

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИСТЕМА ЗА ТЕРМОХИМИЧНО СЪХРАНЕНИЕ НА СЛЪНЧЕВА ЕНЕРГИЯ И ОТПАДЪЧНА ТОПЛИНА С ПРИЛОЖЕНИЕ В СГРАДНИ ОТОПЛИТЕЛНИ ИНСТАЛАЦИИ

Силвия Бойчева, Симона Митева, Иван Маринов, Деница Згурева

INVESTIGATION OF A SYSTEM FOR THERMOCHEMICAL STORAGE OF SOLAR ENERGY AND WASTE HEAT WITH APPLICATION IN HOUSEHOLD HEATING INSTALLATIONS

Silviya Boycheva, Simona Miteva, Ivan Marinov, Denitza Zgureva

Finding solutions for long-term and efficient storage of solar energy and waste heat from the moment of their availability to the moment when they are required is an important task of economic and environmental importance. The present study focuses on the advantages of thermochemical long-term heat storage in zeolite/water systems. In this manuscript investigations on the thermal characteristics of zeolites, obtained by utilization of coal fly ash are provided regarding their further application in heat storage systems as a cost-effective alternative to commercial zeolite 13 X. High values of the specific thermal capacity, water content above 18 wt % and water desorption at 189 °C are observed for a coal fly ash zeolite sample by differential scanning calorimetric and thermal gravimetric studies.

Съхранение на топлинна енергия

Разработването на ефективни системи за съхранение на топлинна енергия е от съществена важност за все по-широкото използване на слънчевата енергия за отоплителни цели, което ще допринесе за намаляване на потреблението на горива, а с това ще се ограничи въздействието на горивните процеси върху околната среда и същевременно ще се намалят енергийните разходи. Основният недостатък на соларните отоплителни инсталации е непостоянното енергопроизводство, породено от денонощни и сезонни флуктуации в интензитета на слънчевата радиация. Това налага търсенето на ефективни и икономически достъпни решения за продължителното съхранение на слънчевата топлинна енергия. Системите за съхранение на топлинна енергия (Thermal energy storage systems, TES) могат също така да се прилагат и за балансиране на доставките и потреблението на енергия, съхранявайки отпадъчната топлина от централизирани и локални сградни отоплителни инсталации през часо-

вите диапазони с ограничено потребление. Съхранението на топлинната енергия се основава на няколко принципа: съхранение на латентна топлина, чувствително (директно съхранение) и термохимично съхранение на топлинна енергия, илюстрирани на фиг. 1 [1].

Практическата реализация на TES зависи от себестойността на системата, капацитета и продължителността на съхранение на енергия, топлинните загуби и функционалността ѝ (площ за инсталиране, условия за зареждане и разреждане). За реализацията на съхранението на термична енергия по всички от разгледаните механизми, от първостепенно значение е обратимостта на процесите на зареждане и разреждане на TES.

Принципи на термохимичното съхранение на топлинна енергия

Термохимичното съхранение на енергия осигурява по-висок капацитет за съхранение на топлина в сравнение с другите два подхода, без да генерира топлинни загуби през периода на съхранение. Тези системи, наричани още химични термопомпи, използват термичните ефекти на обратими процеси, като разтваряне/изсушаване, хидратация/дехидратация, екзо-/ендотермични химични взаимодействия, адсорбция/десорбция, които най-често протичат в двукомпонентни работни среди: силикагел/вода, NaOH/вода, кристалохидрати на магнезиеви и литиеви соли ($MgSO_4$, $MgCl_2$, LiBr, LiCl)/вода, зеолит/вода и др. [1].

Като акумулираща среда се предпочитат термично устойчиви веще-



Фиг. 1. Механизми на съхранение на топлинна енергия.

ства с висок топлинен капацитет, а чрез използване на високо порести материали се интензифицират процесите на топло- и масообмен. Един от най-изследваните материали за акумулация на топлина е зеолит с търговска марка 13X, поради високата му специфична повърхност, надвишаваща 800 m²/g, температурна стабилност над 1000 °C и задържането на около 25 wt. % вода в структурата на материала. Зеолит 13X е синтетичен аналог на природния зеолитен минерал Faujasite (FAU), залежите на който са силно ограничени в световен мащаб. Етапите на термохимично съхранение на топлина чрез адсорбция/десорбция в порьозна среда са визуализирани на фиг. 2.

