходу, параметри фазових переходів і теплопровідність.

4.1.1 Вимірювання молярної маси зразків технічного парафіну

Для визначення середньої молярної маси парафіну було створено експериментальну установку, що реалізує ебуліоскопічний метод.

Цей метод ґрунтується на вимірюванні різниці температур кипіння чистого розчинника (бензолу) і його розчину з досліджуваною речовиною (парафіном) у рамках припущення про те, що розчини з невеликою концентрацією розчиненої речовини можуть розглядатися як ідеальні.

Схему установки, на якій було проведено вимірювання молекулярної маси наведено на рисунку 4.1

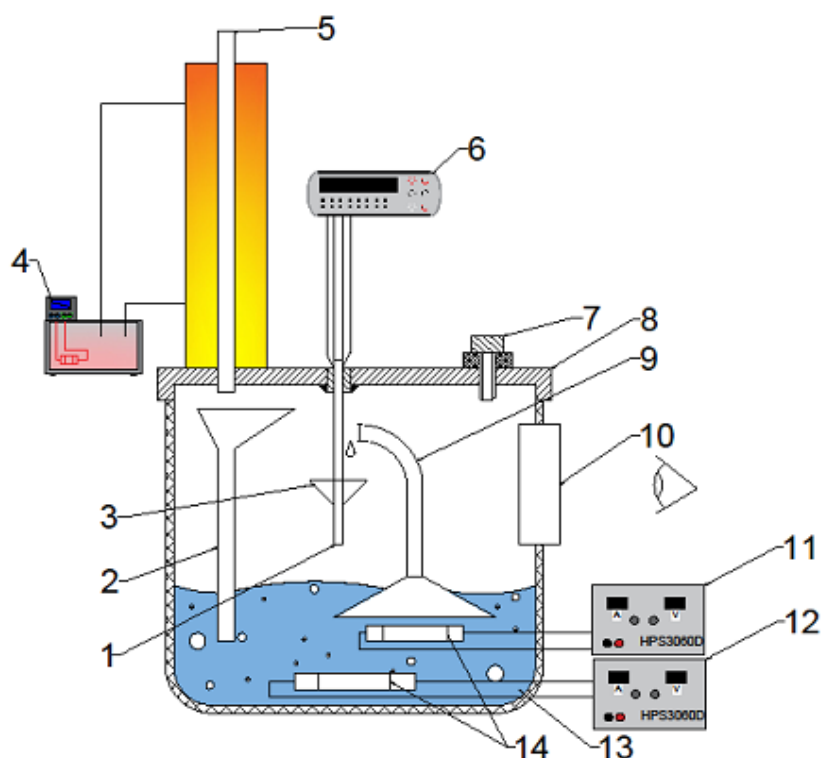


Рисунок 4.1 Схема експериментальної установки для дослідження середньої молярної маси

1 - платиновий термометр опору (50 Ом); 2 - пристрій збору конденсату (бензолу) і транспортування його в киплячий розчин бензол/парафін; 3 - лійка для збору киплячого розчину бензол/парафін із насоса Коттрелла; 4 - термостат U-T Тур U10; 5 - конденсатор; 6 – мультиметр TimeElectronics; 7 - заправний пристрій; 8 - вимірювальна осередок; 9 - насос Котреля; 10 - оглядове вікно; 11, 12 - джерела постійного струму; 13 - розчин бензол/парафін; 14 – нагрівачі

Основні елементи вимірювального осередку встановлені у вимірювальному осередку 8, з'єднаному з атмосферою через конденсатор 5. Для нагріву розчинника до температури кипіння та підтримання певної температури під час проведення експерименту використовували електричні нагрівачі 14, які під'єднані до джерел живлення 11 і 12. Різниця температур кипіння чистого розчинника та його розчину з парафіном вимірювалася платиновим термометром 1 з похибкою $0,02^{\circ}\text{C}$. Для зменшення впливу перегріву киплячого розчину на показання платинового термометра використовувався насос Коттрелла 9.

Завантаження досліджуваних зразків у вимірювальну комірку здійснювалося через заправний пристрій 7. Повернення конденсату (бензолу) в комірку забезпечувалося конденсатором 5, в якому підтримувалася постійна температура. Для зменшення теплообміну з навколишнім середовищем вимірювальну комірку теплоізолювали шаром базальтової вати.

У рамках застосованого методу дослідження молекулярна маса зразків розраховувалася за формулою

$$M = \frac{K_{еб}}{\left(\frac{\Delta T}{C}\right)_{C \rightarrow 0}}, \quad (4.1)$$

де ΔT - різниця температур кипіння розчину і чистого розчинника, К;

$C = \frac{m_{pw}}{m_{бенз}}$ - відношення маси парафіну, що міститься в розчині, до маси бензолу;

m_{pw} – маса парафіну, г; $m_{бенз}$ – маса бензолу, г; $K_{еб}$ – ебулеоскопічна константа розчинника, яка може бути розрахована за формулою

$$K_{еб} = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot m_{бенз}}{l_{бенз}}, \quad (4.2)$$

де R – універсальна газова стала, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; T_0 – температура кипіння бензолу, К; $m_{бенз}$ – молярна маса бензолу, кг·моль⁻¹; $l_{бенз}$ – питома теплота пароутворення бензолу, Дж·моль⁻¹.

Оскільки ебуліоскопічна константа сильно залежить від чистоти розчинника, при розрахунку молярної маси використовувалося значення $K_{еб}$, отримане в результаті тарувального експерименту. Як еталонна речовина з відомою величиною молярної маси використовувався н-нонан з чистою 99,9%. За результатами проведеного дослідження було отримано значення ебуліоскопічної константи бензолу $K_{еб}=2,3917$.

Вимірювання різниці температур кипіння розчину та чистого розчинника проводилося при декількох різних концентраціях розчинів, з метою отримання залежності $\Delta T/C$ від величини C .

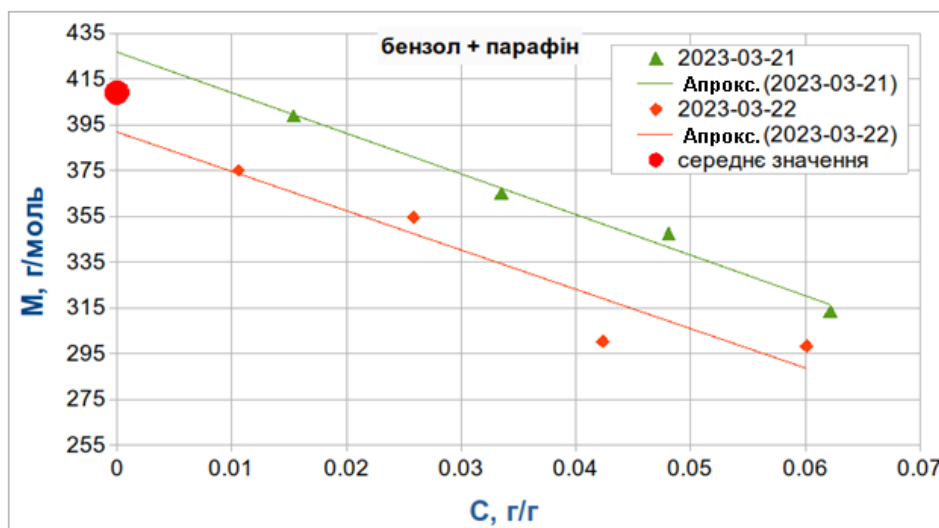


Рисунок 4.2 Залежність $\Delta T/C$ від величини при різних концентраціях парафіну

Виконаний аналіз показує, що відносна похибка визначення середньої молекулярної маси зразків парафіну, що використовується в експериментах, не перевищує 5%. Проведені багаторазові дослідження показують, що значення середньої молекулярної маси зразків парафіну, що використовуються, дорівнює 409 ± 5 г моль⁻¹.

4.1.2 Вимірювання показника заломлення і температур фазового переходу під час плавлення (кристалізації) парафіну і ТАМ

У рамках комплексних досліджень теплофізичних властивостей композиційних ТАМ представляє інтерес застосування простих методів експериментального дослідження впливу наночастинок на параметри фазових переходів у цих матеріалах. Традиційними методами вивчення фазових переходів у н-алканах є адіабатична та диференціальна скануюча калориметрія [57], [84]. Крім того, оптичні методи часто застосовуються для вивчення параметрів фазових переходів різних речовин через їхню простоту та високу точність [115], [117]–[119]. Для низки чистих н-алканів від $C_{19}H_{40}$ до $C_{28}H_{58}$ оптичним методом, що ґрунтується на динамічному розсіюванні світла, визначено температури фазових

переходів (плавлення, кристалізація, ротаційні фази) [118]. На думку авторів цієї роботи, метод рефрактометрії доцільно використовувати для визначення температур фазових переходів, оскільки вони забезпечують високу точність визначення показника заломлення і дають змогу фіксувати структурні перетворення в досліджуваному зразку [115], [117], [119].

Відомо, що під час фазового переходу для чистих речовин на температурній залежності показника заломлення $n_D(t)$ спостерігається розрив суцільності (стрибкоподібна зміна n_D) або злам (стрибкоподібна зміна dn_D/dt). Стрибкоподібні зміни n_D від t характерні для точки плавлення чистої речовини. Злам на залежностях $n_D(t)$ спостерігається при фазових переходах другого роду [115]. Для *n*-алканів (основні компоненти технічних парафінів) характерний істотний "стрибок" n_D при фазовому переході [117]. Ця обставина робить рефрактометрію досить точною методикою для дослідження температур фазових переходів у зазначеному класі речовин.

Для дослідження показника заломлення використовували рефрактометр Аббе марки ІРФ-454Б. Показник заломлення вимірювали при довжині хвилі 589 нм (Д-лінія натрію). У роботах [119], [120] було показано, що фулерен C_{60} за малих концентрацій у розчинах тетраліну і о-ксилолу не поглинає світло з довжиною хвилі 589 нм. Невизначеність значень показника заломлення, виміряних рефрактометром ІРФ-454Б, становить не більше ніж $\pm 5 \cdot 10^{-4}$.

Циркуляційний термостат використовувався для підтримання постійної температури під час вимірювання показника заломлення в рідкій і твердій фазах досліджуваних зразків. Термостат був оснащений системою автоматичного регулювання температури. Відхилення температури в термостаті від заданого значення не перевищували $\pm 0,02$ °С. Невизначеність вимірювання температури в термостатованому блоці рефрактометра не перевищувала 0,05 °С.

Технічний парафін є багатоконпонентним розчином. Тому після кристалізації розплавленого парафіну склади твердого зразка на поверхні та в об'ємі можуть незначно відрізнятися. Цей ефект зумовлений різною температурою кристалізації компонентів і процесами термодифузії. Виконане експериментальне

дослідження показує, що значення показника заломлення проб, узяті з різних частин твердого зразка, можуть відрізнятися на величину до 0.001. З метою виключення методичної похибки проби зразків відбирали з рідкої фази, а вимір показника заломлення проводили під час зниження температури в термостаті.

Температурну залежність показника заломлення досліджуваних зразків і значення температур початку та кінця процесу плавлення наведено на рис. 4.3.

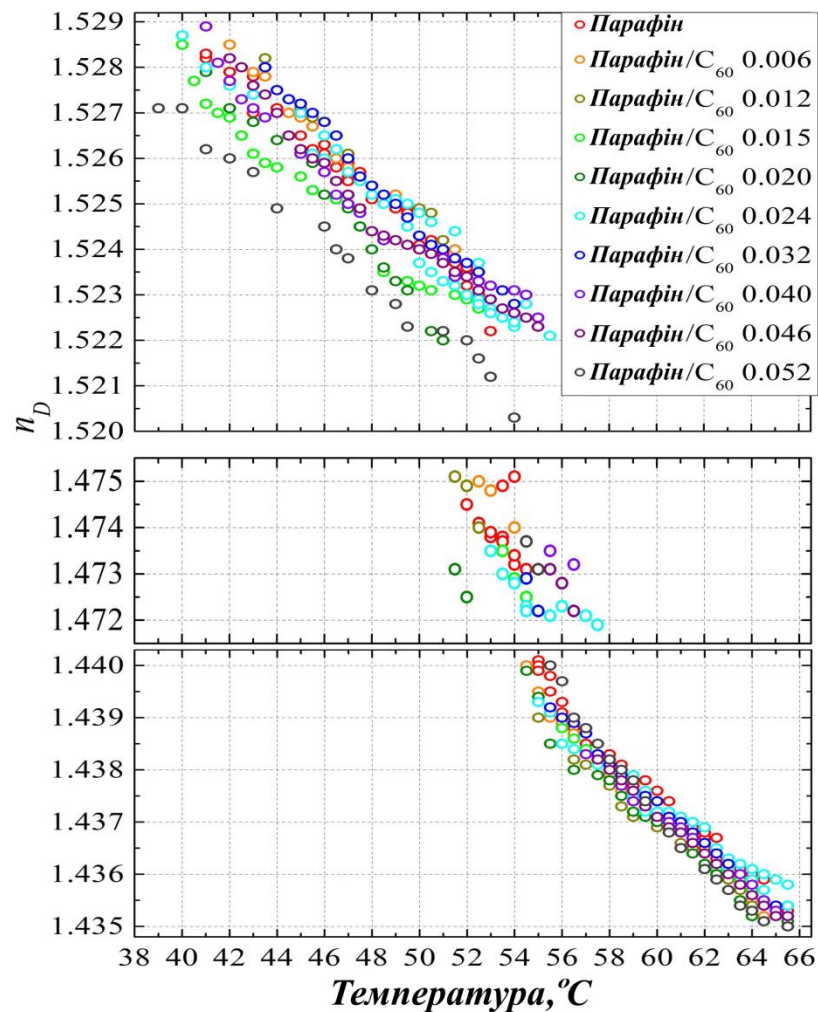


Рисунок 4.3 - Температурна залежність показника заломлення для об'єктів дослідження

Отримані експериментальні дані показують, що ефекти впливу домішок невеликої концентрації фулерена C_{60} на значення показника заломлення незначні за абсолютною величиною. Тому, для зменшення впливу випадкової складової невизначеності вимірювання показника заломлення, аналіз концентраційної

залежності $n_D=f(w)$ при $T = \text{const}$ доцільно виконувати після апроксимації експериментальних даних.

Отримані експериментальні дані були апроксимовані рівнянням (4.3). Коефіцієнти рівняння та його сферу застосування наведено в таблиці 4.1.

$$n_D = a + b \cdot w + c \cdot w^2 + d \cdot w^3 + e \cdot t, \quad (4.3)$$

де a, b, c, d та e - коефіцієнти апроксимаційних рівнянь (4.3); w – масова доля C_{60} в зразках, мас.%; t – температура, °C.

Таблиця 4.1

Коефіцієнти апроксимаційних рівнянь (4.3)

Параметр	Рідка фаза, температури 54...65 °C	Тверда фаза, температури 41...52 °C
Коефіцієнти детермінації R^2	0.969	0.928
Стандартна похибка вимірювань σ	0.000234	0.000456
A	1.46238	1.54634
B	-0.050419	-0.114336
C	2.33985	7.03193
D	-28.4598	-104.0962
E	-0.00041492	-0.00043969

Відхилення експериментальних даних від апроксимаційних наведено на рисунку 4.4.

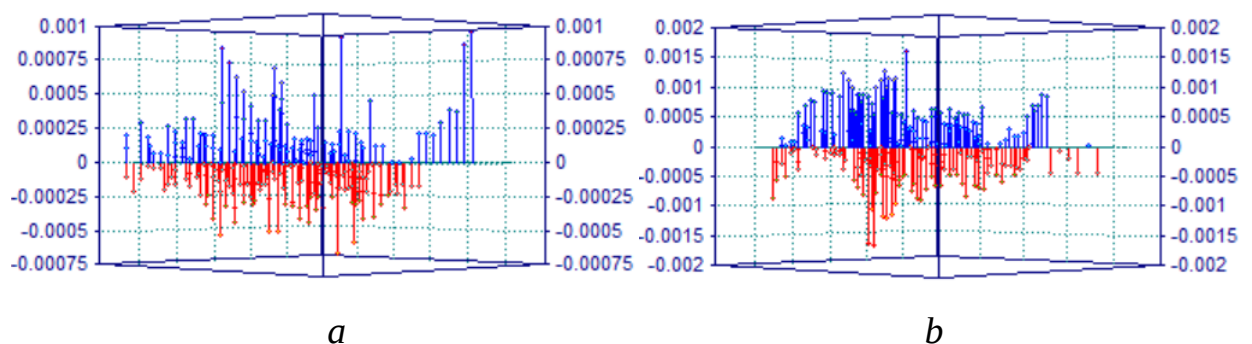


Рисунок 4.4 - Відхилення експериментальних даних від розрахованих за рівняннями (4.3) значень показника заломлення: a - рідка фаза, b - тверда фаза

Виконаний аналіз показує, що розширена невизначеність вимірювань показника заломлення зразків парафін/ C_{60} не перевищувала $5,52 \cdot 10^{-4}$ для рідкої фази і $6,57 \cdot 10^{-4}$ для твердої.

З інформації, наведеної на рисунку 4.3, випливає, що температурні залежності показника заломлення композиційних ТАМ парафін/ C_{60} являють собою сімейство практично еквідистантних прямих ліній. Викривлення прямолінійних залежностей показника заломлення $n_D(t)$ у твердій фазі спостерігається тільки за температур, нижчих за $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оскільки технічний парафін є багатокomпонентною сумішшю високомолекулярних алканів (від C_{19} і вище), то це викривлення відображає ефекти структурних перетворень деяких компонентів у твердій фазі.

У проведених дослідженнях під час повільного охолодження парафіну поблизу температур фазового переходу рідина - тверда фаза спостерігалася друга межа повного внутрішнього відбиття. На думку авторів, її наявність пояснюється появою нової фази (рисунок 4.3). Низка авторів [115] вважають, що за умов незначної швидкості утворення центрів кристалізації в досліджуваному зразку та сильного збільшення в'язкості може виникнути склоподібний стан речовини. Отримані дані показують, що значення показника заломлення цієї фази суттєво відрізняється від показника заломлення парафіну в рідкому та твердому кристалічному станах: рисунок - 4.3. Парафін у склоподібному стані перебуває в рівновазі з твердою фазою, що утворюється під час охолодження. За подальшого зниження температури склоподібна фаза трансформується у тверду фазу.

Під час аналізу отриманих результатів виявлено існування різних ділянок на концентраційній залежності показника заломлення системи парафін/ C_{60} $n_D(w)$ за умови $t = \text{const}$ з двома екстремумами. Точка мінімуму на залежності $n_D(w)$ має своє підтвердження в раніше отриманих даних інших авторів [121]–[128].

Очевидно, що складний характер концентраційних залежностей показника заломлення в рідкій і твердих фазах розчинів парафін/ C_{60} повинен мати термодинамічне обґрунтування. Оскільки теплофізичні властивості речовин і показник заломлення пов'язані між собою [115], наявність екстремумів має проявлятися і на концентраційних залежностях інших теплофізичних властивостей.

На рисунку 4.5 наведено концентраційні залежності показника заломлення на кількох ізотермах у рідкій і твердій фазах

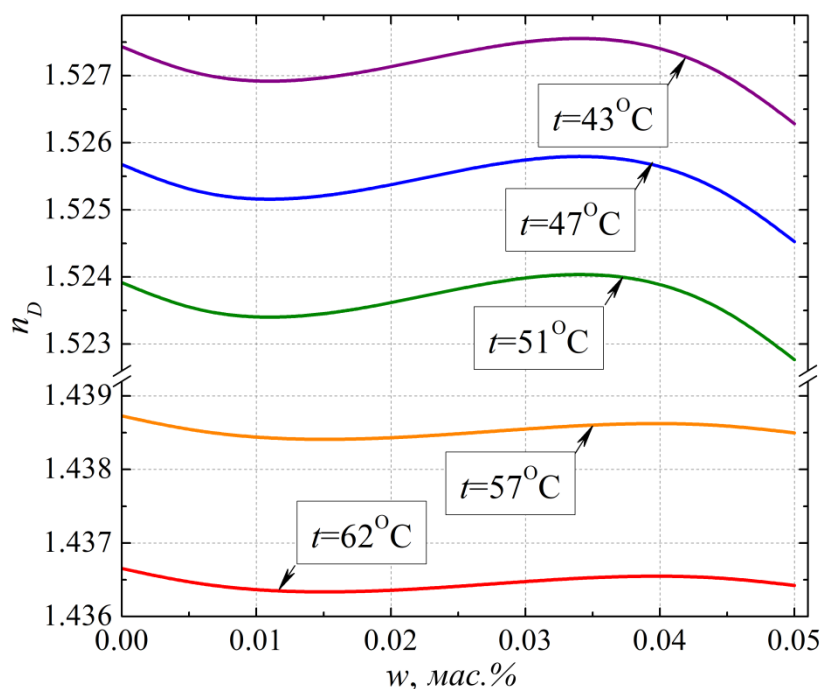


Рисунок 4.5 - Концентраційна залежність показника заломлення в рідкій (57...62 °C) і твердій (43...51 °C) фазах на різних ізотермах

У літературі опубліковано досить багато результатів дослідження впливу домішок фулерена на теплофізичні властивості рідин [82], [116], [121]–[128].

Однак, досі залишаються недостатньо розробленими принципи термодинамічного моделювання властивостей нанофлюїди [119], [123], [129], [130], зокрема розчинів парафін/ C_{60} (у розчині молекула фулерена C_{60} посідає проміжне положення між наночастиною і великою молекулою [82]. На думку низки авторів [126]–[130] ситуація, що склалася, пов'язана з відсутністю коректного врахування впливу наночастинок на структурні зміни в базових рідинах. Причому йдеться не тільки про формування поверхневої фази навколо наночастинок у нанофлюїді, а й про структурні зміни в базових рідинах далеко від наночастинок. Наприклад, ротаційні фазові переходи у твердій фазі високомолекулярних вуглеводнів.

З урахуванням сказаного, значний інтерес становлять властивості розчинів фулеренів у вуглеводнях. У цих розчинах відсутній поверхневий шар молекул

базової рідини навколо молекул C_{60} . Водночас ці розчини виявляють незвичні оптичні, термодинамічні, кінетичні та інші властивості, [82], [116], [121]–[128] складна температурна залежність розчинності фулеренів у деяких розчинниках [82], [116], [124] нелінійний характер зміни деяких теплофізичних властивостей за невеликих концентрацій фулеренів [121]–[123], [125]–[128].

Є кілька гіпотез аномальної зміни властивостей базових рідин у присутності невеликих концентрацій фулерена. Так у роботі [125] автор припускає наявність двох оболонок навколо молекул фулерена - спочатку "розпушеної" ліофобної, потім ліофільної (щільного шару розчинника).

Згадані особливості поведінки фулеренів у розчинах пояснюються передбаченим нещодавно теоретично і виявленим експериментально явищем утворення в розчинах структурних аномалій [125]–[128]. Розчинення фулеренів в ароматичних розчинниках, як правило, супроводжувалося виділенням тепла та зменшенням ентропії, що вказує на структурні перетворення в рідкій фазі розчинника.

Найбільш вичерпне пояснення описаних явищ наведено в роботах Гінсбурга [125]–[128], де сформульовано гіпотезу про появу в рідкій фазі ароматичних вуглеводнів ділянок з нульовою густиною при розчиненні в них фулеренів. Представлена в роботі [125] модель розчинів фулеренів в ароматичних вуглеводнях передбачає формування навколо молекул C_{60} оболонки з нульовою густиною. Об'єм цих оболонок у рідкій фазі неможливо заповнити, оскільки їхній розмір менший за розмір молекул рідини. Наявність таких об'ємів може призвести до зниження густини ароматичних вуглеводнів у разі додавання в них домішок невеликих концентрацій фулерену.

Варто також відзначити нову термодинамічну гіпотезу про причини впливу домішок фулеренів на теплофізичні властивості ароматичних вуглеводнів [121]–[123]. Відповідно до цієї гіпотези невеликі домішки фулерену C_{60} призводять до аномальної зміни флуктуацій густини та об'єму, а також до змін енергії активації молекул ароматичного вуглеводню, внаслідок чого істотно змінюються тиск насичених парів, густина та в'язкість рідини. Отримані дані про показник

заломлення в рідкій фазі композиційних ТАМ парафін/ C_{60} дають змогу стверджувати, що гіпотеза щодо впливу домішок фулерена на флуктуації термодинамічних функцій справедлива і для високомолекулярних н-алканів.

Підтверджують цей висновок дані про концентраційну залежність показника заломлення (див. рисунок 4.5). Значення показника заломлення пов'язані з густиною формулою Лоренца-Лоренца. Тому ефект зменшення показника заломлення в інтервалі концентрацій фулерена від 0 до 0.01 мас. % пов'язаний зі збільшенням флуктуацій густини [121]. З цієї точки зору отримані дані про показник заломлення видаються термодинамічно обґрунтованими. Збільшення показника заломлення в інтервалі концентрацій від 0.01 до 0.035, мабуть, пов'язане з руйнуванням дальнього порядку між молекулами компонентів технічного парафіну (кластерів), що характерно для рідин за параметрів близьких до потрібної точки [131].

Інформація про показник заломлення в діапазоні температур фазового переходу дає змогу точно визначити температури початку та кінця плавлення ТАМ парафін/ C_{60} . Спостереження за зламами на залежностях $n_D(t)$ є ефективним методом реєстрації фазових трансформацій в об'єктах дослідження. Отримані дані про концентраційну залежність температур початку і кінця фазового переходу наведено на рисунку 4.6

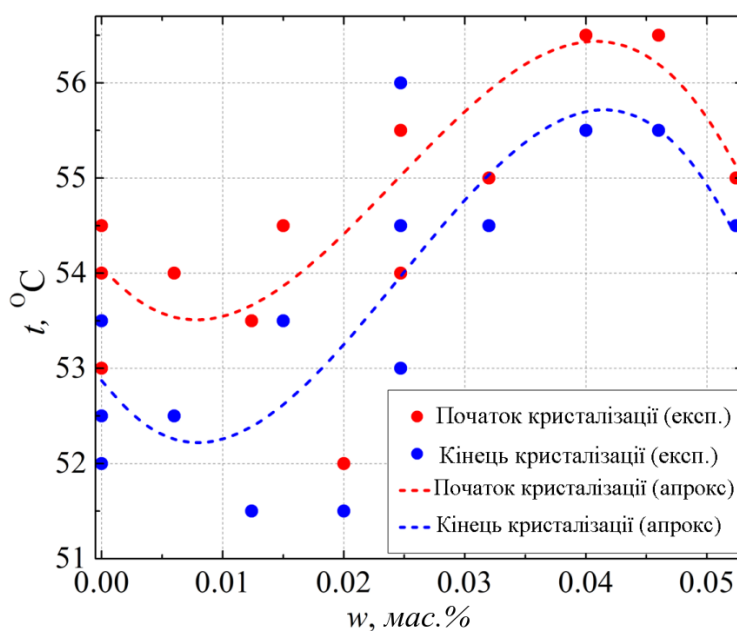


Рисунок 4.6 - Концентр. залежність температур початку та кінця фазового переходу

Аналіз інформації, наведеної на рисунку 4.6, показує, що домішки фулерену впливають на значення температур фазових переходів у зразках. Повторні експерименти показують, що температури плавлення зразків за однакових концентрацій фулеренів у технічному парафіні можуть відрізнятися в межах від 0.5 до 1 °С. Цей ефект має випадковий характер, і характерний для систем, у яких порушується метастабільний стан (присутня переохолоджена рідка фаза).

Концентраційна залежність початку і кінця фазового переходу має складний характер. В інтервалі концентрацій $0 \leq w \leq 0.01$ мас.% домішки C_{60} сприяють зменшенню, а в діапазоні концентрацій $0.01 \leq w \leq 0.04$ мас.% збільшенню температур фазових переходів. Причому слід зауважити, що концентраційні залежності зміни температур фазового переходу подібні за формою і розташуванням точок екстремумів до концентраційних залежностей показника заломлення (див. рисунок 4.6).

Відзначено складний характер концентраційної залежності показника заломлення на ізотермах як у рідкій фазі, так і в твердій системі парафін/ C_{60} . Отримано дані про вплив концентрації C_{60} у парафіні на температури початку і кінця його фазового переходу. Показано, що в інтервалі концентрацій 0...0.01 мас.% C_{60} у парафіні температури початку і кінця фазового переходу зменшуються порівняно з цими параметрами для парафіну, в інтервалі від 0.01 до 0.04 мас. % - збільшуються (перевищуючи для парафіну), а з підвищенням вмісту C_{60} понад 0.04 мас.% - знову зменшуються.

Отримані ефекти зменшення та збільшення показника заломлення на ізотермах і температур початку та кінця кристалізації парафіну пов'язані зі структурними перетвореннями в парафіні в присутності C_{60} . На думку авторів, причиною екстремальної поведінки концентраційної залежності показника заломлення розчинів парафін/ C_{60} є вплив фулерена на величину флуктуацій густини і квазікристалічну структуру рідкої та твердої фази. Ці структурні перетворення в парафіні, своєю чергою, призводять до аналогічних змін концентраційних залежностей температур початку і кінця фазових переходів об'єктів дослідження.

4.2 Термодинамічні властивості композиційних термоакумулювальних матеріалів

Для ефективного застосування матеріалу з фазовим переходом у термоаккумуляторах потрібна достовірна інформація про основні теплофізичні властивості: густина, теплопровідність, температура плавлення, теплота плавлення, теплоємність, в'язкість рідкої фази. На жаль, більшість матеріалів із фазовим переходом, які широко застосовують у термоаккумуляторах СЕУ (парафіни, стеарин тощо), є складними термодинамічними системами. Введення до їхнього складу наноструктурзначно ускладнює прогнозування їхніх теплофізичних властивостей. Отже, отримана експериментальна інформація щодо теплофізичних властивостей таких технічно важливих речовин стосується тільки конкретних зразків і не може бути використана в технічних розрахунках під час проєктування термоаккумуляторів і теплообмінного обладнання СЕУ.

4.2.1 Густина композиційних термоакумулювальних матеріалів

Густину рідкої фази об'єктів дослідження вимірювали пікнометричним методом. Схема експериментальної установки зображена на рисунку 4.7.

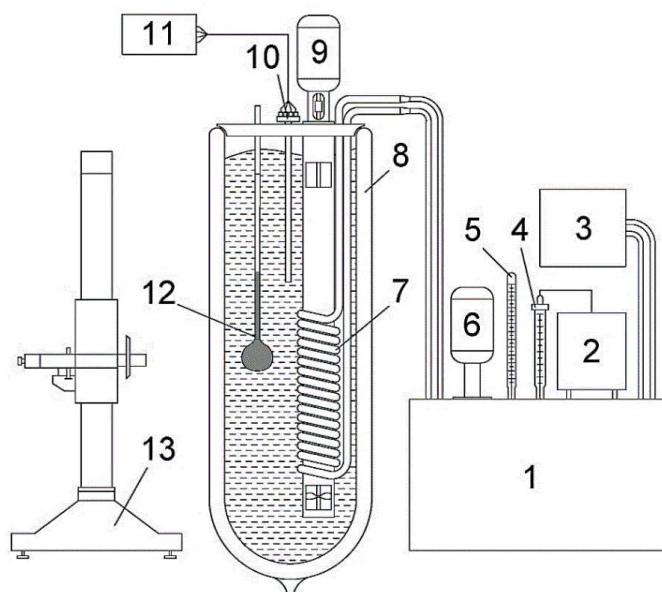


Рисунок 4. 7 - Схема експериментальної установки для дослідження густини ТАМ: 1 - рідинний термостат U10; 2 - система регулювання температури; 3 -

холодильна машина; 4 - контактний термометр; 5 - лабораторний рідинний термометр; 6 - насос-мішалка; 7 - теплообмінник; 8 - скляна посудина Дьюара з термостатуючою рідиною; 9 - мішалка; 10 - платиновий термометр опору WİKA (TR10-A); 11 - цифровий мультиметр (Picotest M3510A); 12 - пікнометр; 13 - катетометр.

Основний елемент експериментальної установки - вимірювальна комірка 12 (скляний пікнометр), розміщений у скляній посудині Дьюара 8. Для встановлення певного температурного режиму в термостаті використовували теплообмінник 7, через який прокачували теплоносії із термостата 1. Температуру в термостаті 8 вимірювали платиновим термометром опору марки 10 WİKA (TR10-A) за допомогою цифрового мультиметра (Picotest M3510A). Вимірювання рівня рідкої фази в пікнометрі проводили катетометром 13. Повний об'єм пікнометра і його об'єми за різних положень кордону розділу парової та рідкої фаз попередньо визначили в тарувальних експериментах із використанням довідкових даних щодо густини води [132]. У тарувальних експериментах здійснювалося зважування порожнього (ретельно промитого і висушеного) пікнометра в повітрі. Потім пікнометр поступово заповнювали еталонною рідиною (дистильованою і деаерованою водою), масу рідини в пікнометрі визначали за результатами зважування на електронних вагах AND GR-30 з невизначеністю $5 \cdot 10^{-7}$ кг. У процесі тарування катетометром КМ-8 вимірювалися відстані від нижнього краю меніска h_m рідини до вершини пікнометра h_o . За результатами тарувальних експериментів було отримано залежність об'єму рідкої фази досліджуваного зразка (см^3) від висоти меніска $\Delta h = h_m - h_o$ у пікнометрі.

$$V'(\Delta h) = a \cdot \Delta h + b, \quad (4.4)$$

де $a = 0,036384$ та $b = 22,892068$ - отримані за результатами тарувальних експериментів коефіцієнти. Розширена невизначеність проведеного тарування пікнометра становить $0,003 \text{ см}^3$.

