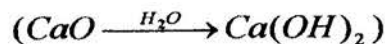


دراسة تجريبية لتوزيع حقل درجة حرارة سطح المفاعل الكيميائي $\text{CaO} / \text{Ca}(\text{OH})_2$

فواز مسيوف

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

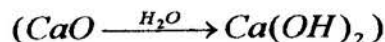
ملخص — يعتبر تفاعل تفكك ماءات الكالسيوم و تركيبها تفاعلا حراريا قابلا للاستخدام كمذخرة حرارية، حيث تخزن الحرارة في تفاعل التفكك (شحن)، و تقدمها في تفاعل التمييه (تفريغ). تدرس الورقة توزيع درجة حرارة سطح مفاعل تفريغ الطاقة الحرارية المخزنة في مادة أكسيد الكالسيوم بالتآفاعل:



و تبحث في أثر عدة عوامل خارجية على عملية تفريغ الطاقة، و هي طريقة إضافة الماء (سائل أو بخار)، و وضع المفاعل (أفقي أو عمودي)، و حجم حبيبات الأكسيد. و تصف التجربة الحقل الحراري على سطح المفاعل في نطاق الزمن خلال 70 دقيقة، و على طول المفاعل الذي يستخدم في كل التجارب بأبعاد ثابتة $(50 \times 200) \text{ mm}^2$. و قد كان المردود العام للعملية قليلا كما هو متوقع، و لكن الأمل كبير في رفع المردود الحراري مع التقدم التقني.

الكلمات الدالة: تخزين الطاقة - تفريغ الطاقة - التفكك - التوزيع الحراري - تمييه - مردود التفريغ - التخزين الكيميائي لحرارة الطاقة - $\text{CaO} / \text{Ca}(\text{OH})_2$

Abstract — Since thermal energy is stored during decomposition (charge) and released during hydration reaction (discharge), the decomposition of calcium hydroxide is considered as a thermochemical reaction acceptable for use in thermal storage. The present paper discusses the temperature distribution on the surface of the chemical reactor during discharge of the thermal energy stored in the calcium oxide. The release of the thermal energy occurs following the hydration reaction



The effects of several factors on the energy discharge process are studied. These factors are the nature of the added water (liquid or vapor), the position of the reactor (horizontal or vertical) and the calcium oxide grain size. In the experiment, the temperature field of the chemical reactor surface has been investigated. The measurements were carried out every 70 minutes on the whole length of the chemical reactor whose dimensions are $(50 \times 200) \text{ mm}^2$. As expected, the discharge process efficiency is small. However, there is high hope in raising this efficiency with technological advances.

Key-words: Thermochemical energy storage - Chemical reactor - Hydration - Discharge energy - Discharge efficiency - Thermal field - $\text{CaO} / \text{Ca}(\text{OH})_2$

1. مقدمة

تعتبر عملية تخزين الطاقة إحدى أهم التطبيقات الهندسية والتقنية، ويمكن القول أن مستقبل مشاريع إستغلال الطاقة الشمسية حرارياً يتوقف على إحراز تقدّم عملي في هذا المجال، كربط مجموعات تخزين حرارية معها، وذلك تفادياً لعيوب عدم إنتظام الطاقة الشمسية كمنبع حراري على أن طرائق تخزين الحرارة المتبعة تقنياً متنوعة أيضاً، و يحتاج إختيار الطريقة المناسبة إلى دراسات مقارنة، و أبحاث تستند إلى أولويات يضعها المصمم و تملئها الظروف الموضوعية. و هنا نجد أن تخزين الحرارة بالطرق الكيميائية ذو أفضلية على بقية الوسائل (كالسعة الحرارية و الكهرباء) إستناداً إلى أن التخزين بالطرق الكيميائية:

1. تخزين طويل الأمد؛

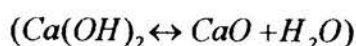
2. تخزين مع نقل لمسافات بعيدة؛

3. العمل في مجالات الحرارة المتوسطة (300-6000) درجة مئوية.

