

Корисна модель належить до галузі будівництва, теплоенергетики та екології, а саме до технології застосування фазозмінних матеріалів (ФЗМ) у теплових акумуляторах, і стосується способів керованого запуску кристалізації переохолодженого розчину гідрату для стабільного та багаторазового відтворюваного виділення теплової енергії в системах опалення, вентиляції, кондиціонування повітря, а також у пристроях екологічно ефективного акумуляування та використання енергії.

Майбутні енергетичні системи з високою часткою відновлюваних джерел енергії характеризуються значною нерівномірністю генерації та споживання. У денні години, під час пікової роботи сонячних та вітрових електростанцій утворюється надлишок енергії, тоді як у нічний час або в безвітряні періоди можливий її дефіцит. Це зумовлює необхідність застосування ефективних накопичувачів теплової енергії, здатних акумуляувати надлишки у періоди профіциту генерації та віддавати їх у періоди дефіциту, забезпечуючи баланс між виробництвом і споживанням.

Для зберігання тепла традиційно використовують матеріали з високою теплоємністю, такі як вода або галька, що накопичують енергію за рахунок чутливого нагрівання. Проте такі матеріали потребують значно більших об'ємів і маси для збереження тієї ж кількості енергії, що й фазозмінні матеріали (ФЗМ). ФЗМ акумуляують енергію за рахунок прихованої теплоти плавлення, що забезпечує в декілька разів вищу щільність зберігання та підтримання сталої температури під час процесу теплообміну.

Одним із найбільш перспективних ФЗМ для цих цілей є ацетат натрію тригідрат ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), який має температуру плавлення близько 58°C та значну питому теплоту фазового переходу, що дозволяє ефективно накопичувати теплову енергію. Характерною особливістю цього матеріалу є здатність до глибокого переохолодження. Він може тривалий час перебувати у рідкому метастабільному стані за кімнатної температури без самочинного утворення кристалів.

У наукових джерелах, присвячених дослідженню явища переохолодження, виділяють два основні підходи до його використання. Перший полягає у зменшенні або повному усуненні переохолодження для забезпечення самовільної кристалізації після зниження температури матеріалу нижче точки плавлення [1]. Такий метод дозволяє уникнути додаткових стимулюючих впливів, але обмежує можливість тривалого зберігання енергії у метастабільному стані. Другий підхід, навпаки, передбачає стабілізацію переохолодженого стану для запобігання передчасній кристалізації з подальшим керованим запуском фазового переходу [2-3]. Ініціювання кристалізації при цьому здійснюється за допомогою зовнішніх тригерів - механічного впливу, прикладання електричного поля або локальної зміни температури [3]. Такий метод забезпечує точний контроль моменту виділення накопиченої енергії, що є особливо важливим для систем з регламентованим графіком тепловіддачі.

Завдяки поєднанню високої питомої теплоти плавлення та здатності тривалий час перебувати у переохолодженому стані, ацетат натрію тригідрат може застосовуватися як для короткочасного зберігання теплової енергії з подальшим швидким вивільненням, так і для довготривалого акумуляування без значних тепловтрат. Це робить його перспективним для використання у системах опалення, вентиляції та кондиціонування повітря, а також у технологіях накопичення надлишків теплоти від відновлюваних джерел енергії.

Існують відомі аналоги ініціювання кристалізації. Наприклад, метод внесення твердих кристалів полягає у введенні їх безпосередньо в переохолоджений розчин, де вони виконують роль центрів кристалізації. Такий спосіб відзначається високим рівнем успішності та малим індукційним часом, однак вимагає безпосереднього контакту з розчином. Для забезпечення ефективності важливо, щоб внесений кристал не розплавився до досягнення робочого рівня переохолодження. На практиці цей метод застосовується переважно у лабораторних умовах, для промислового використання потрібна автоматизація подачі кристалів [1].

Іншим відомим способом є локальне охолодження, яке полягає у швидкому зниженні температури певної ділянки об'єму нижче температури кристалізації, що призводить до утворення зародка кристала без внесення сторонніх частинок. Реалізується шляхом випаровування рідких газів або використанням термоелектричних модулів. У [2] кристалізацію було успішно ініційовано випаровуванням CO_2 , а у [3] - застосуванням елемента Пельтьє. Перевагами є безконтактність і можливість точного вибору місця нуклеації, недоліком - необхідність у додатковому охолоджувальному обладнанні.