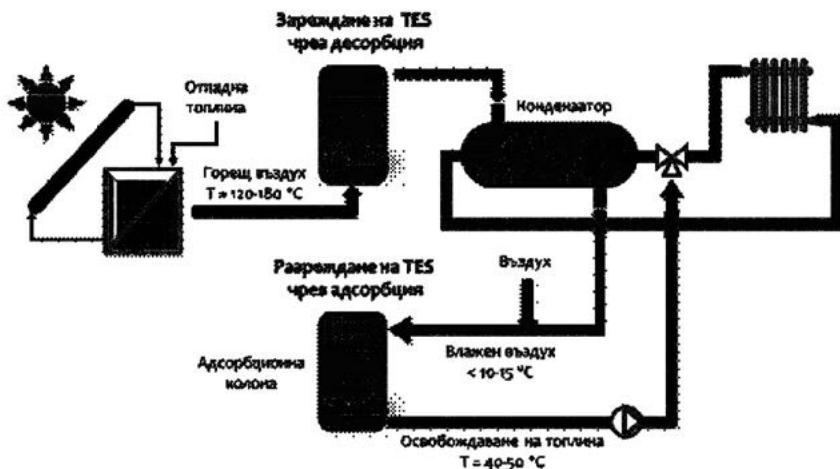
Принипът на термохимично съхранение на топлина от зеолити се изразява по следния начин:

Хидратиран зеолит + Топлина ↔ Водни пари + Дехидратиран зеолит

При този цикличен термохимичен процес на хидратация/дехидратация структурата на зеолитната матрица остава устойчива, поради високата инертност и термична стабилност на тези материали. След десорбцията, зеолитът може да остане продължително време в „заредено“ състояние без загуби в акумулираната енергия, докато не бъде стартиран адсорбционният процес.

Ефективни адсорбционни TES системи, в които основните елементи са колони, запълнени със зеолит, са приложени в пилотни отоплителни сградни инсталации. Зеолитите са високопорьозни алумосиликати, задържащи в структурата си водни молекули, при което циклите на топлинно зареждане и разреждане са съответно десорбция и адсорбция на вода. В режим на десорбция (зареждане на TES) в колоната навлиза горещ въздух, при което зеолитът десорбира вода, която се събира чрез кондензация. В режим на адсорбция (разреждане на TES) в колоната постъпва студен влажен въздух, при което зеолитният материал поглъща водата и се освобождава топлина (екзотермичен процес). Напусналият топъл въздух може да се използва при отоплението на сгради. За TES с работна среда зеолит, зареждането се осъществява при температури 130-180 °C, като ефективността на съхранение на енергията е над 90 %. Тези TES се прилагат за съхранение и концентриране на соларна енергия, с което се оптимизира използването на топлината енергия от възобновяеми източници.

Наши изследвания чрез термогравиметричен анализ (TG-DTG) върху термичното поведение на зеолит 13X, показват, че освобождаването на вода от структурата му започва при 30 °C (начало на освобождаването на повърхностно адсорбирани водни молекули) и приключва при 350 °C (осво-



Фиг.2. Принцип на термохимично съхранение на топлинна енергия в работна среда зеолит/вода.

бождаване на водни молекули от микропорите на зеолит 13X). Най-интензивна десорбция на вода е установена в температурния диапазон 92-151 °C [2].

