

ГЕЛИОТЕХНИКА

Х. А. КИСТОΡЯՆ

К РАСЧЕТУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ  
АККУМУЛЯТОРАХ СОЛНЕЧНЫХ ОТОПИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ\*

Одним из важнейших звеньев устройств солнечного отопления является тепловой аккумулятор. Назначение его состоит в обеспечении теплом системы отопления в часы отсутствия солнечной радиации.

Предложен ряд типов тепловых аккумуляторов для солнечного отопления. Д. М. Щеголевым дана методика расчета водяного и грунтового аккумуляторов [1]. Возможным вариантом является „изотермический“ аккумулятор, идея которого была высказана А. И. Дидебулидзе [2]. Такие аккумуляторы реализованы М. Телкис и др. в США для некоторых экспериментальных домов [3, 4], отапливаемых за счет солнечной радиации. Результаты опытов оказались обнадеживающими и экономически приемлемыми. Однако до настоящего времени не было дано теории расчета таких устройств.

В статье использованы теоретические и экспериментальные работы по кристаллизации отливок и по намораживанию льда для разработки способа расчета элементов изотермического теплового аккумулятора.

Действие такого аккумулятора основывается на принципе использования скрытой теплоты плавления (затвердевания). При наличии солнечной радиации, наряду с отоплением помещений, часть тепла направляется в аккумулятор, который представляет собой пучок контейнеров, обычно цилиндрической формы, наполненных кристаллической солью (например, уксуснокислый натрий, глауберова соль и др., обладающие возможно большей скрытой теплотой плавления и температурой плавления в пределах 35—90°С). При отсутствии же солнечной радиации, реагент, кристаллизуясь, отдает скрытое тепло охлаждающей жидкости, которая затем направляется в систему отопления.

Изучению вопроса кристаллизации посвящен ряд теоретических и экспериментальных исследований [5—13].

Нами предлагается схема расчета кинетики продвижения фронта кристаллизации в зависимости от условий теплообмена на охлаждаемой поверхности. В расчете пренебрегаем физической теплотой, так как в условиях затвердевания кристаллических солей в изотермическом ак-

\* Работа выполнена под руководством профессора В. А. Баума.

кумуляторе и замораживания льда отношение физического тепла к скрытой теплоте плавления (затвердевания) составляет 0,1—0,2.

Используя предложенный Л. С. Лейбензоном метод, разбиваем весь процесс нестационарного охлаждения на ряд стационарных процессов. Тепловой баланс составляем для одного „квази-стационарного“ процесса, происшедшего в течение времени  $\tau_1$ .

Весь процесс подразделяется на стадию снятия перегрева и стадию затвердевания. Рассматриваем вторую стадию, в начальный момент которой температура расплава равномерна по объему и равна температуре кристаллизации  $t_k$ . Объем охлаждается потоком жидкости при постоянной температуре  $t_{жк}$ . В соответствии с требованиями, предъявленными обычно к отопительной системе, принимается, что тепловой поток к охлаждающей жидкости постоянен. Такое допущение может быть вообще реализовано в рабочей схеме приближенно. Здесь необходимо отметить роль стенки сосуда, в котором содержится расплав. На практике сосуд изготавливается из тонкой листовой меди, толщиной 1—1,5 мм. Учитывая большую теплопроводность меди, можем пренебречь термическим сопротивлением стенки и, таким образом, температура стенки сосуда будет равна температуре поверхности объема.

В исследовании допускается, что кристаллизация объема происходит только за счет продвижения ее фронта. В действительности имеет место осадочная кристаллизация за счет некоторого градиента температуры в пограничном слое у фронта кристаллизации [1]. С достаточным приближением можем принять температуру фронта кристаллизации равной температуре кристаллизации.

1. Рассмотрим затвердевание расплава внутри плоской бесконечной стенки, толщиной  $2X$ . Стенка снаружи охлаждается потоком жидкости при температуре  $t_{жк}$ . Пусть к некоторому времени  $\tau_1$  на стенке образовался твердый слой толщиной  $\bar{x}$ . Обозначим расстояние фронта кристаллизации от оси симметрии стенки через  $x_1$ . На расстоянии  $x > x_1$  от оси выделим элементарный слой, толщиной  $dx$ . Тогда, согласно закону Фурье, имеем:

$$q_{\tau_1, x} = -\lambda \frac{d\theta}{dx}. \quad (1)$$

При условии равномерного распределения источников тепла, тепловой поток равен

$$q_{\tau_1, x} = q_v (x - x_1). \quad (2)$$

Заменив  $q_v = q_k \frac{\lambda}{\tau_1}$  и приравняв (1) и (2) записываем дифференциальное уравнение температурного поля в затвердевшем слое

$$-d\theta = \frac{q_k \bar{x}}{\lambda \tau_1} (x - x_1) dx, \quad (3)$$

где  $q_v$  — количество тепла, выделенное в единице объема кристаллизующегося расплава,  $\text{ккал/м}^3 \text{ час}$ ,

