

УДК 547.21:665.637.7:544.3

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Аймбетова И.О., Сулейменов У.С., Камбаров М.А., Калшабекова Э.Н., Риставлетов Р.А.

*Международный Казахско-Турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави,
Туркестан, e-mail: science@ayu.edu.kz*

В статье рассмотрены преимущества использования теплоаккумулирующих материалов на основе парафинов и возможности их практического применения в ограждающих энергоактивных конструкциях, энергоэффективных многослойных ограждениях и панелях, а также в строительстве целом. Проведен сравнительный анализ теплофизических свойств фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, при этом выявлено, что приемлемыми для практического использования в строительстве по оптимальной теплоемкости, доступности материала, соответствующим условиям эксплуатации температуры фазового перехода материала являются парафины. Технической и научной новизной работы является получение теплоаккумулирующих материалов, с уменьшением тепловых потерь, повышенной теплоаккумулирующей способностью за счет повышения энтальпии фазового перехода, предохраняющие здания от перегрева летом и переохлаждения зимой. В результате исследований выявлено что свойство исследуемых теплоаккумулирующих материалов увеличивать теплоемкость в процессе фазового перехода используют при разработке эффективных стеновых панелей, многослойных ограждающих конструкций со слоем из теплоаккумулирующего материала, а также в аккумуляторах теплоты. На основе результатов исследований выявлена роль температуры используемых при внешней поверхности теплоаккумулирующих материалов в ограждениях конструкций при низкой температуре (до кристаллизации). При этом определен переход теплоаккумулирующих материалов из жидкой в твердую фазу с экзотермическим эффектом. Выявлено, что теплота фазовой трансформации равносильно к теплоте строительного материала. Использование теплоаккумулирующих материалов в ограждающих конструкциях способствует поддержке температуры в климате закрытых площадок в продолжительное время, при этом повышается уровень комфортности зданий за счет экономии тепловых энергий. Результаты исследований могут быть предпосылками к проведению научно-исследовательских работ по разработке капсулированных теплоаккумулирующих материалов для включения в отделочные слои ограждения.

Ключевые слова: теплоаккумулирующие материалы, фазовый переход, конструкции, температура, теплоемкость, кристаллизация

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF PHASE TRANSPARENT HEAT-STORING MATERIALS USED IN CONSTRUCTION

Aymbetova I.O., Suleymenov U.S., Kambarov M.A., Kalshabekova E.N., Ristavletov R.A.

Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, e-mail: science@ayu.edu.kz

The article considers the advantage of using heat-accumulating materials on the basis of paraffins and the possibility of their practical application in enclosing energy-active structures, energy-efficient multi-layer fences and panels, and in general construction. A comparative analysis of the thermophysical properties of phase-transfer heat-accumulating materials has been carried out, it has been found that it is acceptable for practical use in construction in terms of the optimum heat capacity, material availability, and the operating conditions of the phase transition temperature of the material. The technical and scientific novelty of the work is the production of heat-accumulating materials, with a reduction in heat losses, increased heat storage capacity due to an increase in enthalpy of phase transition, protecting buildings from overheating in the summer and overcooling in winter. As a result of the research, that the property of the heat-storage materials under investigation to increase the heat capacity during the phase transition is used in the development of effective wall panels, multi-layered enclosing structures with a layer of heat-accumulating material, and also in heat accumulators, it was revealed. The role of the temperature of the outer surface of the layer of heat-accumulating material is determined, which decreases to the crystallization temperature, where the heat-accumulating material passes from the liquid state to the solid state, releasing the heat of the phase transition, and the temperature of the layer of heat-accumulating materials throughout the entire thickness becomes equal to the phase transition temperature. On the basis of the conducted researches it is revealed that the use of heat-accumulating materials in the enclosing structures retains the internal air temperature of the room for a longer time within acceptable limits, increasing the time of comfortable stay in the room. The results of research may be prerequisites for conducting research work on the development of encapsulated heat-accumulating materials for inclusion in the finishing layer of the fence.