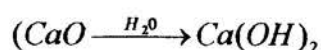
و فعالية إستخدام التفاعلات الكيميائية في درجات الحرارة المتوسطة لمئات المعادن الترابية [1] تأتي من الكثافة الطاقية المخزنة و عدم حاجتها لأجهزة متممة معقدة كتلك المطلوبة في درجات الحرارة العالية، لأن تلك المعادن مواد صلبة و متوفرة.

و قد درس العلماء كثير من التفاعلات الكيميائية المناسبة للتخزين الحراري في مجال الطاقة الشمسية خاصة [2] و في أعمال أخرى ركز أحمدوف إهتمامه على المواد الكيميائية الصلبة، و وجد أن أكثرها ملائمة $[Ca(OH)_2 \text{ و } Mg(OH)_2]$.

و قارن بينهما [3] مفصلاً $Ca(OH)_2$ [4] لئتمتع بكثافة طاقية عالية، و بساطة تفاعله الكيميائي إضافة للتوفر و السعر من جهة أخرى. و درس فوجي [5،6] تجريبياً تفاعل شحن مذخرة حرارية من ماءات الكالسيوم و ملائمتها لمحطة كهروشمسية حرارية، حيث تخزن الحرارة الفائضة نهاراً لتستعمل في الليل عوضاً عن الشمس، و أوضح [7] تصميم وحدة التخزين مع النتائج التجريبية لدراسة عملية الشحن:

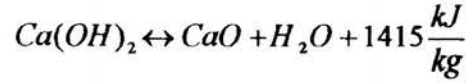


و حصل [8] على نتائج مقارنة و فسرها باعتماد نهج جديد في فهم معاملات النقل الحراري و كانا [7] قد درسا التفاعل من الناحية الترموديناميكية و حددا طاقة و ثابت سرعة التفاعل، و لم يدرس تفاعل التفريغ:



تجريبياً بالكامل رغم أن منهج الحل و حساب المردود و كان واضحاً. و قد إهتم آخرون بموضوع المواد التي يمكن إضافتها مثل (Zn) و $(Zn(OH)_2)$ [9،10،11] لتحسين الكثافة الطاقية المخزنة. و درس [12] المرحلة الأولى من البحث عن أثر إضافة حواجز معدنية على عملية تفريغ الطاقة على نفس حجم المفاعل الذي سيرد ذكره.

يحتاج تفاعل تخزين الطاقة إلى $1415 \frac{kJ}{kg}$ لإجراء تفاعل التفكك:

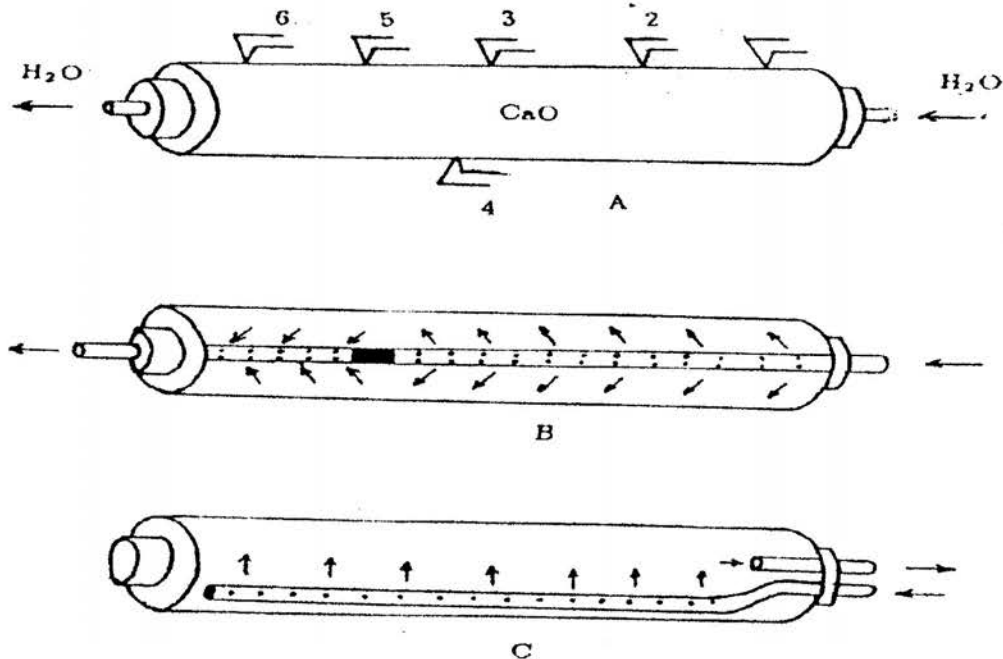


و بالتالي يمكن إستخدام هذه المادة لتخزين الطاقة الحرارية (النووية أو الشمسية المركزة) إذا توفر فائض من الطاقة، أو دعت الضرورة لنقلها إلى مسافات بعيدة.

2. الخطوات التجريبية

تدرس الورقة تفاعل تفريغ الطاقة من مفاعل معدني (فولاذ) بأبعاد $(50 \times 2000) \text{ mm}^2$ ، و قد نظمت مجموعة من الإجراءات التجريبية بهدف الحصول على البيانات الحرارية المطلوبة، و في حالاتها المختلفة المفترضة:

- قيس درجة حرارة سطح المفاعل في ست نقاط على طول المفاعل بمجسات حرارية (الشكل 1)، موضوعة على مسافات يبينها الجدول 1 مع الرمز الذي سيعمل في الخطوط البيانية.



شكل 1: مخطط مواقع المجسات الحرارية و توضع أنبوب التغذية بالماء أو البخار.

- و جرت قياسات درجة الحرارة لكل مجس بدور خمسين ثانية بين كل قياسين؛
- و أضيف الماء بالتساوي لكل العينات بسرعة إضافة ضعيفة (من السحاحة) بما يعادل 70 ميلتر ماء لكل منها؛
- و إستخدمت أحجام حبيبات CaO متساوية تقريبا في التجربة الواحدة و مقسمة إلى ثلاث مجموعات :
- مسحوق ناعم،
- خشن $cm^3 (0.01 - 0.8)$ ،
- كبير $cm^3 (0.8 - 1.5)$ ؛
- و قد أضيف الماء أيضا بحالتيه (السائلة و الغازية) و بثلاثة أساليب إدخال الشكل 1:
- حر،
- أو باستخدام أنبوب مركزي،
- أو باستخدام أنبوب جانبي،
- و جرت الدراسة على المفاعل في وضعيه الأفقي و العمودي.

جدول 1: مسافة و رمز المجس الحراري.

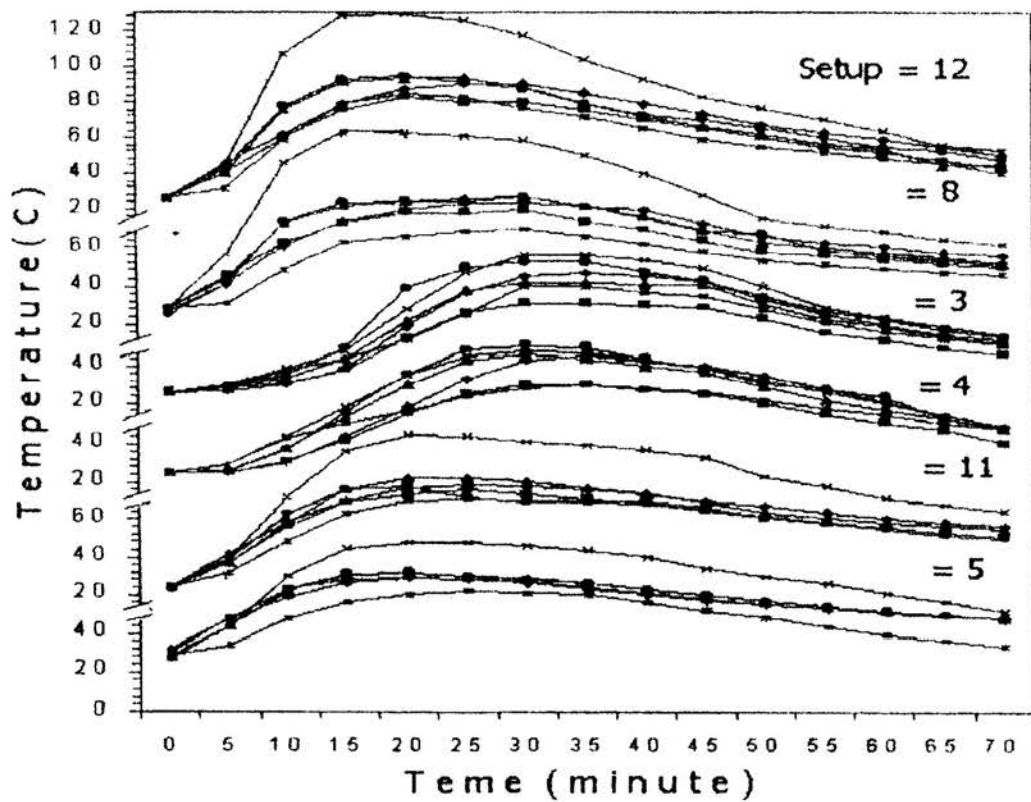
رمز المجس على المنحنيات	مسافة المجس ابتداء من المدخل	رقم المجس الحراري
_____	1.5	1
_____	5.0	2
_____	9.5	3
_____	11.0	4
_____	14.0	5
_____	18.5	6