Також застосовується метод механічної вібрації, що передбачає внесення в систему зовнішньої механічної енергії у вигляді струсу, удару, тертя або локального тиску. Це може забезпечити необхідну рушійну силу для зародження кристалів та порушення рівноваги метастабільного стану. Відомо, що вібраційний вплив може спричиняти локальне зростання концентрації розчину, що запускає нуклеацію [4]. Переваги - простота та відсутність сторонніх включень у розчині; недоліки - потреба в точному визначенні величини імпульсу і місця його прикладання. Встановлено, що ефективність зростає при впливі поблизу кришки або країв контейнера, а у центральній зоні результативність нижча [5]. Також можливі небажані механічні навантаження на корпус теплоакумулятора.

Окрім того, відомий спосіб ультразвукової вібрації, який відрізняється від механічної високою частотою і малою амплітудою коливань, які створюють локальні високі тиски та кавітаційні ефекти. Це може сприяти утворенню центрів кристалізації без прямого контакту випромінювача з розчином. У [6] за допомогою ультразвуку було успішно ініційовано кристалізацію, але індукційний час становив 160 хв, що неприйнятно для контрольованого запуску. У [1], [7] повідомляється, що ультразвук може впливати на поліморфію кристалів. Зі збільшенням часу впливу і потужності зменшується середній розмір кристалів. Однак, чи є ця зміна корисною для запуску процесу, залишається нез'ясованим. Недоліки - складність апаратури та відсутність стабільної відтворюваності результатів.

Ще одним відомим рішенням є використання металевої пластини або пружної шайби, розміщеної всередині герметичної ємності з переохолодженим розчином. Під час згинання пластина клацає, створює імпульс механічного збурення і ініціює кристалізацію. У класичних рішеннях пластина має щілини/насічки для полегшення "клацання" та генерації коливань рідини; такі активатори описані в патентах на багаторазові грілки з переохолодженим розчином натрію ацетату [8-11].

Існують варіанти тригерів у вигляді тонких еластичних смуг або овальних дисків із нержавіючої сталі, з рельєфом/щілинами для керованого спрацьовування. Подано також європейські заявки [10-11]. Механізм дії зводять до вивільнення мікрочастин із підповерхневих тріщин металу під час згинання пластини, які служать зародками нуклеації. Це підтверджено скануючою електронною мікроскопією та аналізом серійних тригерів [12].

Недоліком методу є потреба у внутрішньому механічному елементі та доступу для його активації, що ускладнює герметизацію і масштабування, може спричинити передчасні спрацьовування під час транспортування. У промислових теплоаккумуляторах великого об'єму потребує складних приводів.

Найближчим аналогом є спосіб електричного ініціювання переохолодженого розчину за допомогою двох електродів, занурених у розчин, із живленням від джерела постійного струму [13-14]. Спосіб забезпечує зародження кристалів за низьких напруг.

Недоліки найближчого аналога: утворення осаду і помутніння розчину під час роботи, зростання рН після багатьох циклів, а також залежність результату від матеріалу електрода (необхідність застосування срібла). Це ускладнює довготривалу експлуатацію та підвищує вимоги до обслуговування.

Корисна модель стосується керованого ініціювання кристалізації переохолодженого розчину гідрату за допомогою пари електродів, один із яких занурений у розчин, а другий розміщений у газовому середовищі над його поверхнею без контакту з рідиною. На електроди подають імпульси високої напруги, достатні для утворення поверхневого іскрового розряду між надповерхневим електродом і поверхнею розчину. Під дією розряду виникає локальна термічна дія на поверхневий шар і короточасне випаровування, що приводить до підвищення локальної концентрації на межі газ-рідина та зародження кристалів із подальшим запуском кристалізації.

Спосіб не залежить від використання срібних електродів і реалізується з корозійностійких електропровідних матеріалів (нержавіюча сталь, графітові матеріали, титан, вольфрам). Імпульсне живлення забезпечує відтворюваність запуску навіть за мінімального переохолодження ($\Delta T \approx 2-3^\circ\text{C}$) та придатність до автоматизації.

На кресленні зображено загальну схему пристрою для ініціювання кристалізації переохолодженого розчину. Пристрій містить джерело імпульсної високої напруги (1), до якого підключені електроди (2, 3). Електрод (2) занурений у переохолоджений розчин (5), що розміщений у корпусі ємності (6). Електрод (3) розташований у повітрі (4) над поверхнею розчину (11).

При подачі високовольтного імпульсу між електродом (3) та поверхнею розчину (11) виникає іскровий розряд (7) у напрямку (8). У зоні дії іскрового розряду формується локальна ділянка з підвищеною концентрацією (9), яка стає центром нуклеації та ініціює кристалізацію (10).