$q_k$  — скрытая теплота кристаллизации,  $\text{ккал/кг}$ ,

$\theta = t - t_{cm}$  — избыточная температура в рассматриваемом сечении  $^{\circ}\text{C}$ ,

$\gamma$  — удельный вес твердой фазы,  $\text{кг/м}^3$ .

$\lambda$  — коэффициент теплопроводности твердой фазы,  $\text{ккал/м час } ^{\circ}\text{C}$ ,

$\tau_1$  — время достижения слоем толщины  $\xi$ , час.

Записываем граничные условия (рис. 1)

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0, \quad x = X, \quad \theta = 0; \\ \tau = \tau_1, \quad x = x_1, \quad \theta = \theta_k. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (3) приводит к следующему выражению

$$\theta'_k = \frac{q_k \gamma X^2}{2\lambda \tau_1} \left(1 - \frac{x_1}{X}\right)^2. \quad (5)$$

Обозначая  $1 - \frac{x_1}{X} = \delta$ , выражение

(5) записываем в следующем виде:

$$\theta'_k = \frac{q_k \gamma X^2}{2\lambda \tau_1} \delta^2. \quad (5a)$$

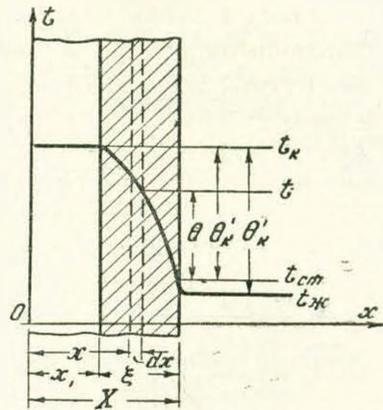


Рис. 1.

Сгруппировав отдельные множители в безразмерные комплексы, получаем следующее выражение

$$N' = \frac{1}{2F_0} \delta^2. \quad (6)$$

где  $\theta'_k$  — избыточная температура кристаллизации, относительно температуры стенки,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$N' = \frac{c(t_k - t_{cm})}{q_k}$  — критерий, учитывающий изменение теплосодержания твердой фазы,

$F_0 = \frac{a\tau}{X^2}$  — критерий Фурье,

$a$  — коэффициент температуропроводности твердой фазы,  $\text{м}^2/\text{час}$ ,

$c$  — коэффициент удельной теплоемкости твердой фазы,  $\text{ккал/кг } ^{\circ}\text{C}$ .

Используя граничное условие  $q_f = a(t_{cm} - t_{ж})$ , получаем:

$$\theta_k = t_k - t_{ж} = \frac{q_k \gamma X^2}{2\lambda \tau_1} \left[ \frac{2\lambda}{aX} \left(1 - \frac{x_1}{X}\right) + \left(1 - \frac{x_1}{X}\right)^2 \right]. \quad (7)$$

После преобразований получим следующее безразмерное уравнение:

$$N = \frac{1}{FoBi} (\delta + C_1 \delta^2) \quad (7a)$$

или

$$M = \delta + C_1 \delta^2, \quad (8)$$

где  $C = \frac{Bi}{2}$ .

Полученный критерий  $M$ , как видно из выражения

$$M = N Fo Bi = \frac{\alpha_0 \tau_1}{q_k \gamma X},$$

учитывает темп развития процесса и является, как и  $Fo$ , критерием го-мохронности. Отсюда следует, что время кристаллизации объема прямо пропорционально теплофизическим свойствам твердой фазы и размеру и обратно пропорционально избыточной температуре кристаллизации и интенсивности охлаждения. Критерий  $Bi$  представляет собой отношение термических сопротивлений твердой фазы и охлаждающей среды, и характеризует скорость охлаждения.

