

Д-р техн. наук С.О.ФИЛИН,  
канд. техн. наук Б. ЗАКШЕВСКИЙ  
Щецинский технический университет  
(Польша)

# Аккумуляция холода: способы и современные технические решения Термохимические аккумуляторы

**Термохимическая аккумуляция холода – это сравнительно новая и быстро развивающаяся область холодильной техники. Использование термохимических циклов для накопления и превращения теплоты основывается на принципе возникновения химического потенциала в результате обратимой химической реакции в системе в неравновесном состоянии. При наличии способа, предотвращающего возврат к равновесному состоянию, химический потенциал можно накапливать для преобразования в другие виды энергии, в том числе в тепловую.**

Принцип действия термохимического аккумулятора теплоты или холода (ТХА). Иллюстрируется графиками в диаграмме  $1/T - \ln p$  (рис. 1). При этом температура в данной системе координат возрастает слева направо.

При одной и той же температуре давление паров над жидкостью всегда выше давления пара над сорбентом, т.е. для равновесия в сообщающихся сосудах, заполненных жидкостью в конденсированном и связанном состояниях, необходимо поддерживать разную температуру. Таким образом, работа ТХА основывается на получении пара из жидкости в «связанном» состоянии при температуре  $T_1$  и его конденсации при  $T_2$  (рис. 1, а) на этапе зарядки и обратном процессе на этапе разрядки.

При давлении ниже критического зависимости, характеризующие процессы зарядки и разрядки, представляют собой прямые линии как для насыщенной жидкости, так и для большинства систем газ – сорбент. Градиент этих линий пропорционален теплоте фазового перехода

*A principle of operation of the thermochemical accumulator of cold is described. Working substances that are used in them are enumerated: hydrides of metals, gas hydrates, zeolites, components of reversible gas reactions. Schematic presentations of thermochemical accumulators of cold are presented.*

да жидкости или теплоте реакции.

В идеальном случае термохимический процесс аккумуляции холода обратим, а температуры зарядки и разрядки равны. В реальных условиях вследствие падения давления в трубопроводах на границах раздела фаз и наличия градиентов температур в материале эффективность реального ТХА меньше, чем идеального, а температура термостатирования объекта  $T_1'$  ниже зарядной  $T_1$  в аккумуляторе теплоты (см. рис. 1, а) и выше зарядной в аккумуляторе холода.

Наиболее общим случаем работы ТХА является использование двух адсорбентов с различными температурами реакции при данном давлении (рис. 1, б). В процессе зарядки при температуре  $T_3$  происходят поглощение теплоты и десорбция пара из первого адсорбента (А2) и его поглощение вторым (А3) с выделением теплоты при температуре  $T_4$ . Далее осуществляется охлаждение второго, низкотемпературного

адсорбента до температуры окружающей среды (несколько большей, чем  $T_1$ ). В процессе разрядки теплота подводится при температуре  $T_1$ , а отводится при  $T_2$ . Цикл ТХА с конденсацией пара является частным случаем, при котором конденсация эквивалентна адсорбции в термодинамическом смысле.

Цикл термохимического аккумулятора может осуществляться при одном и том же давлении (рис. 1, а); при этом тепловой КПД, равный отношению вырабатываемой и потребляемой теплоты, близок к единице. Если зарядка выполняется при более высоком давлении, чем разрядка (см. рис. 1, б), то тепловой КПД больше единицы за счет отвода теплоты от окружающей среды. Эта схема реализует цикл химического теплового насоса с теоретическим значением КПД, равным двум. Действительный КПД таких устройств обычно не превышает 1,4.

В качестве рабочих веществ в тер-

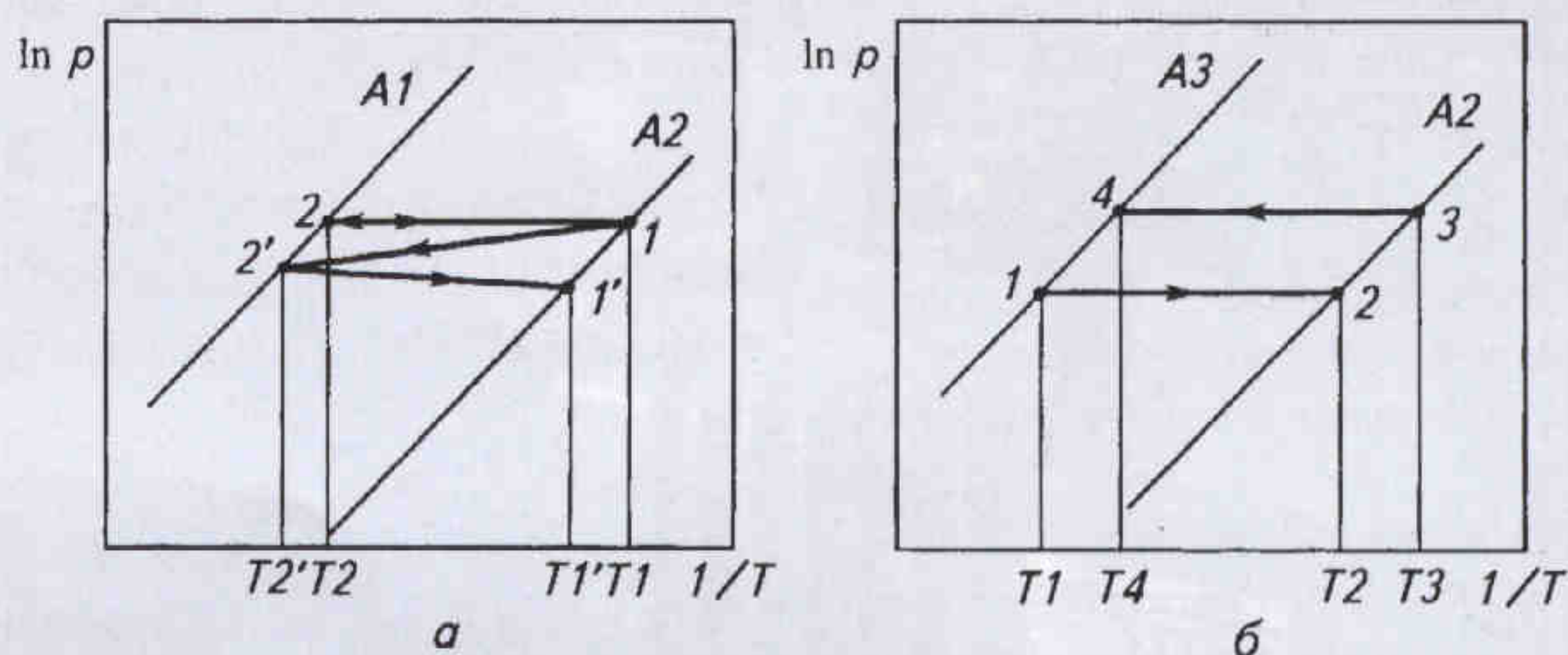
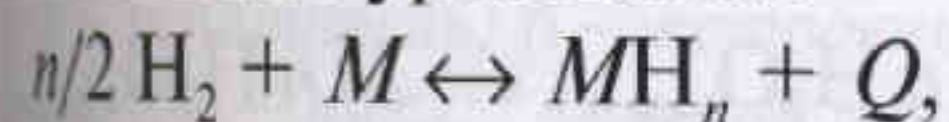