Keywords: heat-accumulating materials, phase transition, structures, temperature, heat capacity, crystallization

Совершенствование приоритетов внедрение новшества и научно-технических инноваций в различных отраслях промышленности народного хозяйства, а также в строительной индустрии, таких как энергосберегательные конструкционные строительные изделия с улучшенными те-

в энергетической отрасли Казахстана влияет на улучшение энергоэффективности в строительной промышленности страны. Важными параметрами снижения энергопотребления в строительстве являются

плотехническими свойствами. Прогресс научно-технического новшества в строительной индустрии связан с разработкой теплоаккумулирующих материалов с улучшенными энергосберегательными свойствами, используемых для повышения комфортности и в ограждении конструкций зданий и помещений, приводит к развитию в производстве энергосберегающих строительных материалов, таких как теплоаккумулирующие материалы [1–3].

Перспективным и экономически целесообразным направлением в производстве теплоаккумулирующих материалов является разработка новых энергосберегающих материалов со скрытой формой аккумулирования энергии, к которым можно отнести фазопереходные теплоаккумулирующие материалы [4, 5]. В фазопереходных теплоаккумулирующих материалах передача термической энергии происходит во время фазового перехода, когда материал претерпевает фазовую трансформацию (твердое → жидкое). При трансформации фаз материалов твердое → жидкое теплоаккумулирующие материалы ведут себя как традиционные аккумулирующие материалы, их температура повышается, когда они абсорбируют тепло [6, 7]. В отличие от известных теплоаккумулирующих материалов в фазопереходных теплоаккумулирующих материалах выделение температуры связано с образованием кристаллической формы материала, где аккумуляция тепла происходит из-за распада кристаллической структуры материала при их плавлении.

К фазопереходным теплоаккумулирующим материалам предъявляются ряд требований, особо важные параметры, влияющие на применение их в строительстве: высокая энтальпия плавления и фазовая трансформация теплоаккумулирующего материала (твердое → жидкое); эксплуатационная регламентированная температура плавления и фазовой трансформации при ее высокой стабильности; отличная выработка теплофизических свойств теплоаккумулирующих материалов на протяжении продолжительного цикла плавления и кристаллизации; пассивность по отношению к конструкционным материалам при комбинированном строительстве, удовлетворение норм экологических требований и безопасности при их эксплуатации.

На основе анализа теплофизических свойств различных теплоаккумулирующих материалов проанализируем возможность

их использования в качестве фазопереходного теплоаккумулирующего материала в основном из промышленных отходов, обладающего оптимальной удельной теплоемкостью, высокой эксплуатационной надежностью и экономической целесообразностью. Целью исследования являлось изучение динамики охлаждения помещения с теплоаккумулирующим материалом в конструкции стен.

Материалы и методы исследования

При исследовании теплофизических и плотехнических свойств теплоаккумулирующих материалов их сравнительные анализы указывают на необходимость изучения тех же свойств (теплофизические, плотехнические) для ряда химических соединений, неорганических и органических веществ [8]. Известно, что используемые в настоящее время в технике теплоаккумулирующие материалы с фазовыми переходами можно разделить на 4 класса – жирные кислоты, гидраты солей, соединений металлов и парафины (n-алканы).

Жидкие и твердые парафины (ценные соединения n-алканов) соответствуют следующим параметрам: широкодоступны, за счет многотоннажного выделения в качестве побочного продукта при переработке нефти, и имеют высокие эксплуатационные характеристики, неограниченно применяются в технике и нефтехимии [9, 10].

Рассматриваемым нами основным компонентом парафина является алифатический углеводород C_nH_{2n+2} (n-алканы). В качестве основного ценного материала в производстве теплоаккумулирующих материалов являются жидкие парафины, которые состоят из смеси нормальных n-алканов от C_9H_{20} до $C_{40}H_{82}$, температура их кипения в интервале 180–370 °C в зависимости от составных компонентов и примесей. Твердые парафины также состоят из смеси твердых n-алканов от $C_{20}H_{42}$ до $C_{24}H_{50}$, у которых температура кипения составляет в пределах 300–500 °C.

Результаты исследования и их обсуждение

При применении парафинов в качестве теплоаккумулирующих материалов следует иметь в виду, что температура выделения тепла при охлаждении заметно отличается от температуры поглощения. Главное преимущество использования парафина как основу теплоаккумулирующих материалов в том, что их фазовый переход нахо-

дится в области тех температур, регламентированных законодательными органами Казахстана, например, санитарно-гигиеническими нормами для помещений жилых и других общественных помещений, которые в процессе циклического многократного нагрева/охлаждения сохраняют свои теплотехнические свойства, а по экономическим характеристикам выгодно отличаются от чистых n-алканов и других соединений. При этом основным преимуществом использования парафинов в составе теплоаккумулирующих материалов являются теплотехнические свойства парафина, где при охлаждении экзотермический эффект различается от температуры поглощения.