TES с акумулираща среда зеолит 13X в количество 7 t, организиран в три последователно свързани адсорбционни колони, е изградена за отопление на училищна сграда в град Мюнхен, Германия и е в експлоатация от 1996 г. Системата е от отворен тип, като оперира с въздух от околната среда. TES е предназначена да осигурява отоплението на сградата през пиковото потребление на топлинна енергия от системата за централизирано топлоснабдяване, като позволява автономно отопление за период от 14 h. TES покрива топлинен товар от 95 kW, при температура на потока на изход от системата 95 °C и 35 °C на вход. Капацитетът на съхранение на топлинна енергия е 1300-1400 kW след зареждане на системата при 130 °C, а енергийната плътност при топлинната акумулация е до 200 kW/m³ [4]. Други изследвания показват възможност за повишаване на енергийната плътност на зеолит 13X до над 300 kW/m³ чрез импрегнирането му с метални соли [1]. Понастоящем се разработват и изследват редица прототипи на TES, базирани на адсорбция/десорбция в системата зеолит/вода [4,5].

Зеолити от тип X могат да бъдат получени и чрез оползотворяване на летяща пепел от изгаряне на въглища, която по състав е предимно алумосиликатен материал ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 70 \text{ wt } \%$). Получаването на зеолит X чрез алкална конверсия на летяща пепел, генерирана при изгарянето на лигнитни въглища в големи горивни инсталации у нас от комплекса „Мари-

ца Изток”, е изследвано в редица наши публикации, като е постигната висока степен на превръщане на пепелта в зеолит (над 80 %) при увеличаване на специфичната повърхност на продукта до около 500 m²/g [6]. Оползотворяването на пепелта от изгарянето на въглища чрез конверсията ѝ в продукти със съществени практически приложения, допринася за подобряване на екологичните показатели на въглищните ТЕЦ. Повърхностните свойства на зеолитите от въглища пепел (CFAZ), които са важна характеристика, предопределяща приложимостта им като повърхностно-активни вещества, са изследвани детайлно [7]. CFAZ за разлика от зеолит 13X, който е микропорьозен (среден размер на порите 10 Å), се характеризират със смесена микро-мезопорьозна структура, което се очаква да ускорява масообменните процеси в материала, като напр. дехидратацията и адсорбцията на водните молекули, които са с диаметър от 0.265 Å.

Целта на настоящето изследване е да изяснят основни специфични термични характеристики на зеолити от въглищна пепел в контекста на възможностите за приложението им в системи за съхраняване на топлинна енергия.

Изследване на основни термични характеристики на зеолити от въглищна пепел, като термоакумулиращи среди в TES на принципа на адсорбция/десорбция

В Таблица 1 са представени основни физикохимични характеристики на зеолити, получени чрез оползотворяване на летяща пепел от изгаряне на български лигнитни въглища, в съпоставка с характеристиките на търговски зеолит 13 X.

Таблица 1. Физикохимични характеристики на CFAZ и зеолит 13 X

Показател	Зеолит 13 X	CFAZ
Специфична повърхност, SBET, m²/g	730-800	< 500 m ² /g
Среден диаметър на микропори, nm	0.14-0.70	0.11-0.24
Среден диаметър на мезопори, nm	-	0.40-0.55
Специфичен вътрешен обем на зеолитната структура, m³/g	0.26-0.33	max 0.31
Съдържание на вода, wt %	24-26	16-23
Температурен пик на дехидратация, °C	150-170	140-190
Обемна плътност, g/cm³	0.70-0.80	0.66 – 0.70

Ефективността на TES се изчислява чрез отношението на получената топлина, която е тази от кондензацията на освободените от зеолитната структура водни пари Q_{cond} и от екзотермичния адсорбционен процес Q_{ads} , спрямо вложената енергия, която е енергията за десорбция (зареждане на системата) Q_{des} :

$$h \frac{Q_{cond} + Q_{ads}}{Q_{des}} \quad (1)$$

Теоретичният капацитет за съхранение на топлинна енергия Q_{max} (kJ) на TES на термохимичен принцип се изчислява от следните уравнения [8]:

$$Q_{max} = \Delta q V \rho_{bulk} \Delta H_{ads} \quad (2)$$

където: V – Обем на зеолитния слой, m^3 , Δq - акумулирана вода в зеолита при разреждане на TES, mol/kg , ρ_{bulk} – обемна плътност на зеолита, kg/m^3 , ΔH_{ads} – диференциална енталпията на адсорбция, kJ/mol .