Рис. 1. Одноступенчатые термохимические циклы [3]:  
а – тепловой аккумулятор: 1–2, 2–1 – соответственно зарядка и разрядка в идеальных условиях; 1'–2', 2'–1' – соответственно зарядка и разрядка в реальных условиях;  
б – тепловой насос: 3–4 – соответственно зарядка и разрядка в идеальных условиях;  
А1 – пар; А2, А3 – адсорбенты

мохимических аккумуляторах холода используются: гидриды металлов, газовые гидраты, цеолиты и компоненты соединений, участвующих в обратимых химических реакциях.

**Гидриды металлов.** Образуются в результате структурных изменений вещества, когда атомы водорода размещаются между атомами металла. Протекание обратимой реакции гидрогенизации (дегидрогенизации) металлов можно представить в виде уравнения



где  $\text{M}$  — металл или сплав;

$\text{MH}_n$  — металлогидрид;

$Q$  — теплота реакции на один моль водорода.

Стрелкой вправо показана реакция гидрогенизации, сопровождающаяся выделением теплоты, стрелкой влево — дегидрогенизации, протекающая с поглощением теплоты.

Характеристики некоторых реакций гидрогенизации приведены в табл. 1.

• Система аккумуляции холода на основе гидридов металлов состоит, как правило, из двух отсеков (или емкостей): в первом — гидрид (низкотемпературный), выполняющий функцию аккумулятора холода, а во втором — гидрид, являющийся хранилищем водорода.

Принципиальная схема холодильной машины с аккумулятором холода на базе двух гидридов металлов\* показана на рис. 2. Вследствие кипения хладагента в испарителе 2 работающей холодильной машины

происходит аккумуляция (накопление) холода в низкотемпературном гидриде, заполняющем емкость 1, находящуюся в непосредственном контакте с охлаждаемым объектом (камерой) 11. Емкость 7 с высокотемпературным гидридом, состоящая в тепловом контакте с конденсатором 6 холодильной машины, при этом нагревается и из этого гидрида выделяется водород, т.е. идет процесс десорбции. Температуру десорбции (25...40 °С) подбирают на несколько градусов выше температуры окружающей среды, что позволяет осуществлять этот процесс как с использованием, так и без использования принудительного обдува конденсатора. В результате десорбции в емкости 7 создается избыточное давление водорода, вследствие чего он по каналу 9 поступает в емкость 1, где поглощается охлаждаемым низкотемпературным гидридом. Состав этого гидрида подбирают таким образом, чтобы процессы сорбции и десорбции в нем шли на уровне термостатирования камеры 11. Тепловыделение в ней в режиме зарядки аккумулятора может вообще отсутствовать, или выделяемая тепловая мощность должна быть, по крайней мере, меньше холодопроизводительности холодильной машины, чтобы ее избыток мог быть использован на охлаждение гидрида. Накопление холода заканчивается, когда весь водород десорбируется высокотемпературным гидридом и абсорбируется низкотемпературным, т.е. будет перекачан из емкости 1 в емкость 7. Объемом несвязанного водорода в канале 9 вследствие его малости можно пренебречь. После этого ох-

лаждающее устройство готово к приему импульса тепловой нагрузки.

• Когда мощность тепловыделения объекта превысит холодопроизводительность машины, начинается этап потребления аккумулярованного холода. При достаточно большой массе гидрида холодильная машина может быть на этот отрезок времени выключена, а вся пиковая тепловая нагрузка воспринимается гидридом. Пока идет процесс десорбции, температура объекта остается стабильной и равной температуре десорбции. Выключение холодильной машины способствует тому, что понижается температура высокотемпературного гидрида в емкости 1, и он активнее поглощает выделяющийся в ней водород. Другими словами, холодильная машина и аккумулятор работают в противофазе. Особенность описанной схемы — синхронизация работы холодильной машины и гидридного аккумулятора и полезное использование теплоты конденсации для подогрева второго гидрида.

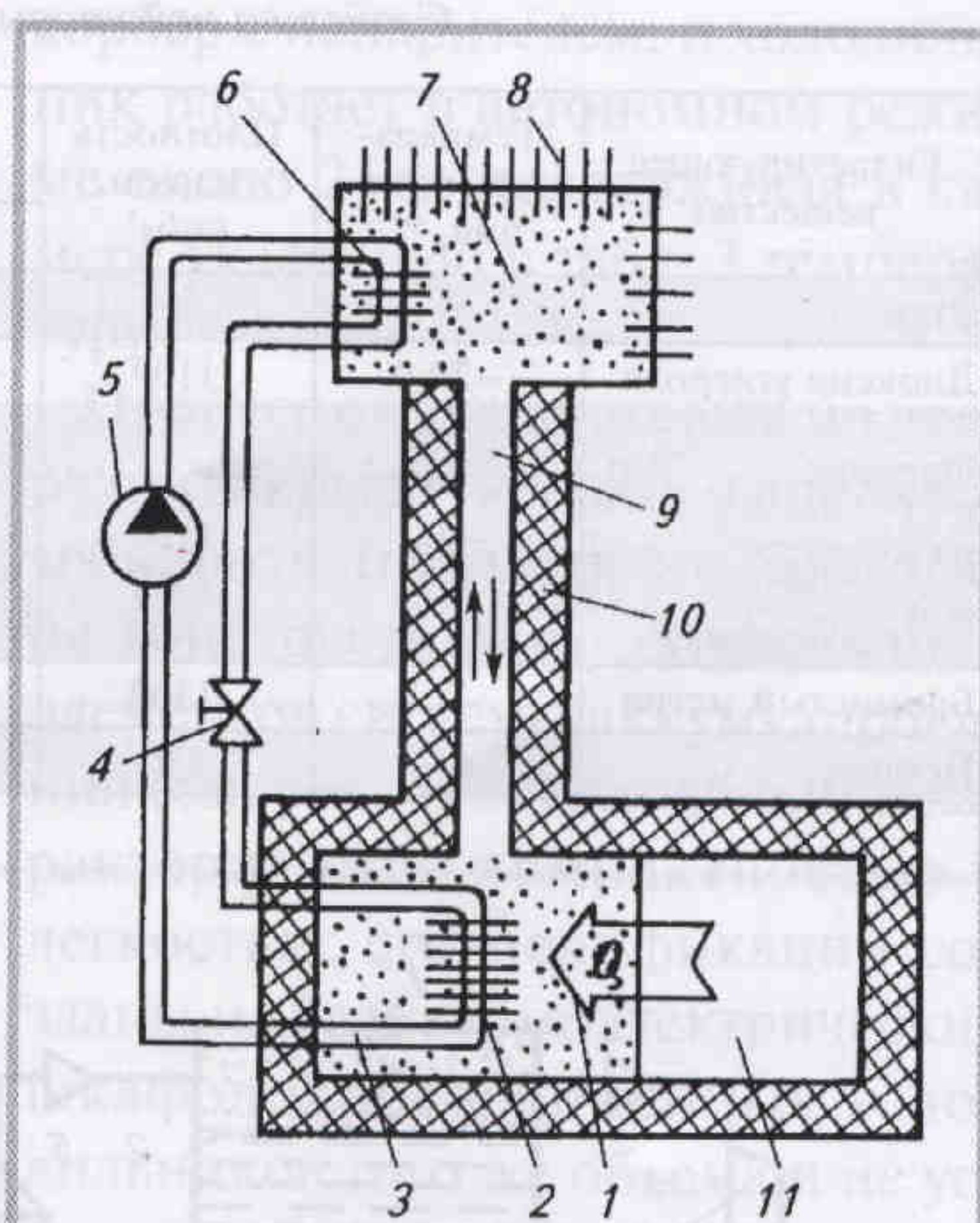


Рис. 2. Принципиальная схема холодильной машины с гидридным аккумулятором холода:

1 — емкость с низкотемпературным гидридом; 2 — испаритель; 3 — трубопровод; 4 — дроссельный вентиль (ТРВ); 5 — компрессор; 6 — конденсатор; 7 — емкость с высокотемпературным гидридом; 8 — оребрение; 9 — соединительный канал; 10 — теплоизоляция; 11 — холодильная камера (потребитель холода)

\*Схема разработана в соавторстве с канд. техн. наук Н.С. Кирпачем — ИТФ АН Украины

Характеристики некоторых реакций гидрогенизации [3]

Таблица 1

| Металл, сплав | $\Delta H$ гидрида, кДж/кг | Температура реакции, °С | Давление, МПа | Коэффициенты уравнения* |       | Массовая доля $\text{H}_2$ , % |
|---------------|----------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------|-------|--------------------------------|
|               |                            |                         |               | A                       | B     |                                |
| FeTi          | 255                        | 0...130                 | 0,25...10     | -3383                   | 12,76 | 1,8                            |
| LaNi          | 187                        | 10...85                 | 0,1...1,5     | -3712                   | 12,96 | 1,4                            |
| MnNi          | 146                        | -30...+50               | 0,2...5,0     | -2539                   | 11,64 | 1,4                            |
| Zn, CrMn      | 220                        | -20...-50               | 0,3...0,5     | -2968                   | 13,07 | 1,8                            |

Уравнение имеет вид  $\ln p = A/T + B$ ; значения коэффициентов приведены для  $p=0,1$  МПа.