3. النتائج و المناقشة

- و يعطي الحجم الصغير للمفاعل مميزات جيدة كونه قابل للإستخدام في الأغراض الإستهلاكية سريعة، غير أنه يولد عدة صعوبات تظهر أثناء إستعماله و هي:
1. الناقلية الحرارية لمسحوق أكسيد الكالسيوم منخفضة جدا ($\lambda = 0.58 W / m.K$)، مما يولد مشكلة إخراج الطاقة الحرارية من قلب المفاعل إلى السطح قبل الإضرار بالعملية أو تخريب المفاعل، و هي مشكلة قد يمكن التغلب عليها بوضع حواجز معدنية داخل المفاعل كما حدث في الجزء الأول من البحث [12].

2. يتبقى جزء من البخار أو يتولد من تبخير جزء من الماء المضاف، و يجب إخراجهم من قلب المفاعل، لأن بقاءه يخلق مشكلة من طبيعة ميكانيكية، و هي تحل عادة بوضع أنابيب نحاسية مثلاً، مثقبة لنقل البخار إلى الخارج. و قد إستخدم فوجي أسلوب توضيع $Ca(OH)_2$ على شكل قوالب أسطوانية بلا جدران.

3. إن إضافة إلى حبيبات CaO ، يحولها إلى الحالة العجينية التي تمنع حركة الماء أو خروج البخار من و إلى الأجزاء الأخرى لمتابعة التفاعل، و يكسّر الحرارة في جزء صغير من المفاعل، فيؤثر على المردود، و على التوزيع الحراري السليم على السطح. و هذه المشكلة أيضا يمكن حلها بأنابيب النحاس التي يمكن إيصال الماء أو البخار بوساطتها إلى نقاط مختلفة في قلب المفاعل بوقت واحد، و إخراج الفائض منها.