Мощността P (kW) на TES се изчислява от отношението:

$$P = \frac{m_{air} \times \Delta H_{ads}}{M_w} \quad (3)$$

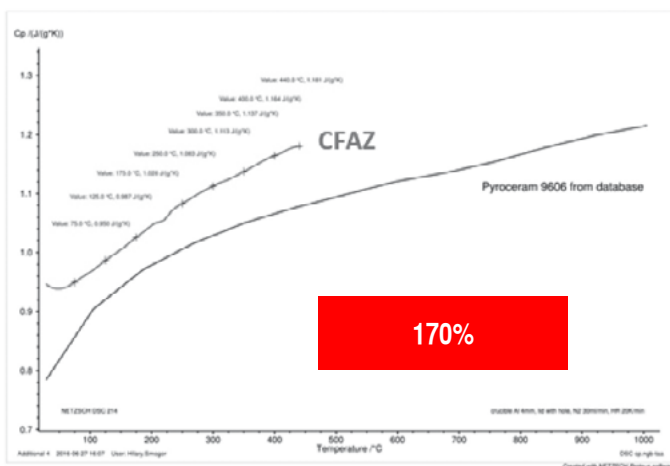
x - абсолютна влажност на въздуха; M_w – молекулна маса на водата, kg/mol - масов разход на въздух, kg/h .

Енергийната плътност E (kW/m^3) на акумулиращата среда е също съществен параметър за TES, който се определя от физикохимичните характеристики на използвания материал:

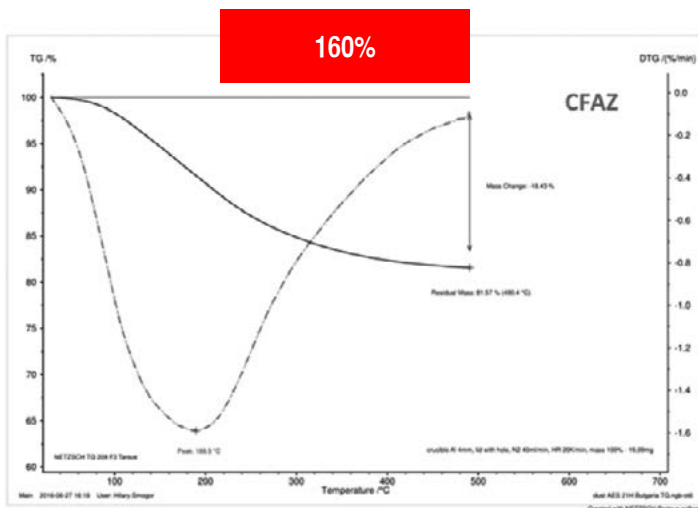
$$E = \frac{Q_{max}}{V \cdot 3,6} \quad (4)$$

Уравнение (2) показва, че от съдържанието на вода в зеолитната структура пряко зависи капацитетът на TES за съхранение на топлина. Температурният диапазон за дехидратация на зеолита, а така също и стойностите на специфичния му топлинен капацитет, определят енергийните разходи за зареждане на TES. Въпреки, че върху синтеза на зеолити от въглищна пепел са налични задълбочени изследвания, то информацията за редица техни свойства, в това число и термични, е оскъдна, тъй като приложенията на тези материали са все още слабо изучени. Още повече, че се очаква физикохимичните свойства на CFAZ, синтезирани по различни технологични схеми, да се различават съществено. Това провокира нашия интерес към изследване на основни термични характеристики, свързани с приложимостта на CFAZ в системи за термохимично съхранение на топлина. Въпреки, по-малката си специфична повърхност от търговките си аналози, тези материали са конкурентни, поради ниска-