\*Mn — смесь редкоземельных металлов.

Требуемое количество низкотемпературного гидрида определяют из соотношения

$$G_1 \geq (Q_n + Q_r)/C_1$$

где  $G_1$  — масса гидрида;

$Q_n$  — полное тепловыделение объекта за один цикл;

$Q_r$  — сумма теплопритоков через изоляцию;

$C_1$  — удельная теплоемкость гидрида в процессе десорбции.

Для повышения эффективности системы аккумулирования необходимо, чтобы теплота реакции у низкотемпературного гидрида была возможно большей, а у второго гидрида — возможно меньшей.

В холодильной технике известно использование аккумуляторов холода на основе металлогидридов  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{MmNi}_5$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{CaNi}_5$  и их сплавов. Сравним аккумуляторы на основе гидридов с традиционным аккумулятором холода на базе плавящихся веществ. Один из наиболее эффективных при использовании в холодильной технике

гидридов —  $\text{TiFeH}_2$  имеет удельную теплоту десорбции 288 кДж/кг, что всего на 15 % меньше, чем при наиболее энергоемком процессе плавления чистого льда. В солевых водных растворах, применяемых при отрицательных температурах (до  $-20 \dots -30^\circ\text{C}$ ), с понижением температуры их плавления удельная теплота плавления уменьшается, а теплопроводность сравнительно невелика. Следовательно, процесс плавления интенсивно идет только на поверхности, но не во всем объеме. Упомянутые недостатки солевых растворов делают использование гидридов предпочтительнее на уровне температур ниже  $-20^\circ\text{C}$ .

В более ранних разработках охладителей с гидридным аккумулятором холода [1, 4, 5] предлагаются иные схемные решения, например такие, в которых подогрев высокотемпературного гидрида не связан с работой конденсатора холодильной машины и осуществляется специальным нагревателем

или используется только один (низкотемпературный) гидрид, свободный водород накапливают в сосуде большой емкости.

**Газовые гидраты (клатраты)** представляют собой ячеистую структуру, состоящую из полимеров, образованных молекулами воды, в пустоты которых внедрены гидрофобные молекулы гидратирующего вещества. Образование и разложение газовых гидратов происходит в процессе обратимой реакции



Свойства некоторых газовых гидратов, пригодных для аккумуляции холода, представлены в табл. 2 [3]. Поскольку большинство гидратов разлагается при температуре выше  $0^\circ\text{C}$ , это позволяет использовать их и в кондиционировании. Достаточно большая скрытая теплота (до 420 кДж/кг) и возможность прямого контакта реагентов в процессе реакции вызывают интерес к этим системам.

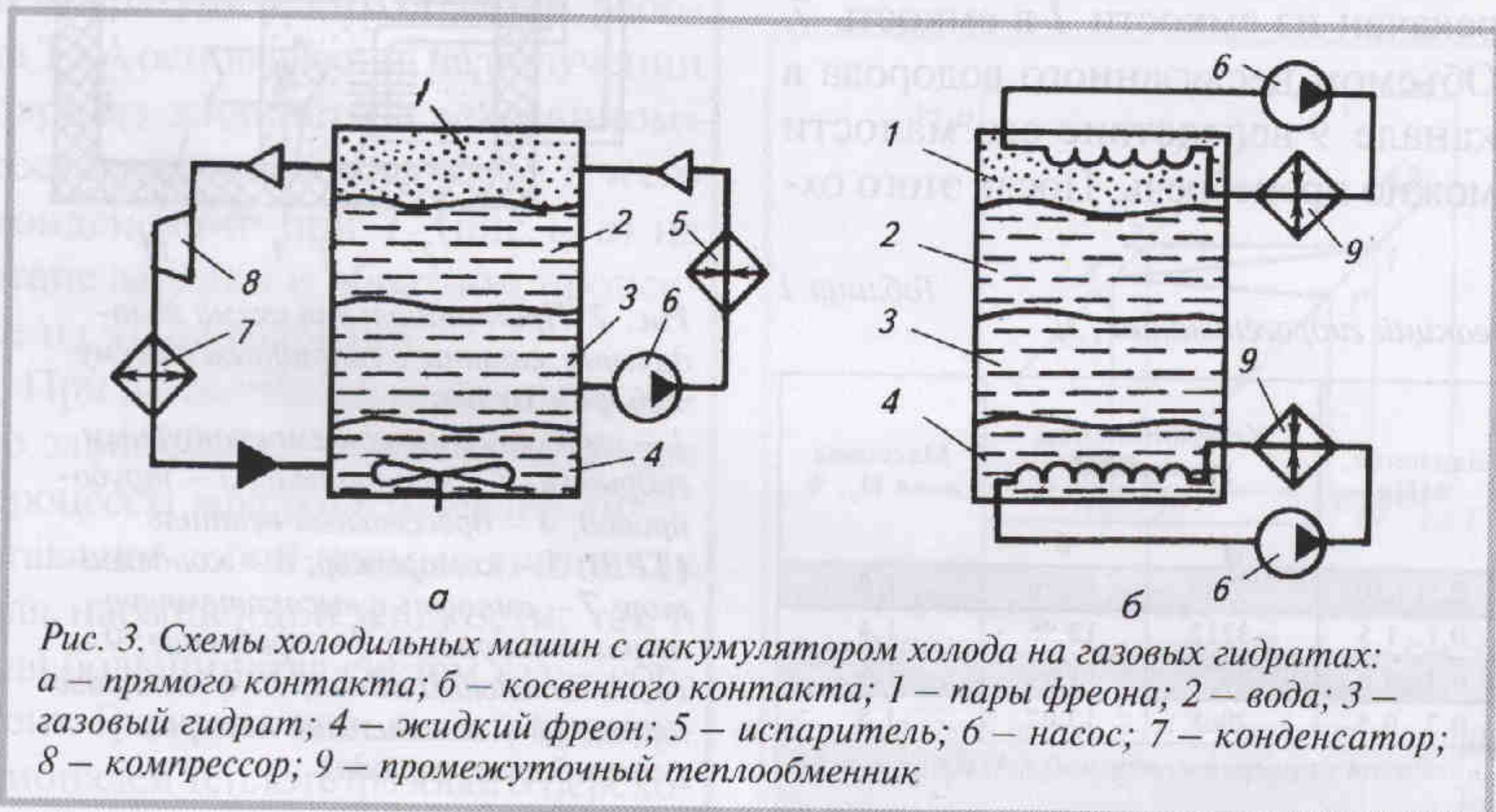
При реализации данного принципа аккумулирования холода гидратообразующий газ может находиться непосредственно в самом холодильном цикле, играя одновременно роль хладагента (рис. 3, а) или вне цикла (рис. 3, б). Первый вариант характеризуется отсутствием промежуточных теплообменников и теплоносителей, что снижает до минимума разность температур и необратимые потери в цикле. Недостаток этих систем — необходимость высокоэффективного отделения воды от хладагента и применение специальной смазки компрессора, что повышает его стоимость. Использование промежуточного теплоносителя (см. рис. 3, б) приводит к появлению дополнительных потерь, но позволяет применить традиционные элементы систем кондиционирования, а значит, и снизить стоимость оборудования.