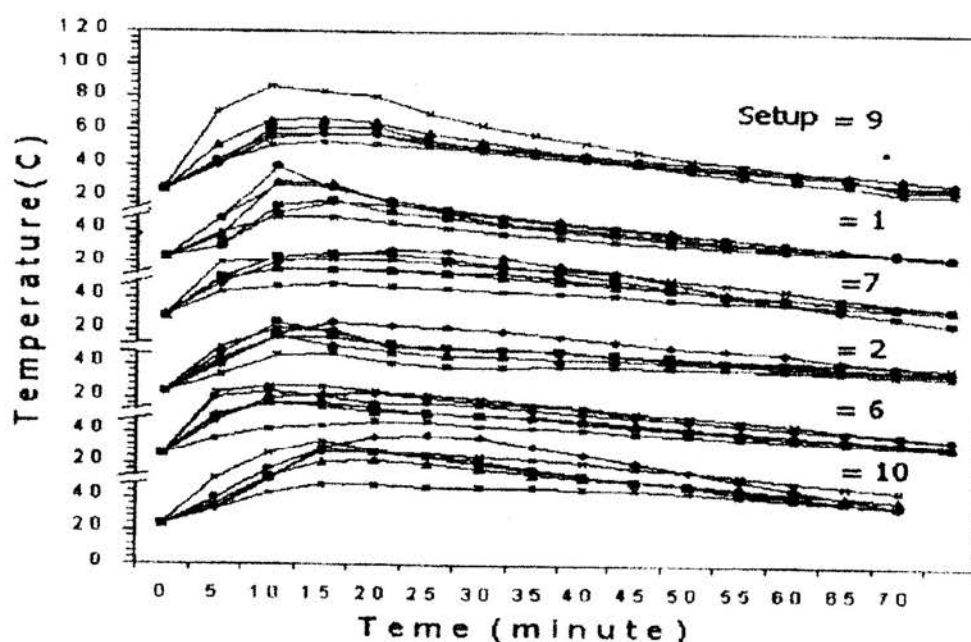


شكل 2: درجة حرارة سطح المفاعل الكيميائي خلال 50 دقيقة من أجل الحالات رقم (12, 11, 8, 5, 4, 3)

جدول 2: مواصفات كل عينة

رقم العينة	حالة الماء المضاف	قطر أنبوب التغذية بالماء (mm)	وضع أنبوب التغذية بالماء	وضع المفاعل	حجم حبيبات CaO
1	سائل	6	مركزي	أفقي	متوسط
2	سائل	6	مركزي	عمودي	ناعم
3	بخار	13	مركزي	عمودي	ناعم
4	بخار	10	مركزي	عمودي	ناعم
5	بخار	6	جانبي	عمودي	ناعم
6	سائل	6	جانبي	أفقي	كبير
7	سائل	6	جانبي	عمودي	كبير
8	بخار	6	جانبي	أفقي	كبير
9	سائل	6	جانبي	أفقي	متوسط
10	سائل	6	جانبي	عمودي	متوسط
11	بخار	6	جانبي	عمودي	متوسط
12	بخار	6	جانبي	أفقي	متوسط

بين الجدول 2 تفاصيل الشروط التجريبية لتسع عينات درست بالكامل، و يتفق رقم العينة في الجدول مع رقم المنحني المرسوم في زاوية الشكل 2 و الشكل 3 و يبين الجدول 2 درجة الحرارة الأعظمية و الوسطى (على طول المفاعل)، و قد تم حساب المردود الحراري للعملية بتوحيد زمن



شكل 3: درجة حرارة سطح المفاعل الكيميائي خلال 70 دقيقة من أجل الحالات رقم (1، 2، 6، 7، 9، 10)

قياس كل العينات حتى مرور 70 دقيقة، حيث تبلغ درجة حرارة ماءات الكالسيوم درجة حرارة أكسيد الكالسيوم الإبتدائية تقريبا. و تتفق أرقام التجارب المشار إليها مع الأرقام المميزة لها من الجدول 2.

جدول 3: درجة الحرارة الأعظمية و الوسطى لسطح المفاعل.

المردود الحراري	درجة الحرارة الوسطى °C	زمن الوصول لدرجة الحرارة الأعظمية (دقيقة)	درجة الحرارة الأعظمية °C	رقم العينة
0.14	44.20	15	75	1
0.110	47.57	13	65	2
0.135	48.40	34	95	3
0.133	50.20	30	91	4
0.131	45.10	22	87	5
0.111	54.40	10	67	6
0.114	64.49	20	79	7
0.147	63.46	18	125	8
0.107	61.60	10	85	9
0.120	71.40	22	76	10
0.142	68.50	20	104	11
0.148	72.17	18	130	12

4. الخاتمة

تساعد معطيات الجدول في حساب سرعة التسخين لكل عينة و زمن الوصول إلى درجة الحرارة الأعظمية، و بالتالي كثافة التيار الطاقى في حالة الحمولة الأعظمية على سطح المفاعل في المنطقة المحددة.