та си себестойност. В настоящата публикация са изследвани температурната зависимост на специфичния топлинен капацитет, съдържанието на вода и температурния интервал на нейната десорбция за зеолит, синтезиран от летяща пепел, генерирана от изгарянето на лигнитни въглища в ТЕЦ "AES Гълъбово". Специфичният топлинен капацитет на CFAZ е измерен с диференциално-сканиращ калориметър NETZSCH DSC 214 Polyma. Изследването е проведено върху предварително накален образец в количество 15 mg. Като референтен материал за калибриране на калориметричната система е използван сапфир. Температурната зависимост на топлинния капацитет на CFAZ в интервала от 0 до 500 °C е представена на фиг. 3. Съдържанието на вода и температурният диапазон на десорбцията ѝ са изследвани чрез термогравиметричен анализ TG-DTG с термогравиметър NETZSCH TG 209 F3 Thersus. Експерименталната TG-DTG крива е представена на фиг. 4. За изследвания образец е измерено съдържание на вода в зеолита от 18.34 wt. %. Установен е десорбционен пик при 189 °C, която температура, въпреки смесената микро-мезопорозна структура на образеца, е по-висока от температурата на десорбционния пик при зеолит 13 X, което най-вероятно се обяснява с деформация на порите. Специфичният топлинен капацитет C_p на CFAZ се характеризира с високи стойности в изследвания температурен диапазон 960-1113 J/kgK, като надвишава тези на търговския зеолит 13X по литературни данни (836 J/kgK).



Фиг. 3. Специфичен топлинен капацитет на CFAZ във функция от температурата.



Фиг. 4. TG-DTG анализ на зеолитен образец от въглищна пепел.

Заклучение

Термохимичното съхранение на топлинна енергия с работна среда зеолит/вода е ефективно и достъпно решение за изграждането на локални системи към сградни инсталации за икономия на топлина и пълноценно използване на соларната енергия. Зеолити с ниска себестойност могат да се получат чрез оползотворяване на отпадъчни алумосиликати, в това число и на пепел от въглища, което ще допринесе за съхраняване на природни ресурси и подобряване на екологичните показатели на ТЕЦ. Изследванията на повърхностните и физикохимичните свойства на зеолити от въглищна пепел са обещаващи за изследването им като среди за съхранение на топлина.

Литература:

- [1] L. Scapino, H. A. Zondag, J. V. Bael, J. Diriken, C.C.M. Rindt, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017) 1314-1331.
- [2] Y.Kalvachev, D.Zgureva, S.Boycheva, B. Barbov, N.Petrova, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124 (1), (2016), pp. 101-106, DOI: 10.1007/s10973-015-5148-1.
- [3] R.A. Hauer, S. Fischer, E. Lavemenn, *Thermal Applications of Zeolite/Water*

Adsorption Processes. In: LeVan M.D. (eds) Fundamentals of Adsorption. The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science, vol 356 (1996), Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5_46.

- [4] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. de Boer, M. Bakker Applied Energy, 109, 2013, 360-365, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.082>
- [5] M. Gaeini, M.R. Javed, H. Ouwerkerk, H.A. Zondag, C.C.M. Rind, Energy Procedia, 135, 2017, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.491>.
- [6] S. Boycheva, I. Marinov, S. Miteva, D. Zgureva, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 15, (2020) art. no. 100217. DOI: 10.1016/j.scp.2020.100217.
- [7] SV Boycheva, DM Zgureva, Bulgarian Chemical Communications, 48 Special Issue: A, 2016, pp.101-107.
- [8] R. van Alebeek, L. Scapino, M.A.J.M. Beving, M. Gaeini, C.C.M. Rindt, H.A. Zondag. Applied Thermal Engineering 139 (2018) 325–333.

Автори:

доц. д-р инж. Силвия Василева Бойчева, ТУ–София, катедра ТЕЯЕ, sboycheva@tu-sofia.bg

бак-инж. Симона Митева, ТУ–София, катедра ТЕЯЕ, simona_miteva97@gmail.com

бак-инж. Иван Красимиров Маринов, ТУ–София, катедра ТЕЯЕ, marinov1016@gmail.com

гл. ас. д-р инж. Деница Маринова Згурева, ТУ–София, dzgureva@gmail.com

Настоящото изследване е в рамките на научно-изследователски проект Студентски хъб, финансиран от Научно-изследователски сектор при Технически университет-София чрез договор № 201ИХЪБ0004-02. Авторите изказват благодарност на NETZSCH и LabTrade за съдействието със съвременни инструментални техники при настоящите изследвания.