Согласно [3] по энергетическим показателям, массе и габаритам фреоновые клатратные системы находятся на уровне систем вода-

Свойства некоторых газовых гидратов [3]

Таблица 2

| Гидратирующее вещество | Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | Плотность гидрата, $\text{кг/м}^3$ | Эвтектика с водой   |                 | Разложение          |                 | Теплота образования гидрата, кДж/кг |
|------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------------------------------|
|                        |                                       |                                    | $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{МПа}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{МПа}$ |                                     |
| Этан                   | -88,5                                 | —                                  | —                   | —               | 14,5                | 1,355           | 510,6                               |
| Диоксид углерода       | -79,0                                 | 1100                               | -1,48               | 1,056           | 10,0                | 4,573           | 408,8                               |
| Фреоны:                | -40,7                                 | 1100                               | -0,15               | 0,091           | 16,3                | 0,840           | 380,4                               |
|                        | -9,0                                  | 1180                               | -0,20               | 0,023           | 17,8                | 0,290           | 426,9                               |
|                        | 8,9                                   | 1050                               | -0,13               | 0,015           | 8,7                 | 0,103           | 336,8                               |
| Бромистый метил        | -3,3                                  | 1300                               | -0,24               | 0,024           | 14,5                | 0,154           | 350,6                               |
| Пропан                 | -45                                   | 880                                | 0                   | 0,176           | 5,7                 | 0,561           | 382,5                               |