2. Рассмотрим затвердевание цилиндра бесконечной длины, радиусом  $R$ . Пусть к некоторому времени  $\tau_1$ , на стенке сосуда (рис. 2) образовался твердый слой толщиной  $\xi$ .

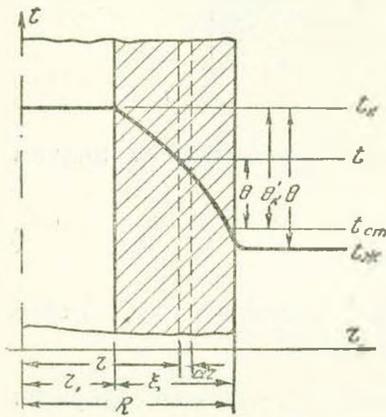


Рис. 2.

Обозначим внутренний радиус образовавшегося таким образом полного цилиндра через  $r_1$ . На расстоянии  $r > r_1$  от оси цилиндра выделим элементарный слой  $dr$ . Тогда, согласно закону Фурье, имеем

$$q_l = 2\pi r \lambda \frac{d\theta}{dr}. \quad (9)$$

Подставляя  $q_l = \frac{q_k \gamma \pi}{\tau_1} (r^2 - r_1^2)$ , за-

писываем дифференциальное уравнение температурного поля в затвердевшем слое

$$-d\theta = \frac{q_k \gamma}{2\lambda \tau_1} (r^2 - r_1^2) \frac{dr}{r}. \quad (10)$$

Записываем граничные условия

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0, \quad r = R, \quad \theta = 0; \\ \tau = \tau_1, \quad r = r_1, \quad \theta = \theta_k. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Интегрирование уравнения (10) приводит к следующему выражению:

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma}{2\lambda \tau_1} \left[ \frac{R^2 - r_1^2}{2} - r_1^2 \ln \frac{R}{r_1} \right]. \quad (12)$$

После преобразований получим:

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma R^2}{4\lambda \tau_1} \left\{ 1 - \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \right\} + \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \ln \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \quad (12a)$$

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma R^2}{4\lambda \tau_1} \left\{ 1 - \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \left[ 1 - \ln \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (12b)$$

Обозначая  $\frac{r_1}{R} = 1 - \frac{\xi}{R} = 1 - \delta$ , из выражения (12b) получим:

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma R^2}{4\lambda \tau_1} \left\{ 1 - (1 - \delta)^2 [1 - \ln(1 - \delta)^2] \right\} \quad (12c)$$

Группируя множители в безразмерные комплексы, получим:

$$N = \frac{1}{4Fo} \left\{ 1 - (1 - \delta)^2 [1 - \ln(1 - \delta)^2] \right\} \quad (13)$$

Используя граничное условие  $q_F = \alpha(t_{cm} - t_{жс})$  и учитывая, что  $q_F = \frac{q_k \gamma R^2}{2\tau} \left[ 1 - \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \right]$ , выражение (12b) запишем в следующем виде:

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma R^2}{4\lambda \tau^2} \left\{ \frac{2\lambda}{\alpha R} \left[ 1 - \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \right] + 1 - \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \left[ 1 - \ln \left( \frac{r_1}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (12d)$$

Дальнейшее преобразование приводит к следующему выражению:

$$N = \frac{1}{3Fo} \left\{ 1 + \frac{2}{Bi} - (1 - \delta)^2 \left[ 1 + \frac{2}{Bi} - \ln(1 - \delta)^2 \right] \right\} \quad (12e)$$

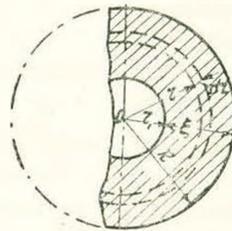
В окончательном виде получаем:

$$M = A_1 (A_2 - (1 - \delta)^2 [A_2 - \ln(1 - \delta)^2]), \quad (14)$$

где  $A_1 = \frac{Bi}{4}$ ;  $A_2 = 1 + \frac{2}{Bi}$ .