Теплофизические свойства технических парафинов по литературным данным приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что влияние роста числа атомов углерода от 16 до 50 в n-алканах способствует повышению теплотехнического эффекта фазового перехода и плавления от 18 до 68 °С. Таким образом, парафины характеризуются высокой суммарной теплотой фазового перехода и плавления. Твердые парафины могут иметь два фазовых перехода, в кристаллическом состоянии, с экзотермическим и эндотермическим эффектами при плавлении и испарении. Известно, что в теплоаккумулирующих материалах на основе твердых парафинов при кристаллическом состоянии до осуществления фазового перехода, а также жидкофазном состоянии при плавлении теплоемкость парафина размеренно увеличивается с повышением температуры.

В качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов могут использоваться и жирные кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ [8, 11]. При сравнении

жирных кислот с парафинами, согласно табл. 2, у них температура и суммарная теплота плавления идентичны, ниже на 24 % коэффициент теплопроводности жирных кислот и удельная теплоемкость 31 %, которым свойственна химическая стойкость соединений с низкой или нулевой степенью переохлаждения. Основными недостатками жирных кислот как теплоаккумулирующих строительных материалов являются: несколько высокие по сравнению с эксплуатационными температурами температуры плавления, а также их высокая стоимость по сравнению с парафинами (в 2,0–2,5 раза).

Вызывает большой интерес использование гидратов солей в теплоаккумулирующих материалах с фазовыми переходами, где их физические свойства солей представлены ниже (табл. 3). Для гидратов солей характерно высокое выделение теплоты фазового перехода (1,5...2,0 раза), низкая удельная теплоемкость (1,5...2,0 раза) и высокий коэффициент теплопроводности (2...4 раза) по сравнению с жирными кислотами, парафинами. Рассматриваемые материалы имеют шанс быть примененными в качестве низкотемпературных аккумулялирующих материалов с низкой себестоимостью по сравнению с жирными кислотами, парафинами.

При этом следует отметить, неконгруэнтное плавление рассматриваемых гидратов солей ограничивает их использование, которое и является их главным недостатком. Общеизвестно, что при температуре плавления формируются насыщенная (концентрированная) фазы и малогидратированная твердая фаза с отражательным свойством. Дополнительно гидраты солей в виде расплавов характеризуются переохлаждаемостью, а также большим объемным весом.

Таблица 1

Теплофизические свойства технических парафинов [10]

Количество атомов С	Температура фазового перехода, °С	Суммарная теплота плавления и фазового перехода, Дж/г	Плотность парафинов в жидком состоянии, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/кг К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К
9–12	от –9 до –53	184	686	2,1	0,15
13–16	от –6 до 18	196	716	2,1	0,19
16–18	от 18 до 28	212	734	2,1	0,21
16–28	от 42 до 44	214	765	2,1	0,21
20–33	от 48 до 50	218	769	2,1	0,21
22–45	от 58 до 60	221	795	2,1	0,21
24–50	от 66 до 68	221	830	2,1	0,21

Таблица 2

Теплофизические свойства жирных кислот [11]

Кислота	Химическая формула	Температура фазового перехода, °С	Суммарная теплота плавления и фазового перехода, Дж/г	Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/кг К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К
Каприловая	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	128	862 (80°C)	–	0,148
Каприновая	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	32	136	866 (40°C)	–	0,149
Лауриновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	42–44	155	870 (50°C)	1,6	0,147
Марисиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	158	840 (80°C)	1,6	–
Пальмитиновая	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	159	847 (80°C)	–	0,165
Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	70	191	–	–	0,172

Таблица 3

Теплофизические свойства гидратов солей [11]