В експериментах із визначення густини ТАМ масу компонентів заправлену у пікнометр визначали ваговим методом. З метою видалення розчинених газів досліджувані речовини піддавали багаторазовому вакуумуванню після їх охолодження до температури кристалізації.

Густину рідкої фази в умовах експерименту розраховували за формулою

$$\rho' = \frac{m_{NF}}{V'(\Delta h)}, \quad (4.5)$$

де m_{NF} - маса заправленої у вимірювальний осередок речовини; $V'(\Delta h)$ - об'єм вимірювального осередку, заповненого рідкою фазою з урахуванням термічного розширення осередку.

4.2.1.1 Густина композиційних термоакумулювальних матеріалів парафін/фулерен C₆₀

Для ідентифікації та визначення характеристичних параметрів технічного парафіну і композитного ТАМ парафін/C₆₀ (температури фазових переходів) необхідні дані про його густину. Отримані дані про густину парафіну і композиційних ТАМ важливі для інтерпретації результатів експериментального дослідження калоричних властивостей. З цією метою пікнометричним методом було виміряно густину парафіну в твердій і рідкій фазах в інтервалі температур від 0 до 72 °C.

Виміряні значення густини парафіну в рідкій і твердій фазах добре узгоджуються з довідковими даними, отриманими для технічних парафінів із близькою температурою плавлення t_m (див. рисунок 4.8.).

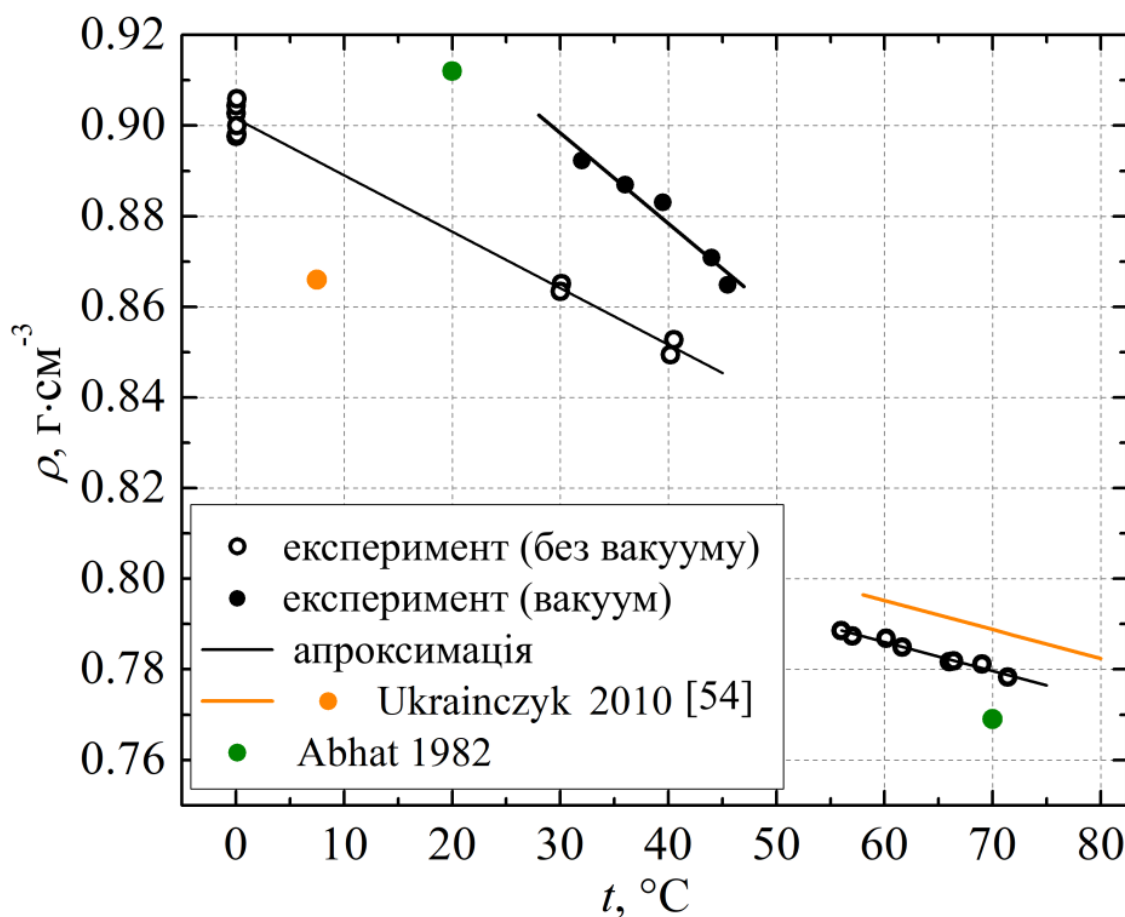


Рисунок 4.8 - Температурна залежність густини твердої та рідкої фаз як для чистих парафінів, так і для технічних парафінів із $t_m=(52,0...54,0) ^\circ\text{C}$ [55] та $t_m=(48,0...50,0) ^\circ\text{C}$ [88].

Густину твердих парафінів вимірювали двічі: з попереднім вакуумуванням зразків і без попереднього вакуумування. Температурні залежності густини парафінів (див. рисунок 4.8), отримані за двома вимірами, практично еквідистантні з різницею приблизно $0,03 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Цю відмінність можна пояснити наявністю розчиненого повітря в попередньо не вакуумованому зразку парафіну.

Отримані експериментальні дані наведено на рисунку 4.9

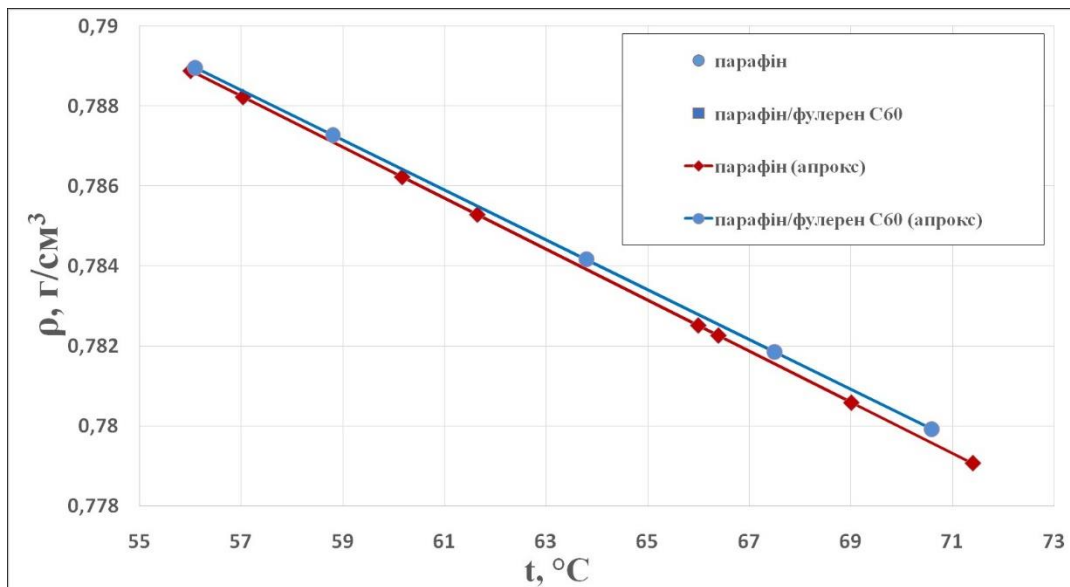


Рис 4.9 - Температурна залежність густини рідкої фази зразків парафіну та парафіну/фулерену C_{60} .

Результати експериментальних даних густини рідкої фази парафіну і парафіну/ C_{60} , а також апроксимаційні значення наведені в Додатку А Таблиця А.1

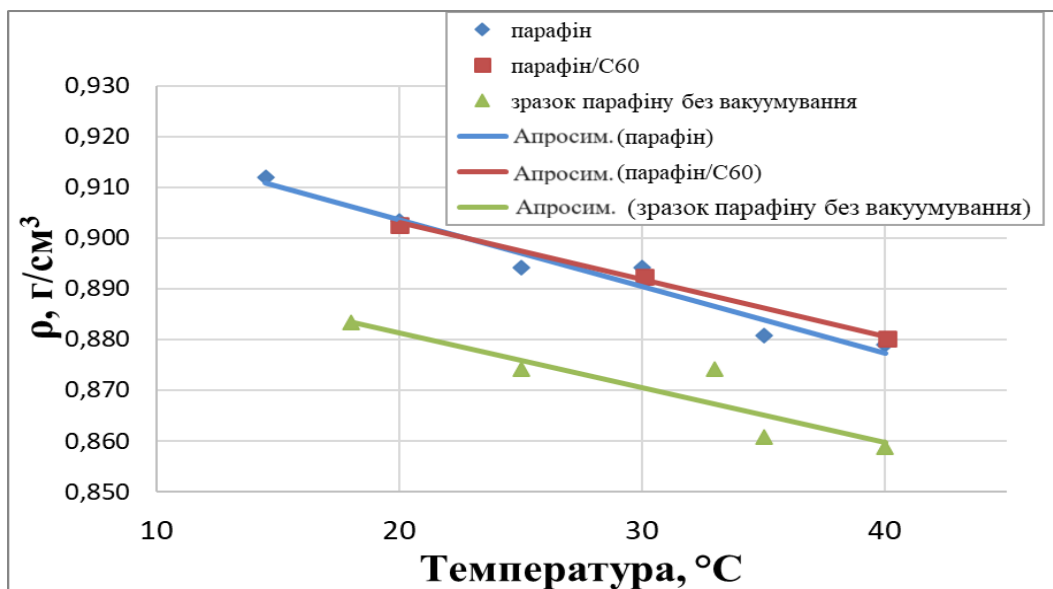


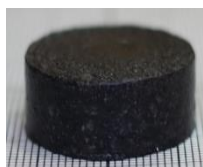
Рисунок 4.10 - Температурна залежність густини твердої фази зразків парафіну та парафіну/ C_{60}

Слід зазначити, що відхилення густини зразків парафін/фулерен C_{60} від густини парафіну перевищують невизначеність отриманих експериментальних

даних. Результати експериментальних даних густини твердої фази парафіну і парафіну/C₆₀ та апроксимаційні значення наведені в Додатку А Таблиця А.2

4.2.1.2 Густина композиційних ТАМ парафін/ТРГ

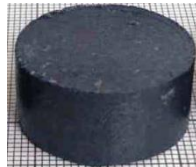
Вимірювання густини твердої фази зразків композиційних термоакумулювальних матеріалів парафін/ТРГ правильної циліндричної форми (див. рисунок 4.11.) виконано ваговим методом за температури 22 °С. Розміри зразків вимірювали мікрометром з точністю 0,01 мм. Чотири зразки кожної концентрації використовували для вимірювання густини.



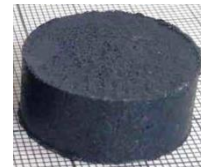
PW/ ТРГ 3.2



PW/ ТРГ 3.6



PW/ТРГ 4.0



PW/ ТРГ 6.5

Рисунок 4.11 - Зразки для вимірювання густини композиційних ТАМ парафін/ТРГ правильної циліндричної форми

Коефіцієнт заповнення пір ТРГ парафіном розраховували за формою

$$k_f = \rho_{PW/EG \text{ exp}} / \rho_{PW/EG \text{ add}} , \quad (4.6)$$

де $\rho_{PW/EG \text{ exp}}$ і $\rho_{PW/EG \text{ add}}$ густини композиційних ТАМ, виміряні та розраховані за правилом адитивності відповідно.

Реальну густину ТРГ (без урахування пір) у композиційному ТАМ прийнято рівною 2,20 г/см³. Таке значення було прийнято відповідно до наявних у літературі даних: рентгенівська густина графіту становить 2,24 г/см³ [133], [134], реальна густина розширеного графіту як наповнювача становить 2,25 г/см³ [135], справжня густина ТРГ за SGL Carbon становить 2,190 г см⁻³ [136].

Залежності густини зразків ТАМ у твердій фазі від концентрації ТРГ подано на рисунку 4.12. На вставці до рисунка 4.12 показано значення коефіцієнта заповнення пір залежно від концентрації ТРГ.

Інформація, наведена на рисунку 4.12, дає змогу дійти висновку, що, дані щодо густини, отримані за адитивністю, не узгоджуються з експериментальними даними, що пояснюється зменшенням ступеня заповнення пір ТРГ парафіном зі збільшенням концентрації графіту. З точки зору практичного застосування, ступінь заповнення пір має бути найбільшою. Більший ступінь заповнення пір ТРГ парафіном сприяє зростанню термоакумулювальної здатності композиційного ТАМ.

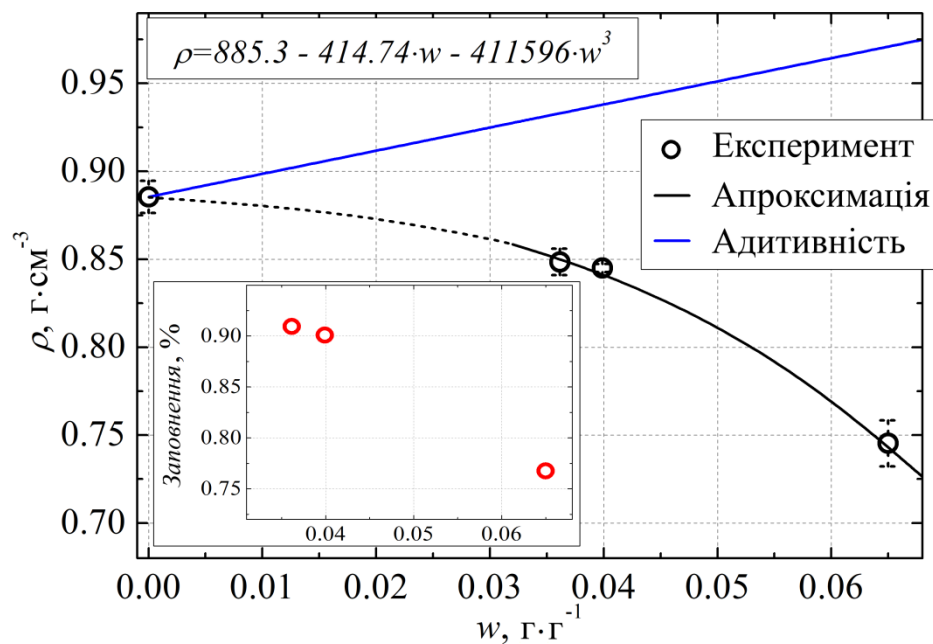


Рисунок 4.12. Концентраційна залежність густини композиційних ТАМ парафін/ТРГ за температури 22°C; вставка: концентраційна залежність коефіцієнта заповнення пор парафіном

Інформація, наведена на рисунку 4.12, дає змогу дійти висновку, що, дані щодо густини, отримані за адитивністю, не узгоджуються з експериментальними даними, що пояснюється зменшенням ступеня заповнення пір ТРГ парафіном зі збільшенням концентрації графіту. З точки зору практичного застосування, ступінь заповнення пір має бути найбільшим. Більший ступінь заповнення пір ТРГ парафіном сприяє зростанню термоакумулювальної здатності композиційного ТАМ.

Існує кілька пояснень щодо високого вмісту повітря в отриманих ТАМ. Рідкі парафіни мають високий вміст розчиненого повітря [113], [137], [138], що перешкоджає повному заповненню пір ТРГ під час отримання композиційних ТАМ. Крім того, повітря просочується в тріщини твердого парафіну, що утворилися під час його стиснення під час кристалізації [113], [114], [137], [138]. Наскільки відомо, роботи, присвячені дослідженню вмісту повітря в парафіні при приготуванні та вимірюванню теплофізичних властивостей композиційних ТАМ на основі парафіну, відсутні. Однак існують дослідження [137]–[139], в яких ця проблема висвітлюється. У роботі [137] парафін передбачалося плавити під вакуумом і пошарово заповнювати ним радіатор, щоб забезпечити відсутність внутрішніх пустот і бульбашок повітря. У роботі [138] зазначено, що перед вимірюванням теплопровідності рідкий н-октадекан у вигляді ТАМ необхідно ретельно дегазувати. Імовірність подальшого розчинення повітря і його проникнення під час кристалізації при промисловому застосуванні ТАМ у роботах не враховувалася. У роботі [139] для вирішення цієї проблеми, пов'язаної з можливістю зміни властивостей парафіну присутністю розчиненого повітря, було запропоновано вибір відповідного контейнера для ТАМ.

На рисунку 4.13 наведено температурні залежності густини композиційних ТАМ парафін/ТРГ, отримані двома методами: простим змішуванням компонентів і з використанням вакуумного просочення ТРГ. Температурні залежності густини парафіну, отримані за двома вимірами, практично еквідистантні з різницею приблизно $0,03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Цю різницю можна пояснити наявністю розчиненого повітря в попередньо не вакуумованій пробі зразка парафіну.

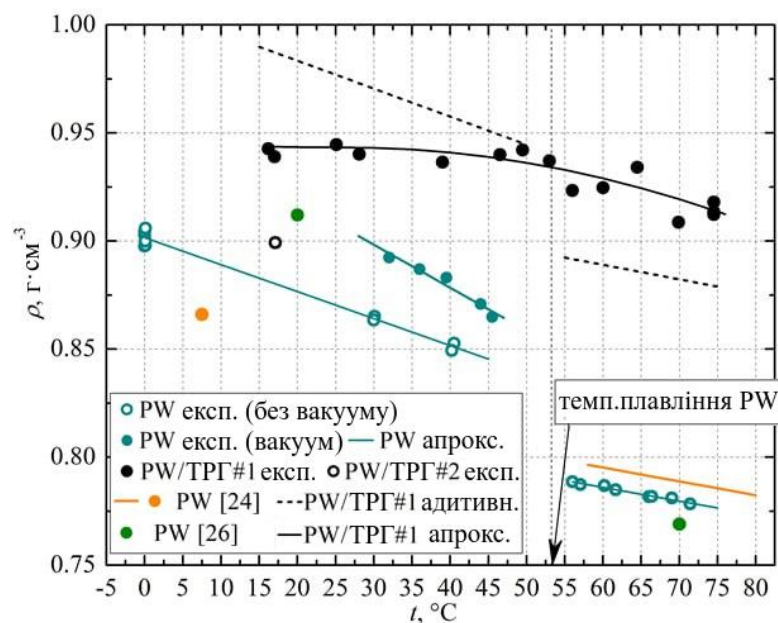


Рисунок. 4.13 Температурна залежність густини твердої та рідкої фаз для чистих парафінів, парафін/ТРГ#1 і парафін/ТРГ#2, а також для промислових парафінів з $t_m=52,0-54,0^{\circ}\text{C}$ [55] і $t_m=48,0-50,0^{\circ}\text{C}$ [88]

У результаті проведених досліджень було виявлено суттєві відхилення значень густини для парафін/ТРГ, розрахованих за правилом адитивності та отриманих експериментально. Цей факт можна пояснити таким чином. У процесі приготування композиційних ТАМ (при температурі вище 70°C) формується матриця ТРГ з рідким парафіном між частинками ТРГ і в їхніх порах. Матриця ТРГ незначно змінює свій об'єм у разі зниження температури, при цьому парафін може кристалізуватися в наявних умовах з утворенням "пухкої" структури (відмінної від структури, що утворюється під час кристалізації у вільному об'ємі) або розтріскуватися. У пори, що утворюються, може потрапляти повітря. Цей ефект підтверджується також відхиленням експериментальних і розрахованих за правилом адитивності даних для густини зразків парафін/ТРГ. Відхилення експериментальних і розрахованих за адитивністю даних для парафін/ТРГ у діапазоні, вищому за температуру плавлення парафіну ($55-75^{\circ}\text{C}$), можна пояснити наявністю розчиненого повітря в рідкому парафіні. Вимірювання густини парафін/ТРГ у тому самому температурному діапазоні проводили після попереднього вакуумування.

Пористість (вміст повітря) зразків парафін/ ТРГ оцінювали за температури 17°C. Слід зазначити, що розрахункове значення пористості залежить від температури (зі зміною температури може відбуватися зміна кристалічної структури та деаерація парафіну).

Проведені дослідження показують, що частка пір, не заповнених парафіном, у зразку, отриманому змішанням парафіну і ТРГ, становила 7,50 об. % проти 4,75 об. % для композиційного зразка ТАМ, отриманого з використанням методики вакуумного просочення. Отже, використання методу з попереднім вакуумуванням компонентів ТАМ призвело до більш високого ступеня заповнення пір ТРГ парафіном. Більший ступінь заповнення пір ТРГ парафіном призводить до більш високих значень теплопровідності та теплоти фазового переходу композитного ТАМ (за рівної концентрації ТРГ).

Так само, було показано, що для композиційного ТАМ парафін/ТРГ був відсутній "стрибок" щільності при фазовому переході. Ці висновки мають важливе практичне значення, тому що збереження форми композиційних термоакумулювальних матеріалів за розмитого фазового переходу парафіну є корисним ефектом з практичної точки зору. Фазовий перехід не буде супроводжуватися значною зміною об'єму композиційних ТАМ парафін/ТРГ, яка для парафіну, що розглядається в даній роботі, становить 8,5 %, а за даними інших авторів близько 10 %[55].

4.3 В'язкість і теплопровідність композиційних ТАМ у різних агрегатних станах

Інформація про коефіцієнти переносу композиційних ТАМ представляє великий науковий і практичний інтерес як на стадії проєктування термоаккумуляторів, так і на стадії їх експлуатації.

В'язкість ТАМ у рідкій фазі є однією з важливих теплофізичних властивостей для їхнього практичного застосування як ТАМ. Значення цієї властивості безпосередньо впливає на інтенсивність процесів конвективного теплообміну в

рідкій фазі в термоаккумуляторах, визначають величину витоку термоакумулювального матеріалу з пористої матриці (ТРГ).

Дослідження теплопровідності композиційних ТАМ з фазовим переходом пов'язане зі значними експериментальними труднощами. Для детального аналізу доцільності застосування в промисловості тих чи інших композиційних ТАМ потрібно володіти інформацією про їхню теплопровідність як у рідкій, так і в твердій фазах з метою вивчення температурних полів за об'ємом термоаккумулятора під час їхньої експлуатації, визначення часу заряджання і розряджання термоаккумулятора.

4.3.1 Дослідження в'язкості композиційних ТАМ

Експериментальні дослідження в'язкості ТАМ у рідкій фазі наведено у великій кількості опублікованих робіт [140]–[145]. Як правило, в'язкість базової рідини збільшується з концентрацією наночастинок та їхнього розміру, а також залежить від їхньої форми. Однак отримані дані залишаються досі суперечливими. Наприклад, у роботі [146] показано, що для нанофлюїду пропіленгліколь/оксид кремнію за концентрації наночастинок 0,2% в'язкість зменшується в інтервалі температур від 29 до 140 °С. Автори припустили, що взаємодія між наночастинами і пропіленгліколем спричиняє порушення водневих зв'язків між молекулами пропіленгліколю, що призводить до зниження в'язкості нанорідини порівняно з чистим пропіленгліколем. У [142] було показано, що для нанофлюїдів промислових теплоносіїв (на основі алкілзаміщених ароматичних вуглеводнів) і наночастинок міді динамічна в'язкість незначно збільшувалась порівняно з базовою рідиною при температурі 125 °С і вище. Складний характер впливу фулерена C₆₀ на в'язкість о-ксилолу розглядається в роботі [123].

Тому експериментальна інформація про в'язкість парафінів і нанофлюїдів на їхній основі необхідна як для розроблення фізичних моделей розрахунку в'язкості нанофлюїдів, так і для вивчення процесів теплообміну в термоаккумуляторі та дослідження процесів витоку парафіну з пористих структур (ТРГ).

Для дослідження кінематичної в'язкості ТАМ було використано капілярний метод. Вимірювання проводилися на експериментальній установці, схему якої наведено на рисунку

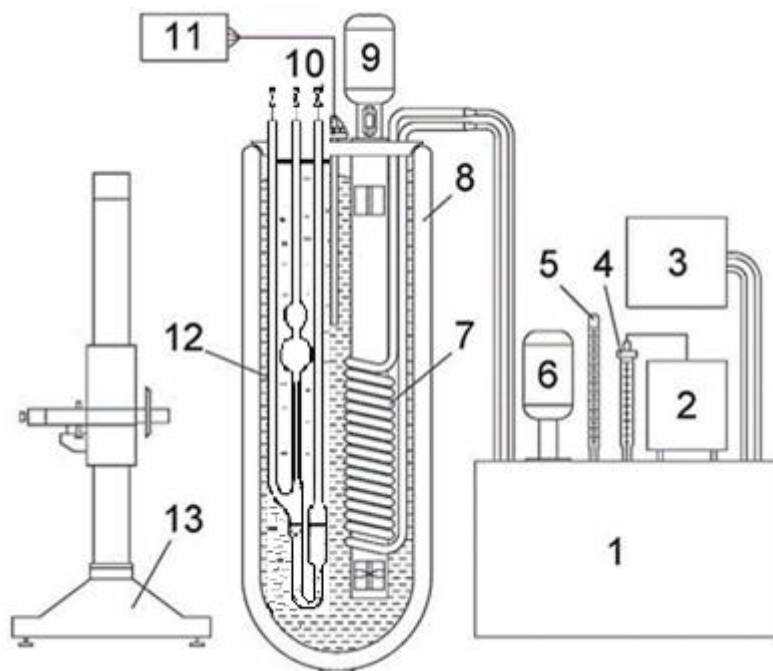


Рисунок 4.14 - Схема експериментальної установки для дослідження в'язкості ТАМ: 1 - рідинний термостат U10; 2 - система регулювання температури; 3 - холодильна машина; 4 - контактний термометр; 5 - лабораторний рідинний термометр; 6 - насос-мішалка; 7 - теплообмінник; 8 - скляна посудина Дьюара з термостатуючою рідиною; 9 - мішалка; 10 - платиновий термометр опору WKA TR10-A; 11 - цифровий мультиметр Picotest M3510A; 12 - віскозиметр; 13 - катетометр.

Основним елементом установки є скляний капілярний віскозиметр 12 з висячим рівнем типу ВПЖ-2 (ГОСТ 10028-81). Візуальні спостереження за рівнем рідини в капілярному віскозиметрі 12 проводилися за допомогою катетометра 13. Для виключення сорбції вологи з навколишнього середовища на кожному з колін віскозиметра встановлювали вентилі 5, які відкривали тільки під час проведення вимірювань.

Віскозиметр розміщувався в скляному термостаті 8. Для встановлення температурного режиму в термостаті використовувався теплообмінник 7, через який прокачували теплоносій із допоміжного термостата 1. Створення

рівномірного температурного поля в термостаті 8 забезпечувала мішалка 9. Температуру в термостаті 8 вимірювали платиновим термометром 10 за допомогою цифрового мультиметра Picotest M3510A.

Кінематичну в'язкість нанорідини розраховували за формулою

$$\nu = \frac{g}{g_0} \cdot \tau \cdot K, \quad (4.7)$$

де ν – кінематична в'язкість, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; g – прискорення вільного падіння в місці вимірювання (на широті Одеси $9,8073 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$); τ – час витікання рідини через капіляр, с; K – стала віскозиметра, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-2}$; g_0 – стандартне значення прискорення вільного падіння, $g_0 = 9,80665 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$.

Під час розрахунків використовували дані про коефіцієнт розширення скла, з якого виготовлено віскозиметр, (наведені заводом-виробником у паспортах віскозиметрів). Вимірювання часу витікання рідини здійснювалися багаторазово з метою зменшення випадкової складової похибки отриманих даних. Час витікання парафіну у віскозиметрі перебуває в діапазоні 214 - 300 секунд. На рисунку представлено результати дослідження кінематичної в'язкості парафіну та парафін/фулерен C_{60}

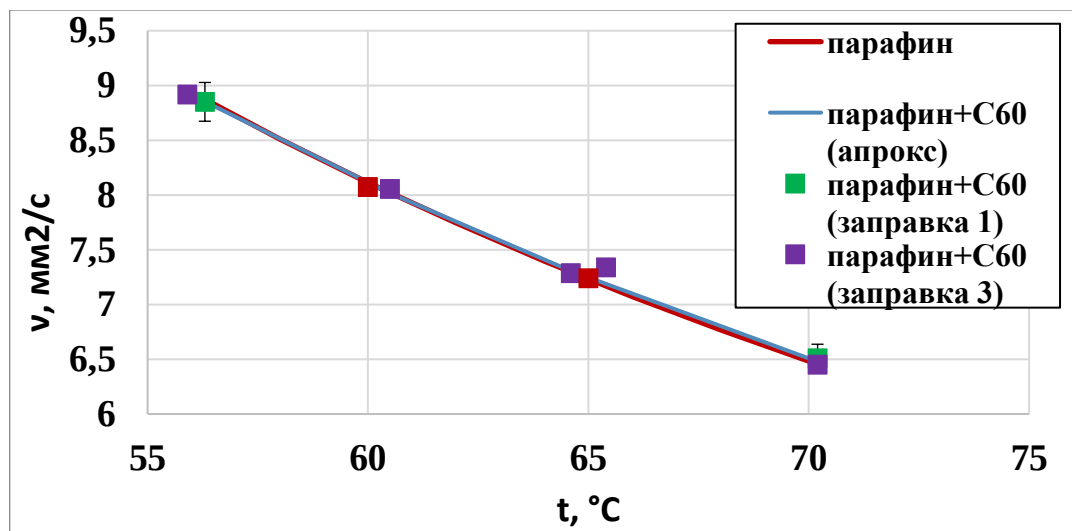


Рисунок 4.15- Температурна залежність кінематичної в'язкості парафіну та парафіну/ C_{60} з концентрацією C_{60} $0,000746 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$

Результати експериментального дослідження кінематичної в'язкості об'єктів дослідження наведено в Додатку А Таблиця А.3

Отримані експериментальні дані щодо в'язкості парафіну та нанофлюїдів парафін / C₆₀ були апроксимовані рівнянням

$$\lg(\lg(\nu + 0.8)) = a \cdot \lg(T) + b, \quad (4.8)$$

де T - абсолютна температура, К; ν - кінематична в'язкість, мм²·с⁻¹; a , b - коефіцієнти апроксимаційного рівняння.

Значення коефіцієнтів апроксимаційного рівняння (4.8) наведено в Додаток Б Таблиця Б.1

Відхилення експериментальних даних від апроксимаційної залежності наведено на рисунку 4.16

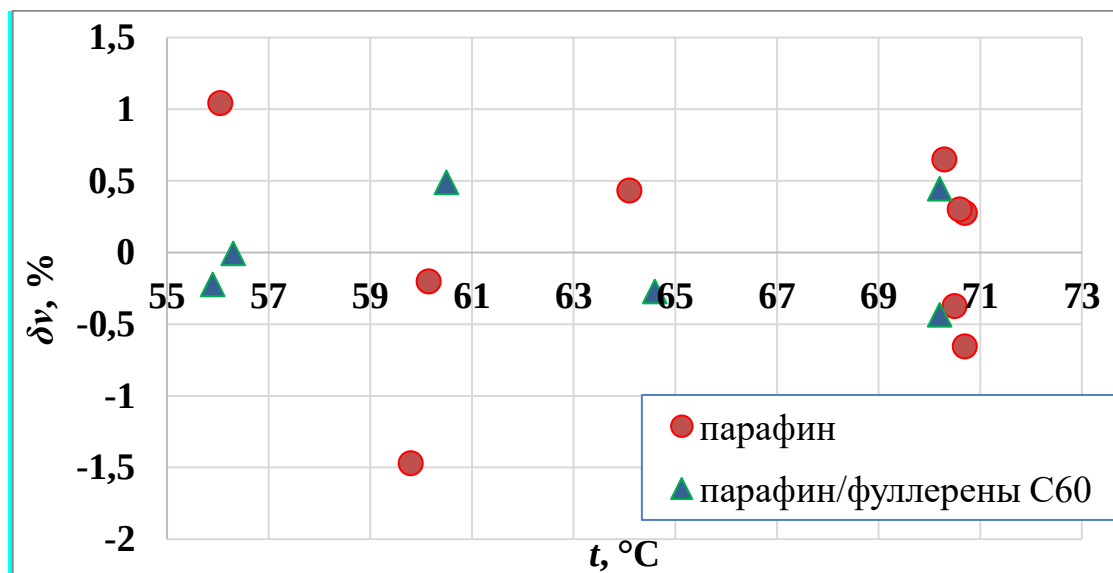


Рисунок 4.16 Відхилення експериментальних даних щодо в'язкості зразків парафіну та парафіну/C₆₀ з концентрацією C₆₀ 0,000746 г·г⁻¹ від апроксимаційної залежності

4.3.2 Дослідження теплопровідності композиційних ТАМ

Аналіз опублікованих робіт [147], [148] показує, що більшість авторів констатують значне збільшення теплопровідності не тільки нанофлюїдів з наночастками, що мають високу теплопровідність (вуглецеві нанотрубки, наночастки металів, наприклад золото або мідь), а й нанофлюїдів з наночастками

інших невисокотеплопровідних матеріалів. Для пояснення причин збільшення теплопровідності матеріалів із вмістом наноструктур наразі пропонується кілька основних механізмів [148]:

- броунівський рух наночастинок;
- утворення високотеплопровідного шару (з товщиною молекулярного рівня) на межі розділу рідина-наночастинка;
- балістичне перенесення теплової енергії всередині індивідуальної наночастинок та між наночастинками, що відбувається під час їхнього контакту;
- вплив кластеризації наночастинок, утворення об'ємних структур із наночастинок у рідині.