3. Рассмотрим затвердевание сферы (рис. 3) радиусом  $R$ . Пусть к некоторому времени  $\tau_1$  на стенке сосуда образовался твердый слой, толщиной  $\xi$ . Обозначим внутренний радиус образовавшегося таким образом полого шара через  $r_1$ . На расстоянии  $r > r_1$  от центра шара выделим элементарный слой  $dr$ . Тогда, согласно закону Фурье имеем,

$$q_{\tau_1, r} = \lambda \frac{d\theta}{dr} \quad (15)$$



Заменяя  $q_{\tau_1, r} = q_k \frac{\gamma}{\tau_1} \left[ 1 - \left( \frac{r_1}{r} \right)^3 \right] \frac{r}{3}$ , записываем дифференциальное уравнение температурного поля в затвердевшем слое

$$-d\theta = \frac{q_k \gamma}{3\lambda \tau_1} \left[ 1 - \left( \frac{r_1}{r} \right)^3 \right] r dr \quad (16)$$

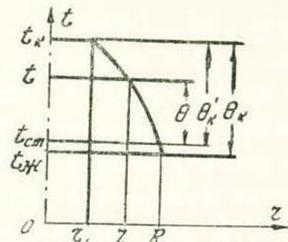


Рис. 3.

Граничные условия аналогичны двум предыдущим случаям

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0, \quad r = R, \quad \theta = 0; \\ \tau = \tau_1, \quad r = r_1, \quad \theta = \theta_k. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Интегрирование уравнения (16) приводит к следующему выражению

$$\theta = \frac{q_k \gamma}{3\lambda \tau_1} \left[ \frac{R^3 - r_1^3}{2} = \frac{r_1^3}{R} - r_1^2 \right]. \quad (18)$$

После преобразования и приведения к безразмерному виду, получим:

$$N' = \frac{1}{6Fo} (3\delta^3 - 2\delta^3). \quad (19)$$

Используя граничное условие  $q_F = \alpha(t_{cm} - t_{ж})$ , из выражения (18) получим:

$$\theta_k = \frac{q_k \gamma R}{6\lambda \tau_1} \left\{ \frac{2}{Bi} [1 - (1 - \delta)^2] + 3\delta^2 - 2\delta^3 \right\} \quad (20)$$

или окончательно

$$M = \delta + D_1 \delta^2 + D_2 \delta^3, \quad (21)$$

где  $D_1 = \frac{1}{2} (Bi - 2)$ ;  $D_2 = -\frac{1}{3} (Bi - 1)$ .

Из всего вышеизложенного видно, что уравнение, описывающее процесс кристаллизации объема любой формы, имеет вид:

$$\Phi [N, Bi, Fo, \delta] = 0. \quad (22)$$

При рассмотрении задачи затвердевания расплава снаружи объема, получаем аналогичные выражения, описываемые уравнением

$$\Phi^+ [N, Bi^+, Fo^+, \delta^+] = 0, \quad (23)$$

где  $\delta^+ = \frac{\xi}{r_1}$ ,  $Bi^+ = \frac{\alpha r_1}{\lambda}$ ,  $Fo^+ = \frac{\alpha \tau}{r_1^2}$ .

Формула (14) была сопоставлена с экспериментальными данными Р. Себана и А. Лондона [12] и В. М. Тагеева и Б. Б. Гуляева [6]. Себан и Лондон проводили опыты по намораживанию льда в цилиндрах, охлаждаемых при  $Bi = 0,385 - 0,655$ . Как видно из рис. 4 экспериментальные данные авторов вполне удовлетворительно укладываются на кривой, построенной по формуле (14) для среднего значения  $Bi = 0,45$ , что и следовало ожидать, так как отношение физической теплоты к скрытой теплоте в данных опытах равно 0,11, что соответствует принятым при выводе формулы (14) допущениям.

Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными по охлаждению 7-тонного стального слитка. На рис. 5 нанесены экспериментальные данные В. М. Тагеева и Б. Б. Гуляева. Как видно из рисунка, экспериментальные точки располагаются правее кривой, построенной по формуле (14.) Здесь необходимо отметить, что при анализе процесса затвердевания стальных слитков [6, 13] температуру зазора между слитком и изложницей и температуру окружающей среды нельзя считать одинаковой, так как нетрудно заметить, что температура зазора меняется в больших пределах, чем температура поверхности изложницы.

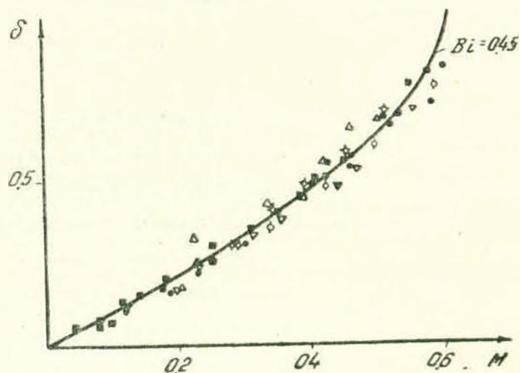


Рис. 4.