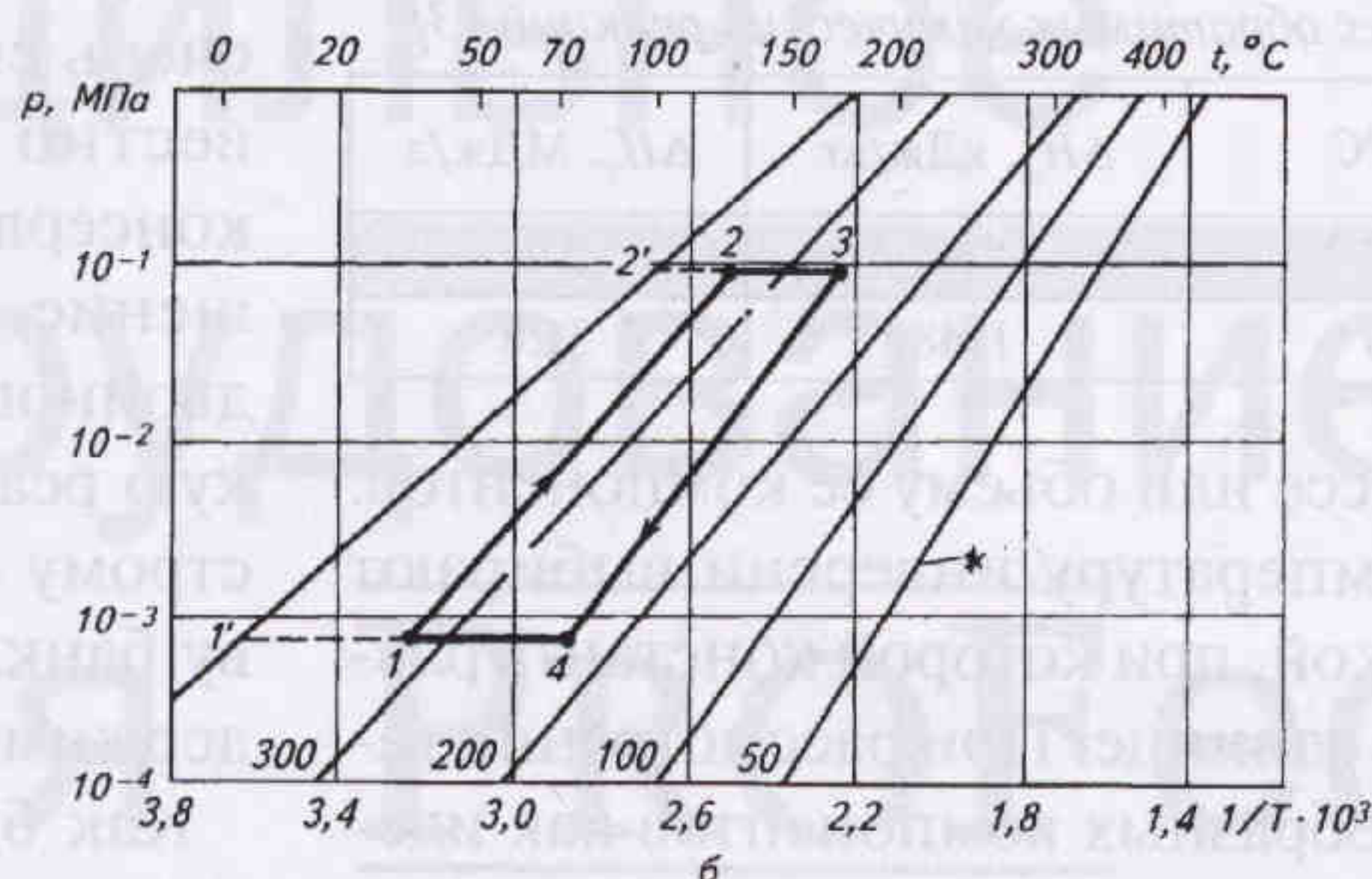
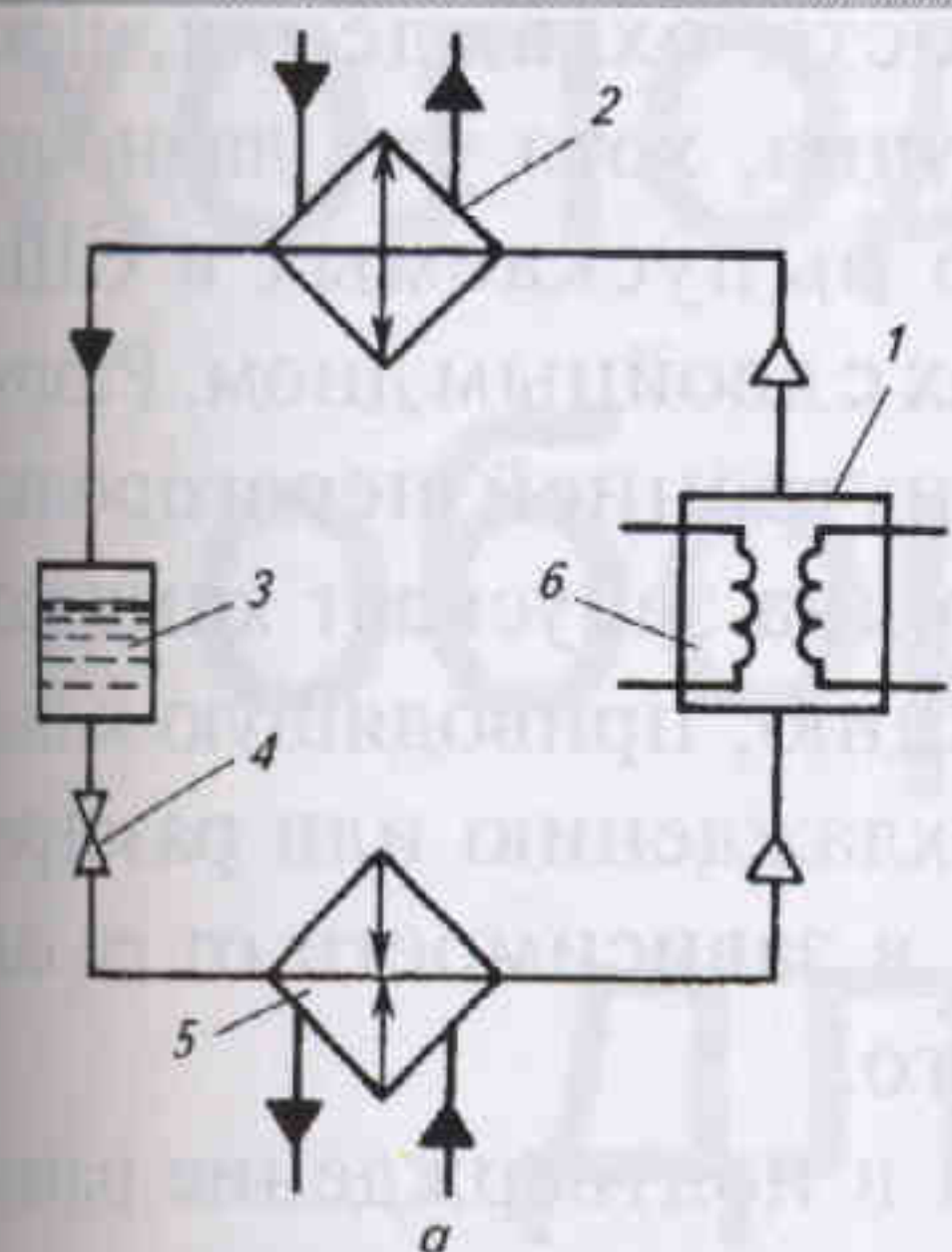


Рис. 4. Схема аккумуляции холода на основе цеолита (а) и цикл аккумуляции в диаграмме  $\ln p - 1/T$  для системы натрий — алюмосиликат — вода (б): 1 — емкость с цеолитом; 2 — конденсатор; 3 — емкость с водой; 4 — клапан (вентиль); 5 — испаритель; 6 — встроенные теплообменники; 1-2-3-4 — цикл; \* — линии равновесного давления пара для различных значений удельного количества абсорбированной воды ( $g/kg$ );  $1'$ ,  $2'$  — параметры насыщенного пара

лед. Вместе с тем использование клатратов на основе упомянутых здесь фреонов не вписывается в мировую экологическую концепцию, а исследования клатратных систем с новыми озонобезопасными фреонами пока не завершены.

