

# ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Б.С.Коган, К.В.Ткачев, В.М.Шамриков

## Введение

Важнейшей проблемой современной энергетики является проблема аккумулирования, обусловленная как неэффективным использованием энергии в период недогрузки энергосистем, так и развитием гелиоэнергетики [1,2]. К числу перспективных и наиболее интенсивно разрабатываемых в настоящее время способов аккумулирования солнечной энергии относится тепловое аккумулирование на основе фазовых переходов различных материалов. Эффективность этого способа обусловлена тем, что для многих веществ значение энтальпии фазового перехода значительно выше теплосодержания за счет теплоемкости. Одним из таких материалов является мирабилит (глауберова соль) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

По аналогии с системой "лед-вода", в которой переход из одного состояния в другое осуществляется при 0 °С с соответствующим выделением (поглощением) тепла, плавление мирабилита в собственной кристаллизационной воде происходит при 32,4 °С с поглощением тепла при соответствующей температуре в дневное время и последующим его выделением при кристаллизации в ночные часы. Это создает возможность поддержания в теплицах температурного режима, оптимального для выращивания растений, предохраняя их от перегрева в дневные часы и от заморозков ночью.

Район Среднего Урала по климатическим условиям представляет собой район рискованного земледелия, где солнечная погода весной перемежается с холодными утренниками, что обуславливает широкое развитие промышленного и частного тепличного хозяйства. Использование сульфата натрия в качестве теплоаккумулирующего материала могло бы, с одной стороны, снизить затраты на обогрев промышленных теплиц, а, с другой, снизить вероятность перегревов и переохлаждений растений в частных неотапливаемых теплицах.

Предварительные расчеты показывают перспективность использования сульфата натрия для частных хозяйств. Так, например, для снижения (повышения) температуры воздуха на 10 градусов в теплице 3×6×3 м с учетом аккумулирования тепла в грунте и материалом теплицы, необходимо около 25 кг мирабилита. Размещение соли в теплице в нескольких специальных относительно несложных контейнерах может обеспечить снижение температурных перегрузок в ночное время и в период максимальной солнечной активности. Использование системы с водяным теплообменником может значительно повысить эффективность этого метода аккумулирования тепла (холода) не только в необогреваемой частной, но и в промышленной обогреваемой, теплице.

Одним из существенных недостатков мирабилита, кроме склонности к переохлаждению, является инконгруэнтный характер плавления, в результате которого происходит расслаивание твердой и жидкой фаз с выпадением в осадок гептагидрата сульфата натрия. Вследствие этого уменьшается энтальпия фазового перехода с ростом числа циклов "плавление-кристаллизация" и снижается эффективность теплообмена, связанная с осаждением твердой фазы на теплопередающую поверхность. Стабилизировать обратимость фазового перехода можно введением гетерогенных добавок, выполняющих роль центров кристаллизации.

Целью настоящей работы являлось изучение поведения некоторых теплоаккумулирующих составов (АКК) на основе мирабилита в условиях нагрева и охлаждения, близких к реальным. