Rev. Energ. Ren. Vol. 1 (1998) 79-87

دراسة تجريبية لتوزع حقل درجة حرارة سطح المفاعل الكيميائي $CaO / Ca(OH)_2$

فـواز مسيـوف

قسم الفيزياء – كلية العلوم– جامعة دمشق.

ملخص — يعتبر تفاعل تفكك ماءات الكالسيوم و تركيبها تفاعلا حراريا قابلا للإستخدام كمدّخرة حرارية، حيث تخزّن الحرارة في تفاعل التفكك (شحن)، و تقدمها في تفاعل التميّه (تفريغ). تدرس الورقة توزع درجة حرارة سطح مفاعل تفريغ الطاقة الحرارية المخزّنة في مادة أكسيد الكالسيوم بالتفاعل:

$$(CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2)$$

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 إستخدم في كل التجارب بأبعاد ثابتة mm^2 (200 X 50).

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 – التوزع الحراري – تميه – مردود التفريغ– التخزين الكمياحراري للطاقة – $CaO / Ca(OH)_2$

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*

$$(CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2)$$

The effects of serval 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 (horizental 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 lenght of the chemical reactor whose dimensions are (50 x200)mm².

As expected, the discharge process effeciency is small. However, there is high hope in raising this efficiency with technological advances.

Key-words: *Thermochemical energy storage - Chemical reactor - Hydratation - Discharge energy - Discharge efficiency - Thermal field -* $CaO / Ca(OH)_2$

1. مقدمة

تعتبر عملية تخزين الطاقة إحدى أهم التطبيقات الهندسية و التقنية، و يمكن القول أن مستقبل مشاريع إستغلال الطاقة الشمسية حراريا يتوقف على إحراز تقدّم عملي في هذا المجال، كربط مجموعات تخزين حرارية معها، و ذلك تفاديا لعيوب عدم إنتظام الطاقة الشمسية كمنبع حراري

على أن طرائق تخزين الحرارة المتبعة تقنيا متنوعة أيضا، و يحتاج إختيار الطريقة المناسبة إلى دراسات مقارنة، و أبحاث تستند إلى أولويات يضعها المصمم و تمليها الظروف الموضوعية. و هنا نجد أن تخزين الحرارة بالطرق الكيميائية ذو أفضلية على بقية الوسائل (كا لسعة الحرارية و الكهرباء) إستنادا إلى أن التخزين بالطرق الكيميائية:

1. تخزين طويل الأمد؛
2. تخزين مع نقل لمسافات بعيدة؛
3. العمل في مجالات الحرارة المتوسطة (300-6000) درجة منوية.

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

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

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

$$(Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO + H_2O)$$

و حصل [8] على نتائج مقاربة و فسّرها 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:

$$(CaO \xrightarrow{H_2O} Ca(OH)_2$$

تجريبيا بالكامل رغم أن منهج الحل و حساب المردود و كان واضحا. و قد إهتم أخرون 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:

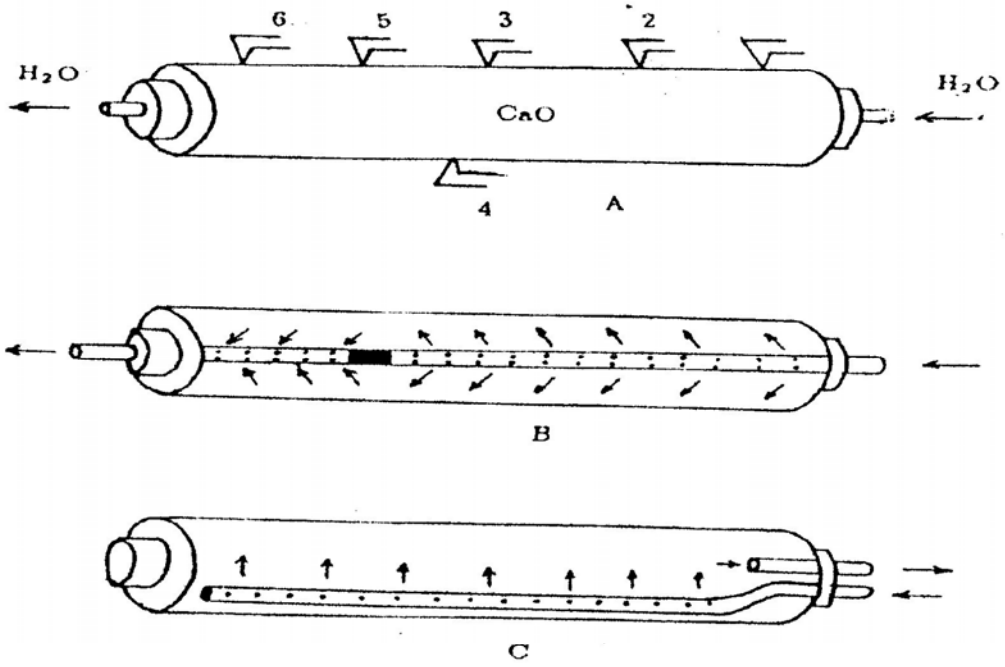
$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO + H_2O + 1415\frac{kJ}{kg}$$

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 mm^2 (50x2000)، و قد نظمت مجموعة من الإجراءات التجريبية بهدف الحصول على البيانات الحرارية المطلوبة، و في حالاتها المختلفة المفترضة:

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



شكل1: مخطط مواقع المجسات الحرارية و توضّع 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 ميلمتر ماء لكل منها؛
- و إستخدمت أحجام حبيبات CaO متساوية تقريبا في التجربة الواحدة و مقسمة إلى ثلاث مجموعات :
  - مسحوق ناعم،
  - خشن $(0.01 - 0.8)\,cm^3$،
  - كبير $(0.8 - 1.5)\,cm^3$؛
- 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.

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

3. النتائج و المناقشة

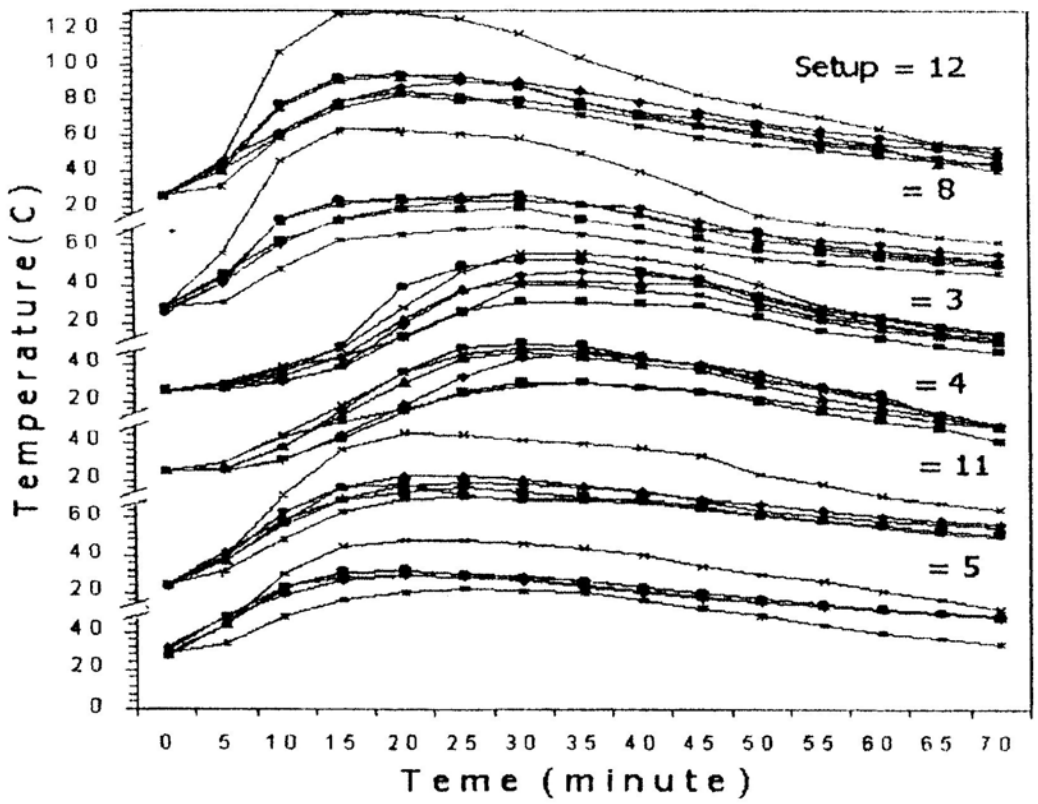
و يعطي الحجم الصغير للمفاعل مميزات جيدة كونه قابل للإستخدام في الأغراض الإستهلاكية سريعة، غير أنه يولد عدّة صعوبات تظهر أثناء إستعماله و هي:

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 إخراجه من قلب المفاعل، لأن بقاءه يخلق مشكلة من طبيعة ميكانيكية، و هي تحل عادة بوضع أنابيب نحاسية مثلا، 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 ، يحوّلها إلى الحالة العجينية التي تمنع حركة الماء أو خروج البخار من و إلى الأجزاء الأخرى لمتابعة التفاعل، و يكدّس الحرارة في جزء صغير من المفاعل، فيؤثر على المردود، و على التوزع 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.

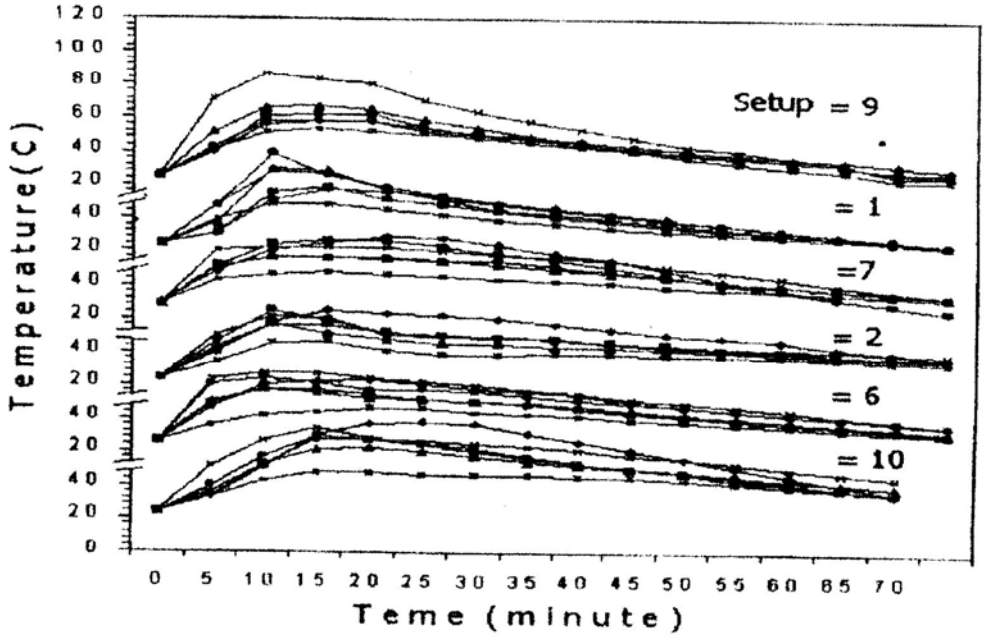


شكل 2: درجة حرارة سطح المفاعل الكيميائي خلال 50 دقيقة من أجل الحالات رقم (12،11،8،5،4،3)

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 الكيمياني 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.

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

4. الخاتمة

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

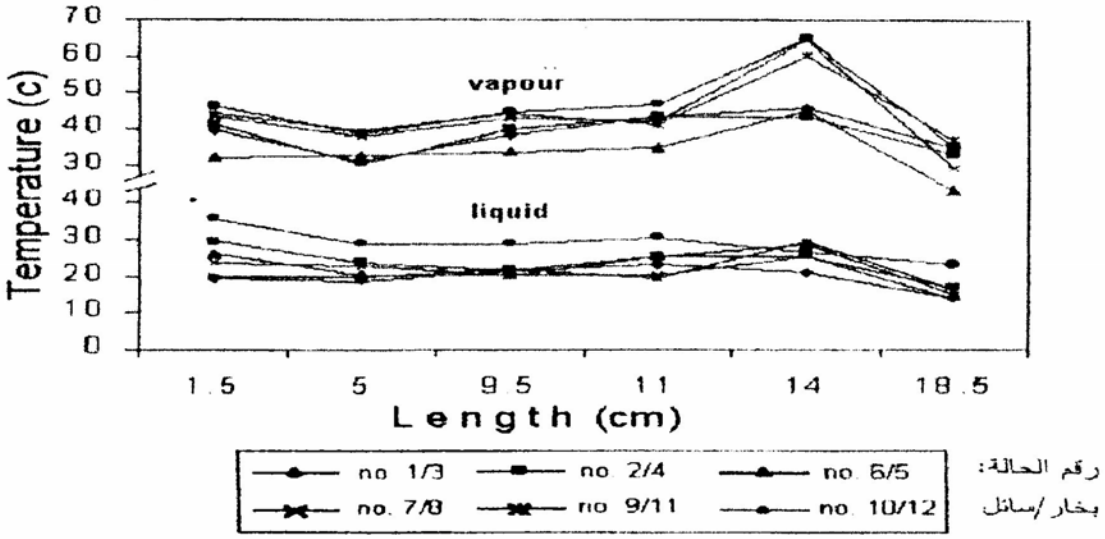
و تقدم النتائج ككل فائدة باستخدام كل عينة لإيضاح كثافة الحمل الطاقي و سرعة إنتقاله إلى المحيط، و الكثافة الأعظمية الأنية للطاقة المقدمة مقيسة من مدخل الماء، و تبين النقاط في المخططات المختلفة مناطق الحمولة الحرارية الأعظمية على السطح. فالدراسة التحليلية للمقادير:

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

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 الكتلوي في وضع الإستقرار [8] .

و قد سجلت أكثر الملاحظات أهمية في تفاعل تفريغ الطاقة الحرارية من المدخرة 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 الإبتدائية للحساسات الحرارية على طول المفاعل الكيمياني 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 الشحن $5\ \frac{kW}{m^2}$ 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 $45X\ 45\ X\ 70\ Cm^3$ من 24 إلى 32 درجة مئوية و لمدة 40 دقيقة؛

ب- إرتفعت حرارة 1.5 لتر ماء من 26 إلى 48 درجة منوية لمدة 50 دقيقة.

و يستطيع تخزين الطاقة الحرارية بالطريقة الكيميائية تأمين إستخدام عقلاني 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 الأن 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 Eergy 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 الكتلوي عند جريان عمليات محفزّة غير متوازنة في المخزّنة للطاقة* "، مجلة الطاقة الحرارية (موسكو) 1990، عدد 11 صفحة 28- 70.

[9] M.S. Murthy , P. Raghavendrachar 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 Revesible 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 المدخرة الحرارية* $CaO / Ca(OH)_2$ "، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية الميكانيكية، العدد 3، المجلد 13 (1997).