З основних чинників, що впливають на теплопровідність нанофлюїдів, найважливішими є такі:

- спосіб отримання нанофлюїду та методика його підготовки до досліджень;
- розмір і форма наночастинок, їх концентрація;
- здатність наночастинок утворювати кластери, розміри кластерів;
- температура і тиск;
- присутність поверхнево-активних речовин;
- тип і властивості базових рідин;
- методика проведення експерименту.

4.3.2.1 Схема установки та методики проведення досліджень

Під час дослідження теплопровідності, крім перерахованих вище чинників, важливо враховувати адаптацію методики проведення експерименту до специфічних особливостей нанофлюїдів: впливу конвективної складової, ефекту конвекції "пічної труби", впливу дифузійних ефектів, впливу випромінювання і перевипромінювання для нанофлюїдів на основі базових рідин, напівпрозорих в інфрачервоному просторі спектра.

Найбільшу кількість експериментальних даних до теперішнього часу отримано різними дослідниками за допомогою нестационарного методу нагрітої нитки. Цей метод використовувався багатьма авторами для дослідження

теплопровідності різних однофазних рідин [149]–[151]. Таке широке застосування нестационарного методу нагрітої нитки пояснюється наявністю низки переваг перед іншими методами досліджень:

- відносна простота конструкції вимірювального вузла;
- метод забезпечує достатню точність для однофазних середовищ;
- метод досить експресивний (процес вимірювання займає не більше кількох секунд).

Теорія цього методу ґрунтується на одновимірному розв'язанні рівняння Фур'є для лінійного джерела теплоти, яке розглядається як нескінченно довга тонка нитка, що розсіює тепло в нескінченне середовище.

Проведений аналіз опублікованих даних [149]–[151] показує, що під час вивчення теплопровідності нанофлюїдів найраціональніше використовувати метод нагрітої нитки, оскільки під час реалізації цього методу можна практично усунути можливість адсорбції наночастинок на тонкий нагрітий дріт у вимірювальній комірці.

4.3.2.2 Опис експериментальної установки і методика проведення досліджень теплопровідності в рідкій фазі

Для експериментального дослідження теплопровідності композиційних ТАМ було створено вимірювальну комірку, що реалізує нестационарний метод нагрітої нитки (дроту). Конструкцію вимірювального пристрою показано на рисунку 4.17. Зображення вимірювального пристрою в скляному рідкому теплообміннику наведено на рисунку 4.18.

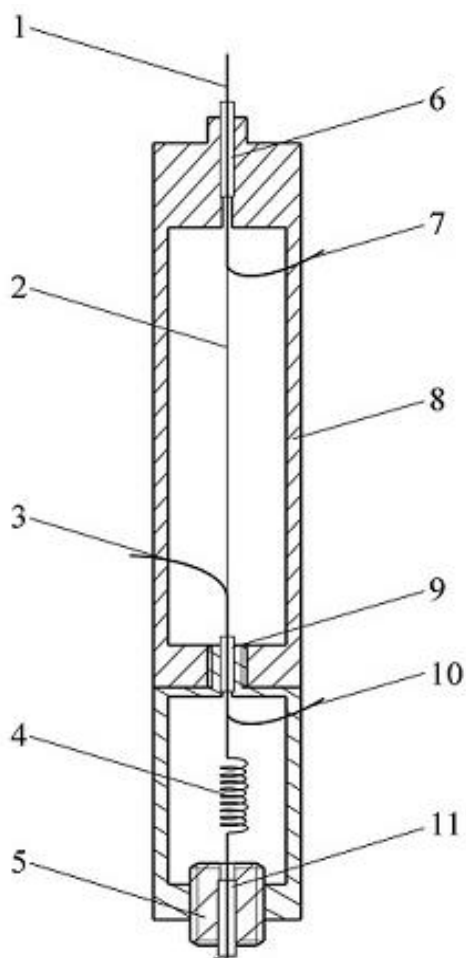


Рисунок 4.17 –
Конструкція осередку для
вимірювання теплопровідності
рідин: 1- струмові дроти, 2 -
платинова нитка, 3, 7 -
потенційні дроти, 4 - пружина, 5
- вузол натягу, 6, 9, 11 - скляні
капіляри, 8 - каркас



Рисунок 4.18 –
Зображення вимірюваного
пристрою в скляному рідинному
теплообміннику

Основним елементом вимірювальної комірки є термометр опору, виготовлений із платинового дроту діаметром 50 мкм і довжиною 61 мм. Робочу ділянку нитки припаяно до струмопровідних дротів діаметром 0,1 мм, верхній з яких запаяно в скляному капілярі, призначеному для його центрування. Під час досліджень теплопровідності рідин необхідна максимальна симетричність температурного поля. Нижній дріт, що підводить струм через ізолюючий скляний

капіляр, приєднаний до вольфрамової пружини, яка, своєю чергою, змонтована у вузлі натягу. Натяг пружини здійснювався вантажем масою 2 г і фіксувався стопорним гвинтом. Така конструкція дає змогу забезпечити постійний у часі та незалежний від параметрів стану натяг робочої нитки і створити умови для стабільної роботи нитки як термометра опору. Вищевказані елементи вимірювальної комірки змонтовані всередині каркаса, виготовленого з латуні діаметром 12 мм.

Методика вимірювання теплопровідності нестационарним методом нагрітої нитки ґрунтується на розв'язанні рівняння Фур'є для лінійного джерела тепла, що являє собою нескінченно довгу і тонку нитку (дріт), яка розсіює тепло в нескінченне середовище.

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \Delta T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right), \quad (4.8)$$

де $\Delta T = T - T_0$, T – кінцева температура, T_0 – початкова температура, r – відстань у радіальному напрямку, τ – час, D – коефіцієнт термодифузії.

Граничні умови можуть бути записані у вигляді рівнянь

$$\text{при } \tau = 0 \text{ та } r = 0 \quad \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ r \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} = -\frac{q}{2\pi k}; \quad (4.9)$$

$$\text{при } \tau \geq 0 \text{ та } r = \infty \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \{ \Delta T(r, \tau) \} = 0, \quad (4.10)$$

де q - густина теплового потоку для нескінченно тонкого лінійного джерела тепла.

З урахуванням цих умов зміну температури в радіальному напрямку від джерела тепла можна подати у вигляді рівняння

$$\Delta T(r, \tau) = T(r, \tau) - T_0 = \frac{q}{4\pi k} Ei \left(\frac{r^2}{4D\tau} \right), \quad (4.11)$$

а для будь-якої фіксованої в радіальному напрямку відстані зміну температури можна подати у вигляді

$$\Delta T_2 - \Delta T_1 = \frac{q}{4\pi k} \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right). \quad (4.12)$$

З формули випливає, що графік зміни температури як функція логарифма часу являє собою пряму лінію, а нахил цього графіка пропорційний коефіцієнту теплопровідності, який може бути розрахований за формулою

$$k = \frac{q}{4\pi} \frac{d \ln(\tau)}{d\Delta T}. \quad (4.13)$$

Таким чином, для розрахунку теплопровідності з даних, отриманих в експерименті, необхідно вимірювати тепловий потік і зміну температури з часом у тій області, де спостерігається лінійна залежність температури від логарифма часу. Як приклад на рисунках 4.19 і 4.20 показано графіки цих залежностей (вимірювання проводили з кроком 0,02 с) [150].

З наведених графіків випливає, що лінійна залежність температури від логарифма часу реалізується в діапазоні мінус $2 \leq \ln \tau \leq 0$ за різних теплових навантажень. При $\ln \tau \leq -2$ та при $\ln \tau \geq 0$ невиконання граничних умов призводить до нелінійності залежності температури від $\ln \tau$ і, як наслідок, до помилок у розрахунку коефіцієнта теплопровідності.

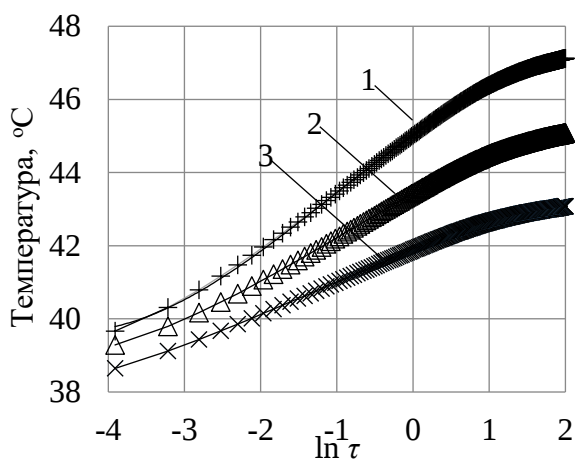


Рисунок 4.19 – Залежність температури нитки (дроту) від логарифма часу в перші 7 секунд періоду часу 0,14 1,0 секунд експерименту за різних нагрівальних струмів (ізопропанол): 1 – 400 мА; 2 – 350 мА; 3 – 300 мА

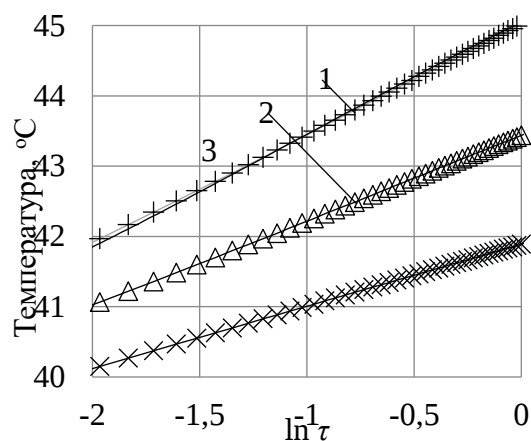


Рисунок 4.20 – Залежність температури нитки (дроту) від логарифма часу в період часу 0,14 1,0 секунд експерименту за різних нагрівальних струмів (н-нонан): 1 – 400 мА; 2 – 350 мА; 3 – 300 мА

Аналіз отриманих даних для різних часових діапазонів показує, що розширена невизначеність результатів вимірювань теплопровідності не перевищує 2,0% [150].

Схему експериментальної установки наведено на рисунку 4.33. Вимірювальний осередок міститься в скляному теплообміннику, через який за допомогою термостата прокачували термостатуючу рідину. Термостат забезпечував підтримання постійної температури з відхиленнями не більше $\pm 0,03\text{K}$ у необхідному діапазоні температур.

Контрольні вимірювання теплопровідності були проведені з використанням еталонних рідин (ізопропанол і н-нонан) у діапазоні температур $20^{\circ}\text{C} \leq t \leq 80^{\circ}\text{C}$. Ізопропанол і н-нонан було обрано еталонними речовинами, оскільки для цих рідин коефіцієнт теплопровідності добре вивчено різними методами (як стаціонарними, так і нестаціонарними), а їхню теплопровідність визначено з урахуванням напівпрозорості в інфрачервоному діапазоні спектра.

Схема експериментальної установки для вимірювання теплопровідності рідин наведена на рисунку 4.21

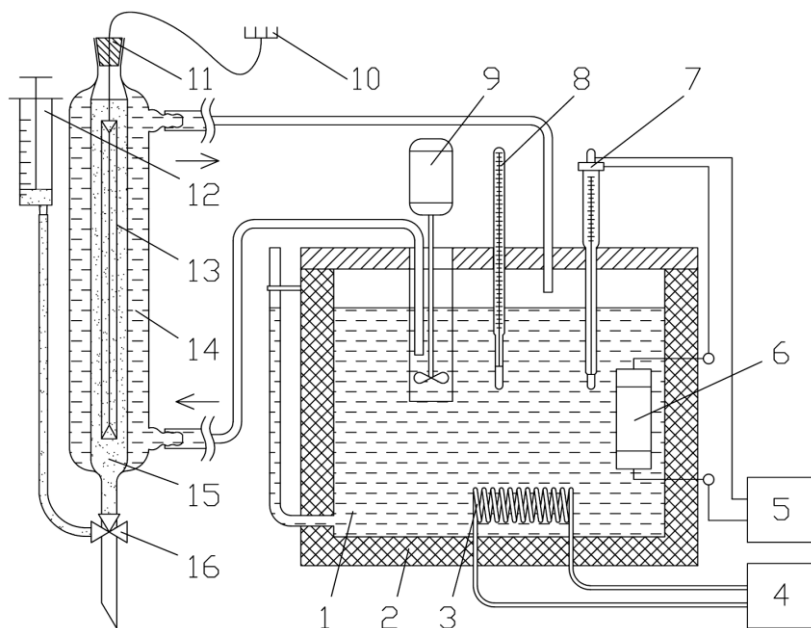


Рисунок 4.21 - Схема експериментальної установки для вимірювання теплопровідності рідин за атмосферного тиску і температур вище 273 К:

1 - рідинний термостат; 2 - ізоляція; 3 - теплообмінник; 4 - холодильна машина; 5 - система регулювання температури; 6 - електричний нагрівач; 7 - контактний термометр; 8 - термометр контролю температури термостата; 9 - насос-мішалка; дроти; 11 - вузол ущільнювача; 12 - шприц для заправлення зразка в вимірювальну комірку; 13 - вимірювальна комірка; 14 - скляний теплообмінник проточного типу; 15 - рідина, яка досліджується; 16 - триходовий вентиль.

Для заповнення вимірювального осередку досліджуваною рідиною використовувався заправний шприц. Досліджувана рідина самопливом, з невеликою швидкістю заповнювала простір усередині і зовні вимірювальної комірки. Така конструкція давала змогу без особливих зусиль проводити заміну досліджуваних зразків, промивання й очищення вимірювального осередку.

Електричні дроти із зони робочих температур у вимірювальні прилади виводилися через вузол ущільнювача спеціальної конструкції. З метою зменшення електричного опору були використані мідні дроти діаметром 0,35 мм.

Частину отриманих нестационарним методом нагрітої нитки експериментальних даних про теплопровідність н-нонану та ізопропанолу наведено в Додатку А Таблиця А.4 експериментальні дані щодо теплопровідності н-нонану. Аналіз цих результатів показав, що відхилення отриманих даних щодо теплопровідності н-нонану за малих значень сили струму незначною мірою відрізняються від стандартних довідкових даних [152] у межах похибок експерименту.

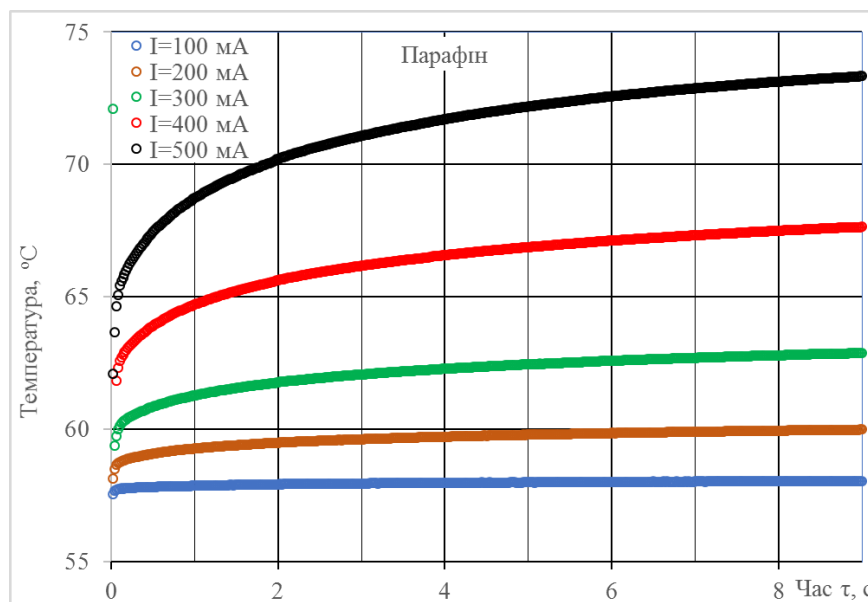


Рисунок 4.22 - Залежність температури нитки від часу нагріву за різних нагрівальних струмів для парафіну

Приклад результатів вимірювань теплопровідності парафіну за початкової температури 57 °C на вимірювальному пристрої, що реалізує "класичний" варіант нестационарного методу нагрітої нитки, показано на рисунку 4.22 у вигляді залежності температури нитки від часу нагрівання з "кроком" за часом 0,02 с за різних значень струму, що гріє. Як видно з наведеного графіка, практично в усьому діапазоні вимірюваних параметрів кут нахилу лінії, що виражає залежність температури від $\ln t$, змінюється незначно.

4.3.2.3 Опис методики проведення досліджень теплопровідності у твердій фазі

Для вимірювання теплопровідності досліджуваних зразків композиційних ТАМ використовувався прилад Hot Disk TPS 2500 S (центр сонячної енергетики CICenergiGUNE, Іспанія. Дослідження проведено в рамках наукового співробітництва з ОНТУ). Це широко застосовуваний на практиці універсальний прилад, призначений для дослідження теплопровідності, температуропровідності та питомої теплоємності більшості типів матеріалів. Під час виконання вимірювань було застосовано All Karton сенсор діаметром 2 мм, призначений для проведення вимірювань теплопровідності в об'ємі ізотропних зразків. Методика експерименту

відповідала стандарту ISO 22007-2. Невизначеність вимірювань теплопровідності по паспорту приладу не перевищує 5%. Під час вимірювання було комбінувано різні зразки та різні сторони зразків композитних ТАМ

4.3.2.4 Результати дослідження теплопровідності композиційних ТАМ парафін/ТРГ

Вимірювання проводилися в діапазоні температур від 25 до 65 °С для зразків: парафін / ТРГ 3.2, парафін / ТРГ 3.6, парафін / ТРГ 4.0 і парафін / ТРГ 6.5 і в діапазоні температур від 25 до 45 °С для чистого парафіну. Вимірювання теплопровідності зразків проводилися багаторазово, з подальшим усередненням отриманих даних. Виконаний аналіз показав, що розширена невизначеність отриманих експериментальних даних не перевищує для ТАМ парафін/ТРГ 0.1Вт·м⁻¹·К⁻¹, а для парафіну 0,01 Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Концентраційні залежності теплопровідності композиційних ТАМ демонструють рисунок 4.23

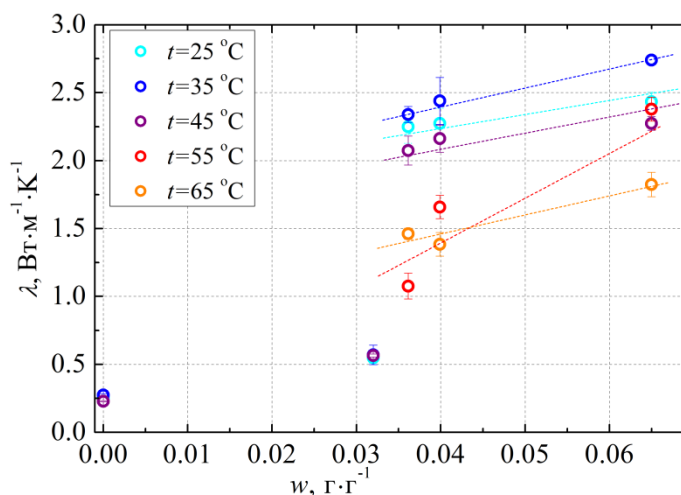


Рисунок 4.23 - Концентраційні залежності теплопровідності композиційних ТАМ парафін/ ТРГ

З наведеної на рисунку інформації випливає, що за концентрації ТРГ вище 3,2 % теплопровідність істотно зростає, порівняно з теплопровідністю чистого парафіну. Складна тривимірна структура композиційного ТАМ, яка складається з черв'якоподібних частинок ТРГ і лусок графіту, сприяє створенню великої площі контакту з парафіном, що є фактором збільшення теплопровідності зразків.

За температури 35 °C теплопровідність зразка парафін/ТРГ 3.2 у 8,5 разів більша за теплопровідність чистого парафіну (зростає від 0.274 до 2.339 Вт⁻¹ К⁻¹). За концентрації ТРГ більше 3.6 % теплопровідність композиційного ТАМ монотонно зростає приблизно на 0.14 Вт⁻¹ К⁻¹ на один масовий відсоток концентрації ТРГ. За концентрації 3.6 % практично весь парафін перебуває в порах ТРГ і порожнинах матриці, утвореної структурними елементами ТРГ (що підтверджується найвищим значенням коефіцієнта заповнення для цієї концентрації). Подальше збільшення концентрації ТРГ не призводить до значного збільшення теплопровідності композиційного матеріалу. За концентрацій ТРГ у парафіні понад 3.6% зі збільшенням температури теплопровідність монотонно знижується.

За температур, вищих за температуру плавлення чистого парафіну, теплопровідність композитного ТАМ істотно перевищувала теплопровідність чистого парафіну. Теплопровідність за 65 °C для зразків парафін/ТРГ із вмістом ТРГ 3.6 і 6.5 мас. % була у 8.8 і 10.9 разів, відповідно, більшою, ніж для чистого парафіну.

Отримані дані якісно узгоджуються з результатами дослідження, де показано, що включення до складу парафіну ТРГ призводить до збільшення теплопровідності. Для композиційного ТАМ парафін/ТРГ за концентрації ТРГ 0,5, 1, 2, 3 і 4 мас.% теплопровідність збільшилася на 19, 71, 174, 174, 294 і 642 % відповідно, порівняно з чистим парафіном. Отриманий ефект автори пояснюють формуванням унікальної ієрархічної структури ТРГ і однорідною дисперсією парафіну в матриці ТРГ.

4.3.2.5 Результати дослідження теплопровідності композиційних ТАМ парафін/C₆₀

Результати дослідження теплопровідності композитних ТАМ парафін/C₆₀ наведено в таблиці 4.2

Таблиця 4.2

Теплопровідність зразків ТАМ у твердій фазі при 22 °С, с концентрацією фулерену C_{60} (0,000936 кг·кг⁻¹)

ТАМ	PW	PW+C ₆₀
k , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	0.256	0.506
σ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	0.0030	0.0043

Результати вимірювань теплопровідності зразків парафіну та парафіну/ C_{60} у твердій та рідкій фазі наведено на рис. На даному рисунку наведені результати експериментального дослідження теплопровідності зразків парафіну і парафін/фулерен C_{60} . 0,000936 кг·кг⁻¹ % (виміряні методом гарячого диска при температурі 22°C), а також дані щодо теплопровідності зразків у рідкій фазі (виміряні нестационарним методом нагрітої нитки), а також дані, отримані іншими авторами [153], [154].

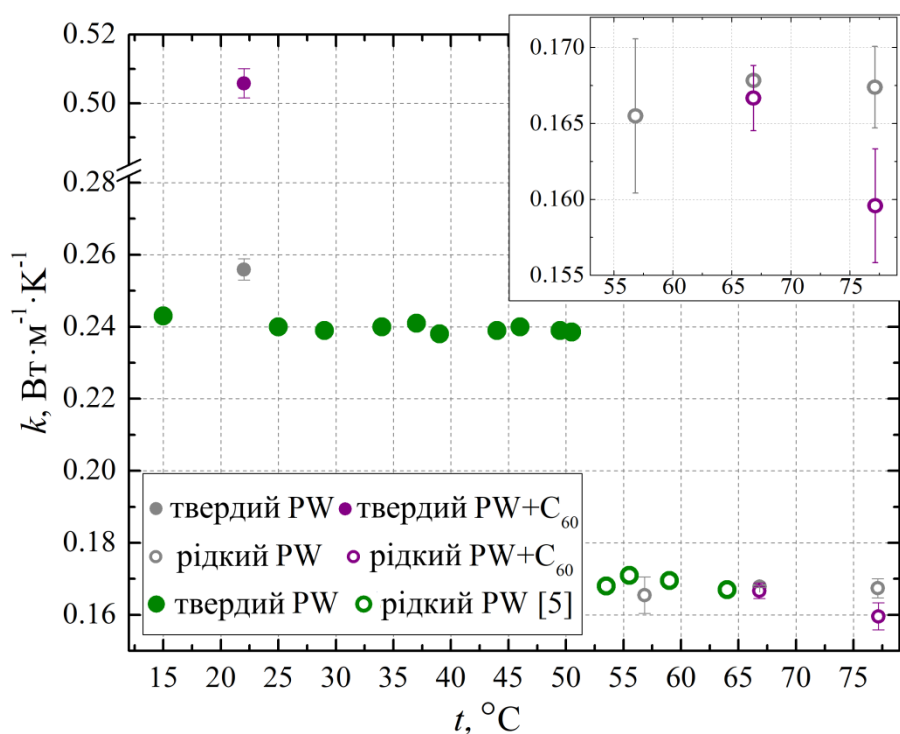


Рис. 4.24. Температурна залежність теплопровідності для твердої та рідкої фаз чистого парафіну і парафіну/ C_{60} , а також промислового парафіну з $t_m=53,0$ °С [153].

З наведеної на рисунку інформації випливає, що низька масова концентрація фулерена C_{60} ($0,000936 \text{ кг}\cdot\text{кг}^{-1}$) сприяє незначній зміні теплопровідності в рідкій фазі парафіну. Водночас отримані експериментальні дані щодо впливу домішок фулерена C_{60} у парафіні на теплопровідність рідкої та твердої фази парафіну мають велику відмінність. Якість експериментально отриманих даних підтверджено, оскільки теплопровідність твердої та рідкої фаз чистих парафінів добре узгоджується з наявними даними для парафінів, що мають близьку температуру плавлення [153], [154] - рисунок 4.24.

Значне збільшення теплопровідності парафін/ C_{60} у твердій фазі може мати кілька пояснень:

- вплив великих молекул C_{60} на внутрішню структуру парафіну: передбачається, що впроваджені молекули C_{60} допомагають формувати впорядковану структуру молекул ТАМ у процесі кристалізації;

- утворення перколяційної сітки [48] з молекул C_{60} у парафіні, що побічно підтверджується відсутністю структур, що "візуалізуються", на СЕМ-зображеннях парафін/ C_{60} (тобто не спостерігається агломерації наночастинок); однак запропонована гіпотеза потребує подальших досліджень і підтвердження.

Незначна зміна теплопровідності в рідкій фазі парафін/ C_{60} , можливо, пов'язана з тим, що рідка фаза композиційного ТАМ/парафін/ C_{60} не має впорядкованої структури. Крім того, концентрація C_{60} у розплавлених парафінах незначна для утворення термічних зв'язків, що сприяють збільшенню теплопровідності. Це припущення узгоджується з іншим дослідженням [155], в якому було показано, що теплопровідність ТАМ, що містить наночастинки, експоненціально збільшується у твердій фазі ТАМ у міру того, як наночастинки починають взаємодіяти між собою. Однак теплопровідність рідкої фази ТАМ істотно не збільшується доти, доки наночастинки не досягнуть критичної об'ємної густини всередині ТАМ, яка знаходиться за порогом перколяції. Описані в [155] ефекти були отримані для нановолокон. Тому для C_{60} потрібні подальші дослідження, що підтверджують вплив молекул C_{60} на структуру композиційного ТАМ.

Проведені дослідження показують, що парафіни, які містять невеликі домішки фулерена C_{60} (до концентрації 0,000936), можуть утворювати стабільні в часі молекулярні розчини.

Однак, отримані експериментальні дані з теплопровідності у твердій і рідкій фазах парафін/ C_{60} вказують на складність міжмолекулярної взаємодії між компонентами ТАМ. Тому для більш глибокого розуміння отриманих ефектів необхідні подальші дослідження.

4.4 Дослідження калоричних властивостей композиційних термоакумулювальних матеріалів

Наразі в літературі дуже обмежена кількість інформації щодо калоричних властивостей наноструктурованих термоакумулювальних матеріалів для ТЕС, які можна кваліфікувати як стабільні в часі молекулярні розчини. Незважаючи на добре вивчений вплив присутності наночастинок на теплопровідність і в'язкість для різних речовин, специфічний вплив наночастинок на калоричні властивості багатокомпонентних органічних промислових ТАМ залишається недостатньо вивченим.

4.4.1 Опис експериментальної установки

Вимірювання ентальпії фазового переходу та питомої ізобарної теплоємності зразків композиційних ТАМ проводили методом монотонного нагрівання в калориметрі змінної температури. Принципова схема експериментальної установки представлена на рис. 4.25.

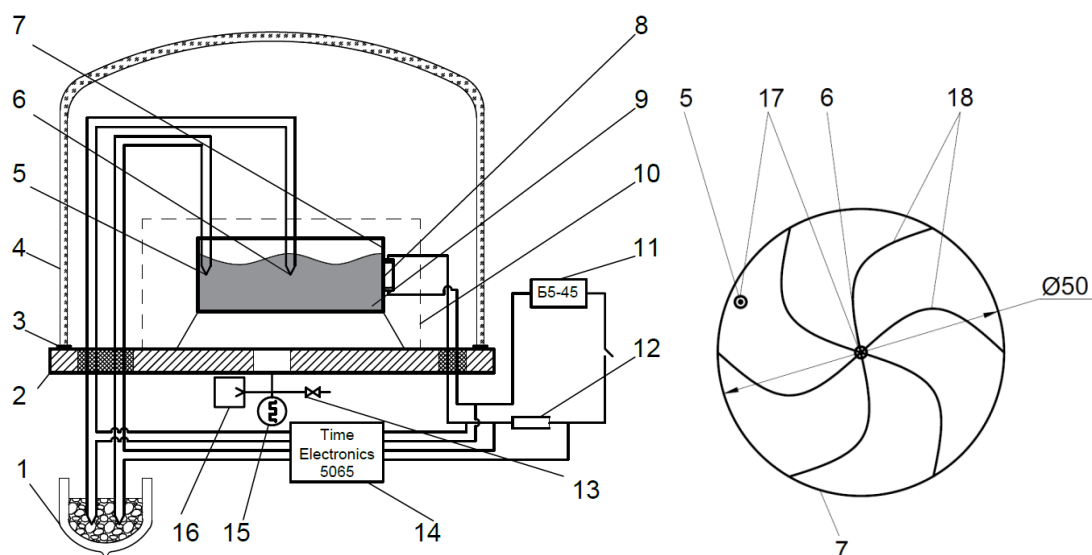


Рисунок 4.25 - Принципова схема експериментальної установки та вид зверху вимірювального осередку: 1 – судина Дьюара з $t=0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – металева плита; 3 – гумове вакуумне ущільнення; 4 – вакуумний ковпак; 5, 6 – термопары; 7 – вимірювальний осередок (калориметрична посудина); 8 – електронагрівач; 9 – випробуваний зразок; 10 – алюмінієвий екран; 11 – джерело живлення Б5-45, що стабілізується; 12 – зразкова котушка опору; 13 – натікач; 14 – мультиметр Time Electronics 5065; 15 – термопарний перетворювач тиску; 16 – вакуумний насос; 17 – мідний капіляр; 18 – мідні ребра

Зразок досліджуваного ТАМ в рідкому стані заправлявся калориметричну посудину 7. Для створення квазіадіабатних умов (мінімізації теплових втрат від вимірювального осередку в навколишнє середовище) були використані кілька конструктивних рішень. Для усунення конвективної складової теплообміну у вимірювальному осередку 7 під вакуумним ковпаком 4 за допомогою вакуумного насоса 16 підтримувався тиск менше 0,05 мм.рт.ст. (6,67 Па). Для зменшення променистої складової теплових втрат між калориметричною посудиною 7 і ковпаком 4 був встановлений екран з алюмінієвої фольги 10. Додатковий екран був встановлений на внутрішній поверхні ковпака 4. З метою мінімізації втрат тепла теплопровідністю калориметричну посудину 7 встановлювали на металевій плиті 2 на підставці з матеріалу з низькою теплопровідністю (фторопласт).

Для підтримки в калориметрі рівномірного розподілу температур за обсягом зразка ТАМ у процесі нагрівання (охолодження) використовувався мідний радіатор.

Цей елемент калориметричної системи, що складається з шести ребер, встановлювався всередині калориметричної судини (див. рисунок 4.25). Проведені попередні дослідження показали, що нерівномірне розподілення температур за обсягом зразка в процесі вимірювання калоричних властивостей може бути джерелом грубих методичних похибок. В цьому випадку частина підведеної (відведеної) енергії витрачається на перегрів (переохолодження) деякої кількості зразка у різних частинах калориметричного осередку. Проведені дослідження показали, що градієнт температури за обсягом зразка не перевищував 2,5 К як при нагріванні, так і при охолодженні зразків.