**Цеолиты.** Это алюминио-силикатные гидраты щелочных или щелочноземельных металлов, относящиеся к классу так называемых каркасных силикатов. В общем виде их состав можно представить химической формулой  $Me_{z/2} Al_2O_3 \cdot n SiO_2 \cdot m H_2O$ , где  $Me$  — один (или более) катион металла валентности  $z$ ;  $n$  и  $m$  — числа, обычно дробные, разные для различных типов цеолитов.

Аккумуляция и выделение теплоты в цеолитах происходит благодаря адсорбции-десорбции воды. Эти процессы характеризуются высокой теплотой реакции (около 80 кДж/моль  $H_2O$ ) и значительной поглощающей способностью (до 0,3 кг  $H_2O$  на 1 кг цеолита).

Основные элементы системы ак-

кумуляции холода с использованием цеолита показаны на рис. 4, а, а цикл ее работы изображается в координатах  $\ln p - 1/T$  в виде четырехугольника 1-2-3-4-1 (рис. 4, б). Как видно из рис. 4, б, цикл цеолитового аккумулятора холода реализуется при давлении ниже атмосферного.

Цеолитовые системы аккумуляции теплоты хорошо зарекомендовали себя в большой энергетике и в установках аккумуляции солнечной энергии [6, 8]. Исследования, проводимые в последние 10 лет в ИТТФ АН Украины, показали, что с не меньшим успехом цеолиты можно использовать и в холодильной технике. Параметры некоторых из разработанных там холодильников с использованием цеолитов приведены в табл. 3.

Представленные в табл. 3 модификации холодильников предназначены в основном для хранения продуктов.

В гелиоадсорбционном холодильнике в дневное время за счет энергии солнечного излучения из

адсорбента выпаривается вода, а ночью при охлаждении генератора-адсорбера до температуры окружающего воздуха накапливается холод на уровне  $-10^\circ C$ , который аккумулируется в виде льда. Таким образом, данное устройство представляет собой комбинированный ледово-адсорбционный аккумулятор холода.

Переносной холодильник предназначен для периодической работы в полевых условиях, т.е. при отсутствии круглосуточного электропитания. Перспективно использовать его для перевозки медикаментов, продажи охлажденных напитков на пляжах и т.п. В ночное время адсорбционный генератор холодильника заряжается от бытовой сети  $\sim 220V$  в течение нескольких часов. В это время цеолит подогревается электронагревателем, после чего клапан закрывают и холодильник готов к работе. Аккумуляированный холод может находиться в «законсервированном» виде неограниченно долгое время. При необходимости клапан открывают, сообщая при этом генератор-адсорбер с испарителем, и холодильник работает в автономном режиме около 24 ч, поддерживая в камере указанную в табл. 3 температуру.

Процесс охлаждения можно прервать, закрывая клапан, и вновь возобновить, открывая его. Благодаря конструктивному совмещению элементов системы аккумуляции (см. рис. 4, а) холодильник характеризуется компактностью и легкостью: его модификации созданы на базе термоэлектрических шкафов и адсорбционных холодильников того же объема и не уступают им по массе и габаритам. Недостатками такого холодильника-аккумулятора являются трудность регулирования температуры и необходимость в строго определенной ориентации холодильника в пространстве.

Подбором соответствующих цеолитов можно добиться понижения температуры в камере до

Таблица 3

Основные технические данные холодильников разработки ИТТФ АН Украины

| Параметры                                        | Холодильники                  |     |                            |     |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|-----|----------------------------|-----|
|                                                  | Автономный гелиоадсорбционный |     | Переносной (автомобильный) |     |
| Объем холодильной камеры, $dm^3$                 | 40                            | 80  | 10                         | 35  |
| Средняя температура воздуха в камере, $^\circ C$ | +6                            | +6  | +6                         | +6  |
| Потребляемая мощность за цикл работы, Вт         | —                             | —   | 200                        | 450 |
| Площадь солнечного генератора, $m^2$             | 0,8                           | 1,3 | —                          | —   |
| Масса, кг                                        | —                             | —   | 6,5                        | 15  |

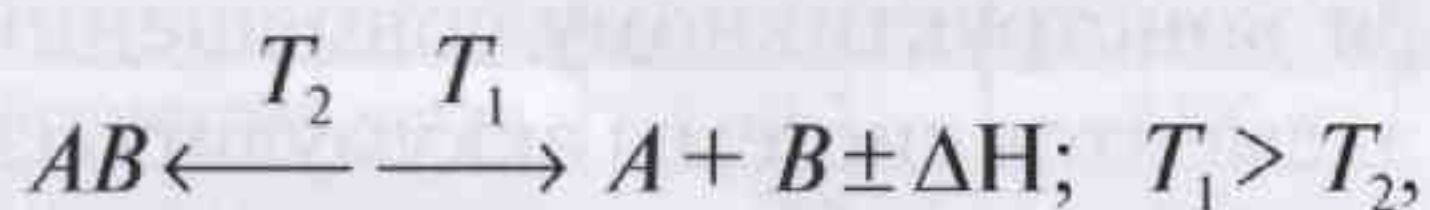
Таблица 4  
Термодинамические характеристики некоторых обратимых химических реакций [3]

| Реакция                                                                                     | $T^*$ , °C | $\Delta H_m$ , кДж/кг | $\Delta H_v$ , МДж/л |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------|----------------------|
| $2\text{NaHCO}_3 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 157        | 750                   | 370                  |
| $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$                                    | 840        | 1948                  | 3,26                 |

–6...–12 °C (режим работы морозильной камеры). Однако это связано с рядом технологических трудностей, в том числе с необходимостью поддержания более глубокого вакуума в системе.