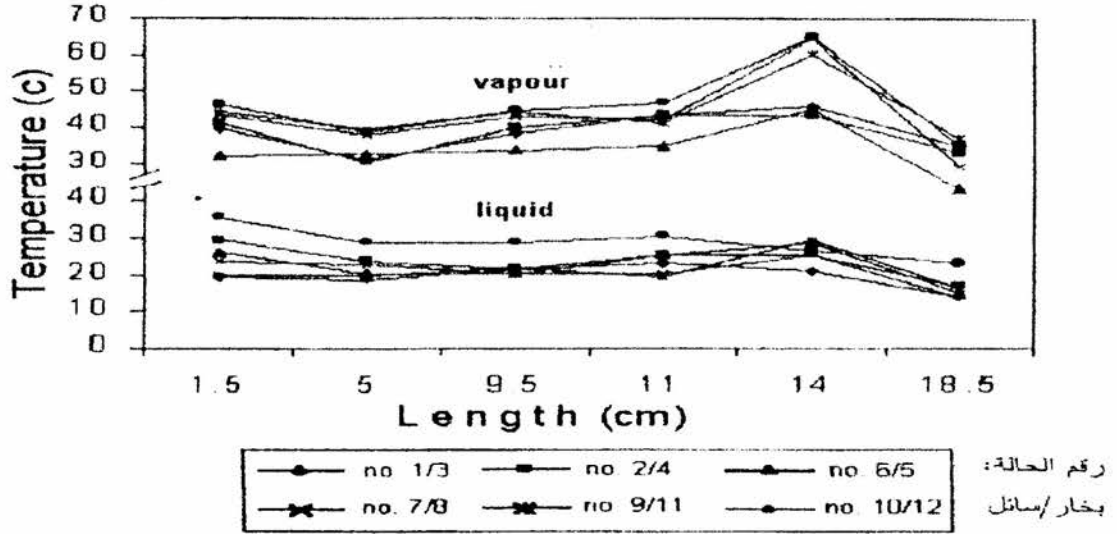
و تقدم النتائج ككل فائدة باستخدام كل عينة لإيضاح كثافة الحمل الطاقى و سرعة إنتقاله إلى المحيط، و الكثافة الأعظمية الأنوية للطاقة المقدمة مقيسة من مدخل الماء، و تبين النقاط في المخططات المختلفة مناطق الحمولة الحرارية الأعظمية على السطح. فالدراسة التحليلية للمقادير:

$$\frac{\partial T}{\partial T}, \frac{\partial T}{\partial X}, \frac{\partial^2 T}{\partial X^2}$$

تدخل في معادلات النقل، و في إنخفاظ الطاقة المقدمة، و في الإجابة عن الأسئلة المرتبطة بفعالية التفاعل الكيميائي و أثره على عمليات النقل، و في عمليات النفوذ الحراري و الكتلي في وضع الإستقرار [8].

و قد سجلت أكثر الملاحظات أهمية في تفاعل تفريغ الطاقة الحرارية من المدخلة الكيميائية $(CaO \rightarrow Ca(OH)_2)$ و كانت التالية:

• لوحظت أعلى كثافة طاقة حرارية على مسافة 5 سم (ربع الطول) من مدخل الماء أو البخار و في معظم العينات، و هذا يوافق المجس الحراري الثاني، و بتحليل المنحنيات $T(x)$ من الشكل 4 نستطيع الوصول لأفكار مهمة عن الحمل الحراري الأعظمي؛



شكل 4: درجة الحرارة الوسطية مطروحا منها درجة الحرارة الابتدائية للحساسات الحرارية على طول المفاعل الكيميائي من أجل الحالات المأخوذة كما يبين شرح رموز الرسم

• أمكن الحصول على كثافة طاقة عالية في تلك العينات التي إستخدمت CaO على شكل حبيبات متوسطة؛

• لا ينصح باستخدام أكسيد الكالسيوم كمسحوق ناعم عند إضافة الماء، لأنه يشكل حالة عجينية تمنع إنتشار التفاعل، في حين إنها تستخدم العينات كمسحوق في حالة تزويد المفاعل ببخار الماء. و تكون النتائج جيدة نحصل في هذه الحالة على مردود عالي. غير أنه قد يدخل في تجويف الأنبوب و ينفثه خارجا مع بخار الماء أو يمنع دخوله و خروجه، مما يشوش عملية إستخلاص الطاقة من قلب المفاعل؛

• هذه التقنية لا تنافس كثيرا الطرق المعروفة في تخزين الطاقة الحرارية بالوسائل الكيميائية الأخرى، و هي تحتاج إلى إجراءات خاصة و إلى كثافة طاقة عالية عند

$$\text{الشحن } 5 \frac{kW}{m^2} \text{ تقريبا.}$$

و على أي حال، أجريت تجربتان لتوضيح إستخدام إمكانية الوحدة في الحصول على حرارة باستعمال نفس المقادير 160g من مادة CaO و لنفس أبعاد المفاعل، فكانت:

أ- إرتفعت درجة حرارة صندوق $45 \times 45 \times 70 \text{ cm}^3$ من 24 إلى 32 درجة مئوية و لمدة 40 دقيقة؛

ب- إرتفعت حرارة 1.5 لتر ماء من 26 إلى 48 درجة مئوية لمدة 50 دقيقة.
و يستطيع تخزين الطاقة الحرارية بالطريقة الكيميائية تأمين إستخدام عقلائي لتخليص الطاقة الشمسية من أهم مشاكلها، ألا و هي عدم إنتظامها خلال النهار و الليل و خلال فصول السنة، فإذا كان المردود الإقتصادي ليس مغريا الآن فإن تقدما حقيقيا في تقنيات تفريغ الطاقة قد يساعد كثيرا.

كلمة شكر: و هنا لا يفوتني تقديم الشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور إبراهيم عثمان المدير العام لهيئة الطاقة الذرية السورية على إفساحه المجال للتعاون في البحث العلمي، و أشكر الأستاذ الدكتور بسام معصراني و المهندس وليد السادات على تسهيل أمور البحث في قسم الفيزياء

المراجع

- [1] G.Beckmann, P.V.Gilli, "*Thermal Energy Storage*", Springer-verlag Wien-New-York,1984
- [2] A..A. Akhmydov, A.V. Danilov, et al., "*Comparison in thermal energy storage for electro-solar station*", Solar engineering 5 (1985) 25.
- [3] A.A. Akymodov, A.V. Danilov, et al, Solar engineering 3 1986.
- [4] A.A..Akymodov, and M.A. Perchinko (in Russian), "*Proc.Solar Energy Usage by Photocatalyzed*" vol.2, Soviet Academy of Sciences, Siberia, 1985.
- [5] I.Fujii, and K.Tsuchiya, "*Experimental Study of Thermal Energy Storage by Use of Reversible Chemical Reaction* ", Alternative Energy Sources 9 (1978) 4021.
- [6] I. Fujii, K.Tsuchiya, M.higano and J. Yamada, "*Studies of an Energy Storage System by Use of the Reversible Chemical Reaction $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$* ", Solar Energy 34 (1985) 364.
- [7] I. Fujii, and K.Tsuchiya, "*Experimental Study of Thermal Energy Storage by Use of Reversible Chemical Reaction* ", Alternative Energy Sources, 4,(1987)285.
- [8] فواز سيوف، " دراسة التبادل الحراري الكتلي عند جريان عمليات محفزة غير متوازنة في المخزنة للطاقة "، مجلة الطاقة الحرارية (موسكو) 1990، عدد 11 صفحة 28 - 70.
- [9] M.S. Murthy , P. Raghavendrchar and S.V.Sriam, "*Thermal Decomposition of Doped Calcium Hydroxide for chemical Energy Storage*", Solar Energy 36 (1986)53.
- [10] M. Tmar, C. Bernard and M. Ducarroir, "*Local Storage of Solar Energy by Reversible Reactions with Sulfates*", Solar Energy 26 (1981) 529.
- [11] A. Kanzawa and Y. Arai, "*Thermal Energy Storage by the Chemical Reaction: Augmentation of Heat Transfer and Thermal Decomposition in the $CaO / Ca(OH)_2$ Powder*", Solar Energy 27 (1981) 289.
- [12] فواز سيوف، "مردود المدخلة الحرارية $CaO / Ca(OH)_2$ "، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية الميكانيكية، العدد 3، المجلد 13 (1997).