Підведення енергії до досліджуваного зразка здійснювався за допомогою калориметричного нагрівача 7 встановленого на зовнішній поверхні калориметричної судини. Нагрівач був виготовлений з константанового дроту діаметром 0,1 мм, довжиною 14 м, який мав електричний опір 130 Ом.

Потужність калориметричного нагрівача 8 регулювалася стабілізованим джерелом живлення 11. Параметри електричного струму нагрівача калориметра вимірювалася мультиметром 14 компенсаційним методом з використанням зразкової котушки опору 12.

Усередині вимірювального осередку було встановлено дві мідь-константанові термопари. Термопара 6 служила для вимірювання температури в центрі зразка. Термопара 5 була встановлена біля стінки вимірювального осередку з метою контролю та виключення перегріву зразка. Дані про температуру виміряні термопарою 5 використовувалися для визначення теплових втрат від калориметричної системи в навколишнє середовище. У проведених дослідженнях калоричних властивостей ТАМ швидкість нагрівання не перевищувала $0.012 \text{ K/c} = 0.72 \text{ K/хв}$, швидкість охолодження $0.015 \text{ K/c} = 0.9 \text{ K/хв}$.

4.4.2 Методика проведення дослідження

Підготовка до проведення експерименту полягала у виконанні наступних процедур: зважування зразка вимірювального осередку 7; встановлення вакуумного ковпака 4 на металеву плиту 2 та включення вакуумної системи.

Досягши значення тиску під ковпаком приблизно 0,05 мм.рт.ст. вмикався калориметричний нагрівач 8 (режим нагріву). Протягом експерименту показання термопар 5 та 6 та параметри електричного струму на нагрівачі вимірювалися кожні 6 секунд. При досягненні заданої температури нагріву (за показаннями термопар 5) калориметричний нагрівач вимикався і проводилося вимірювання показань термопар 5 і 6 до температури термопар 5 приблизно 25-30°C (режим охолодження). Потужність нагрівача в процесі експерименту суворо фіксувалася та підтримувалася в інтервалі 3.96 ± 0.01 Вт.

Експеримент проводився багаторазово для кожного зразка. Значення маси зразків та кількості дослідів наведено у таблиці 4.3

Таблиця 4.3

Інформація про проведені експерименти

Зразок	Маса заправки, г	Кількість дослідів при нагріванні / охолодженні
ND	80.971	5/4
PW	78.884	3/4
PW/C ₆₀ 0.006	78.459	3/3
PW/C ₆₀ 0.012	78.524	5/7
PW/C ₆₀ 0.020	77.952	4/6
PW/C ₆₀ 0.024	78.191	2/2
PW/C ₆₀ 0.052	77.896	4/2
PW/C ₆₀ 0.075	79.927	2/2

Для коректного визначення калоричних властивостей композиційних ТАМ потрібна інформація про температурну залежність теплових втрат у процесі експерименту. Для її отримання був проведений додатковий експеримент щодо визначення теплових втрат при різних температурах стінки вимірювального осередку t_5 (показання термопар 5). В процесі проведеного багаторазового експерименту визначалася незмінна в часі потужність нагрівача 7, яка

забезпечувала постійне значення показань термопари 5. В результаті було отримано рівняння для розрахунку теплових втрат, яке застосовується при температурах навколишнього середовища

$t_{air} = (15...23) ^\circ\text{C}$ і показаннях термопари 5 $t_5(15...74) ^\circ\text{C}$

$$P_{loss} = -0.00730545 \cdot t_{air}^2 + 0.178677 \cdot t_{air} - 2.26048099 - 0.0000490083 \cdot t_5^2 + 0.0810337 \cdot t_5, \quad (4.14)$$

Кількість енергії необхідної для збільшення температури калориметричної системи на один градус (теплове значення калориметра) було розраховано з використанням інформації про масу і теплоємності калориметричної посудини 7, термопар 5 і 6, нагрівача 8 і мідного радіатора. В інтервалі температур проведених експериментів теплове значення калориметра вважатиметься постійним

$A = 24.4 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.

У процесі нагрівання калориметра кількість підведеної до досліджуваного зразка енергії розраховувалася за формулою (1.3)

$$P = P_{heater} - P_{loss} - A \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau} \quad (4.15)$$

де P_{heater} - потужність нагрівача, Вт; $\Delta \tau$ – час підведення теплоти до зразка РСМ при нагріванні на величину Δt , с; P_{loss} – теплові втрати, Вт; A – теплове значення калориметра, $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.

У процесі охолодження калориметра кількість відведеної від калориметра теплоти розраховувалася за формулою (3)

$$P = - \left(P_{loss} + A \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau} \right) \quad (4.16)$$

Питома ефективна ізобарна теплоємність зразка - кількість енергії для підвищення температури об'єкта дослідження на один градус в умовах калориметричного експерименту (включає як витрати енергії на збільшення температури на один градус, так і витрати енергії на структурні зміни у зразку) розраховували за формулою

$$C_p = \frac{P}{m \cdot \frac{\Delta t}{\Delta \tau}} \quad (4.17)$$

де C_p - питома ефективна теплоємність, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Δt – зміна температури зразка

ТАМ за час $\Delta\tau$; m – маса зразка, г.

Ентальпія фазового переходу рідина – тверде тіло λ_{S-L} при нагріванні та охолодженні зразка ТАМ розраховувалася за формулою

$$\Delta H = \int_{\tau_1}^{\tau_2} P \cdot d\tau \quad (4.18)$$

де P – потужність при нагріванні та охолодженні, Вт; τ – час, с

4.4.3 Калоричні властивості композиційних ТАМ

Для перевірки якості одержуваної інформації про параметри фазових переходів і питомої теплоємності та теплоти фазового переходу композиційних ТАМ на створеному калориметрі був проведений тарувальний експеримент, який необхідний для оцінки реальної похибки одержуваних експериментальних даних.

4.4.3.1 Дослідження калоричних властивостей нонадекану

Як об'єкт у тарувальному експерименті використовували нонадекан (н-нонадекан), калоричні властивості якого добре вивчені [113], [114]. Крім того, нонадекан входить до складу технічних парафінів.

Типова термограма процесів нагрівання й охолодження, отримана під час дослідження калоричних властивостей нонадекану, наведена на рис. 4.26. У нижній частині рисунка наведено дані про значення різниці показань термопар 5 і 6 (різниця температур за радіусом горизонтального перерізу осередку з досліджуваним зразком).

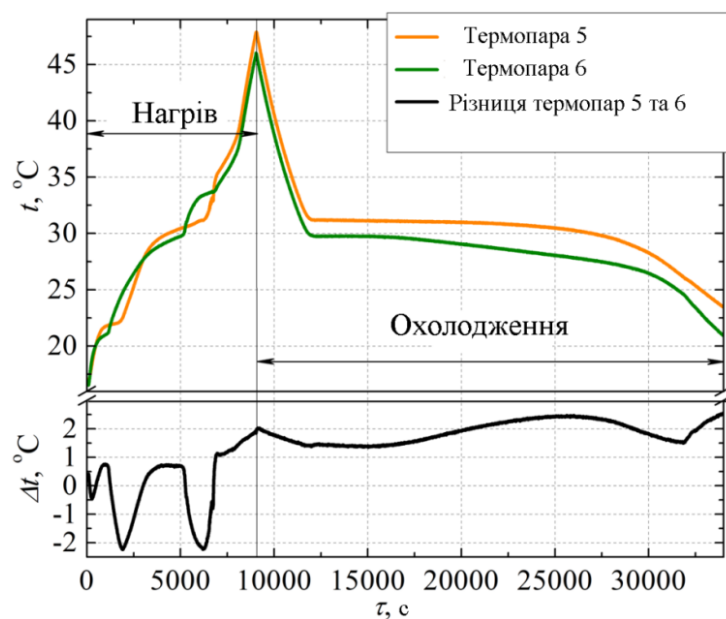


Рисунок 4.26 - Термограми процесу нагрівання (потужність нагрівача 3.96 Вт) та охолодження нонадекану, а також різниці температур термопар 5 і 6 для одного з проведених експериментів

Аналіз інформації наведеної рисунку 4.26 показує, що визначення часу початку і кінця фазових переходів, необхідного для подальшого розрахунку ентальпії фазового переходу, навіть для чистої речовини (нонадекану), являється не простою задачею. Знакозмінна різниця температур між термопарами 5 і 6 при нагріванні зразка відображає факт складних процесів структурних фазових трансформацій, що супроводжуються тепловими ефектами. Додаткові труднощі під час розрахунку ентальпії фазових переходів викликає наявність градієнта температур за обсягом зразка. При потужності калориметричного нагрівача приблизно 3.96 ± 0.01 Вт різниця температур зразка в центрі та біля стінки осередку не перевищувала 2.5°C .

Слід звернути увагу, що в процесі нагрівання об'єктів дослідження температура на їх поверхні може бути як більшою, так і меншою за температуру в центрі зразка. Цей неодноразово зафіксований ефект вказує як на складність процесів фазових перетворень при нагріванні зразка, так і відображає вплив супутніх експерименту "шумових ефектів", які будуть розглянуті нижче.

Значно більший обсяг інформації про параметри фазових переходів

досліджуваних зразків можна отримати з аналізу температурних залежностей ефективної теплоємності.

Значення ефективної теплоємності, розраховані за рівняннями (4.14 - 4.17) за різних температур, показано на рисунку 4.27.

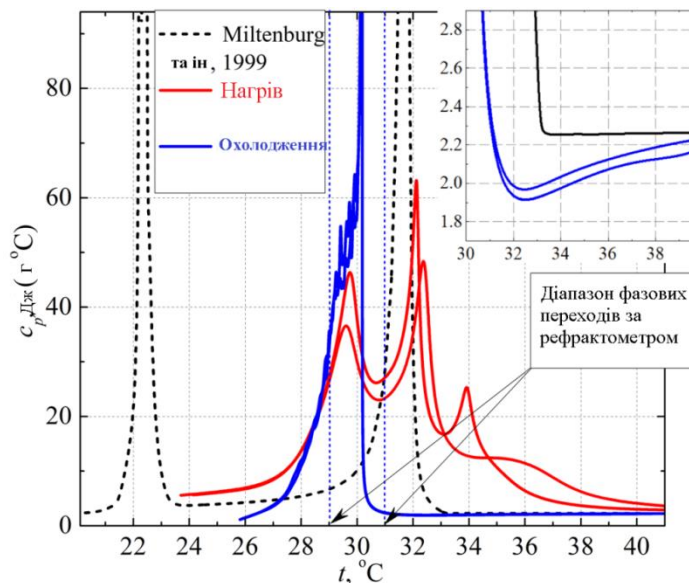


Рисунок 4.27 – Залежність ефективної теплоємності нонадекану від температури в процесі нагрівання та охолодження

Аналіз температурної залежності ефективної теплоємності нонадекану під час нагрівання зразка (див. рисунок 4.27) показує, що значення теплоємності твердої фази в інтервалі температур від 23 до 28 °С вищі за дані, наведені в роботі [114]. Така відмінність у даних пояснюється низкою чинників.

По-перше, у проведених експериментах маса зразка була великою (приблизно 80 г) порівняно з масою зразків, що використовуються в адіабатних калориметрах. Наприклад, у роботі [114] маса зразків становила всього 4,20 г. У диференціальних скануючих калориметрах маса зразків становить від 2 до 40 мг. Тому за швидкості нагріву приблизно $0.0033 \text{ K/s} = 0.2 \text{ K/hv}$ в інтервалі температур від 23 °С до 28 °С в об'ємі зразка встановлюється порівняно великий градієнт температур від 2,0 до 2,5 °С (див. рисунок 4.12). Як наслідок, частина підведеної енергії витрачається на перегрів деякої кількості зразка поблизу поверхні калориметричної посудини і мідних ребер радіатора, а також на можливі

структурні фазові переходи в цьому перегрітому зразку. У цьому випадку рівняння теплового балансу для підведеної енергії можна записати таким чином

$$Q = m_1 c_p (T_i - T_j) + m_2 c_p (T_i' - T_j') + Q_{ft}, \quad (4.19)$$

де Q – енергія, підведена до зразка при зміні температури (за показаннями термопар 6) на величину $(T_i - T_j)$; m_1 та m_2 – маса зразка з температурою, що відповідає показанням термопар 6 і маса зразка, перегрітого щодо показань термопар 6; $(T_i' - T_j')$ – зміна температури при підведенні теплоти до перегрітої частини зразка масою m_2 ; Q_{ft} – кількість енергії витраченої на супутні фазові переходи у твердій фазі зразка (інформація про які, як правило, відсутня).

Практичне використання рівняння (4.19) ускладнене. У реальному калориметричному експерименті відсутні дані про розподіл температури усередині зразка і маси m_1 та m_2 , які залежать від потужності калориметричного нагрівача, теплопровідності зразка і швидкості зміни температури в зразку.

По друге, відомо [113], [114], що при температурі приблизно 23 °C у твердій фазі нонадекана є структурний фазовий перехід. Цей фазовий перехід реалізується за нижчих температур ніж у проведеному авторами цієї статті експерименті. Однак наявність нерівномірного розподілу температур у зразку при його нагріванні призводить до суттєвого збільшення ефективної теплоємності нонадекану в діапазоні температур 23-28°C порівняно з даними [114].

По-третє, у досліджуваному зразку є домішки, температура плавлення яких відрізняється від температури плавлення нонадекану, на плавлення яких витрачається певна кількість енергії.

Аналіз ефективної теплоємності, отриманої в режимі нагріву, показує, що в діапазоні температур $t_{nl} \geq t \geq 23^\circ\text{C}$ відбуваються процеси трансформації кристалічних структур в аморфний стан, а, можливо, і метастабільний стан.

Як впливає з інформації наведеної на рисунку 4.27, значення ефективної теплоємності нонадекану в рідкій фазі (при температурі вище 32 °C), отриманої при обробці залежності $C_p = f(T)$ при охолодженні зразка, добре узгоджується з

даними теплоємності наведеними в роботі [114]. Однак значення ефективної теплоємності, отримане при обробці залежності $C_p = f(T)$ при нагріванні зразка значно більше значення теплоємності наведених в [114]. Наявність домішок у використовуваному зразку нонадекану, які мають більш високу температуру плавлення, ніж нонадекан, може пояснити отриманий ефект. Крім того, у широкій околиці потрійної точки в рідкій фазі речовини є структурні утворення, характерні для твердої фази [134]. На руйнування таких упорядкованих структур рідкій фазі потрібні додаткові витрати енергії.

Після закінчення режиму нагріву (перехід до режиму охолодження) склад нонадекану в калориметричному осередку стає однорідним за обсягом за рахунок природної конвекції. При охолодженні зразка градієнт температури у досліджуваному зразку зазвичай не перевищував 2.5°C (див. рисунок 4.26). Тому в режимі охолодження зразків формування твердої фази н-нонадекану починається на елементах калориметричної системи (стінки та ребра). При подальшому охолодженні процес формування аморфної, а потім твердої фази відбувається по всьому об'єму зразка.

Для підтвердження якості одержуваних на установці результатів було виконано аналіз отриманих калоричних властивостей н-нонадекану з іншими авторами. Однак порівнювати дані щодо ентальпії фазового переходу нонадекану з даними інших авторів важко, оскільки проведений експеримент не охоплює діапазон температур, в якому відбувається повна фазова трансформація зразка н-нонадекану. У цьому випадку надійним критерієм достовірності отриманих даних є порівняння з літературними даними щодо теплоємності рідкої фази нонадекану – графік у верхній правій частині рисунка 4.27.

Слід звернути увагу, що отримані при охолодженні значення ефективної теплоємності н-нонадекану в рідкій фазі менше значень, отриманих при нагріванні зразка. Цей ефект, мабуть, пов'язаний із збереженням структурних кластерів у рідкій фазі нонадекану при температурах вище температури плавлення протягом певного часу [134]. З цієї причини дані ефективної теплоємності в рідкій фазі н-нонадекана, отримані при охолодженні зразків, краще узгоджуються з даними

[114], ніж дані, отримані при нагріванні.

Отримані при охолодженні зразка н-нонадекана термограми та температурні залежності ефективної теплоємності суттєво відрізняються від аналогічних залежностей, отриманих при нагріванні (див. рисунки 4.26 та 4.27). Причина цих відмінностей полягає в різній динаміці процесів структурних перетворень у досліджуваних зразках н-нонадекану при нагріванні та охолодженні зразків.

Насамперед слід зазначити, що наявність домішок у нонадекані не призводить до появи піків на температурній залежності ефективної теплоємності в рідкій фазі при нагріванні аж до температури плавлення. Однак при температурі вище за температуру плавлення нонадекану наявність домішок проявляється в отриманні завищених значень ефективної теплоємності в порівнянні з даними [114]. Найменші значення ефективної теплоємності порівняно з даними [114] при охолодженні нонадекану у твердій фазі є наслідком екзотермічних процесів формування кристалічної фази. Центрами утворення кристалічної структури у зразку, мабуть, є домішки, які мають вищу температуру плавлення порівняно з нонадеканом.

Ще одним джерелом похибки у визначенні ентальпії фазового переходу є присутність процесів переохолодження/перегріву нонадекану, що мають випадковий характер. Проведені дослідження показують, що під час охолодження зразка величина переохолодження на 0,1 К призводить до відхилення ентальпії фазового переходу на 0,18 % і, відповідно, під час нагрівання зразка перегрів на 0,1 К призводить до зміни ентальпії фазового переходу приблизно на 0,15 %.

Порівняння ентальпії фазових переходів нонадекану в різних інтервалах температур з даними [114] наведено на рисунку 4.28. Дані, отримані в експерименті під час нагрівання зразків, задовільно узгоджуються з даними [114]. Навпаки, дані, отримані під час охолодження зразків, занижені відносно даних наведених у [114], оскільки на остаточне формування кристалічної структури в розмитих фазових переходах потрібен певний час.

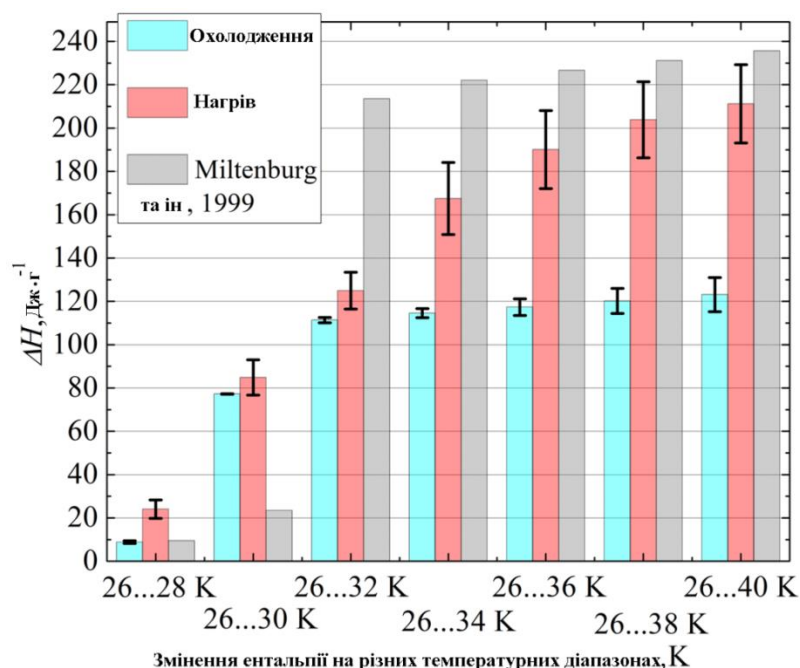


Рисунок 4.28- Порівняння ентальпії розмитих фазових переходів нанодекану в різних інтервалах температур, отриманих в експерименті з даними

4.4.3.2 Результати дослідження калоричних властивостей ТАМ парафін/фулерен C₆₀

Після проведення тарувального експерименту та підтвердження якості даних, отриманих на експериментальній установці, було проведено дослідження калоричних властивостей парафіну та композиційного матеріалу ТАМ парафін/C₆₀. На рисунку 4.29 представлено термограми нагріву та охолодження зразків парафіну і парафін/C₆₀.

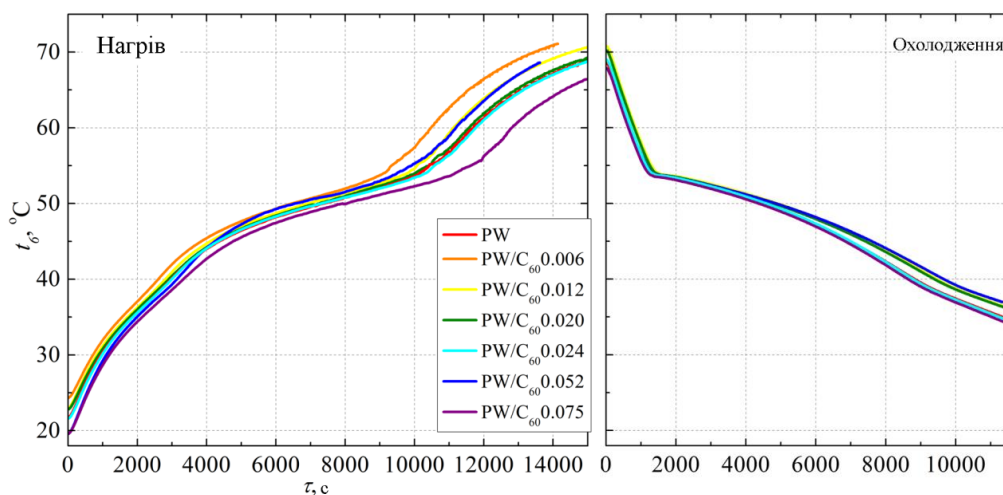


Рисунок 4.29 - Термограми процесів плавлення та кристалізації досліджуваних

зразків PW/C₆₀ (наведено для одного з експериментів для кожного зразка)

Слід звернути увагу, що площі та форма температурних залежностей ефективної теплоємності під час нагрівання та охолодження зразків парафіну з домішками C₆₀ у дослідженому інтервалі температур значно відрізняються (див. рисунок 4.30). Ці відмінності зумовлені різною динамікою фазових трансформацій багатокомпонентного технічного парафіну в процесах нагрівання та охолодження. Проведені дослідження показують, що внаслідок багатокомпонентного складу зразків процеси плавлення і кристалізації реалізуються в широкому інтервалі температур (від 17 до 57 °C)

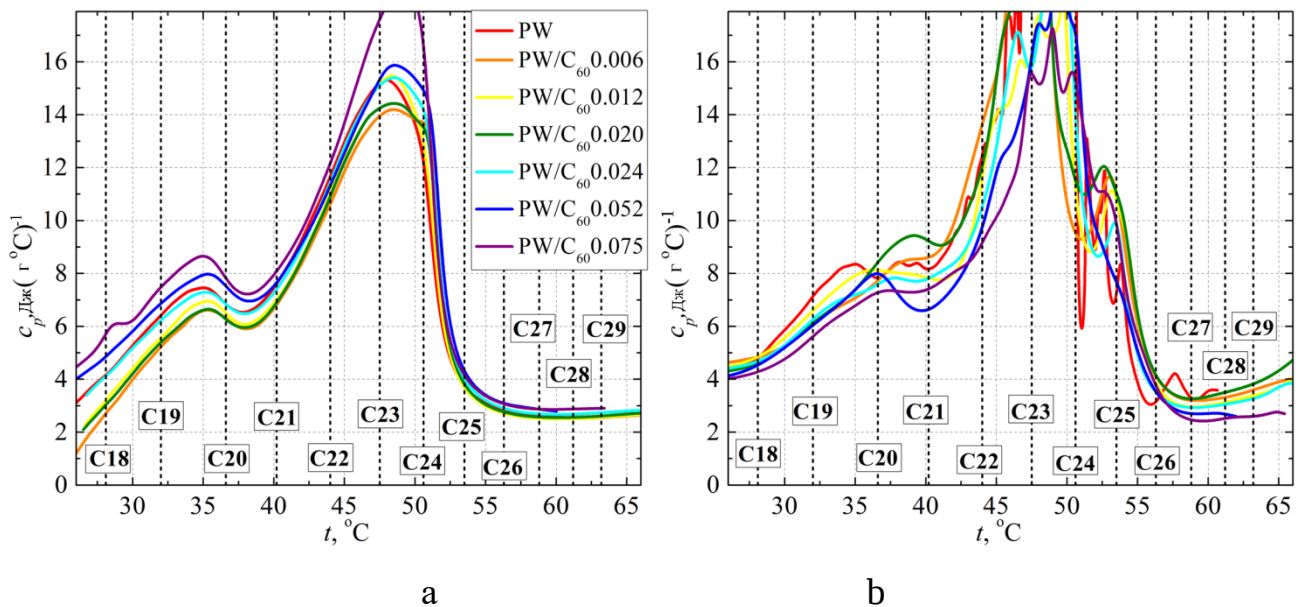


Рисунок 4.30 – Температурні залежності ефективної теплоємності досліджуваних зразків Парафін/C₆₀ при охолодженні (а) та нагріванні (б) (наведено по одній залежності для кожного зразка); пунктирні вертикальні лінії вказують середні температури фазових переходів для алканів від C18 до C29. [53]

Під час нагрівання зразка парафіну (перехід солідус-ліквідус) склад твердої та рідкої фаз безперервно змінюється. Тому під час повільного нагрівання зразка навіть за невеликого градієнта температури за його об'ємом (не більше 2,5 °C) на залежності ефективної теплоємності парафіну є багато піків (рисунок 4.30). Ці піки пов'язані з тепловими ефектами процесів плавлення різних компонентів парафіну

за наявності локальних об'ємів зразка, склад яких безперервно змінюється. Певний вплив мають також теплові ефекти ротаційних фазових переходів різних компонентів

Значення ефективної теплоємності як чистого парафіну, так і розчинів парафін/ C_{60} у процесі фазових перетворень у твердій фазі (див. рисунок 4.30) більше значення теплоємності парафіну в кристалічній фазі. За даними [55], для парафінів у діапазоні температур плавлення від 48 до 68 °С значення теплоємності дорівнює $2.604 \text{ Джг}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в інтервалі температур від 35 до 40 °С. Для парафінів із температурою плавлення 53 °С значення теплоємності дорівнює $2.384 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Тому можна стверджувати, що в інтервалі температур від 35 до 40 °С відбувається поступове перетворення кристалічних структур і трансформація аморфної структури, що утворилася, в рідку фазу. Наявність піка на температурній залежності ефективної теплоємності в інтервалі температур від 25 до 40 °С пов'язана з трансформацією кристалічних структур деяких компонентів парафіну.

Слід також звернути увагу на відмінність значень ефективної теплоємності, отриманих із проведення вимірювань у режимі нагрівання в діапазоні температур від 55 до 65 °С, від даних щодо теплоємності в рідкій фазі. Цей багаторазово підтверджений у проведених експериментах ефект вказує на наявність структурних фазових трансформацій у парафіні за температур, вищих за температуру плавлення.

Під час охолодження зразка парафіну (перехід ліквідус - солідус) склад твердої та рідких фаз також безперервно змінюється. Фазовий перехід у тверду фазу починається з утворення на поверхнях деталей калориметичної системи, що мають нижчу температуру, тонкого шару парафіну, склад якого збагачений компонентами з високою температурою плавлення. Після досягнення певного переохолодження рідкої фази зразка відбувається швидкий процес фазової трансформації рідина-аморфний стан ТАМ. Швидкість зміни температури на цій ділянці температурної залежності ефективної теплоємності досягає $0.002 \text{ К/с} = 0.12 \text{ К/хв}$. За подальшого зменшення температури в досліджуваному зразку композиційного ТАМ відбувається трансформація аморфної фази в кристалічну, що впливає на значення ефективної теплоємності в інтервалі температур 25-40 °С

(див. рисунок 4.30), яке є значно більшим за теплоємність парафіну в твердій та рідкій фазах.

Фазовий перехід композиційного ТАМ парафін/ C_{60} через вплив структурних фазових переходів у твердій фазі (інтервал приблизно від 25 до 40 °C) і твердої фази в рідку фазу деяких компонентів реалізується в широкому інтервалі температур (приблизно, від 25 до 57 °C). Цей діапазон температур значно ширший за технологічні умови застосування композиційних ТАМ у термоакумуляторах, у яких використовують парафін.

Тому, враховуючи технологічні вимоги до використання ТАМ для ТЕС у геліоенергетичних системах, необхідно мати температурну залежність ентальпії ТАМ для визначення ентальпій фазових переходів у різних діапазонах температур.

Залежності ентальпії від температури для парафіну і парафін/ C_{60} наведено на рисунку 4.30. Для розрахунку значень ентальпії використовували експериментальні дані з ефективної теплоємності (див. рисунок 4.29).

При розрахунках ентальпії композиційних ТАМ її значення за стандартної температури (константа інтегрування) було прийнято $h_0=350 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ та $T_0 = 1.0262 T_m$, де T_m - температура точки екстремуму на залежності $C_p = f(t)$. За такого вибору стандартної температури значення ентальпії відповідатиме рідкій фазі парафіну та парафіну/ C_{60} , де структурні перетворення відсутні. При цьому всі об'єкти дослідження перебували в однакових відповідних станах - тобто за тієї самої наведеної температури $T_0/T_m = 1.0262$.

Таблиця 4.4

Температури фазового переходу та стандартної температури для об'єктів дослідження.

Зразок	$t_m, ^\circ\text{C}$	$t_0, ^\circ\text{C}$
PW режим охолодження	51.49	60.00
PW/ C_{60} 0.006 режим охолодження	50.59	59.07
PW/ C_{60} 0.012 режим охолодження	50.80	59.29

PW/C ₆₀ 0.020 режим охолодження	50.00	58.47
PW/C ₆₀ 0.024 режим охолодження	50.48	58.96
PW/C ₆₀ 0.052 режим охолодження	50.74	59.23
PW/C ₆₀ 0.075 режим охолодження	50.00	58.47
PW 006 режим нагріву	48.16	56.58
PW/C ₆₀ 0.006 режим нагріву	49.01	57.45
PW/C ₆₀ 0.012 режим нагріву	49.41	57.86
PW/C ₆₀ 0.020 режим нагріву	49.19	57.64
PW/C ₆₀ 0.024 режим нагріву	49.19	57.64
PW/C ₆₀ 0.052 режим нагріву	48.60	57.03
W/C ₆₀ 0.075 режим нагріву	48.97	57.41

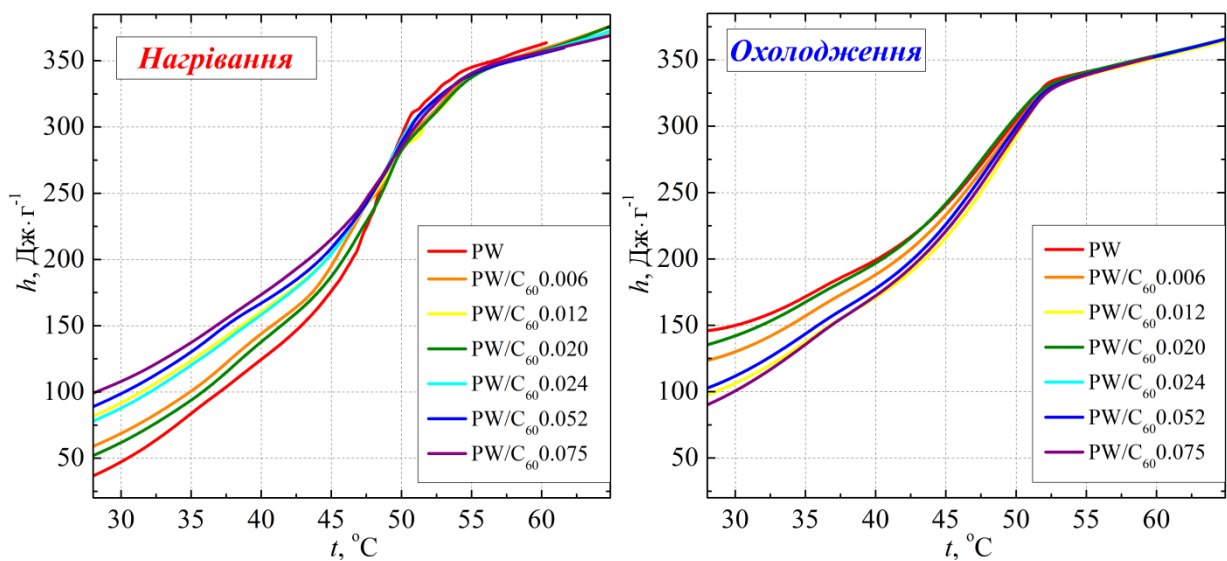


Рисунок 4.31 - Температурні залежності ентальпій парафін і парафін/C₆₀ при охолодженні та нагріванні зразків

Дані щодо ентальпій об'єктів дослідження у твердій і рідкій фазах апроксимувалися поліноміальним рівнянням (4.20). Коефіцієнти апроксимаційних рівнянь наведено у Додатку Б Таблиця Б.2

$$h = C_0 + C_1 \cdot t^1 + \dots + C_n \cdot t^n, \quad (4.20)$$

де h – питома ентальпія, Дж г⁻¹; t – температура, °С.

Як впливає з інформації, наведеної на рисунку 4.31, ентальпії досліджуваних зразків, отримані в режимах нагріву та охолодження, істотно різняться. Для твердої фази зразків парафін/C₆₀ домішки фулерену C₆₀ знижують ентальпію, отриману в режимі охолодження, і сприяють збільшенню ентальпії, отриманої в режимі нагрівання. Ефекти, зареєстровані в режимі нагрівання, можна пояснити впливом домішок C₆₀ на структурні перетворення в парафіні під час переходу кристалічної структури в аморфну. Навпаки, домішки C₆₀ ініціюють утворення кристалічної структури з аморфної при охолодженні. Вплив домішок C₆₀ на ентальпію рідкої фази парафіну був значно меншим.

Настільки значні позитивні для термоакумуляторів ефекти від домішок фулерена C₆₀ у парафіні вказує на великий вплив цього компонента композиційного ТАМ на структуру парафіну в рідкій і твердій фазах. Безсумнівно, що така зміна структури парафіну має відбитися на значеннях його теплоємності.

Концентраційну залежність теплоємності рідкої фази зразків ТАМ парафін/C₆₀ за кількох температур демонструє рисунок 4.32. Виходячи з отриманих даних, композиційний ТАМ, з концентрацією фулерена C₆₀ у парафіні 0.075 мас. %, має на 15% більше значення теплоємності, ніж чистий парафін.

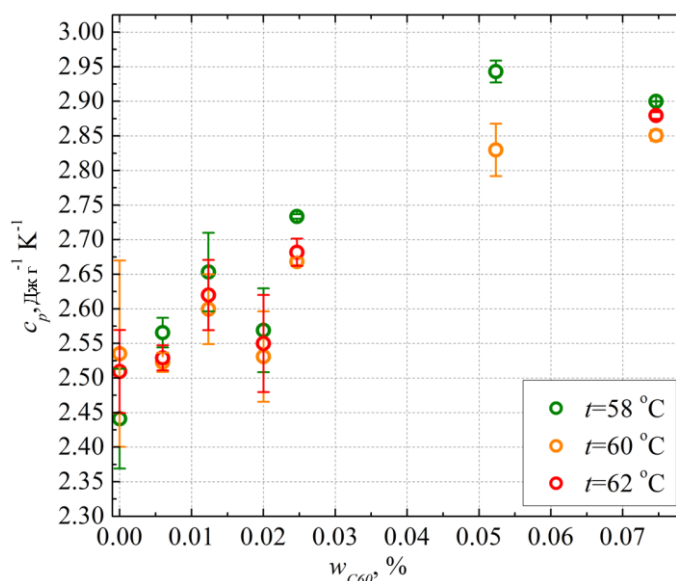


Рисунок 4.32 - Концентраційна залежність теплоємності композиційного ТАМ парафін/C₆₀ у рідкій фазі

Проведені раніше дослідження впливу домішок наночастинок на значення теплоємності чистих речовин, наприклад [156], [157], показують, що домішки наночастинок в основному призводять до зменшення ізобарної теплоємності базових рідин. Отримані дані про теплоємність для більшості нанофлюїдів вказують на структурування базових рідин у присутності наночастинок за рахунок формування поверхневої фази на наночастках. Навпаки, збільшення теплоємності парафіну за наявності домішок фулерена вказує на руйнування кластерів у рідкій фазі в широкій околиці температур фазових переходів парафіну.

Теплоємність фулерена C_{60} у кристалічній формі змінюється в діапазоні від 0.6599 до 0.8578 Дж⁻¹К⁻¹ в інтервалі температур від 17 до 77 °С [158], [159] втричі-вчетверо менша за теплоємність парафіну в рідкій фазі, яка для парафінів з температурою плавлення в інтервалі від 48 до 68 °С дорівнює 2.981 Дж⁻¹К⁻¹ за температур від 60 до 63 °С [55]. Отримані в результаті проведеного дослідження значення теплоємності парафіну в рідкій фазі перебувають у межах від 2.44 до 2.54 Дж⁻¹К⁻¹ при температурах від 58 до 62 °С (див. рисунок 4.30).

Незважаючи на це, при додаванні фулерена C_{60} у кількості до 0.075 мас.% у парафін теплоємність композиційного ТАМ значно збільшується (рисунок 4.32). Зафіксований ефект збільшення теплоємності системи парафін/фулерен C_{60} в інтервалі концентрацій фулерена C_{60} від 0 до 0.075 мас.% об'єктивно відображає фізичний процес руйнування структурних кластерів у рідкій фазі розчинів.

Очевидно, що характер концентраційних залежностей калоричних властивостей композиційних ТАМ повинен мати термодинамічне обґрунтування. Оскільки термодинамічні властивості речовин пов'язані між собою диференціальними співвідношеннями термодинаміки, ефект впливу фулерена на зміну теплоємності має проявлятися і для інших теплофізичних властивостей речовин. В літературі опубліковано результати досліджень впливу незначних домішок фулерена на теплофізичні властивості різних рідин [121], [123], [125], [160].

Незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених вивченню впливу наночастинок на густину, в'язкість, теплопровідність різних речовин, дотепер

залишаються недостатньо розробленими принципи термодинамічного моделювання калоричних властивостей нанофлюїдів [157] [129], [161]–[163]. Цей висновок повною мірою справедливий і для такого складного багатокомпонентного об'єкта, як розчини парафін/фулерен C_{60} . На думку низки авторів [157] [121], [123], ситуація, що склалася, пов'язана з відсутністю коректного врахування структурних змін у базових рідинах під час додавання в них наночастинок на термодинамічні властивості нанофлюїдів. Причому йдеться не тільки про формування поверхневої фази навколо наночастинок у колоїдному розчині [157], а й про структурні зміни в базових рідинах [121], [123], [125], [160].

Тому особливий інтерес становлять експериментальні дослідження впливу фулерена C_{60} на теплофізичні властивості вуглеводнів. Особливістю таких розчинів є той факт, що навколо молекул фулерена відсутній поверхневий шар молекул базової рідини [125], [160]. Такі розчини виявляють незвичайні оптичні, термодинамічні та інші властивості [121], [123], [125], [160]. Наприклад, зафіксовано складну температурну залежність розчинності фулеренів у деяких розчинниках [160], нелінійний характер зміни деяких теплофізичних властивостей за невеликих концентрацій фулеренів [121], [123], [125].

Згадані особливості поведінки фулеренів у розчинах пояснюються передбаченим нещодавно теоретично і виявленим експериментально явищем утворення структурних аномалій у розчинах [125] [128], [164]. Низка авторів зазначають, що розчинення фулеренів в ароматичних розчинниках супроводжується виділенням тепла та зменшенням ентропії [164]. Цей ефект також вказує на структурні перетворення в рідкій фазі для таких розчинів.

Аналогічні висновки про зміну структури ароматичного розчинника під дією розчиненого в ньому фулерену C_{60} було отримано авторами робіт [128] методом малокутового рентгенівського розсіювання.

Найбільш вичерпне пояснення цих явищ наведено в роботах Гінсбурга [125], [160]. У цих роботах автори сформулювали гіпотезу про появу в рідкій фазі ароматичних вуглеводнів ділянок з нульовою густиною при розчиненні в них фулеренів. У [125] припускають формування навколо молекул C_{60} оболонки, що

містить області вільного об'єму з нульовою густиною. Ці об'єми в рідкій фазі розчинника неможливо заповнити, оскільки їхній розмір менший за молекули розчинника. Формування таких зон у рідкій фазі може призвести до зниження густини розчинів фулеренів у парафінах порівняно з густиною розчинника.

Варто також відзначити нову термодинамічну гіпотезу про причини впливу домішок фулеренів на теплофізичні властивості ароматичних вуглеводнів [121], [123]. Відповідно до цієї гіпотези невеликі домішки фулерену C_{60} призводять до аномальної зміни флуктуацій густини та об'єму, а також до змін енергії активації в'язкої течії молекул вуглеводнів. Унаслідок впливу домішок фулерена на міжмолекулярні взаємодії та структуру рідкої фази такі властивості, як тиск насичених парів, густина та в'язкість, суттєво змінюються відносно теплофізичних властивостей базових речовин. Однак ця гіпотеза раніше не була підтверджена експериментальними дослідженнями калоричних властивостей для вуглеводнів різних класів. Отримані дані про теплоємність у рідкій фазі композиційних ТАМ для ТЕС парафін/фулерен C_{60} дають змогу стверджувати, що гіпотеза про вплив домішок фулерену на зміну флуктуації термодинамічних функцій є справедливою не тільки щодо ароматичних вуглеводнів, а й високомолекулярних n -алканів.

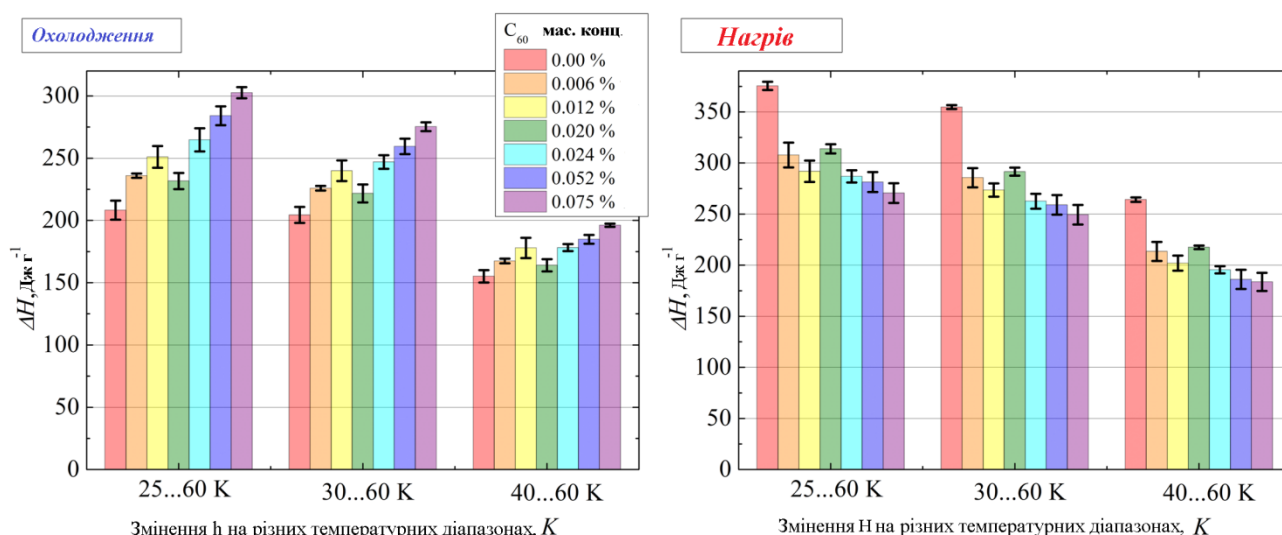


Рисунок 4.33- Значення ентальпії фазових переходів тверда фаза -рідина та рідина - тверда фаза, розраховані для декількох інтервалів температур

Як впливає з інформації, наведеної на рисунку 4.31, ентальпія "розмитого фазового переходу" під час нагрівання вища за значення, отримані під час охолодження. Слід також зазначити, що аналогічний ефект був відзначений у дослідженнях інших авторів [165], [166].

Проведені дослідження показують, що на динаміку розмитих фазових переходів першого роду в композиційних матеріалах впливають різні чинники: розчинність повітря в парафіні, структурні фазові переходи в твердій і рідкій фазах, включно з ротаційними фазовими переходами, формування та руйнування метастабільних станів компонентів парафіну, вплив домішок фулерену на структуру парафіну в рідкій і твердій фазах, концентрація фулерену в парафіні, наявність градієнта температур під час нагрівання й охолодження досліджуваних зразків.

Вплив зазначених ефектів під час нагрівання та охолодження досліджуваних зразків нафадекану і композиційних ТАМ парафін/фулерен C_{60} різний. Тому ентальпія фазових переходів для технічного парафіну при нагріванні більша, ніж при його охолодженні.

Важливо, що для технічних парафінів характерні розмиті в широкому інтервалі параметрів фазові переходи першого роду. Тому, з практичної точки зору (проектування та експлуатація термоакумуляторів), необхідно визначати ентальпію фазових переходів у різних інтервалах температур. Виконані дослідження показують, що навіть невелика концентрація фулерена C_{60} (0,07 мас. %) сприяє збільшенню ентальпії фазового переходу під час охолодження зразків в інтервалі температур від 40 до 60°C на 26,4 %, зменшенню ентальпії фазового переходу під час нагрівання зразків в інтервалі температур від 40 до 60°C на 21,8 %, збільшенню теплопровідності в рідкій фазі від 0,256 Вт·м⁻¹·К⁻¹ до 0,506 Вт·м⁻¹·К⁻¹ і теплоємності парафіну в рідкій фазі на 14 %.

На підставі проведених досліджень калоричних властивостей композиційних ТАМ парафін/фулерен C_{60} автори сформулювали термодинамічну гіпотезу щодо суттєвого впливу фулерену C_{60} на структуру твердої та рідкої фаз парафіну, що

визначає значення калоричних властивостей парафіну в широкому okolí температур розмитих фазових переходів тверда фаза-рідина та рідина-тверда фаза.

Результати проведеного калориметричного дослідження властивостей композиційних ТАМ парафін/ C_{60} вказують на доцільність застосування нанотехнологій під час розроблення нового покоління термоакумулювальних матеріалів.

4.4.3.3 Результати дослідження калоричних властивостей ТАМ парафін/ТРГ

На рисунку 4.34 наведено термограми процесу нагрівання та охолодження зразків Парафін та Парафін/ТРГ один з проведених експериментів для кожного об'єкта дослідження. Аналіз інформації наведеної на рисунку показує, що визначити час початку та кінця фазового переходу досить важко

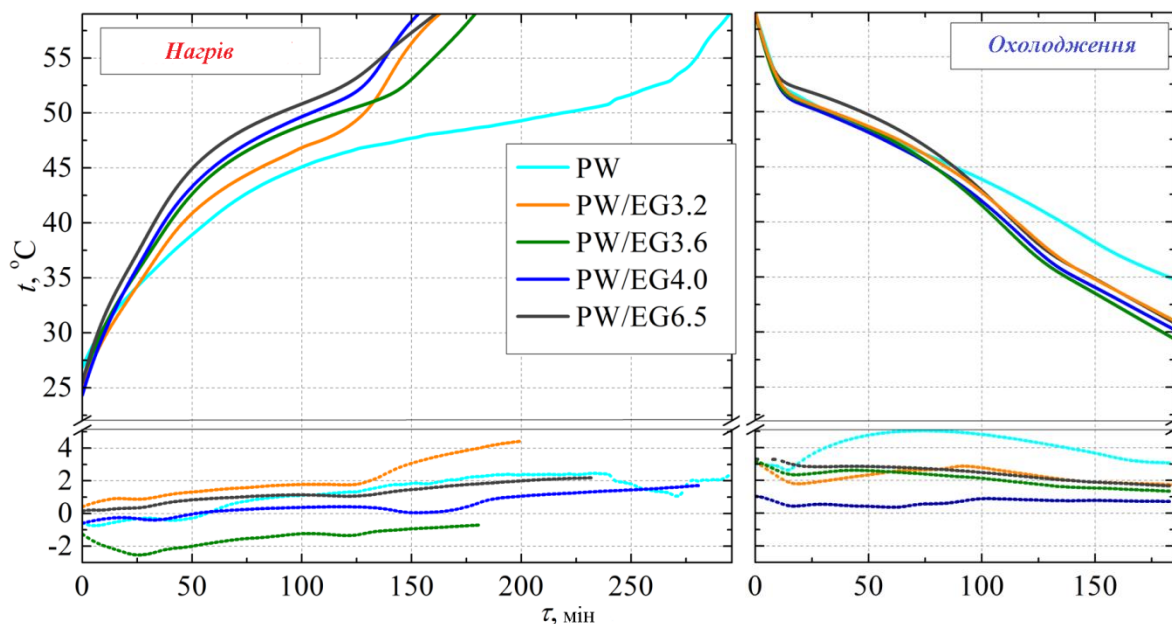


Рисунок 4.34 - Термограми нагрівання (потужність нагрівача 3,96 Вт) та охолодження Парафін та парафін/ТРГ, а також різниця температур термопар, розташованих у центрі осередку зі зразком та біля стінки.

Наведені на рисунку 4.34 термограми показують, що присутність ТРГ суттєво збільшує швидкість нагрівання та охолодження композиційного ТАМ та зменшує градієнт температур за об'ємом осередку порівняно з чистим парафіном. Отриманий ефект узгоджується з впливом ТРГ на теплопровідність парафіну

Слід звернути увагу, що у процесі нагрівання об'єктів дослідження температура їх поверхні може бути як і більше, і менше температури у центрі зразка (рисунок 4.34). Цей неодноразово зафіксований ефект вказує як на складність процесів фазових перетворень при нагріві зразка, так і відображає вплив супутніх експерименту «шумових ефектів», які будуть розглянуті нижче.

Значно більший обсяг інформації про параметри фазових переходів досліджуваних зразків можна отримати з аналізу температурних залежностей ефективної теплоємності об'єктів дослідження – рисунок.4.35.

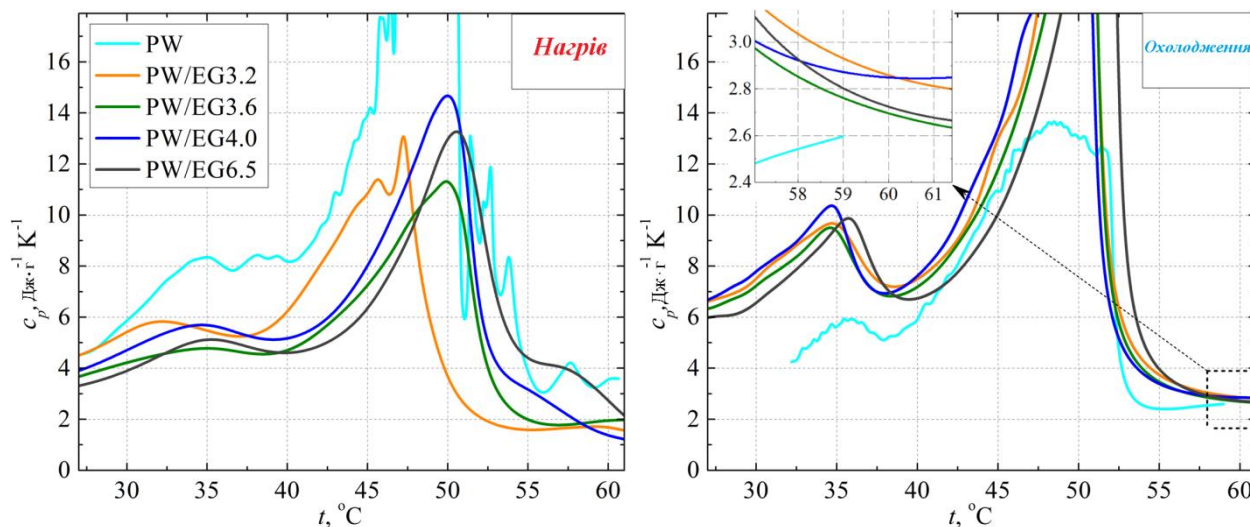


Рисунок 4.35 – Температурні залежності ефективної теплоємності зразків парафіну та парафіну/ТРГ при охолодженні та нагріванні

Визначення різниці ентальпій при фазових переходах технічних парафінів і тим більше композиційних ТАМ є значно складнішим завданням порівняно з вивченням різниці ентальпій фазових переходів чистих речовин. По-перше, форма термограм і температурних залежностей ефективної теплоємності композиційних ТАМ є складною у зв'язку з їхнім багатокомпонентним складом, а також реалізацією численних ротаційних фазових переходів у компонентах технічного парафіну [110], [111]. По-друге, на конфігурацію термограм і температурних залежностей ефективних теплоємностей має багатфакторний вплив матриці ТРГ. Цей матеріал у композиційному ТАМ має складну структуру, що визначається наявністю пустот між черв'якоподібною структурою ТРГ, розміром пір від

декількох нанометрів до 100 нм [41] ТРГ та наявністю окремих вуглецевих наночасток. Тому процеси структурних перетворень парафіну в композиційних ТАМ парафін/ТРГ дуже складні. На значення різниці ентальпій при фазових переходах і температур перегріву (переохолодження) досліджуваних зразків ТАМ впливатимуть як процес сорбції молекул компонентів парафіну на поверхні ТРГ, так і структурні зміни в парафіні в присутності вуглецевих наночастинок.

Аналіз інформації, наведеної на рис. 4.35, показує, що внаслідок багатокомпонентного складу та наявності ротаційних фазових переходів інтервал температур розмитого фазового переходу і форми залежностей ефективної теплоємності під час нагрівання та охолодження зразків композиційних ТАМ істотно відрізняються. Процеси плавлення і кристалізації реалізуються в широкому інтервалі температур від 20 до 60 °С. У процесі нагрівання (перехід від ліній солідуса до лінії ліквідуса) локальний склад твердої та рідких фаз парафіну безперервно змінюється. Тому за повільного нагрівання зразка навіть за незначного градієнта температур за радіусом вимірювального осередку (до 5 °С) на залежності ефективної теплоємності чистого парафіну є багато піків. Ці піки пов'язані з ендотермічним характером процесів плавлення твердої фази як компонентів ТАМ, локальний склад якого безперервно змінюється, так і ротаційними фазовими переходами в компонентах парафіну [110], [111]. З підвищенням концентрації ТРГ у композиційному ТАМ, а, отже, і збільшенням його теплопровідності амплітуда піків зменшується, що пов'язано з пригніченням ротаційних фазових переходів у компонентах технічного парафіну. Значення ефективної теплоємності композиційного ТАМ в інтервалі температур від 25 до 40 °С більше значення теплоємності парафіну в кристалічній фазі. Тому можна стверджувати, що в цьому інтервалі температур відбувається поступове перетворення кристалічної структури в аморфну фазу. Наявність піка в інтервалі температур від 30 до 35°С пов'язана з трансформацією кристалічних структур деяких компонентів парафіну [167]–[169]. Фазові переходи в твердій фазі (від орторомбічної до гексагональної форми) характерні для парафінів [169]. Слід також звернути увагу на відсутність монотонності у зміні температурної залежності ефективної теплоємності в

діапазоні температур від 49 до 57 °С. Цей багаторазово підтверджений у проведенні експериментів ефект вказує на продовження фазових трансформацій у парафіні за температур, вищих за температуру плавлення чистого парафіну, пов'язаних із руйнуванням структурних кластерів у рідкій фазі [131]. Найпомітніші флуктуації ефективної теплоємності за температур вище 49°C спостерігаються для технічного парафіну. Зі збільшенням концентрації ТРГ флуктуації значень ефективної теплоємності зникають, що вказує на ефекти впливу поверхні ТРГ на структуру і локальний склад парафіну в порах терморозширеного графіту в процесі його нагрівання.

Форма залежностей зміни температури зразка (термограми) та ефективної теплоємності під час охолодження (див. рисунок 4.35) суттєво відрізняються від аналогічних залежностей під час нагрівання. Незважаючи на присутність у зразках композиційних матеріалів ТРГ теплоємність у рідкій фазі композиційних ТАМ більша за теплоємність парафіну і залежить від концентрації ТРГ (вставка на рисунку 4.35).

Цей цікавий ефект пояснюється адсорбцією молекул компонентів парафіну на твердій поверхні ТРГ під час охолодження композиційних матеріалів. Слід підкреслити, що процес адсорбції молекул компонентів парафіну починається за температур, значно вищих за температуру фазового переходу. Інтенсивність процесу адсорбції збільшується при наближенні до температури фазового переходу. Теплоємність парафіну більша за теплоємність графіту [170]. Тому зі збільшенням концентрації ТРГ у композиційному матеріалі позитивний ефект впливу адсорбції молекул компонентів парафіну на теплоємність зменшується. Відсутність чітко вираженої залежності теплоємності композиційних ТАМ від концентрації ТРГ можна пояснити різним значенням коефіцієнта повноти заповнення парафіном матриці ТРГ.

Більш висока теплопровідність композиційних ТАМ парафіну сприяє більш швидкому формуванню твердої фази по всьому об'єму зразка у вимірювальному осередку. Збільшення концентрації ТРГ у парафіні не сприяє зменшенню градієнтів температур за об'ємом зразка під час переходу з рідкого стану в твердий.

За температур, нижчих за температуру плавлення композиційного ТАМ, відбувається формування аморфних і кристалічних структур парафіну. Концентрація ТРГ впливає на умови формування твердої фази парафіну. Чим більша концентрація ТРГ у композиційному ТАМ, тим більш рівномірним є процес формування твердої фази парафіну.

Цю рівномірність забезпечує висока теплопровідність ТРГ і незначний вплив термічного опору прошарку повітря між поверхнею ТРГ і парафіном, тому локальні зони плавлення і ротаційні фазові переходи в парафіні в вимірювальному осередку, які призводять до утворення піків на температурній залежності ефективної теплоємності, практично не виникають. Ефективна теплоємність композиційного ТАМ за температури 25 °С вища за значення теплоємності парафіну в кристалічному стані: наприклад, теплоємність у твердій фазі парафіну з температурою плавлення від 48 до 68 °С дорівнює 2,604 Дж г⁻¹ К⁻¹ за температур від 35 до 40 °С, а для парафіну з температурою плавлення 53 °С становить 2,384 Дж г⁻¹ К⁻¹ [55]). Тому можна стверджувати, що повний перехід аморфного парафіну в кристалічну структуру відбувається за температур нижче 25 °С.

Окремої уваги заслуговує процес фазових переходів парафіну в порах ТРГ. Якщо порівнювати процеси фазових переходів парафіну у вільному об'ємі вимірювального осередку і в порах ТРГ під час нагрівання й охолодження зразка, є багато відмінностей. Під час охолодження зразка на внутрішній поверхні вимірювальної комірки і ребрах мідного радіатора спочатку сорбується тонкий шар парафіну, який має впорядковану структуру. Склад цього шару буде збагачений молекулами компонентів, які мають найвищу температуру кристалізації. Тому склад сорбційного шару буде відрізнятися від середнього складу рідкого парафіну у вимірювальній комірці. Цей шар має незначну масу порівняно з масою зразка і тому практично не впливає на значення різниці ентальпій при фазовому переході.

У композиційному ТАМ парафін міститься в порах ТРГ (за концентрації ТРГ понад 3.2 %). У міру охолодження зразка поверхневий шар парафіну на поверхні пір ТРГ буде збільшуватися за товщиною і масою. Процеси адсорбції парафіну на стінках пір ТРГ супроводжуються виділенням теплоти, що сприяє збільшенню

теплоємності і ентальпії фазового переходу порівняно з чистим парафіном. У середній частині окремих пор ТРГ концентруватимуться молекули компонента з найнижчою температурою плавлення (низькомолекулярні компоненти парафіну). Під час нагрівання композиційного ТАМ на поверхні пір ТРГ спочатку плавитимуться низькомолекулярні компоненти парафіну, у центрі пір концентруватимуться молекули з більшою молярною масою.

Отже, парафін при формуванні твердої (при охолодженні зразка) або рідкої (при нагріванні зразка) фаз у різних частинах об'єму пір ТРГ матиме різний склад і хімічний потенціал. Відмінність у хімічних потенціалах у різних частинах парафіну всередині пір ТРГ є умовою для початку дифузійних процесів парафіну в об'ємі пір ТРГ. Ці процеси протікають повільно у твердій фазі парафіну (суміш аморфної та кристалічної фаз) за температури від 20 °С до T_m і порівняно швидко за температури від T_m до 65 °С. Отже, значення ентальпії зразків під час плавлення і температури початку та кінця фазового переходу в ТРГ залежатимуть не тільки від складу парафіну, а й від часу проведення експерименту. Терморозширений графіт має дуже велику питому поверхню, а, отже, маса парафіну, що сорбується на поверхні пір, буде порівнянною з масою парафіну в композиційному ТАМ. Тому отримані на одній установці експериментальні дані про різницю ентальпій під час фазового переходу і температур початку і кінця фазових переходів можуть відрізнятися залежно від режиму охолодження і нагрівання зразків. Ці відхилення при проведенні численних тестів можуть перевищувати значення розрахованих невизначеностей експериментальних даних.

Наведені на рисунку 4.36 значення температур у характерних точках температурної залежності ефективної теплоємності при нагріванні та охолодженні зразків підтверджують справедливність запропонованої моделі процесів фазових перетворень парафіну в порах ТРГ.

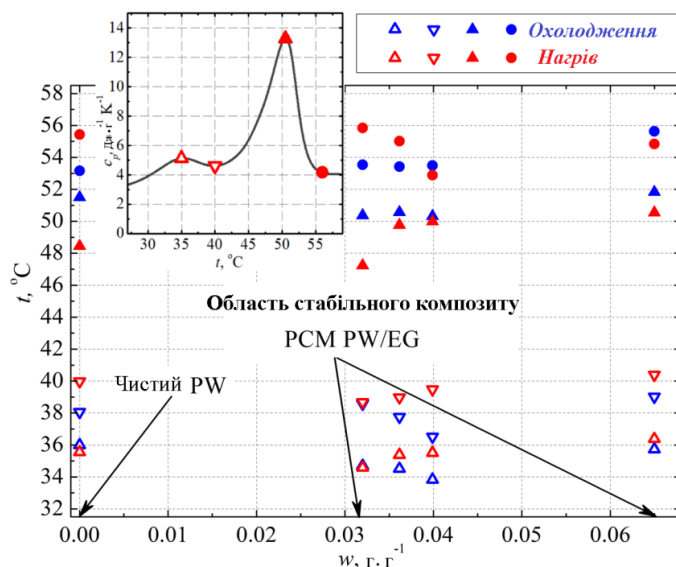


Рисунок 4.36 – Температури характерних точок температурної залежності ефективної теплоємності зразків композиційних ТАМ (вставка вгорі показує загальний вигляд температурної залежності ефективної теплоємності з відповідними характеристиками)

Аналіз інформації, наведеної на рисунку 4.36, показує, що температури плавлення зразків відрізняються від температур кристалізації. Цей висновок сформульовано також у роботі в [42]. Значення температур у характерних точках температурної залежності ефективної теплоємності для процесів нагрівання у твердій фазі (точки $\blacktriangle$ та $\blacktriangledown$) мають більші значення, ніж під час охолодження зразків. Натомість у рідкій фазі (точки $\blacktriangle$ и $\bullet$) під час нагрівання зразків температури фазового переходу суттєво залежать від теплових ефектів, пов'язаних із руйнуванням метастабільних станів (перегрівання твердої фази і переохолодження рідкої).

Аналіз температурних залежностей ефективної теплоємності вказує на те, що фазові трансформації в композиційних ТАМ на основі парафіну реалізуються в дуже широкому інтервалі температур від 24 до 60 °C (див. рисунок 4.36). Отримана експериментальна інформація про температурну залежність ефективної теплоємності дає змогу сформулювати кілька висновків. По-перше, фазові переходи в композиційних ТАМ (парафін/ТРГ) складні та залежать від концентрації терморозширеного графіту, питомої поверхні (технології приготування ТРГ), реалізації ротаційних фазових переходів, а також напряму

протікання процесів та зміни температури (нагрівання та охолодження). По-друге, процеси трансформації структури парафіну відбуваються в широкому інтервалі температур і залежать від часу нагрівання та охолодження. Зазначені складнощі роблять задачу визначення різниці ентальпій при фазових переходах у композиційних ТАМ (парафін/ ТРГ) досить складною.

З урахуванням технологічних вимог застосування ТАМ у сонячній енергетиці, необхідно мати можливість розрахунку значень ентальпії, а отже, і різниці ентальпій при фазових переходах у різних інтервалах температур. Температурну залежність ентальпії парафіну і композиційних ТАМ на його основі показано на рисунку. 4.37 Вихідною інформацією для розрахунку ентальпії об'єкта дослідження були отримані експериментальні дані про ефективну теплоємність. За початок відліку ентальпії (постійна інтегрування ефективної теплоємності) було прийнято значення $h_0=350 \text{ Джг}^{-1}$, при $T_0=1.0262 \cdot T_m$. Значення T_m відповідає температурам фазових переходів тверда фаза-рідина або рідина-тверда фаза. Це значення визначається температурами об'єкту дослідження в точках екстремуму на залежностях $C_p=f(T)$. Вибір таких параметрів початку відліку ентальпії визначався двома факторами. По-перше, початок відліку ентальпії знаходиться в рідкій фазі для всіх об'єктів дослідження, де практично вже відсутні структурні перетворення. По-друге, всі об'єкти дослідження перебувають за однакових відповідних станів (за однакового значення наведеної температури $T_0/T_m=1.0262$).

Отримані дані про ентальпії об'єктів дослідження у твердій та рідкій фазах були апроксимовані поліноміальною залежністю. Апроксимаційне рівняння та значення апроксимаційних коефіцієнтів наведені в Додатку Б Таблиця Б.3

З практичної точки зору вплив впливу матриці ТРГ на ентальпію фазових переходів необхідно вивчати, розглядаючи інформацію про різницю ентальпій фазових переходів у певних інтервалах температур. Значення різниці ентальпій при фазових переходах, розраховані за апроксимаційними рівняннями для парафіну та композиційного ТАМ парафін/ТРГ, показано на рисунках 4.38.