Теоретическая плотность аккумулированной энергии в цеолитах достигает 1330 кДж/кг адсорбента для натрийалюмосиликата марки 13X. При ограничении максимальной температуры десорбции до 110 °C, а времени процесса до 48 ч плотность энергии снижается до 531 кДж/кг. Аналогичные показатели других цеолитов на 20–50 % хуже.

**Компоненты обратимых химических реакций.** Один из наиболее эффективных способов аккумулирования теплоты и холода — использование энтальпии эндотермической реакции диссоциации соединения  $AB$  при температуре  $T_1$  на свои составные части  $A$  и  $B$ . Энергия будет выделяться при протекании экзотермической реакции соединения компонентов. Естественно, что температура диссоциации выше температуры соединения. Таким образом, цикл аккумулирования холода может быть условно представлен в виде



Химические реакции подразделяются на каталитические и некаталитические. Каталитическая реакция протекает только в присутствии катализатора, что позволяет не разделять продукты реакции. При некаталитической реакции необходимо разделять ее компоненты.

• Важнейшими термодинамическими параметрами, определяющими целесообразность применения обратимой химической реакции для аккумулирования холода, является температура инверсии  $T^*$  и отношение теплоты реакции  $\Delta H_0$  к

массе или объему ее компонентов. Температуру инверсии выбирают такой, при которой константа равна единице. При рассмотрении газообразных компонентов как идеальных газов она определяется отношением теплового эффекта реакции — изменения энтальпии  $\Delta H_0^*$  (Дж/кг) к приращению энтропии реакции  $\Delta S_0^*$  [Дж/(кг·K)] при 298K:

$$T^* = \Delta H_0^* / \Delta S_0^*,$$

При температуре выше  $T^*$  реакция протекает в направлении диссоциации с константой равновесия, большей единицы и с поглощением теплоты. Для температуры  $T_2$  более низкой, чем  $T^*$ , компоненты  $A$  и  $B$  вступают в экзотермическую реакцию соединения. Константа равновесия при этом меньше единицы, а теплота выделяется.

Отношение теплоты реакции к массе или объему компонентов определяет габариты установок для аккумулирования теплоты и должно быть минимальным. Основные требования к обратимым химическим реакциям следующие: температура инверсии должна соответствовать рабочей температуре объекта охлаждения или процесса, отношение теплоты реакции к массе и объему не должно превышать соответственно  $\Delta H_m = 250$  кДж/кг и  $\Delta H_v = 18$  МДж/л, компоненты реакции должны быть инертными к конструктивным материалам, а продукты некаталитических реакций должны легко разделяться, не реагировать с водой и воздухом, быть дешевыми, нетоксичными и безопасными.

Теория и практика использования обратимых химических реакций достаточно хорошо разработана для области высоких температур (выше 100 °C), в том числе для нужд атомной энергетики. Сведения о некоторых таких реакциях представлены в табл.4. В то же время информация о реакциях, используемых на

потребности охлаждения, пока очень скудна, хотя уже давно известно о выпускаемых в США консервах с двойным дном. Разрушение внутренней перегородки двойного дна запускает химическую реакцию, приводящую к быстрому охлаждению или разогреву банки в зависимости от ее содержимого.

Как бы в подтверждение ранее выдвинутого авторами тезиса о том, что будущее холодильной техники за обратимыми эндотермическими реакциями [7], появилось сообщение о том, что в конце 2001 г. в Немецком исследовательском Центре в Мюнхене изобретена безвкусная натуральная пищевая добавка, которая, по мнению ее создателей, действует в 35 раз сильнее охлаждающей силы ментола. Новый ингредиент можно добавлять в пиво, слабоалкогольные напитки и даже в антиперспиранты. Это вещество производится из черного солода, используемого в производстве пива. Оно принадлежит к группе химических веществ, известных как циклические альфа-кетонные энамины, и его охлаждающий эффект длится полчаса. Планируется, что серийное производство этой пищевой добавки будет освоено в течение двух лет [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 903670. СССР. МКИ F25D3/00, 1982.
2. Интернет-страница: IGNews.com.ua (Наука в мире, 16.12.2001).
3. Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулирование тепла. — Киев: Техника, 1991.
4. Накопители энергии/Н.С.Лидоренко и др. — М., 1981.
5. Патент 4409799. США. МКИ F25B01/00, 1983.
6. Alfeld G., Bauer H.C., Maier-Laxhuber P. A zeolite heat pump, heat transformer and heat accumulator. — Energy Storage Pap.Int.Conf. Brighton, VI., 1981.
7. Filin S., Zakrzewski B. Rosyjsko-ukraiński sprzeciw wobec protokołu montrealского. — Technika Chłodnicza klimatyzacyjna, 2000, n. 1.
8. Recknagel, Sprenger, Hönnmann, Schramek. Orgzewanie i klimatyzacja Poradnik. Gdańsk, 1994.