Вещество	Химическая формула	Температура фазового перехода, °С	Суммарная теплота плавления и фазового перехода, Дж/г	Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	Удельная теплоемкость, кДж/кг К	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К
	KP · 4H ₂ O	18,5	231	1455	1,83	–
Гидрат хлорида кальция	CaCl · 6H ₂ O	29,7	171	1710	–	0,60
Гидрат сульфата натрия	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32,4	254	1485	1,93	0,54
Гидрат гидрофосфата натрия	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	35,2	280	1420	1,55	0,50
Гидрат нитрата цинка	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	36,4	147	2065	1,34	–
Гидрат дитионита натрия	Na ₂ S ₂ O ₄ · 5H ₂ O	48,0	201	1600	1,46	–
Гидрат гидроксида бария	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	78,0	267	2180	1,17	–
Гидрат хлорида магния	MgCl ₂ · 6H ₂ O	116,0	165	1570	1,72	–

Таблица 4

Теплофизические свойства соединений металлов [10]

Соединение	Химическая формула	Температура фазового перехода, °С	Суммарная теплота плавления и фазового перехода, Дж/г
Гидрид лития	LiH	961	2511
Фторид лития	LiF	1118	1030
Фторид натрия	NaF	1273	792
Фторид магния	MgF ₂	1236	918
Силицид магния	Mg ₂ Si	1379	828
Силицид кобальта	CoSi ₂	1600	864
Силицид титана	TiSi ₂	1818	1116
Смесь оксидов бериллия и кальция	3BeO-2CaO	1690	936
Смесь оксидов алюминия, бериллия и титана	Al ₂ O ₃ -2BeO-4TiO ₂	1891	990
Смесь оксидов алюминия, бериллия и магния	Al ₂ O ₃ -4BeO-MgO	1918	1440
Смесь оксидов алюминия, бериллия и магния	Al ₂ O ₃ -2BeO-MgO	3033	1530
Смесь оксидов бериллия и магния	3BeO-2MgO	2153	2088

В качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, в принципе, могут использоваться ряд соединений металлов. Рассматриваемые 2, 3-компонентные эвтектические составы, используемых в основном в теплоаккумулирующих материалах фазовые переходы и их теплофизические свойства, представлены в табл. 4.

Соединение металлов в виде многокомпонентных фторидов, силицидов, оксидов характеризуются более высокими значениями теплоты фазового перехода в пределах 4–17 раз выше, чем теплота показателей парафинов (n-алканов), жирных кислот и гидратов солей [10]. При этом надо отметить, что температура фазовых переходов и теплофизические свойства рассматриваемых соединений металлов очень высоки (900–2000 °С), они напрямую влияют на высокую стоимость строительных материалов изготавливаемых из них, что является экономически нецелесообразным при их эксплуатации в энергосберегающих ограждающих конструкциях [12, 13].

Заключение

На основе сравнительного анализа теплофизических свойств рассмотренных соединений металлов и других фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, выявлено наиболее оптимальная в эксплуатации в строительной индустрии по эффекту теплостойкости, доступности материала, соответствующим условиям эксплуатации температуры фазового перехода материала, стоимости являются парафины. Однако возникает необходимость разработки низкотемпературных теплоаккумулирующих материалов на основе товарных (твердых и жидких) парафинов и n-алканов с требуемыми теплофизическими свойствами, разработки рациональной методики составления многокомпонентных теплоаккумулирующих материалов на основе парафинов, а также изучение их эксплуатационных свойств.

Работа выполнена согласно договору на выполнение научно-исследовательских работ в рамках государственного заказа № 212-5 от 19 марта 2018 г. по теме АР05130618 «Разработка и исследование теплоаккумулирующих материалов на основе товарных парафинов с заданными теплофизическими свойствами для ограждающих конструкций зданий».

Список литературы / References

1. Ukrainczyk N., Kurajica S., Sipusik J. Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials // *Chemical & Bio-chemical Engineering Quarterly*. 2010. Vol. 24. No. 2. P. 129–137.
2. Коричневская Т.В. Перспективные методы аккумуляции тепловой энергии // *Научные труды Одесской наци-*

ональной академии пищевых технологий. Мин. образования и науки Украины. Одесса, 2010. Вып. 37. С. 236–241.

Korinchevskaya T.V. Promising methods for the accumulation of heat energy // *Scientific papers of the Odessa National Academy of Food Technologies. Min. Education and science of Ukraine. Odessa, 2010. Vol. 37. P. 236–241 (in Ukrainian).*

3. Михайлик В.А., Снежкин Ю.Ф., Коричневская Т.В., Парняков А.С., Постников В.А. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов на основе органических соединений // *Промышленная теплотехника*. 2011. Т. 33. № 5. С. 96–103.