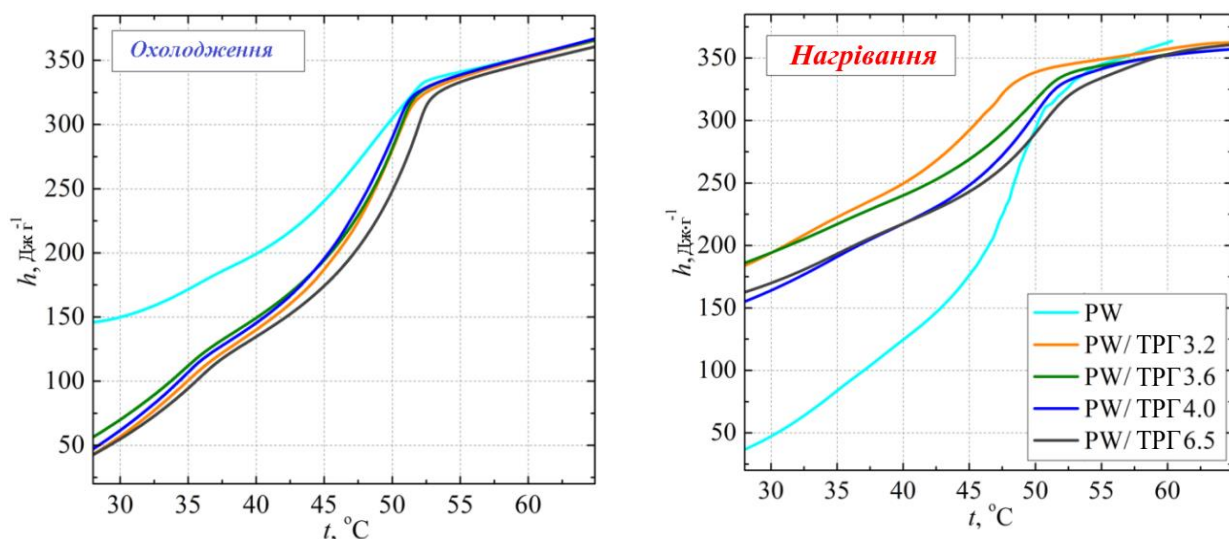


Рисунок 4.37 – Температурна залежність ентальпії композиційних ТАМ парафін/ТРГ (за одним експериментом на концентрацію)

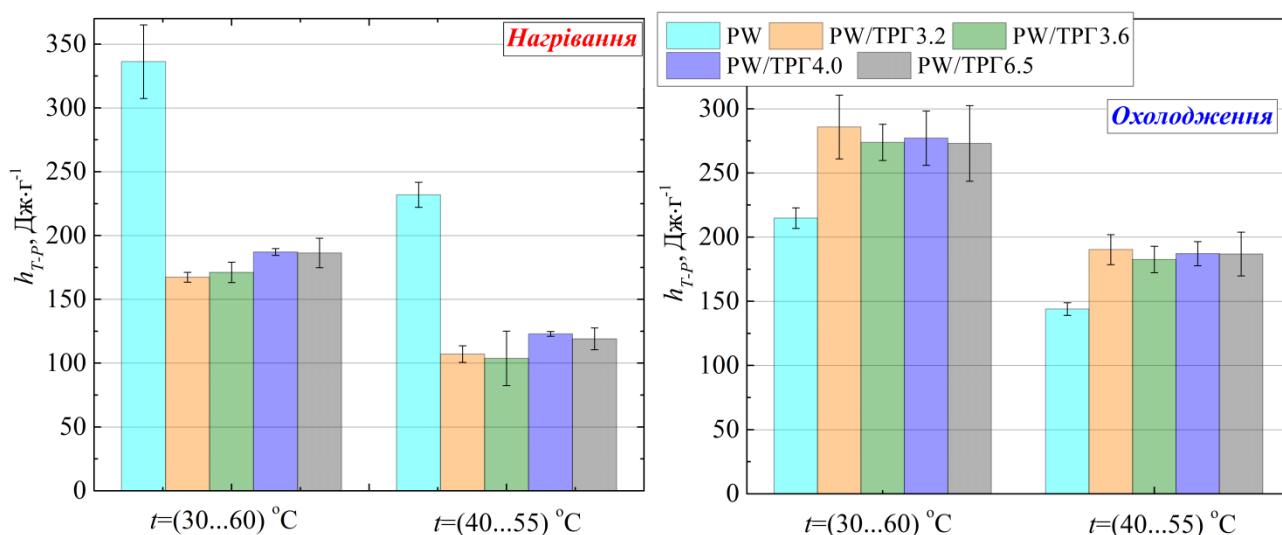


Рисунок 4.38 - Різницї ентальпій при фазових переходах при нагріванні та охолодженні зразків композиційного ТАМ парафін/ТРГ

З наведеної на рисунку 4.38 інформації випливає, що різноспрямований вплив ТРГ на ефективну теплоємність під час нагрівання та охолодження пов'язаний з відмінністю протікання процесів фазових переходів парафіну в порах ТРГ композиційного ТАМ від процесів плавлення та кристалізації парафіну у великому об'ємі. Крім того, частина пір ТРГ залишається незаповненими парафіном, тому присутність ТРГ у парафіні призводить до зменшення ентальпії

фазового переходу композиційного ТАМ порівняно з чистим парафіном під час нагрівання зразків, однак, під час охолодження зразків композиційних ТАМ різниці ентальпій при фазових переходах збільшуються порівняно з парафіном. Цей ефект зумовлений екзотермічним процесом адсорбції молекул рідкого парафіну на поверхні пір ТРГ. У міру наближення до температури кристалізації товщина сорбційного шару збільшується.

Локальні теплові ефекти адсорбції залежать від розміру пір ТРГ і є причиною руйнування метастабільних структур переохолодженого парафіну.

Різниця ентальпій фазового переходу для парафіну під час його охолодження за абсолютною величиною менша, ніж під час його нагрівання. Цей ефект пов'язаний із двома факторами. По-перше, ендотермічним процесом деаерації зразків у процесі його нагрівання. По-друге, з більшою кількістю енергії, необхідної для трансформації кристалічної структури парафіну та ротаційних фазових переходів компонентів у твердій фазі парафіну [110], [111] у рідку фазу, порівняно з кількістю енергії, необхідної для переходу рідкої фази парафіну в аморфно-кристалічну структуру.

При охолодженні зразків композиційних ТАМ за рахунок процесу адсорбції компонентів парафіну на поверхні пір ТРГ ефективна теплоємність збільшується а, отже, збільшується і різниця ентальпій під час фазових переходів порівняно з парафіном. На противагу цьому, при нагріванні зразків матриця ТРГ пригнічує реалізацію ротаційних фазових переходів у композиційному ТАМ. За рахунок високої теплопровідності ТРГ градієнти температури за об'ємом зразків стають меншими, а на температурній залежності теплоємності практично відсутні багаточисельні екстремуми, що є наслідком теплових ефектів багаточисельних ротаційних фазових переходів у парафіні. Тому різниці ентальпій при фазових переходах у композиційних ТАМ в інтервалах температур від 30 до 60 °C і від 40 до 55 °C будуть меншими за різницю ентальпії фазового переходу чистого парафіну. Таким чином матриця ТРГ по-різному впливає на калоричні властивості композиційного ТАМ при нагріванні та охолодженні зразків.

Терморозширений графіт має невеликі значення теплоємності і не бере участі

в процесах фазових трансформацій. Тому значення різниці ентальпій при фазових переходах зі збільшенням концентрації ТРГ повинні зменшуватися. Однак проведені експерименти відображають інші тенденції. Врахування впливу матриці ТРГ на калоричні властивості парафіну найкоректніше відображають концентраційні залежності нормалізованих значень ентальпії фазових переходів. Величину нормованої різниці ентальпій фазових переходів можна визначити як відношення експериментальних ентальпій фазових переходів композитного ТАМ до масової частки парафіну в ньому

$$\Delta h^{norm} = \Delta h^{exp} / (1 - \omega_{EG}), \quad (4.21)$$

де Δh^{norm} и Δh^{exp} - нормовані й отримані в експерименті ентальпії фазового переходу зразка, відповідно Дж·г⁻¹; ω_{EG} - масова доля ТРГ, гт⁻¹.

Розраховані за формулою (4.21) нормалізовані значення різниці ентальпій під час фазових переходів композиційних ТАМ наведені на рисунку 4.38. Оскільки температури фазових переходів під час нагрівання та охолодження різняться та залежать від концентрації ТРГ, то дослідження ефектів його впливу на калоричні властивості доцільно проводити не для певних інтервалів абсолютних температур, а для термодинамічно відповідних станів. Для цих цілей авторами використовувалося значення наведеної температури T_0/T_m , де значення T_0 і T_m наведені в Додатку А Таблица А.5

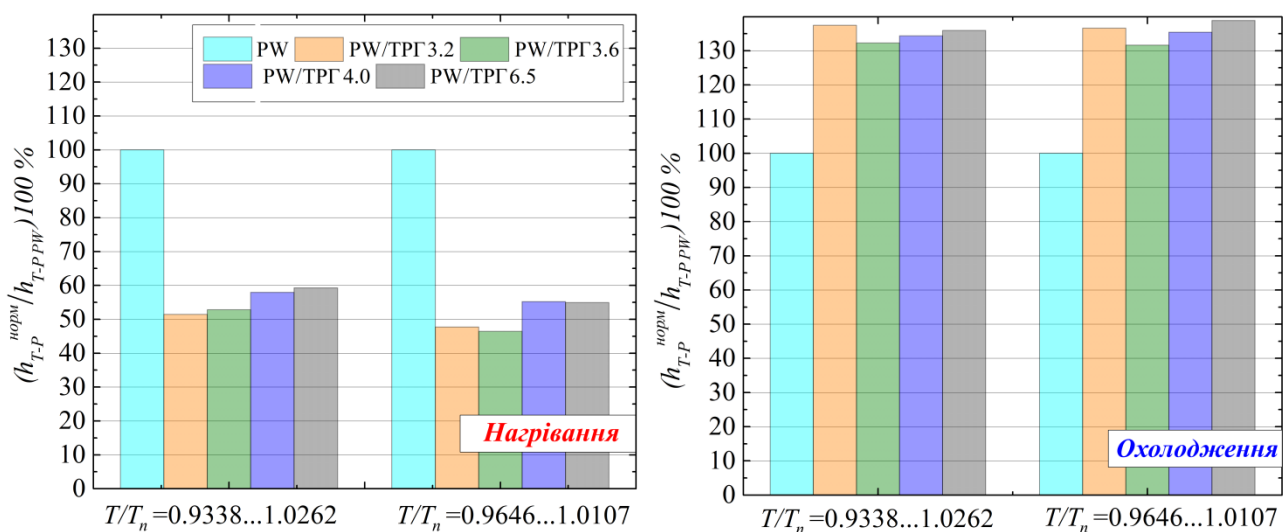


Рисунок 4.39 – Нормалізовані значення різниці ентальпій при фазових переходах композиційних ТАМ для різних інтервалів наведених температур

З наведеної на рисунках 4.39 інформації випливає, що нормалізовані значення Δh в композиційних ТАМ парафін/ТРГ визначаються не тільки концентрацією ТРГ, а й впливом пористої матриці терморозширеного графіту на структурні трансформації парафіну.

Таким чином, викладені вище модельні уявлення про фазові трансформації в досліджуваних зразках композиційних ТАМ вказують на істотний вплив ТРГ на зміну теплофізичних властивостей парафіну, що знаходяться в порах ТРГ. Зафіксоване в проведених експериментах зменшення ентальпії і теплоти фазових переходів порівняно з чистим парафіном під час нагрівання зразків не можна пояснити лише присутністю в композиційному ТАМ терморозширеного графіту., Висока теплопровідність ТРГ і його пориста структура сприяє придушенню деяких шумових ефектів, які пов'язані з руйнуванням численних локальних зон перегрітих компонентів ТАМ і придушенням ротаційних фазових переходів. Парафін у порах ТРГ в ширшому інтервалі температур залишається в перегрітій твердій фазі, яка руйнується за температур, що перевищують температуру плавлення.

Навпаки, під час охолодження зразків композиційних ТАМ формування твердої фази починається за температур, вищих за температуру кристалізації. Цей ефект зумовлений полімолекулярною адсорбцією молекул компонентів парафіну на поверхні пір ТРГ. При цьому процес формування кристалічної структури парафіну в порах ТРГ відбувається швидше, ніж руйнування кристалічної структури під час нагрівання зразків. З цієї причини щільності фазових переходів композиційних ТАМ при охолодженні перевищують Δh зразків при нагріванні.

З наведених рисунків 4.39 випливає, що під час охолодження зразків-композиційних ТАМ збільшення концентрації в ньому не призводить до зростання нормалізованих значень різниці ентальпії при фазових переходах. Отже, всі пори вуглецевої матриці ТРГ за масових концентрацій понад 3,2 % вже заповнені парафіном, і подальше збільшення теплового ефекту адсорбції практично відсутнє. Навпаки, під час нагрівання зразків зі збільшенням концентрації ТРГ нормалізоване значення різниці ентальпій при фазових переходах зменшується за рахунок придушення теплових флуктуацій при фазових трансформаціях парафіну.

Результати проведеного дослідження калоричних властивостей композиційних матеріалів свідчать, що основною перевагою розробленого калориметра є можливість дослідження макромасштабного впливу матриці ТРГ у парафіні на динаміку фазових перетворень у зразках великої маси (близько 80 г). Велика маса досліджуваних зразків композиційних ТАМ дала змогу дослідити шумові ефекти, що впливають на якість одержуваних експериментальних даних щодо калоричних властивостей під час реалізації розмитих у широких інтервалах температур фазових перетворень. Використана методика вивчення температурної залежності ефективної теплоємності дає змогу детально аналізувати динаміку фазових перетворень у зразках у процесах нагрівання й охолодження.

Результати виконаних досліджень калоричних властивостей композиційних ТАМ вказують на позитивний вплив матриці розширеного графіту на значення різниці ентальпій фазових переходів.

Висновки до розділу 4

1 Вивчено складний характер концентраційної залежності показника заломлення на ізотермах як у рідкій фазі, так і у твердій фазі для композиційного ТАМ парафін/ C_{60} . Отримано дані про вплив концентрації C_{60} у парафіні на значення температур початку та кінця фазового переходу. Показано, що отримані ефекти зменшення та збільшення показника заломлення на ізотермах і температури початку та кінця кристалізації парафіну пов'язані зі структурними перетвореннями в парафіні за присутності домішок фулерена C_{60} . Причиною екстремальної поведінки концентраційної залежності показника заломлення розчинів парафін/ C_{60} є вплив фулерена на квазікристалічну структуру рідкої та твердої фаз.

2. Показано, що при концентрації ТРГ вище 3.2% теплопровідність парафін/ТРГ різко стрибкоподібно збільшується порівняно з чистим парафіном. Істотного збільшення теплопровідності зі зростанням концентрації ТРГ в інтервалі від 3.6 до 6.5 мас. % не спостерігалось. Теплопровідність за 25 °С для зразків парафін/ТРГ із вмістом ТРГ 3.6 і 6.5 мас. % була у 8.9 і 9.6 разів, відповідно,

більшою, ніж для чистого парафіну. Теплопровідність за 65 °С для зразків парафін/ТРГ із вмістом ТРГ 3.6 і 6.5 мас. % була у 8.8 і 10.9 разів, відповідно, більшою, ніж для чистого парафіну.

3 Основною перевагою створеного квазіадіабатного калориметра змінної температури є можливість експериментального дослідження впливу невеликих концентрацій домішок наноконпонентів (фулерена) на динаміку фазових трансформацій у зразках великої маси (від 70 до 80г) композиційних ТАМ. Виконані дослідження показують, що зразки композиційних ТАМ були абсолютно стійкими термодинамічними системами, оскільки були ненасиченими молекулярними розчинами фулерена в парафіні.

4. Дослідження калоричних властивостей показують, що на динаміку розмитих фазових переходів першого роду в композиційних матеріалах впливають різні чинники: розчинність повітря в парафіні; структурні фазові переходи в твердій і рідкій фазах, включно з ротаційними фазовими переходами; формування та руйнування метастабільних станів компонентів парафіну; вплив домішок фулерену на структуру парафіну в рідкій і твердій фазах; концентрація фулерену в парафіні; наявність градієнта температур під час нагрівання й охолодження досліджуваних зразків. Вплив зазначених ефектів під час нагрівання та охолодження досліджуваних зразків нонадекану та композиційних ТАМ парафін/фулерен C₆₀, різний. Тому ентальпія фазових переходів для технічного парафіну при нагріванні більша, ніж при його охолодженні.

5. Для технічних парафінів характерні розмиті в широкому інтервалі параметрів фазові переходи першого роду. Тому, з практичної точки зору (проектування та експлуатація термоакумуляторів), необхідно визначати ентальпію фазових переходів у різних інтервалах температур.

6. Доведено, що матриця ТРГ впливає на значення різниці ентальпії фазового переходу парафіну в композиційних матеріалах із фазовим переходом. Значення різниці ентальпій плавлення та кристалізації в певному інтервалі температур різняться як для чистого парафіну, так і для зразків парафін/ТРГ. Причому, різниця ентальпій під час нагрівання і плавлення парафіну більша, ніж під час його

охолодження і кристалізації: $336.2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ і $214.9 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ в інтервалі температур від 30 до 60 °C, відповідно. Зворотний ефект спостерігається для зразків парафін/ТРГ. Для зразка з концентрацією ТРГ 3.6 % різниця ентальпії плавлення в інтервалі температур від 30 до 60 °C становить $171.2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, проти $273.8 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ при кристалізації. Такі суперечливі результати пояснюються різною динамікою процесів плавлення і кристалізації парафіну в пористій структурі ТРГ.

7. Формування адсорбційного шару з молекул парафіну на поверхні пір ТРГ (впорядкованої структури у порівнянні зі структурою рідини) з виділенням тепла сприяє значному збільшенню різниці ентальпій фазового переходу композитних ТАМ під час їх охолодження. Наявність (3,2...6,5) мас. % ТРГ у промислових парафінах сприяє збільшенню різниці ентальпії затвердіння в діапазоні температур від 30 до 60 °C на (27...33) % порівняно з чистим парафіном. Матриця ТРГ пригнічує теплові коливання ротаційних фазових переходів парафіну, що сприяє зменшенню різниці ентальпій фазового переходу композиційних ТАМ порівняно з чистим парафіном під час нагрівання. Зареєстровано зниження різниці ентальпій плавлення парафін/ТРГ в інтервалі температур від 30 до 60 °C на (44...50) % порівняно з чистим парафіном.

8. Отримані дані про теплоту фазових переходів у різних інтервалах температур можуть використовуватися в практичних застосуваннях у сонячній енергетиці.

Матеріали розділу були опубліковані у науковому виданні [122], що включено до бази даних Scopus, та що включено до бази даних Scopus, та були представлені на конференціях IEEE 10th Int. Con.Nanomaterials: Applications & Properties, Sumy, Ukraine, 2020; IEEE 12th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties”, Krakov, Poland, 2022; Int. conf. “Functional materials for innovative energy”, Kyiv, 2023; IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties, Bratislava, Slovakia, 2023.

РОЗДІЛ 5

ЕКОЛОГО ЕНЕРГЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТАМ У ТЕРМОАКУМУЛЯТОРАХ

При конструюванні системи теплопостачання з сонячними колекторами та термоакумуляторами існує можливість одночасно акумулювати сонячну енергію та направляти її в контур обігріву [171]. [172] рекомендує використання схеми з нагріванням зворотного трубопроводу [171]. У системі з нагріванням зворотного трубопроводу опалювальний контур нагрівається у котлі. Сонячна енергія підводиться в опалювальний контур, якщо температура у зворотному трубопроводі опалювального контуру нижча, ніж температура у водонагрівачі рис. 3.1

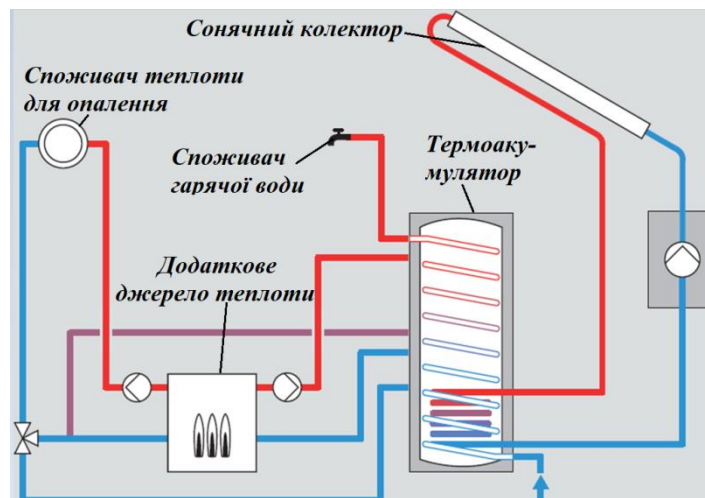


Рисунок 5.1 - Система з нагріванням зворотного трубопроводу [171]

Для подальшого аналізу приймаємо зазначений вище варіант, та розглядаємо такі можливі варіанти термоакумулятора у його складі:

- баки-акумулятори з водою, яка акумулює теплову енергію;
- термоакумулятор з речовиною з фазовим переходом (парафіном) спеціальної конструкції;
- термоакумулятор з речовиною з фазовим переходом з покращеними теплофізичними властивостями (парафін / терморозширений графіт) спеціальної конструкції.

Для аналізу був прийнятий приватний будинок з наступними характеристиками. Район будівництва - Одеська область, орієнтація головного

фасаду – на південь, розрахункова температура зовнішнього повітря для холодного періоду року $t_{\text{ext}} = -21^{\circ}\text{C}$ [173], розрахункова температура в житлових приміщеннях 20°C , у приміщеннях в непостійним знаходженням людини (хол, котельня, гардеробна) - 18°C , площа жилих приміщень будинку – 109.93 м^2 . Стіни виконані з силікатної цегли з зовнішньою штукатуркою товщиною 0.5 м. Вікна з подвійним склінням, дерев'яні. Підлого першого поверху розташована на ґрунті з шаром утеплювача товщиною 10 см. Розрахунок теплових втрат будинком проводився відповідно методики [174]. Теплова потужність системи опалення склала 10,025 Вт. Результати розрахунку потужності системи опалення та гарячого водопостачання по місяцях наводяться у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Навантаження на систему опалення та гарячого водопостачання по місяцях

Місяць	Кількість днів опалювання в місяці	Середньомісячне навантаження на систему опалення, кВт	Витрати теплоти на опалення за місяць, кВт·год	Витрати теплоти на ГВП за місяць, кВт·год	Витрати теплоти на опалення та ГВП за місяць, кВт·год
Січень	31	4.30	3202	681	3883
Лютий	28	4.01	2695	553	3248
Березень	31	3.00	2237	673	2910
Квітень	15	1.71	616	631	1248
Травень	-			607	607
Червень	-			569	569
Липень	-			509	509
Серпень	-			522	522
Вересень	-			515	515
Жовтень	15	1.05	379	573	952
Листопад	30	2.52	1813	593	2406
Грудень	31	3.50	2638	666	3304
Сумарні витрати енергії			13579 кВт·год/рік	7095 кВт·год/рік	20674 кВт·год/рік

Для визначення термоакумулювальної здатності ТАМ потрібно виконати розрахунок потрібної площі сонячних колекторів. Розрахунок системи сонячного гарячого водопостачання (СГВП) виконувався за [175]. Річні витрати енергії на гаряче водопостачання $Q = 7095 \text{ кВт} \cdot \text{год}$. Річний приток сумарної сонячної радіації на горизонтальну поверхню для Одеси приймаємо за [175] $H = 1355 \text{ кВт} \cdot \text{год} / \text{м}^2$. Загальна площа поверхні сонячних колекторів СГВП (плаский з одинарним скляними покриттям) відповідно до методики [176] склала $F = 20.7 \text{ м}^2$.

В [171] рекомендовано вибирати в якості оціночного параметра річний коефіцієнт заміщення всього опалювального навантаження. При цьому основою для визначення параметрів сонячної системи для підтримки системи опалення є теплове навантаження в літній час. Воно складається з теплового навантаження на гаряче водопостачання. Для забезпечення часткового опалення площа колекторів збільшується в 2 - 2.5 разів, в результаті отримується діапазон, в якому повинна знаходитися площа колектора для підтримки системи опалення. Точне визначення площі геліополя проводиться з урахуванням будівельних розмірів і проектуванні надійного в експлуатації геліополя.

Таким чином, в проектуванні системи тепlopостачання та опалення рекомендується площа колектора приймати в інтервалі від $23.6 \cdot 2 = 47.2$ до $23.6 \cdot 2.5 = 59.1 \text{ м}^2$. У цьому інтервалі площ приймаємо певну кількість плоских колекторів тям з одного скла з селективним покриттям абсорберу $47.2 \dots 59.1 \text{ м}^2$.

Приймаємо тип колектора II (з селективним поглинання та покриттям з одного скла). За даними виробника [176] приймаємо плоский колекторів з одинарним скляним покриттям марки Vitosol 100-FM типу SV1F, площа абсорбера 2.32 м^2 . Таким чином для встановлення потрібно 24 колектори Vitosol 100-FM, загальна площа яких складає $24 \cdot 2.32 = 55.68 \text{ м}^2$.

Для визначення розмірів ємнісного водонагрівача в принципі не важливо, чи оснащена система комбінованим ємнісним водонагрівачем, або буферною ємністю для підключення системи опалення. Для того щоб сонячна система в літню пору могла покрити навантаження системи ГВП протягом декількох днів поганої погоди, нижня межа об'єму водонагрівача на квадратний метр площі абсорбера

повинна складати 50 л, а оптимальний діапазон - від 50 до 70 л для сонячної системи з плоскими колекторами [171].

А для сонячної системи з вакуумних трубчастими колекторами цей діапазон становить від 70 до 90 л на квадратний метр площі абсорбера.

Таким чином для забезпечення сумарних витрат енергії приймаємо 6 баків термоакумулятора Termiso марки ТА 570 об'ємом 570 л. Тоді загальний об'єм баків-термоакумуляторів складає 2907 л.

Кількість теплоти, що витрачається за час розрядки TES від $t_1 = 35$ °C та кінцеву температуру нагрівання $t_2 = 55$ °C при використанні трьох різних варіантів TES наведено в таблиці 5.1.

Методика розрахунку повної еквівалентної емісії парникових газів ПЕЕПГ пропонує розглядати весь технологічний ланцюжок виробництва продукту (наприклад, виробництва холоду). При цьому автори враховуються викиди парникових газів при створенні та утилізації виробничого обладнання, споруд тощо, викиди при виробництві продукції на цьому обладнанні, еквівалентні викиди праці робітників.

Загальна залежність для розрахунку ПЕЕПГ може бути записана у вигляді суми різних вкладів в еквівалентну емісію парникових газів за життєвий цикл обладнання, яке виробляє певну продукцію:

$$\begin{aligned} \text{ПЕЕПГ} = & \beta \cdot \sum (e_{\text{ВВП}} \cdot (c_i^{\text{обл}} + c_i^{\text{обл.утил}}) + e^{\text{лп}} \cdot n_i^{\text{лп}}) + e_{\text{ВВП}} \cdot \beta \cdot \tau \sum c_i^{\text{обл}} (k_{\text{амр}} + k_{\text{рем}}) + \\ & + e_{\text{ВВП}} \cdot \beta \cdot \tau \sum (c_j \cdot G_j \cdot n) + \sum (m_k \cdot \text{GWP}_k \cdot n) + \sum (m_k^{\text{обл}} \cdot \text{GWP}_k \cdot (1 - \alpha)) + \\ & + \beta \cdot e^{\text{лп}} \cdot T^{\text{лп}} + e_{\text{GDP}} \cdot \beta \cdot c^{\text{пр.утил}} \cdot n \cdot \tau \end{aligned} \quad (5.1)$$

де β середній коефіцієнт непрямих викидів парникових газів для певного регіону (країни), $\text{кгСО}_2\text{екв/кВт}\cdot\text{год}$; $e_{\text{ВВП}}$ – енергоємність ВВП, $\text{кВт}\cdot\text{год /US\$}$; $c_i^{\text{обл}}$ – вартість і-го елемента (обладнання) розглянутої системи, $\text{US\$}$; $k_{\text{амр}}$ та $k_{\text{рем}}$ – коефіцієнти, що враховують річні витрати (від інвестицій), необхідні для амортизації та ремонту елементів системи, рік^{-1} ; τ – термін експлуатації обладнання розглянутої системи, років; $c_i^{\text{обл.утил}}$ – вартість утилізації і-го елемента (обладнання) розглянутої системи,

US\$; $e^{лп}$ - енергетичний еквівалент людської праці, кВт·год/люд.-год; $T_i^{лп}$ – витрати праці на виготовлення і-го елемента (обладнання), люд.-год; c_j – витрати на виробництво сировини, напівфабрикату, енергетичних ресурсів j-го типу, необхідних для виготовлення продукту в системі, що розглядається, US\$ на одиницю сировини; G_j – витрата сировини, матеріалів, напівфабрикатів, енергетичних ресурсів j-го типу під час виготовлення одиниці виробу; n – річна потужність заводу, кількість продукції за рік; m_k – маса парникових газів k-типу, які викидаються під час виробництва одиниці продукту, кг на одиницю продукту; GWP_k - це GWP k-типу парникового газу, кгCO₂екв на кгППГ; $m_k^{обл}$ – маса парникового газу k-типу в обладнанні на момент його утилізації, кг; α - кількість утилізованого холодоагенту; $T^{лп}$ – трудовитрати, необхідні для виготовлення продукції, люд.-годин на рік; $c^{пр.утил}$ – вартість утилізації продукції, US\$.

У цьому дослідженні розглядалося завдання дослідження еколого-енергетичної доцільності використання нанотехнологій для виробництва композиційних термоакумуючих наноматеріалів. У цьому випадку достатньо оцінити непряму емісію парникових газів, пов'язану з виробництвом самого термоаккумулятора та термоакумуючих матеріалів, використовуючи, як вихідну інформацію, дані про їх вартість [177]

Для еколого-енергетичного порівняння TES було запропоновано новий критерій – питомі викиди CO₂ при створенні термоаккумулятора на одиницю енергії, що в ньому зберігається

$$em_{TES} = \frac{\sum_i em_i \cdot m_i}{Q_{TES}} \quad (\text{кг CO}_2)\text{кДж}^{-1} \quad (5.2)$$

де em_i виробничі викиди CO₂ для і-го матеріалу, витраченого при виробництві термоаккумуляторної системи, (кг CO₂) (кг матеріалу)⁻¹;

m_i - маса і-го матеріалу, витраченого при виробництві термоаккумуляторної системи, кг; Q_{TES} кількість енергії, що акумулюється термоаккумулятором за одну зарядку/розрядку в певному інтервалі температур, МДж.

Пряма пропорційність між ціною матеріалу та втіленою в матеріалі енергією, а також вуглецевим слідом матеріалу та втіленою в матеріалі енергією показана Гутовськи та ін. [178].

$$\sum_i em_i \cdot m_i = em_{GDP} \cdot c_j, \quad (5.3)$$

де c - первинна вартість комплектуючих обладнання, \$; $em_{BВП}$ - величина вуглеродомісткості валового внутрішнього продукту ВВП для країни, для якої виконується аналіз, $(\text{кг CO}_2) \cdot \$^{-1}$. Значення $em_{BВП}$ для деяких країни наведено в табл. 5.2.

Результати виконаного еколого-енергетичного аналізу наведені в додатку Г Таблица Г.1 та рисунках 5.2, 5.3

Виконаний аналіз показує, що з точки зору кількості енергії, що може зберігатися в одиниці об'єму термоаккумулятори з ТАМ є більш перспективними та будуть мати менші масо-габаритні розміри, ніж баки-аккумулятори с антифризом Helpix Ultra G12+. Окрім того, при їх виробництві буде створено менше емісії парникових газів на одиницю збереженого тепла, ніж для термоаккумуляторів з антифризом (базовий варіант) приблизно у 5 разів.