Кристалічний ацетат натрію тригідрат ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) розплавляють на паровій бані до повного розчинення без твердих включень. Після гомогенізації охолоджують нижче 58°C до переохолодженого стану (типово $55-57^\circ\text{C}$, $\Delta T = 1-3^\circ\text{C}$). Два мідні провідники - занурений електрод (2) розміщують у розчині; надповерхневий електрод (3) розташовують у повітрі на висоті 4-5 мм над поверхнею (11).

До електродів подають імпульси високої напруги з амплітудою, достатньою для утворення іскрового розряду між надповерхневим електродом і поверхнею рідини. З урахуванням напруженості електричного поля пробою повітря приблизно 3 кВ/мм [15-16], для зазору 4-5 мм використовують імпульси орієнтовно 12-15 кВ. Робочий зазор може змінюватися в межах 1-10 мм; амплітуду імпульсу коригують пропорційно за правилом пробою повітря (орієнтовно ≈ 3 кВ/мм, із поправкою на геометрію, вологість і тиск).

У момент імпульсу формується іскровий канал (7) із локальним випаровуванням поверхневого шару. Візуально спостерігається інтенсивне випаровування над поверхнею розчину. На поверхні з'являються мікрочастини, після чого запускається саморозвиток фронту кристалізації (10) і подальший ріст кристалів під час охолодження.

Джерела інформації:

- [1] Wang G., Xu C., Kong W., Englmaier G., Fan J., Wei G., Furbo S. Review on sodium acetate trihydrate in flexible thermal energy storages: Properties, challenges and applications. *Journal of Energy Storage*. 2021. T. 40. Стаття 102780. DOI: 10.1016/j.est.2021.102780.
- [2] Dannemand M., Dragsted J., Fan J., Johansen J. B., Kong W., Furbo S. Experimental investigations on prototype heat storage units utilizing stable supercooling of sodium acetate trihydrate mixtures. *Applied Energy*. 2016. T. 169. C. 72-80. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.02.038.
- [3] Englmaier G., Jiang Y., Dannemand M., Moser C., Schranzhofer H., Furbo S., Fan J. Crystallization by local cooling of supercooled sodium acetate trihydrate composites for long-term heat storage. *Energy and Buildings*. 2018. T. 180. C. 159-171. DOI: 10.1016/j.enbuild.2018.09.035.
- [4] Nyvlt J. Nucleation. *Key Engineering Materials*. 1991. T. 58. C. 1-24. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.58.1.
- [5] Zhou G., Zhu M., Xiang Y. Effect of percussion vibration on solidification of supercooled salt hydrate PCM in thermal storage unit. *Renewable Energy*. 2018. T. 126. C. 537–544. DOI: 10.1016/j.renene.2018.03.077.
- [6] Wei L., Ohsasa K. Supercooling and solidification behavior of phase change material. *ISIJ International*. 2010. T. 50. C. 1265-1269. DOI: 10.2355/isijinternational.50.1265.
- [7] Hatkar U. N., Gogate P. R. Ultrasound assisted cooling crystallization of sodium acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. T. 51. C. 12901-12909. DOI: 10.1021/ie202220q.
- [8] Патент США № 4,077,390. Reusable heat pack containing supercooled solution and means for activating same. Опубл. 07.03.1978.
- [9] Патент США № 5,205,278. Chemical bag warmer. Опубл. 27.04.1993.
- [10] Патент США № 6,283,116 B1. Trigger for a portable heat pack. Опубл. 04.09.2001.
- [11] Патент ЄП № 1217320 A2. Trigger for a portable heat pack. Опубл. 26.06.2002.
- [12] Rogerson M.A., Cardoso S.S.S. Solidification in heat packs: III. Metallic trigger // *AIChE Journal*. 2003. T. 49, № 2. C. 522–529. DOI: 10.1002/aic.690490222.
- [13] Motoc D. Mechanism of electrical nucleation of sodium acetate trihydrate. *Journal of Crystal Growth*. 1981. T. 53. C. 507-512. DOI: 10.1016/0022-0248(81)90069-1.
- [14] Sakurai K., Sano K. Mechanism of electrical nucleation in a latent heat storage device with supercooled aqueous solution of sodium acetate trihydrate. *Journal of Crystal Growth*. 2019. T. 516. C. 21–33. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.03.018.
- [15] Електротехнічні матеріали [Електронний ресурс]: навч. посіб. / Національний технічний університет України "КПІ ім. Ігоря Сікорського". - Київ, 2023. - 88 с. - Режим доступу: <https://vde.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/09/30-15-Електротехнічні-матеріали-2023.pdf>.
- [16] Акімов О. І. Техніка високих напруг: навч. посіб. / О. І. Акімов. - Харків: Харківська нац. акад. міського госп-ва, 2009. - 352 с. - Режим доступу: <http://lib.kart.edu.ua/handle/123456789/2237>.