Mikhailik V.A., Snezhkin Yu.F., Korinchevskaya T.V., Parnyakov A.S., Postnikov V.A. Thermophysical properties of heat-accumulating materials based on organic compounds // *Industrial Heat Engineering*. 2011. Vol. 33. № 5. P. 96–103 (in Russian).

4. Babaev B.D. Principles of Heat Accumulation and Heat-Accumulating Materials in Use // *High Temperature*. 2014. Vol. 52 (5). P. 736–751. DOI: 10.1134/S0018151X14050010/

5. Sari A. Thermal Energy Storage Properties and Laboratory-Scale Thermoregulation Performance of Bentonite/Paraffin Composite Phase Change Material for Energy-Efficient Buildings // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017. Vol. 29 (6). DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001775.

6. Александров В.Д., Соболев О.В., Александрова О.В., Покинтелица Е.А., Лойко Д.П., Амерханова Ш.К. Применение фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в строительстве // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2016. № 1 (117). С. 5–13.

Aleksandrov V.D., Sobol O.V., Aleksandrova O.V., Pokintelitsa E.A., Loyko Dative, Amerkhanova Sh.K. Application of phase transition thermal storage materials in construction // *Bulletin of the Donbass National Academy of Construction and Architecture*. 2016. № 1 (117). P. 5–13 (in Russian).

7. Шайкежан А., Калмагамбетова А.Ш. Теплоизоляционные материалы: учебное пособие. Караганда: КарГТУ, 2011. 78 с.

Shaikezhan A., Kalmagambetova A.Sh. Thermal insulation materials: Education guidance. Karaganda: KarGTU, 2011. 78 p. (in Russian).

8. Быстров В.П., Ливчак А.В. Теплоаккумуляторы с использованием фазового перехода // *Вопросы экономики теплостойкости, доступности материала, соответствующим условиям эксплуатации*. Сб. науч. трудов. М.: Изд. ЦНИИЭПИО, 1984. С. 75–90.

Bystrov V.P., Livchak A.V. Heat accumulators using a phase transition // *Questions of economics of heat and power resources in ventilation and heat supply systems*. Sb.nauch.trudov. M.: Izd. ZNIIPIIO, 1984. P. 75–90 (in Russian).

9. Mazlan Abdul Wahid, Seyed Ehsan Hosseini, Hasanen M. Hussen, Hussein J Akeiber, Safaa Saud, Abdulrahman Th. Mohammad. An overview of phase change materials for construction architecture thermal management in hot and dry climate region. *Applied Thermal Engineering*, 2017. Vol. 112. P. 1240–1259. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.032.

10. Хатина Е.В. Динамическая теплоизоляция ограждающих конструкций зданий // *Ползуновский вестник*. 2011. № 1. С. 224–228.

Khatina E.V. Dynamic thermal insulation of enclosing structures of buildings // *Polzunovsky Vestnik*. 2011. № 1. P. 224–228 (in Russian).

11. Цымбалюк Ю.В. Исследование процессов с фазовыми переходами материалов с пластинчатыми инклюзивами в тепловых аккумуляторах: дис. ... канд. техн. наук. Астрахань, 2006. 122 с.

Tsybalyuk Yu.V. Investigation of processes with phase transitions of materials with lamellar inclusions in heat accumulators: dis. ... cand. techn. nauk. Astrakhan, 2006. 122 p. (in Russian).

12. Сулейменов У.С. Закономерности распределения тепловых потоков на наружных поверхностях ограждений зданий // *Вестник КазГАСА*. 2016. № 4 (62). С. 101–108.

Suleimenov U.S. Patterns of heat flow distribution on the outer surfaces of building fences // *Bulletin of KazSABA*. 2016. № 4 (62). P. 101–108 (in Russian).

13. Матвеев В.М. Приближенный расчет теплопередачи в аккумуляторах тепла солнечных энергоустановок // *Гелиотехника*. 1971. № 5. С. 43–45.

Matveyev V.M. Approximate calculation of heat transfer in heat accumulators of solar power plants // *Geliotekhnika*. 1971. № 5. P. 43–45 (in Russian).