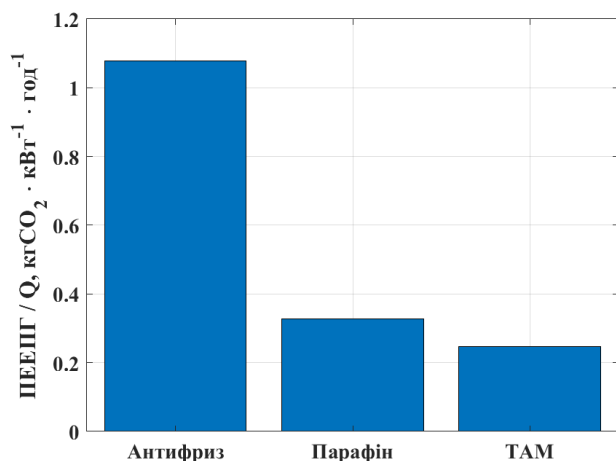


Рисунок 5.2 - Відношення сумарної ПЕЕПГ до сумарної кількості теплоти, що акумульована

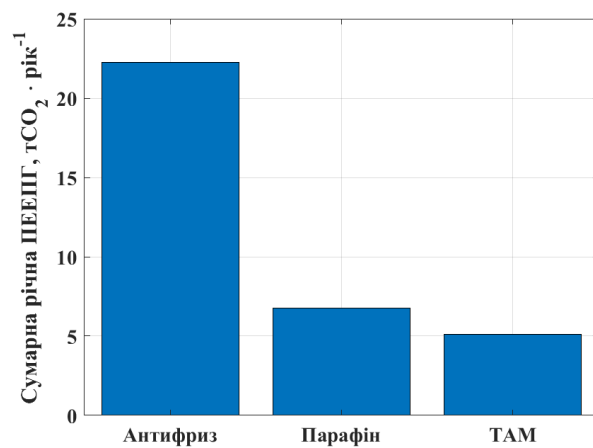


Рисунок 5.3 - Сумарна річна еквівалентна емісія парникових газів

Таблиця 5.2

Величина вуглецемісткості валового внутрішнього продукту ВВП $em_{ВВП}$ для деяких країн

Країна	Емісія CO ₂ на 1 US\$ ВВП (кг CO ₂ на 2015 US\$ ВВП) для 2018[122]	Емісія CO ₂ на 1 US\$ ВВП (кг CO ₂ на 2015 US\$ ВВП) для 2015[122]
Канада	0.35	0.36
Китай	0.76	0.89
Франція	0.12	0.13
Німеччина	0.20	0.22
Індія	0.94	1.02
Японія	0.24	0.27
Норвегія	0.09	0.10
Туреччина	0.42	0.41
Україна	1.88	2.10
США	0.25	0.27

З точки зору кількості енергії, що може зберігатися в одиниці об'єму термоакумулятори з ТАМ є більш перспективними та будуть мати менші масо-габаритні розміри, ніж баки-акумулятори з антифризом. Окрім того, при їх виробництві буде створено менше емісії парникових газів на одиницю збереженого тепла, ніж для термоакумуляторів з антифризом (базовий варіант). В розрахунку для термоакумуляторів з ТАМ використовувалися баки із нержавіючої сталі, так як і для антифризу. Але для зменшення вартості, а разом із тим і величини антропогенного навантаження, для термоакумуляторів з ТАМ можна використовувати навіть пластикові баки з тепловою ізоляцією, оскільки не потрібно захищатися від можливої карозії та надмірних тисків.

Відштовхуючись від проведеного розрахунку робимо висновок що термоакумулятор з ТАМ акумулює більше теплової енергії у порівнянні з

термоакумулятором з антифризом. Причому для термоакумуляторів з композитним ТАМ парафін / ТРГ ця величина ще вище, навіть с урахуванням більших витрат на створення TES. У свою чергу, показник еколого-енергетичної ефективності для акумулятора заповненого КТАНМ менше ніж для термоакумулятора заповненого парафіном. Отже доцільність застосування нанотехнологій під час створення нових наноматеріалів (парафін/ ТРГ) є науково обгрунтованою.

ВИСНОВКИ

Акумулювання низькопотенційної енергії в Україні має такі переваги як екологічна чистота та стійкість наявних джерел енергії (наприклад, сонячна енергія), низька вартість акумулювання теплової енергії, відносна простота монтажу термоакумуляторів, що визначає доцільність їхнього використання у віддалених або важкодоступних місцях, де немає доступу до мережі електроживлення.

Виконаний аналіз показує, що найперспективнішими робочими тілами для термоакумуляторів, які використовують теплоту низького потенціалу для подальшого застосування в комунальному секторі, сільському господарстві, системах охолодження енергетичних установок та електронного устаткування, енергетичних установок, які реалізують органічний цикл Карно тощо, є матеріали з фазовим переходом, серед яких найбільше застосування мають органічні матеріали (наприклад, технічні парафіни).

У результаті комплексного експериментально-розрахункового дослідження розроблено два нових перспективних для використання для акумулювання низькопотенційної теплоти композиційних термоакумулявальних наноматеріалів (КТАНМ) парафін/фулерен C_{60} – від 0.006 і до 0.0746 мас.% і парафін/ТРГ від 3.2 і до 6.5 мас.%, що володіють підвищеними технологічними, теплофізичними та екологічними характеристиками.

Основні висновки за результатами виконаних досліджень:

1. У дисертації запропоновано найбільш раціональну технологію усунення основного недоліку технічного парафіну (низьке значення теплопровідності) за рахунок використання нанотехнологій при створенні КТАНМ, що можуть забезпечити сильну міжмолекулярну взаємодію між компонентами одержуваних розчинів з метою формування впорядкованих структур у рідкій і твердій фазах (адгезія, сольватація, утворення колоїдних систем). Основна ідея запропонованої методики створення КТАНМ полягає у високотемпературній вакуумній деаерації компонентів перед змішуванням компонентів.

2. Встановлено, що отримані ефекти зменшення та збільшення показника заломлення на ізотермах та температур початку та кінця кристалізації парафіну пов'язані зі структурними перетвореннями в парафіні в присутності фулерену C_{60} , що вказує на вплив фулерену на величину флуктуацій густини та квазікристалічну структуру рідкої та твердої фази. Ці структурні перетворення в парафіні, у свою чергу, призводять до аналогічних змін концентраційних залежностей температур початку та кінця фазових переходів об'єктів дослідження.

3. Проведені дослідження показують, що для технічних парафінів характерні розмиті в широкому інтервалі параметрів фазові переходи першого роду. Тому, з практичної точки зору (проектування та експлуатація термоакумуляторів), необхідно визначати не приховану теплоту фазового переходу, а ентальпію фазових переходів у різних інтервалах температур. Виконані дослідження показують, що навіть невелика концентрація фулерену C_{60} (0.0746 мас.%) сприяє збільшенню ентальпії фазового переходу при охолодженні зразків в інтервалі температур від 40 до 60°C на 26.4 %, зменшенню ентальпії фазового переходу при нагріванні зразків в інтервалі температур від 40 до 60°C, збільшенню теплопровідності в рідкій фазі від 0.256 Вт·м⁻¹·К⁻¹ до 0.506 Вт·м⁻¹·К⁻¹. На підставі проведених досліджень калоричних властивостей КТАНМ парафін/фулерен C_{60} автори сформулювали термодинамічну гіпотезу про суттєвий вплив фулерену C_{60} на структуру твердої та рідкої фаз парафіну, що визначає значення калоричних властивостей парафіну в широкому okolí температур розмитих фазових переходів тверда фаза-рідина та рідина-тверда фаза.

4. Гістерезис процесів плавлення і кристалізації підтверджено даними рентгеноструктурного експерименту, дані якого вказують на те, що додавання фулерена C_{60} призводить до розширення елементарного осередку кристалічної решітки парафіну, а зі збільшенням об'єму елементарного осередку різниця ентальпій плавлення зменшується, водночас різниця ентальпій затвердіння збільшується, аж до того часу, доки гістерезис нагріву-охолодження практично зникає.

5. Теплопровідність КТАНМ парафін/терморозширений графіт багаторазово зростає порівняно з чистим парафіном у разі збільшення вмісту терморозширеного графіту від 3,2 до 3,6 мас.%. Теплопровідність КТАНМ за 25 °С приблизно від 8,9 до 9,6 разів більша, ніж для чистого парафіну, а за 65°С теплопровідність збільшувалася від 8,8 до 10,9 разів більше, ніж для чистого парафіну.

6.Різниця ентальпій під час нагрівання та плавлення парафіну більша, ніж під час його охолодження та затвердіння: 336,2 Дж·г⁻¹ проти 214,9 Дж·г⁻¹ у температурному діапазоні від 30 до 60 °С відповідно. Протилежний ефект спостерігається для зразків КТАНМ. Для зразка парафін/ТРГ із концентрацією ТРГ 3,6 % різниця ентальпії плавлення в діапазоні температур від 30 до 60 °С становить 171,2 Дж·г⁻¹, проти 273,8 Дж·г⁻¹ під час тверднення. Настільки суперечливі результати пояснюються різною динамікою плавлення та кристалізацією парафіну у пористій структурі ТРГ.

7. Показано, що формування в рідкій фазі КТАНМ парафін/ТРГ адсорбційного шару поверхні пір ТРГ (впорядкована структура порівняно з рідкою фазою) з виділенням теплоти сприяє значному збільшенню різниці ентальпій фазового переходу КТАНМ під час їхнього охолодження: наприклад, за концентрації 3,2-6,5 мас. % ТРГ у парафіні різниця ентальпій при затвердінні КТАНМ у діапазоні температур від 30 до 60 °С на 27-33 % більша порівняно з чистим парафіном.

8. Матриця ТРГ пригнічує ротаційні фазові переходи, що сприяє зменшенню різниці ентальпії при нагріванні КТАНМ порівняно з чистим парафіном. Зменшення різниці ентальпії при плавленні КТАНМ у діапазоні температур від 30 до 60 °С на 44-50 % менше ніж у парафіну.

9. У рамках еколого-енергетичного аналізу вперше доведено доцільність застосування нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумулювальних наноматеріалів з фазовим переходом. Показано, що питома емісія парникових газів під час акумулювання одиниці теплоти на одиницю маси термоакумулювального матеріалу може бути зменшена за рахунок використання

нанотехнологій при створенні нового покоління термоакумлювальних наноматеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] World energy balances 2020: Overview. *World energy balances*.
- [2] Galindo M., Roger-Lacan C., Gähns U., и Aumaitre V. Efficient district heating and cooling markets in the EU: Case studies analysis, replicable key success factors and potential policy implications, *JRC Publications Repository*. 2017. doi: 10.2760/371045.
- [3] Mussard M. Solar energy under cold climatic conditions: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 74. pp. 733–745. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.009.
- [4] Prasad A., Taylor R., Kay M. Assessment of solar and wind resource synergy in Australia, *Applied Energy*. 2016. Vol. 190. pp. 354–367. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.12.135.
- [5] Murdock H. E. Renewables 2021—Global status report, France. 978-3-948393-03–8. 2021. URL: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52059346 (дата звернення 05.10.2023).
- [6] Moorkens I., Tomescu M., Almuni M., Saarikivi R. *Renewable energy in Europe 2020—Recent growth and knock-on effects*. 2020.
- [7] Govindaraj K., Sudhakar P., Ravichandran S., Velraj R. Experimental and numerical studies of thermal performance enhancement in the receiver part of solar parabolic trough collectors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 77. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.171.
- [8] Perez R., Zweibel K., Hoff T. Solar power generation in the US: Too expensive, or a bargain?. *Energy Policy - ENERG POLICY*. 2011. Vol. 39. pp. 7290–7297. doi: 10.1016/j.enpol.2011.08.052.
- [9] Kalogirou S., Karellas S., Badescu V., Braimakis K. Exergy analysis on solar thermal systems: A better understanding of their sustainability. *Renewable Energy*. 2015. Vol. 264. doi: 10.1016/j.renene.2015.05.037.

[10] Hoseinzadeh S., Zakeri H., Shirkhani A., Chamkha A. Analysis of energy consumption improvements of a zero-energy building in a humid mountainous area. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2019. Vol. 11. doi: 10.1063/1.5046512.

[11] Ghasemiasl R., Hoseinzadeh S., Javadi M. Numerical Analysis of Energy Storage Systems Using Phase-Change Materials with Nanoparticles. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2018. Vol. 32. pp. 440–448. doi: 10.2514/1.T5252.

[12] What is the Kyoto Protocol? | UNFCCC. URL: https://unfccc.int/kyoto_protocol (дата звернення 05.10.2023).

[13] The Paris Agreement | UNFCCC. URL: https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement?gad_source=1&gclid=CjwKCAiA8sauBhB3EiwAruTRJtfFy8YN9RAGinuBhom4D3P4KYqLte8sDQAx-hHOdHkNN--W_VNtJR0C9tQQAvD_BwE. (дата звернення 05.10.2023).

[14] В Уніан презентували „Атлас енергетичного потенціалу відновлювальних джерел енергії України“. *Інститут відновлюваної енергетики НАН України*. 2019. URL: <https://www.ive.org.ua/?p=2418&lang=uk>. (дата звернення 05.10.2023).

[15] Відновлювана енергетика | Держенергоефективності України. URL: <https://saee.gov.ua/uk/activity/plany-rozvytku/vidnovlluvalna-energetyka>. (дата звернення 05.10.2023).

[16] International—U.S. Energy Information Administration (EIA). URL: <https://www.eia.gov/international/overview/country/UKR> (дата звернення 05.10.2023).

[17] KeepWarm Українська. URL: <https://keepwarmeurope.eu/countries-in-focus/ukraine/ukrajinska/> (дата звернення 05.10.2023).

[18] Особливості розвитку сонячної енергетики в Україні. *ТОВ «Українська енергетична біржа»*. 2022. URL: <https://www.ueex.com.ua/presscenter/news/osoblivosti-rozvitku-sonyachnoi-energetiki-v-ukraini/> (дата звернення 05.10.2023).

- [19] D. Burdyha, D. Tetiana, и М. Mykolaichuk, «Розвиток відновлювальної енергетики: світові тенденції та завдання для національної безпеки України Державне управління: удосконалення та розвиток. 2023. Vol. 3.
- [20] Strauch Y. Beyond the low-carbon niche: Global tipping points in the rise of wind, solar, and electric vehicles to regime scale systems. *Energy Research & Social Science*. 2020. Vol. 62, 101364. doi: 10.1016/j.erss.2019.101364.
- [21] Ziyaei S., Panahi M., Manzour D., Karbasi A., Ghaffarzadeh H. Sustainable power generation through decarbonization in the power generation industry. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2023. Vol. 195(1). p. 225.
- [22] Aboumahboub T. Decarbonization of Australia's energy system: Integrated modeling of the transformation of electricity, transportation, and industrial sectors. *Energies*. 2020. Vol. 13(15). p. 3805.
- [23] Багоцкий В. С., Скундин А. М. *Химические источники тока*. 1981. Энергоиздат.
- [24] Salkuti S. R. Electrochemical batteries for smart grid applications. *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*. 2021. Vol. 11, p. 1849. doi: 10.11591/ijece.v11i3.pp1849-1856.
- [25] Detka K., Górecki K. Selected Technologies of Electrochemical Energy Storage—A Review, *Energies*. 2023. Vol. 16(13). p. 5034.
- [26] Roberts B., Sandberg C. The Role of Energy Storage in Development of Smart Grids. *Proceedings of the IEEE*. 2011. Vol. 99, pp. 1139–1144. doi: 10.1109/JPROC.2011.2116752.
- [27] Rahman Md. M. Phase Change Materials (PCM) for Solar Energy Usages and Storage: An Overview. *Energies*. 2019. Vol. 12. p. 3167. doi: 10.3390/en12163167.
- [28] Mahdi J., Lohrasbi S., Nsofor E. Hybrid heat transfer enhancement for latent-heat thermal energy storage systems: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 137, pp. 630–649. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.111.
- [29] Левенберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстрем В. А. Аккумуляирование тепла. *Техника*. 1991.

- [30] Mehling H., Cabeza L. F. Heat and Cold Storage with PCM: An Up to Date Introduction Into Basics and Applications. 2008. doi: 10.1007/978-3-540-68557-9.
- [31] Kenisarin M., Mahkamov K. Solar energy storage using phase change materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. Vol. 11. pp. 1913–1965. doi: 10.1016/j.rser.2006.05.005.
- [32] Cabeza L. F., Castell A., Barreneche C., de Gracia A., Fernández A. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. pp. 1675–1695. doi: 10.1016/j.rser.2010.11.018.
- [33] Zalba B., Marin J., Cabeza L. F., Mehling H. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change: Materials, Heat Transfer Analysis and Applications. *Applied Thermal Engineering*. 2003. Vol. 23, pp. 251–283. doi: 10.1016/S1359-4311(02)00192-8.
- [34] Farid M., Auckaili A., Khateeb Razack S. A., Al-Hallaj S. A review on phase change energy storage: Materials and applications. *Energy Conversion and Management*. 2004. Vol. 45, pp. 1597–1615. doi: 10.1016/j.enconman.2003.09.015.
- [35] Мозговой А. Г., Шпильрайн Э. Э., Дибиров М. А., Бочков М. М., Левина Л. Н., Кенисарин М. М. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. 1990. Vol. 2 (82).
- [36] Mahian O. A review of solar-driven organic Rankine cycles: Recent challenges and future outlook. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 150. 111410. doi: 10.1016/j.rser.2021.111410.
- [37] Yang Z., Korobko V., Radchenko M., Radchenko R. Improving Thermoacoustic Low-Temperature Heat Recovery Systems. *Sustainability*. 2022. Vol. 14. 12306. doi: 10.3390/su141912306.
- [38] Wang F. Thermal performance of a phase change material (PCM) microcapsules containing Au nanoparticles in a nanochannel: A molecular dynamics approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 373. 121128. doi: 10.1016/j.molliq.2022.121128.

- [39] Jirawattanapanit A. A Numerical Investigation of a Melting Rate Enhancement Inside a Thermal Energy Storage System of Finned Heat Pipe with Nano-Enhanced Phase Change Material. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. doi: 10.3390/nano12152519.
- [40] Grosu Y. Hierarchical macro-nanoporous metals for leakage-free high-thermal conductivity shape-stabilized phase change materials. 2020.
- [41] Fang G., Yu M., Meng K., Shang F., Tan X. High-Performance Phase-Change Materials Based on Paraffin and Expanded Graphite for Solar Thermal Energy Storage. *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34(8). doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c00955.
- [42] Zhelezny V. Effect of fullerene C60 on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis. *Journal of Energy Storage*. 2023. Vol. 72. 108713. doi: 10.1016/j.est.2023.108713.
- [43] Prieto C., Rubio C., Cabeza L. F. New phase change material storage concept including metal wool as heat transfer enhancement method for solar heat use in industry. *Journal of Energy Storage*. 2020. Vol.33. 101926. doi: 10.1016/j.est.2020.101926.
- [44] Udayashankar N., González-Fernández L., Grosu Y., Zaki A., Igartua J., Faik A. Shape effect of Al₂O₃ nanoparticles on the thermophysical properties and viscosity of molten salt nanofluids for TES application at CSP plants. *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 169. 114942. doi: 10.1016/j.applthermaleng.114942.
- [45] Li T. X., Lee J.-H., Wang R., Kang Y. T. Heat transfer characteristics of phase change nanocomposite materials for thermal energy storage application. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 75. pp. 1–11. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.03.054.
- [46] Kruzel M., Bohdal T., Dutkowski K., Radchenko M. The Effect of Microencapsulated PCM Slurry Coolant on the Efficiency of a Shell and Tube Heat Exchanger. *Energies*. 2022. Vol 15. 5142. doi: 10.3390/en15145142.
- [47] Pereira J., Moita s A., Moreira A. L. N. An Overview of the Nano-Enhanced Phase Change Materials for Energy Harvesting and Conversion. *Molecules*. 2023. Vol. 28. 5763. doi: 10.3390/molecules28155763.

- [48] Kibria M. A., Rahman M. A., Mahfuz M. H., Rahman S., Metselaar H. A review on thermophysical properties of nanoparticle dispersed phase change materials. *Energy Conversion and Management*. 2015. Vol. 95. pp. 69–89. doi: 10.1016/j.enconman.2015.02.028.
- [49] Kenisarin M., Mahkamov K., Kahwash F., Makhkamova I. Enhancing thermal conductivity of paraffin wax 53–57 °C using expanded graphite. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. Vol. 200. 110026. doi: 10.1016/j.solmat.2019.110026.
- [50] Alfonso G. C., Russell T. P. Kinetics of crystallization in semicrystalline/amorphous polymer mixtures. *Macromolecules*. 1986. Vol. 19. pp. 1143–1152. doi: 10.1021/ma00158a036.
- [51] Mofijur M. и др. Phase change materials (PCM) for solar energy usages and storage: An overview. *Energies*. 2019. Vol. 12. 3167. doi: 10.3390/en12163167.
- [52] Mourad A., Abderrahmane A., Said Z., Taha O., Iqbal M., Alazzam A. Recent advances on the applications of phase change materials for solar collectors, practical limitations, and challenges: A critical review. *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 49. 104186. doi: 10.1016/j.est.2022.104186.
- [53] Himran S., Suwono A., Mansoori G. A. Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium. *Energy Sources*. 1994. Vol. 16. pp. 117–128. doi: 10.1080/00908319408909065.
- [54] Amer A., Lebedev V. The effect of thermal cycling on the selection of a phase transition medium for thermal receivers of solar heat supply systems. 2020. Vol. 24. pp. 570–581. doi: 10.21285/1814-3520-2020-3-570-581.
- [55] Ukrainczyk N., Kurajica S., Sipusic J. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2010. Vol. 24. doi: 10.15255/CABEQ.2014.240.
- [56] Acır A., Çinici O., Experimental investigation of a thermal energy storage unit integrated with thermoelectric generators under solar radiation. *Solar Energy*. 2023. Vol. 265. doi: 10.1016/j.solener.2023.112028.
- [57] Hlek Ya., Khliyeva O., Ivchenko D., Lapardin N., Khalak V., Zhelezny V. Express method of experimental investigation of the effect of carbon nanostructures on

the caloric properties of paraffin wax. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2022. Vol. 20(3). pp. 745–760. doi: 10.15407/nnn.20.03.745.

[58] Sari A., Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*. 2007. Vol. 27. pp. 1271–1277. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004.

[59] Murphy D., Raugei M., Carbajales-Dale M., Estrada B. Energy Return on Investment of Major Energy Carriers: Review and Harmonization. *Sustainability*. 2022. Vol. 14. 7098. doi: 10.3390/su14127098.

[60] Fizaine F. Court V. Energy expenditure, economic growth, and the minimum EROI of society. *Energy Policy*. 2016. Vol. 95. pp. 172–186. doi: 10.1016/j.enpol.2016.04.039.

[61] Rashid F. L., Al-Obaidi M. A., Dulaimi A., Mahmood D. M., Sopian K. A review of recent improvements, developments, and effects of using phase-change materials in buildings to store thermal energy. *Designs*. 2023. Vol. 7(4). p. 90.

[62] Zhang Y., Zhou G., Lin K., Zhang Q., Di H. Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook. *Building and Environment*. 2007. Vol. 42. pp. 2197–2209. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:17658823>.

[63] Soares N., Costa J., Gaspar A., Santos P. Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings' energy efficiency. *Energy and Buildings*. 2013. Vol. 59. pp. 82–103. doi: 10.1016/j.enbuild.2012.12.042.

[64] Sharma D. Sagara K. Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review. *International Journal of Green Energy*. 2005. Vol. 2. pp. 1–56. doi: 10.1081/GE-200051299.

[65] Sharma A., Tyagi V., Chen C., Buddhi D. Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. Vol. 13. pp. 318–345. doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005.

[66] Kürklü A. Energy storage applications in greenhouses by means of phase change materials (PCMs): A review. *Renewable Energy*. 1998. Vol.13. pp. 89–103.doi: 10.1016/S0960-1481(97)83337-X.

[67] Горобець В. Г. Антипов Є. О. Застосування сонячних енергетичних установок та акумуляторів теплоти в системах теплозабезпечення теплиць. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Техніка та енергетика АПК*. 2014. №.194(2). сс. 100–107. [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/nvnau_tech_2014_194\(2\)__20](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/nvnau_tech_2014_194(2)__20).

[68] Herrick C. S., Zarnoch K. P. Heat storage capability of a rolling cylinder using Glauber's salt. *International Journal of Ambient Energy*. 1980. Vol. 1(1). pp. 47–55. doi: 10.1080/01430750.1980.9675712.

[69] Naumann R., Fanghänel Th., Emons H.-H. Thermoanalytical investigation of sodium acetate trihydrate for application as a latent heat thermal energy storage material. *Journal of Thermal Analysis*. 1988. Vol. 33. pp. 685–690. doi: 10.1007/BF02138574.

[70] Остапенко В., Лукьянов А., Дремов В. Фізико-математична модель роботи акумуляторів теплоти фазового переходу кожухотрубного типу на основі розв'язання задачі Стефана варіаційним методом. *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. 2014. № 3, сс. 25–31.

[71] Heel Van., Joannes M. Heat storage apparatus and heat exchanger element for use therein. U.S. 1981. Patent No. 4.270.523.

[72] Nakaso K., Teshima H., Yoshimura A., Nogami S., Hamada Y., Fukai J. Extension of heat transfer area using carbon fiber cloths in latent heat thermal energy storage tanks. *Chemical Engineering and Processing*. 2008. Vol. 47, pp. 879–885. doi: 10.1016/j.cep.2007.02.001.

[73] Hamada Y. Fukai J. Latent heat thermal energy storage tanks for space heating of buildings: Comparison between calculations and experiments. *Energy Conversion and Management*. 2005. Vol. 46. pp. 3221–3235. doi:10.1016/j.enconman.2005.03.009.

[74] Hall C. A. S., Balogh S., Murphy D. J. R. What is the minimum EROI that a sustainable society must have? 2009. *Energies*. Vol. 2. pp. 25–47. doi: 10.3390/en20100025.

[75] Brandt A. How Does Energy Resource Depletion Affect Prosperity? Mathematics of a Minimum Energy Return on Investment (EROI). *BioPhysical Economics and Resource Quality*. 2017. Vol. 2. doi: 10.1007/s41247-017-0019-y.

[76] Sadeghi G. Energy Storage on Demand: Thermal Energy Storage Development, Materials, Design, and Integration Challenges. *Energy Storage Materials*. 2022. Vol. 46. doi: 10.1016/j.ensm.2022.01.017.

[77] Казакова Л. П. *Твердые углеводороды нефти*. Химия. 1987.

[78] Gautam A. Saini R. P. A review on technical, applications and economic aspect of packed bed solar thermal energy storage system. *The Journal of Energy Storage*. 2019. Vol. 27. doi: 10.1016/j.est.2019.101046.

[79] Magendran S. Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2019. Vol. 20. doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100399.

[80] Rostami S. and others. A review of melting and freezing processes of PCM/nano-PCM and their application in energy storage. *Energy*. 2020. Vol. 211. doi: 10.1016/j.energy.2020.118.

[81] Li M., Mu B. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review. *Applied Energy*. 2019. Vol. 242 pp. 695–715. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.03.085.

[82] Mchedlov-Petrosyan N. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chemical reviews*. 2013. Vol. 113. doi: 10.1021/cr3005026.

[83] Lapardin N., Khliyeva O., Nikulin A., Zhelezny V., Ivchenko D., Palomo del Barrio E. Paraffin Wax Enhanced with Carbon Nanostructures as Phase Change Materials: *Preparation and Thermal Conductivity Measurement*. 2021. doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568522.

[84] Pielichowska K., Pielichowski K. Crystallization behaviour of PEO with carbon-based nanonucleants for thermal energy storage. *Thermochimica Acta*. 2010. Vol. 510(1–2). pp. 173–184. doi: 10.1016/j.tca.2010.07.012.

[85] Tao Y. B., Lin C. H., He Y. L. Preparation and thermal properties characterization of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material. *Energy Conversion and Management*. 2015. pp. 103 – 110. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:47029756

[86] Hasnain S. M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy Conversion and Management*. 1998. Vol. 39. pp. 1127–1138. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:96134612>

[87] Lane G. A., Shamsundar N. Solar Heat Storage: Latent Heat Materials. Vol. I: Background and Scientific Principles. *Journal of Solar Energy Engineering-transactions of The Asme*. 1983. Vol. 105. pp. 467– 467. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:110708846>.

[88] A. Abhat. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*. 1983. Vol. 30 pp. 313–332. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:119832545>

[89] Anghel E., Georgiev A., Petrescu S., Popov R., Constantinescu M. Thermo-physical characterization of some paraffins used as phase change materials for thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. Vol. 117. pp. 557–566. doi: 10.1007/s10973-014-3775-6.

[90] Zhelezny V., Khliyeva O., Hlek Ya., Paskal A., Ivchenko D., Lapardin N. Experimental investigation of the effect of expanded graphite on the thermophysical properties and heating and cooling rate of paraffin wax in capsule of thermal energy storage system. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2022. Vol. 20(4). pp. 983–1000. doi: 10.15407/nnn.20.04.983.

[91] Chang Y., Yao X., Chen Y., Huang L., Zou D. Review on ceramic-based composite phase change materials: Preparation, characterization and application. *Composites Part B: Engineering*. 2023. Vol. 254. 110584. doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110584.

- [92] Py X., Olives R., Mauran S. Paraffin/Porous-Graphite Matrix Composite as a High and Constant Power Thermal Storage Material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2001. Vol. 44. pp. 2727–2737. doi: 10.1016/S0017-9310(00)00309-4.
- [93] Y. Zhao. Title of the Article. *Appl. Therm. Eng.* 2020. Vol. 171. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115015.
- [94] Liu Z.-P., Yang R. Synergistically-Enhanced Thermal Conductivity of Shape-Stabilized Phase Change Materials by Expanded Graphite and Carbon Nanotube. *Applied Sciences*. Vol. 7(6). 2017. doi: 10.3390/app7060574.
- [95] Feng L., Wu J., Sun W., Cai W. Effects of Pore Structure and Pore Size of Expanded Graphite on the Properties of Paraffin Wax/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials. *Energies*. 2022. Vol. 15. 4201. doi: 10.3390/en15124201.
- [96] Hu X., Wu H., lu X., Liu S., J. Qu. Improving thermal conductivity of ethylene propylene diene monomer/paraffin/expanded graphite shape-stabilized phase change materials with great thermal management potential via green steam explosion. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2021. Vol. 4. doi: 10.1007/s42114-021-00300-6.
- [97] Liang Y., Tao Z., Guo Q., Liu Z. Sponge gourd-bioinspired phase change material with high thermal conductivity and excellent shape-stability. *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 39. 102634. doi: 10.1016/j.est.2021.102634.
- [98] Matteis V. De and otfer. Nano-encapsulation of phase change materials: From design to thermal performance, simulations and toxicological assessment. *Energy and Buildings*. 2019. doi: 10.1016/j.enbuild.2019.02.004.
- [99] Jamekhorshid A., Sadrameli S. M., Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 31. pp. 531–542. doi: 10.1016/j.rser.2013.12.033.
- [100] Wang Q., Wei W., Li D., Qi H., Wang F., Arıcı M. Experimental investigation of thermal radiative properties of Al₂O₃-paraffin nanofluid. *Solar Energy*. 2018 Vol. 177. pp. 420–426. doi: 10.1016/j.solener.2018.11.034.

[101] Warzoha R., Rao A., Weigand R., Fleischer A. *Experimental Characterization of the Thermal Diffusivity of Paraffin Phase Change Material Embedded With Herringbone Style Graphite Nanofibers*. 2012. doi: 10.1115/HT2012-58043.

[102] Nourani M., Hamdami N., Keramat J., Moheb A., Shahedi M. Thermal behavior of paraffin-nano- Al_2O_3 stabilized by sodium stearyl lactylate as a stable phase change material with high thermal conductivity. *Renewable Energy*. 2016. Vol. 88. pp. 474–482. doi: 10.1016/j.renene.2015.11.043.

[103] Motahar S., Alemrajabi A. A., Khodabandeh R. Experimental study on solidification process of a phase change material containing TiO_2 nanoparticles for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*. 2017. Vol. 138. pp. 162–170. doi: 10.1016/j.enconman.2017.01.051.

[104] Wang F., Liu J., Zhang Z. Graphite nanoparticles-dispersed paraffin/water emulsion with enhanced thermal-physical property and photo-thermal performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 147. pp. 101–107. doi: 10.1016/j.solmat.2015.12.013.

[105] Ebadi S., Tasnim S. H., Aliabadi A. A., Mahmud S. Geometry and nanoparticle loading effects on the bio-based nano-PCM filled cylindrical thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering*. 2018. Vol. 141. pp. 724–740. Доступно на: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:116525157>

[106] Salyan S. Suresh S. Study of thermo-physical properties and cycling stability of d -Mannitol-copper oxide nanocomposites as phase change materials. *J. Energy Storage*. 2018. Vol. 15. pp. 245–255.

[107] Zeng J.-L. et al. Tetradecanol/expanded graphite composite form-stable phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2014. Vol. 127. pp. 122–128.

[108] Mandal S., Kumar S., Singh P., Mishra S., Singh D. K. Performance investigation of nanocomposite based solar water heater. *Energy*. 2020. Vol. 198. 117295. doi: 10.1016/j.energy.2020.117295.

[109] Kim S., Chang S., Chung O., Jeong S.-G., Kim S. Thermal characteristics of mortar containing hexadecane/xGnP SSPCM and energy storage behaviors of envelopes integrated with enhanced heat storage composites for energy efficient buildings. *Energy and Buildings*. 2014. Vol. 70. pp. 472–479. doi: 10.1016/j.enbuild.2013.11.087.

[110] Thoen J., Cordoyiannis G., Glorieux C. Adiabatic scanning calorimetry investigation of the melting and order-disorder phase transitions in the linear alkanes heptadecane and nonadecane and some of their binary mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2021. Vol. 163. 106596 doi: 10.1016/j.jct.2021.106596.