Сопоставление аналитических результатов с экспериментальными данными дает нам основание предложить некоторые исходные параметры для расчета химических аккумуляторов. При кристаллизации солей можно пренебречь физической теплотой, так как коэффициент теплоемкости неорганических солей обычно равен  $0,2 \text{ ккал/кг } ^\circ\text{C}$  в то время как удельная теплота плавления  $q = 60 \text{ ккал/кг}$ . Температура плавления солей колеблется в пределах  $t_k = 35 \div 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ . В ходе процесса кристаллизации критерий  $N' = 0,06 \div 0,2$ .

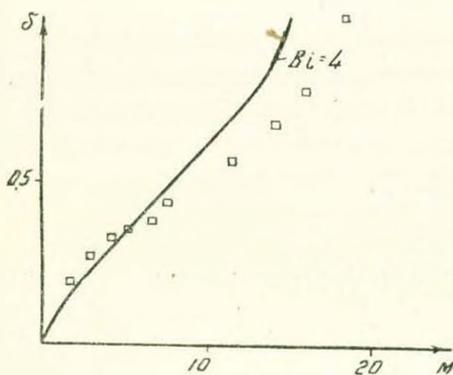


Рис. 5.

В результате решения дифференциального уравнения теплообмена при изменении агрегатного состояния вещества, получены аналитические формулы для расчета химических аккумуляторов. Сравнение аналитических выражений с опытными данными ряда авторов показало их удовлетворительное совпадение.

## Ք. 2. ՔԻՄՏՈՐՅԱՆ

ԱՐԵՎԱՅԻՆ ՋԵՌՈՒՅՄԱՆ ՍԱՐՔԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ  
ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՄԱՆ ՀԱՇՎՄԱՆ ՇՈՒՐՋԸ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Արևային ջեռուցման սխեմաներում կարելի է կիրառել ջերմային ակտիվացումը, հիմնված կրիստալոհիդրատների հալման թաքնված ջերմության օգտագործման սկզբունքի վրա:

Այդպիսի սարքավորման հաշվման համար անհրաժեշտ է գիտենալ հալված նյութի պնդացման արագությունը, որը կախված է ինչպես նյութի ջերմոֆիզիկական հատկություններից, այնպես էլ ծավալի հրկրաչափական ձևից և սառեցման արագությունից (Bi):

Տվյալ պրոցեսի մինչ այժմ առաջարկված անալիտիկ և էմպիրիկ լուծումները իրենցից ներկայացնում են բարդ արտահայտություններ: Այդ պատճառով առաջարկվում է պարզեցված անալիտիկ լուծում, որը բավարար կերպով համընկնում է մի շարք հեղինակների փորձնական ավելանքի հետ:

Ստացված են նման արտահայտություններ ինչպես արտաքին, այնպես էլ ներքին ջերմատրման դեպքում: Երկու դեպքում էլ ստացված հավասարման ընդհանուր տեսքը հետևյալն է՝

$$\Phi [N, Bi, Fo, \delta] = \rho.$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шеголев Д. М. (Диссертация), ЭНИН, 1954.
2. Дидебулидзе А. И. Изв. Грузинского индустриального института им. С. М. Кирова, 14, 1941.
3. Tetkes M. a. Raymond E. Heating and Ventilating, 46, 80, 1949.
4. Tetkes M. a. Raymond E. Industrial Heating Engineer, 12, 54, 1950.
5. Доброхотов Н. И. Вестник машиностроения, 8, 1948.
6. Тагеев В. М. и Гуляев Б. Б. Металлург, 8, 1939.
7. Гуляев Б. Б. Вестник машиностроения, 8, 1919.
8. Иванцов Г. П. Теплообмен между слитком и изложницей. 1951.
9. Лейбензон Л. С. Изв. АН СССР. сер. геогр. и геофиз., 6, 1939.
10. Войник А. И. Гухман А. А. ЖТФ, т. XXI, вып. 1, 1951.
11. Иванцов Г. П. Сталь, 10, 1952.
12. Seban R. a. London A. Trans. ASME, 1, 1945.
13. Жегалов А. К. и Тагеев В. М. Металлург, 2, 1938.