[111] Mukherjee P. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: A review. *Physics Reports*. 2015. doi: 10.1016/j.physrep.2015.05.005.

[112] Stavely F. W., Shepard N. A., Some Methods of Studying Cord Tire Fabric. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1927. Vol. 19(2). pp. 296–301.

[113] Klintberg L., Svedberg M., Nikolajeff F., Thornell G., Fabrication of a paraffin actuator using hot embossing of polycarbonate. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2003. Vol. 103. pp. 307–316. doi: 10.1016/S0924-4247(02)00403-X.

[114] DeSain J., Brady B., Metzler K., Curtiss T., Albright T. Tensile Tests of Paraffin Wax for Hybrid Rocket Fuel Grains в *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. 2009.

[115] Б. В. Иоффе. *Рефрактометрические методы химии*. Л.: Химия. 1983.

[116] Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C. Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents. *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97(13). pp. 3379–3383. doi: 10.1021/j100115a049.

[117] Johnson J. F. Phase transformations in commercial paraffin waxes. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1954. Vol. 46(5). pp. 1046–1048. doi: 10.1021/ie50533a062.

[118] Kuryakov V., Ivanova D., Tkachenko A., Sedenkov P. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n -alkanes by the optical method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 848. 012044. 10.1088/1757-899X/848/1/012044.

[119] Han W. SNS optical fiber sensor for direct detection of phase transitions in C₁₈H₃₈ n-alkane material. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2019. Vol. 109. 109854. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2019.109854.

[120] Lamosa R. A., Motovoy I., Khliiev N., Nikulin A., del Barrio E. P. Tetralin+ fullerene C₆₀ solutions for thermal management of flat-plate photovoltaic/thermal collector. *Energy Convers. Manage.* 2021. Vol. 248. 114799. doi: 10.1016/j.enconman.2021.114799.

[121] Zhelezny V., Khanchych K., Motovoy I., Nikulina A. «On the non monotonous behavior of the thermal properties of fullerene C₆₀ / o-xylene solutions. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. Vol. 338. 116629. doi: 10.1016/j.molliq.2021.116629.

[122] Zhelezny V., Motovoy I., Khanchych K., Sechenyh V., Hlek Y. Temperature and concentration dependencies of the saturated vapor pressure for the solutions of nanoparticles AL₂O₃ in isopropanol and fullerenes C₆₀ in o-xylene. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 319. 114362. doi: 10.1016/j.molliq.2020.114362.

[123] Zhelezny V., Khanchych K., Motovoy I., Nikulina A. Viscous behaviour of o-xylene/fullerene C₆₀ solutions. *Journal of Molecular Liquids.* 2021. Vol. 328. 115416. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115416.

[124] Semenov K., Charykov N., Keskinov V., Piartman A., Blokhin A., Kopyrin A., Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 2009. Vol. 55. doi: 10.1021/jc900296s.

[125] Ginzburg B. M., Tuichiev S., Tabarov S. K. Formation of zero density regions during the dissolving of C₆₀ and C₇₀. *J. Macromol. Sci. Part B.* 2013. Vol. 52(6). pp. 773–787 doi: 10.1080/00222348.2012.721654.

[126] Ginzburg B. M., Tuichiev S., Tabarov S. K. Concentration-dependent variations in the density of C₆₀ fullerene solutions in aromatic solvents. *Tech. Phys. Lett.* 2007. Vol. 33(8). pp. 639–640. doi: 10.1134/s1063785007080044.

[127] Ginzburg B., Tuichiev S. Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ on the Various Parameters of Condensed Systems: Part 2: Step-Wise Behavior

at the Melting of Frozen Solutions. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2015 Vol. 54. doi: 10.1080/00222348.2015.1012483.

[128] Amer M., Bennett M., Maguire J. A Brillouin scattering study of C₆₀/toluene mixtures. *Chemical Physics Letters*. 2008. Vol. 457. pp. 329–331. doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.015.

[129] Michaelides E. *Nanofluidics: Thermodynamic and Transport Properties*. 2014. doi: 10.1007/978-3-319-05621-0.

[130] Rashidi M. and other. Thermophysical Properties of Hybrid Nanofluids and the Proposed Models: An Updated Comprehensive Study. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. doi: 10.3390/nano11113084.

[131] Frenkel Ya. I. *Kinetic Theory of Liquids*. Leningrad: Nauka. 1975.

[132] Lemmon E. W., Huber M. L., McLinden M. O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 9.1. *NIST*. 2013. URL: <https://www.nist.gov/publications/nist-standard-reference-database-23-reference-fluid-thermodynamic-and-transport>

[133] Elwell D., Feigelson R. S., Rao G. M. The morphology of silicon electrodeposits on graphite substrates. *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130 (5). p. 1021. doi: 10.1149/1.2119877.

[134] Sementsov I. Y., Prikhodko G. P., Revo S. L., Melezhyk A. V., Pyatkovskiy M. L., Yanchenko V. V. Synthesis and structural peculiarities of the exfoliated graphite modified by carbon nanostructures. *Hydrogen Mater. Sci. Chem. Carbon Nanomater. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 172. doi: 10.1007/1-4020-2669-2_47.

[135] Sever K., Tavman I., Seki Y., Turgut A., Omastová M., Ozdemir I. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*. 2013. Vol. 53. pp. 226–233. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.04.069.

[136] Krzesińska M. Influence of the raw material on the pore structure and elastic properties of compressed expanded graphite blocks. *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 87 (2–3). pp. 336–344. doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.05.030.

[137] Motahar S., Khodabandeh R. An experimental assessment of nanostructured materials embedded in a PCM-based heat sink for transient thermal management of electronic. *Challenges in Nano and Micro Scale Science and Technology*. 2018. Vol. 6 (2). pp. 96–103. doi: 10.22111/tpnms.2018.22225.1133.

[138] Motahar S., Nikkam N., Alemrajabi A. A., Khodabandeh R., Toprak M. S., Muhammed M. A novel phase change material containing mesoporous silica nanoparticles for thermal storage: A study on thermal conductivity and viscosity. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 56. pp. 114–120. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.06.005.

[139] Al Ghuol F. O., Sopian K., Abdullah S. Enhancement of Integrated Solar Collector with Spherical Capsules PCM Affected by Additive Aluminum Powder. *Journal of Thermodynamics*. 2016. Vol. 2016, pp. 1–7. doi: 10.1155/2016/1604782.

[140] Namburu P. K., Kulkarni D. P., Dandekar A., Das D. K. Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Letters*. 2007. Vol. 2 (3). pp. 67–71. doi: 10.1049/mnl:20070037.

[141] Elias M. M. and other. Experimental investigation on the thermo-physical properties of Al_2O_3 nanoparticles suspended in car radiator coolant. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 54, pp. 48–53. doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.03.005.

[142] Singh D. and other. Use of metallic nanoparticles to improve the thermophysical properties of organic heat transfer fluids used in concentrated solar power. *Solar Energy*. 2014. Vol. 105. pp. 468–478. doi: 10.1016/j.solener.2014.02.036.

[143] Kakaç S., Pramuanjaroenkij A. Single-phase and two-phase treatments of convective heat transfer enhancement with nanofluids—A state-of-the-art review. *International Journal of Thermal Sciences*. 2016. Vol. 100. pp. 75–97. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2015.09.021.

[144] Hachey M. A., Nguyen C. T., Galanis N., Popa C. Experimental investigation of Al_2O_3 nanofluids thermal properties and rheology – Effects of transient and steady-state heat exposure. *International Journal of Thermal Sciences*. 2014. Vol. 76. pp. 155–167. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2013.09.002.

[145] Manikandan S., Shylaja A., Rajan K.s. Thermo-physical properties of engineered dispersions of nano-sand in propylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 449. pp. 8–18. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.040.

[146] Manikandan S., Shylaja A., Rajan K.S. Thermo-physical properties of engineered dispersions of nano-sand in propylene glycol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. Vol. 449. pp. 8-18. ISSN 0927-7757. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.040>.

[147] Ahmadi M. H., Mirlohi A., Alhuyi Nazari M., Ghasempour R. A review of thermal conductivity of various nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 265. pp. 181–188. doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.124.

[148] Das P. A review based on the effect and mechanism of thermal conductivity of normal nanofluids and hybrid nanofluids. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 240. doi: 10.1016/j.molliq.2017.05.071.

[149] Hidetoshi M., Akira E., Kazunari T., Nobuo H. Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles. *Netsu Bussei*. 1993. Vol. 7 (4). pp. 227-233. <https://doi.org/10.2963/jjtp.7.227>

[150] Шимчук Н. А., Геллер В. З. Влияние различных факторов на теплопроводность нанофлюидов. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, №. 6(11), сс. 35–40, 2014.

[151] Zhang X., Gu H., Fujii M. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2007. Vol. 31, pp. 593–599. doi: 10.1016/j.expthermflusci.2006.06.009.

[152] Варгафтик Н. Б., Филиппов Л. П., Тарзиманов А. А. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. Москва: Энергоатомиздат. 1990.

[153] Wang J., Xie H., Xin Z. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*. 2009. Vol. 488(1). pp. 39–42. doi: 10.1016/j.tca.2009.01.022.

[154] Cui Y., Liu C., Hu S., Yu X. The Experimental Exploration of Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Additives on Thermal Behavior of Phase Change Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 95. pp. 1208–1212. doi: 10.1016/j.solmat.2011.01.021.

[155] Warzoha R. J., Weigand R. M., Fleischer A. S. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers. *Applied Energy*. 2015. Vol. 137. pp. 716–725. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.03.091.

[156] Zhelezny V., Motovoy I., Khliyeva O., Lukianov N. An influence of Al_2O_3 nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase. *Thermochimica Acta*. 2019. Vol. 671. pp. 170–180. doi: 10.1016/j.tca.2018.11.020.

[157] Zhelezny V., Khliyeva O., Motovoy I., Lukianov N. An experimental investigation and modelling of the thermal and caloric properties of nanofluids isopropyl alcohol— Al_2O_3 nanoparticles. *Thermochimica Acta*. 2019. Vol. 678. 178296. doi: 10.1016/j.tca.2019.05.011.

[158] Matsuo T. and other. The heat capacity of solid C_{60} . *Solid State Communications*. 1992. Vol. 83 (9). pp. 711–715. doi: 10.1016/0038-1098(92)90149-4.

[159] Diky V., Zhura L., Kabo A., Markov V., Kabo G. High-temperature heat capacity of C_{60} fullerene. *Fullerene science and technology*. 2006. Vol. 9(4). pp. 543–551. doi: 10.1081/FST-100107155.

[160] Ginzburg B., Tuichiev S. On the Supermolecular Structure of Fullerene C_{60} Solutions. *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*. 2005. pp. 517–530. doi: 10.1081/MB-200064803.

[161] Starace A. K., Gomez J. C., Wang J., Pradhan S., Glatzmaier G. C. Nanofluid heat capacities. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110 (12). 124323. doi: 10.1063/1.3672685.

[162] Mohebbi A. Prediction of specific heat and thermal conductivity of nanofluids by a combined equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics

simulation. *Journal of Molecular Liquids*. 2012. Vol. 175. pp. 51–58. doi: 10.1016/j.molliq.2012.08.010.

[163] O'Hanley H., Buongiorno J., McKrell T., Hu L. Measurement and Model Validation of Nanofluid Specific Heat Capacity with Differential Scanning Calorimetry. *Advances in Mechanical Engineering*. 2015. Vol. 2012. doi: 10.1155/2012/181079.

[164] Herbst M. H., Dias G. H. M., Magalhães J. G., Tôrres R. B., Volpe P. L. O. Enthalpy of solution of fullerene C₆₀ in some aromatic solvents. *Journal of Molecular Liquids*. 2005. Vol. 118 (1). pp. 9–13. doi: 10.1016/j.molliq.2004.07.003.

[165] Li C., Zhang B., Liu Q. N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage. *Journal of Energy Storage*. 2020. Vol. 29. 101339. doi: 10.1016/j.est.2020.101339.

[166] Rathore P. K. S., Kumar S. Improvement in thermal properties of PCM/Expanded vermiculite/expanded graphite shape stabilized composite PCM for building energy applications», *Renewable Energy*, т. 176, сс. 295–304, янв. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.05.068.

[167] Luyt A., Krupa I. Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials. *Thermochimica Acta*. 2008. Vol. 467, pp. 117–120. doi: 10.1016/j.tca.2007.11.001.

[168] Chazhengina S. Y., Kotelnikova E. N., Filippova I. V., Filatov S. K. Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals. *Journal of Molecular Structure*. 2003. Vol. 647(1). pp. 243–257. doi: 10.1016/S0022-2860(02)00531-8.

[169] Giavarini C., Pochetti F. Characterization of petroleum products by DSC analysis, *Journal of thermal analysis*. 1973. Vol. 5. pp. 83–94.

[170] Taylor R. E., Groot H. Thermophysical properties of POCO graphite. *High Temperatures–High Pressures*. 1980. Vol. 12 (2). pp. 147–60.

[171] Виссман М. Книга о "Солнце". 2010. Руководство по проектированию систем солнечного теплоснабжения. Злато-Граф.

[172] Vitosol 100-FM - Офіційний сайт Viessmann UA <https://www.viessmann.ua/uk/zhytlovi-budynky/heliosystemy/plaski-kolektory/vitosol-100fm.htm>

[173] ДСТУ-Н Б В.1.1-27:2010 Будівельна кліматологія.

[174] ДСТУ Б В.2.2-21: ДСТУ Б В.2.2-21:2008. Будинки та споруди. Метод визначення питомих тепловитрат на опалення будинків

[175] Про прийняття національного стандарту ДСТУ-Н Б В.2.5-43:2010 Інженерне обладнання будинків і споруд. Настанова з улаштування систем сонячного теплопостачання в будинках житлового і громадського призначення, *Офіційний вебпортал парламенту України*. <https://zakon.rada.gov.ua/go/v0033661-10>.

[176] Корінчевська Т. В. Теплофізичні властивості теплоакумуючих матеріалів з фазовим переходом на основі органічних сполук. 2017. PhD Thesis. Київ.

[177] Chen G., Zhelezny V., Khliyeva O., Shestopalov K. O., Ierin V. Ecological and energy efficiency analysis of ejector and vapor compression air conditioners. *International Journal of Refrigeration*. 2016. Vol. 74. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2016.09.028.

[178] Gutowski T., Sahni S., Allwood J., Ashby M., Worrell E. The energy required to produce materials: Constraints on energy-intensity improvements, parameters of demand». *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*. 2013. Vol. 371. 20120003. doi: 10.1098/rsta.2012.0003.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Таблиця А.1 Результати експериментальних даних густини рідкої фази парафіну та парафіну/C₆₀

t, °C	ρ, г/см³
Парафін	
56.1	0.7891
58.8	0.7872
63.8	0.7841
67.5	0.7818
70.6	0.7800
Парафін/C₆₀	
56.0	0.7886
57.0	0.7874
60.2	0.7868
61.7	0.7849
66.0	0.7817
66.4	0.7819
69.0	0.7811
71.4	0.7783

Таблиця А.2 Результати експериментальних даних густини твердої фази парафіну та парафіну/C₆₀

t, °C	ρ, г/см³
Парафін	
14.5	0.9120
20	0.9034
25	0.8941
30	0.8942
35	0.8807
40	0.8789
Парафін/C₆₀	
20	0.9026
30.1	0.8925
40.1	0.8801

Таблиця А.3 Результати експериментального дослідження в'язкості парафіну та розчинів парафін/фулерени C₆₀

Зразок	t, C	$\nu, \text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
Парафін	56.05	9.0208
	59.8	8.0333
	60.15	8.0693
	64.1	7.4120
	70.3	6.4801
	70.5	6.3924
	70.6	6.4201
	70.7	6.4032
	70.7	6.3500
Парафін/фулерен C ₆₀ 0,000746 г·г ⁻¹	55.9	8.9173
	56.3	8.8504
	60.5	8.0554
	64.6	7.2871
	70.2	6.5074
	70.2	6.4504

Таблиця А.4 Експериментальні значення теплопровідності н-нонану, отримані нестационарним методом нагрітої нитки

t, °C	I, mA	k, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	δ , % [39]
31,10	100	0,1227	-4,0
31,99	200	0,1374	7,8
33,39	300	0,1376	8,2
35,40	400	0,1365	7,8
30,66	500	0,1351	7,3
51,32	100	0,1264	3,3
52,18	200	0,1359	11,4

53,78	300	0,1341	10,3
56,08	400	0,1320	9,1
58,85	500	0,1303	8,4
71,82	100	0,1246	6,7
72,84	200	0,1324	13,7
74,49	300	0,1301	12,2
76,88	400	0,1280	11,0
79,92	500	0,1263	10,4

Таблиця А.5 Температури фазового переходу t_m та еталонного стану t_0
для об'єктів дослідження

Зразок	t_m , °C	t_0 , °C
PW охолодження	51.50	60.01
PW/EG3.2 охолодження	49.98	58.45
PW/EG3.6 охолодження	50.41	58.89
PW/EG4.0 охолодження	50.32	58.79
PW/EG6.5 охолодження	51.83	60.34
PW нагрів	48.94	57.38
PW/EG3.2 нагрів	48.40	56.82
PW/EG3.6 нагрів	49.32	57.77
PW/EG4.0 нагрів	49.81	58.27
PW/EG6.5 нагрів	51.16	59.66

ДОДАТОК Б ЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АПРОКСИМАЦІЙНИХ РІВНЯНЬ

Таблиця Б.1 – Значення коефіцієнтів в рівнянні (4.8)

Коефіцієнт	Зразок	
	Парафін	Парафін/фулерен C ₆₀
a	3.27786	-3.21621
b	8.246631	8.090991

Таблиця Б.2 Значення коефіцієнтів апроксимаційних рівнянь 4.20

C ₆₀ концен трація, гг ⁻¹	0	0.000060	0.000124	0.000200	0.000247	0.000520	0.000746
Режим охолодження, діапазон температур (30...52) °C							
C ₀	19446.3	18750.5	19508.2	18784.6	20039.6	19792.0	24535.8
C ₁	2506.47	-2434.75	-2510.27	-2453.80	-2617.89	-2572.70	-3180.22
C ₂	128.767	125.751	128.031	127.659	135.716	132.516	163.097
C ₃	-3.27399	-3.21138	-3.22211	-3.28564	-3.47609	-3.36982	-4.12862
C ₄	0.0412302	0.0405987	0.0400653	0.0418768	0.0440477	0.0423789	0.0516561
C ₅	- 0.0002054	- 0.0002029	- 0.0001966	- 0.0002111	- 0.0002206	- 0.0002105	- 0.0002552
r ²	0.99998	0.99998	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999
σ, J g ⁻¹	0.223	0.231	0.221	0.198	0.197	0.202	0.201
Режим охолодження, діапазон температур (52...65) °C							
C ₀	- 2073.1919	-1035.96	-1578.37	-1248.18	-1205.337	-5047.32	-1884.46
C ₁	124.96417	63.57378	91.37155	75.24779	72.308248	275.763	107.6238
C ₂	- 2.1934053	-1.00187	-1.47865	-1.21339	-1.154256	-4.7457	-1.76689
C ₃	0.0130806	0.005467	0.008198	0.006736	0.0063653	0.027497	0.009918
r ²	0.9999732	0.999821	0.999847	0.999925	0.9999235	1.00E+00	0.999957
σ, J g ⁻¹	0.0287014	0.167699	0.141247	0.092012	0.102	0.049541	0.067544

Режим нагріву, діапазон температур (30...51) °C							
C_0	1312160	-1387900	-373884	-186460	-191458	-385103	248645
C_1	-239884	248996	66809	31220	33285	68968	-46115
C_2	18705.30	-19018.95	-5077.63	-2203.96	-2450.43	-5250.53	3650.40
C_3	-806.433	801.740	212.777	84.881	98.962	220.285	-159.800
C_4	20.75963	-20.14486	-5.30905	-1.92139	-2.36558	-5.50083	4.17719
C_5	-0.3190676	0.3017232	0.0788798	0.0254845	0.0334407	0.0817748	-0.0651813
C_6	0.00271078	-	-	-	-	-	0.00056199
		0.00249452	0.00064627	0.00018259	0.00025860	0.00067029	
C_7	$-9.8197 \cdot 10^{-6}$	$8.7832 \cdot 10^{-6}$	$2.253 \cdot 10^{-6}$	$5.4163 \cdot 10^{-7}$	$8.4303 \cdot 10^{-7}$	$2.3379 \cdot 10^{-6}$	$-2.0648 \cdot 10^{-6}$
r^2	0.9998	0.9995	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
$\sigma, \text{J g}^{-1}$	1.000	1.445	0.655	0.583	0.519	0.242	0.259
Режим нагріву, діапазон температур (51...65) °C							
C_0	-43533.1	546.566	-17165.0	4740.32	-16800.3	-41138.7	-17249.5
C_1	2889.22	-190.253	999.083	-486.981	1034.44	2723.76	1023.76
C_2	-71.3470	8.9301	-20.9899	16.7740	-23.2923	-67.1743	-22.0221
C_3	0.782428	-0.143355	0.190876	-0.235266	0.231368	0.737045	0.206410
C_4	-	0.0007751	-	0.0011781	-	-	-
	0.0032109		0.0006241		0.0008512	0.0030328	0.0007040
r^2	0.9973	0.9979	0.9979	0.9987	0.9991	0.9996	0.9996
$\sigma, \text{J g}^{-1}$	1.093	1.353	1.237	1.063	0.788	0.415	0.535

Дані про ентальпії об'єктів дослідження у твердій та рідкій фазах апроксимувалися поліноміальним рівнянням: $h = C_0 + C_1 \cdot t^1 + \dots + C_n \cdot t^n$, де h - ентальпія, Дж г⁻¹; t - температура, °C; $C_0, C_1, \dots, C_n$ - коефіцієнти апроксимації (приведені в таблиці Б.1).

Таблиця Б.3 Значення коефіцієнтів апроксимації

Масова доля ТРГ, г·г ⁻¹	0	0.03200	0.03615	0.03989	0.06498
Режим нагріву. Діапазон температур (30...50) °С					
C_0	5994.58	469.907	358.352	754.088	661.195
C_1	-682.424	-45.8807	-32.4146	-85.1461	-70.9934
C_2	28.7366	2.2969	1.7412	4.0941	3.402
C_3	-0.5291	-0.0467	-0.0369	-0.082029	-0.0677
C_4	0.0036356	0.000357	0.0002931	0.0006123	0.0005019
r^2	0.9997	0.9997	0.9997	0.9996	0.9995
$\sigma, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	1.11	0.76	0.73	0.97	1.12
Режим охолодження. Діапазон температур (30...50) °С					
C_0	909.880	2145.84	1082.37	2487.54	1996.77
C_1	-85.466	-265.534	-144.191	-301.024	-242.835
C_2	3.4627	11.9268	6.9046	13.3091	10.7259
C_3	-0.0616	-0.2288	-0.1381	-0.2525	-0.202
C_4	0.0004333	0.0016308	0.0010257	0.0017827	0.0014126
r^2	0.9994	0.9998	0.9995	0.9998	0.9996
$\sigma, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	1.33	1.13	1.72	1.17	1.67
Режим нагріву. Діапазон температур (50...65) °С					
C_0	-22430.2384	-7420.1384	-9399.6943	-9849.2343	-3210.2245
C_1	1198.4155	390.76	503.0752	519.4982	161.9641
C_2	-21.0643	-6.5629	-8.6692	-8.8389	-2.4695
C_3	0.1237	0.0368	0.0499	0.0502	0.0127
r^2	0.9967	0.9952	0.9953	0.9937	0.9976
$\sigma, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	1.60	1.45	1.03	1.27	0.83
Режим охолодження. Діапазон температур (50...65) °С					
C_0	-23209.7	-11204.7	-6047.68	-8848.53	-10557.1
C_1	1262.78	574.034	306.492	461.144	534.209
C_2	-22.5959	-9.5188	-4.9067	-7.73	-8.74
C_3	0.1349	0.0527	0.0263	0.0433	0.0478
r^2	0.9914	0.9797	0.9754	0.9827	0.9769
$\sigma, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	0.79	3.93	4.21	2.89	3.36

ДОДАТОК В. АНАЛІЗ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Аналіз невизначеності питомої ізобарної теплоємності проводився відповідно до рекомендацій Тейлора та Куятта [Б. Н. Тейлор, К. Е. Куятт, Рекомендації з оцінки та вираження невизначеності результатів вимірювань NIST (1994)]. Були розглянуті обидві складові невизначеності – тип А «випадковий» та тип Б «систематичний».

$$U = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^m \left[\frac{1}{y} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \cdot U(x_i) \right]^2}$$

Вихідні дані для оцінки невизначеності та розраховані максимальні комбіновані стандартні невизначеності перераховані у таблицях В.1 та В.2. Оскільки оцінка калоричних властивостей проводилася для режиму охолодження, невизначеність потужності нагрівача не враховувалася.

Таблиця В.1. Інструментальна невизначеність

Параметр	Невизначеність, од.вим.
Маса	0.0005 г
Температура	0.04 К
Час	0.5 с
Лінійний розмір (мікрометр)	0.01 мм
Показник заломлення	$5 \cdot 10^{-4}$
Теплопровідність (метод нагрітого диску)	5 %

Таблиця В.2. Короткий виклад оцінки невизначеності

Параметр	Максимальна комбінована стандартна невизначеність
Масова доля EG	$0.01 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}$
Густина твердої фази	2.7%
Густина рідкої фази	$0.034 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1}$
Невизначеність типу А для втрат тепла	0.014 Вт
Теплоємність калориметра	$0.017 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Тепло, що виділяється	0.2 Дж
Питома ізобарна теплоємність	2.8 %
Ентальпія фазового переходу	$6.9 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$
Невизначеність типу А для молярної маси	$17 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$
Температура	0.4 К
Показник заломлення в твердій фазі	$6.57 \cdot 10^{-4}$
Показник заломлення в рідкій фазі	$5.52 \cdot 10^{-4}$
В'язкість	1.5 %
Теплопровідність (метод нагрітої нитки)	2 %

ДОДАТОК Г РЕЗУЛЬТАТИ ВИКОНАНОГО ЕКОЛОГО-ЕНЕРГЕТИЧНОГО АНАЛІЗУ

Таблиця Г.1 Результати виконаного еколого-енергетичного аналізу

Параметр	Антифризний бактермо- аккумулятор	Термо- аккумулятор з ТАМ парафін	Термо- аккумулятор з ТАМ парафін/ТРГ
Об'єм бака акумулятора, л	570	570	570
Об'єм бака акумулятора, заповнений термоакумулюючою речовиною (приймаємо заповнення у 85% від повного об'єму), л	484.5	484.5	484.5
Густина термоакумулюючої речовини при температурі 60 °С [75], кг/м ³	1080	790	925
Маса матеріалу в одному баку теплоаккумуляторі, кг	523.3	382.8	448.2
Кількість тепла, яка виділиться при зміні температури термоакумулюючої речовини від 55 до 35 С, кДж/кг	69.1	165.1	230.6
Q, кВт·год	10.0	17.6	28.7
Приблизна кількість баків- аккумуляторів	5.6	3.2	1.9

Прийнята кількість баків-акумуляторів	6	3	2
Кількість термоакумуляуючої речовини, кг	3139.6	1148.3	896.3
Кількість теплоти, що акумульована, кВт·год/день	60.3	52.7	57.4
Сумарна кількість теплоти, що акумульована, кВт·год/рік	21995.7	19220.2	20956.7
Вартість одного баку-акумулятора, грн	16000	16000	16000
Повна вартість баків-акумуляторів, \$	2400	1200	800
Емісія CO ₂ на 1 US\$	1.88	1.88	1.88
Еквівалентна емісія ПГ баку-термоакумулятора, кгCO ₂	4512	2256	1504
Вартість термоакумуляуючої речовини термоакумулятора, грн/кг	130*	75**	87.2***
Повна вартість термоакумуляуючої речовини, \$/рік	10203.6	2153.0	1954.0
Еквівалентна емісія ПГ термоакумуляуючої речовини, кгCO ₂	19182.7	4047.6	3673.5
Сумарна еквівалентна емісія ПГ, кгCO₂/рік	23694.7	6303.6	5177.5

Продовження таблиці Г.1

Відношення сумарної еквівалентної емісії ПГ до сумарної кількості теплоти, що акумульована, кгСО₂/кВт·год	1.077	0.328	0.247
Сумарна річна еквівалентна емісія ПГ, кгСО₂/рік	22270.9	6780.4	5107.7

* середня ціна на ринку

** з них 15 тис. грн на ТАМ (середня ціна на ринку парафіну 75 грн/кг)

*** з них 18 тис. грн на ТАМ (середня ціна на ринку парафіну 75 грн/кг, ТРГ – 380 грн/кг, враховувалися додаткові витрати на виготовлення)

ДОДАТОК Д
ДОКУМЕНТИ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Перетворіть відходи у багатство

Convert waste into wealth



ТОВ «НВП «ЕКО МАШПРОМ»
Одеська область, Овідіопольський район, с. Лиманка
Код 44007031

LLC «S & PE «ECO MASHPROM»
Odessa region, Ovidiopol district, v. Limanka
Code 44007031

Міністерство освіти і науки України

ДОВІДКА

про отримання результатів дисертаційної роботи Глек Яни Олегівни
«ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ
НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ПАРАФІНУ»

Зі спеціальності 144 – Теплоенергетика

Діяльність ТОВ «НВП «ЕКОМАШПРОМ» орієнтована на проектування і створення обладнання з утилізації несорттованих пластикових побутових відходів та інших матеріалів різного хімічного складу з використанням процесів піролізу. Під час реалізації процесів піролізу в створеному устаткуванні наявна велика кількість енергетичних відходів, таких як: теплота, що виноситься димовими газами з піролізної печі, теплота конденсації піролізного газу, що акумулюється теплоносієм у конденсаційній колоні, і т.д.

Технологія акумулювання зазначених джерел теплових відходів з використанням розроблених композиційних термоакумулюючих наноматеріалів буде використана в когенераційній установці, яка реалізує органічний цикл Ренкіна, що забезпечить енергоресурсами допоміжне електричне обладнання піролізної установки, системи кондиціонування приміщень, а також забезпечить енергетичними ресурсами найближчі промислові та сільськогосподарські підприємства або комунальний сектор.

Беручи до уваги вищевикладене, вважаємо, що наведена в дисертаційній роботі інформація становить інтерес для подальшого підвищення конкурентоспроможності енергетичних систем, що випускаються в Україні, а для ТОВ «НВП «ЕКОМАШПРОМ» сприятиме використанню отриманих результатів при розробці можливих інноваційних технологій для підвищення ефективності використання обладнання та його доходності.

Директор
CEO



Довбуш Сергій Васильович
Sergii Dovbush Sr.

Tel.: +38 0509893339 Email:

svdovbush@ecovault.com.ua



Товариство з обмеженою відповідальністю
Науково-інженерне об'єднання

Холод

№ 240222 від "22" лютого 2024 р.
на № _____

65009, м. Одеса, вул. Тиниста, 9/11, оф. 509, тел. (050) 333 0 573
E-mail: nio_holod@ukr.net. Web: www.nio-holod.com.ua

Довідка

Міністерство освіти і науки України

ДОВІДКА

про отримання результатів дисертаційної роботи Глек Яни Олегівни
«ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕРМОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ
НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНІЧНОГО ПАРАФІНУ»
зі спеціальності 144 – Теплоенергетика

Діяльність ТОВ «НІО «ХОЛОД» орієнтована на проектування і виробництво систем охолодження та кондиціювання повітря різного технологічного призначення. Наша організація проявляє зацікавленість у очікуваних результатах цієї дисертаційної роботи, оскільки в ній проводиться дослідження нових технологій отримання композиційних термоаккумулятивних наноматеріалів із фазовими переходами та гібридних нанотеплоносіїв. Це є важливим для підвищення еколого-енергетичної ефективності енергетичних систем та, зокрема, холодильної техніки. Значна увага приділяється не лише вивченню теплофізичних властивостей наноматеріалів (з метою збільшення теплопровідності та теплоти фазових переходів, зменшення в'язкості тощо), а й забезпеченню більш досконалих технологічних характеристик термоаккумулятивних матеріалів. Поставлені у дисертаційній роботі завдання спрямовані на вирішення нагальних проблем, що стоять на шляху впровадження нанотехнологій з метою підвищення енергоефективності реального теплоенергетичного і холодильного обладнання.

Виходячи із завдань широкого впровадження енергозберігаючих технологій та підвищення рівня екологічної безпеки виробництв, ми висловлюємо зацікавленість і в впровадженні розроблених у дисертаційній роботі рішень у спільній діяльності, в розробці теорії та практики з метою отримання науково-практичних результатів і широкого впровадження їх у виробництво у вигляді інноваційних проектів і серійної продукції. Отримані результати також матимуть вплив на покращення освітнього процесу підготовки фахівців.

Дисертаційна робота спрямована на розвиток знань, необхідних для удосконалення когенераційних систем теплохолодопостачання, осушення і кондиціювання повітря і має значне наукове й прикладне значення.



Директор, к.т.н.

Юрій ЖЕЛБА

Поштова адреса: А/с 27, м. Одеса-39, 65039

стор. 1 из 1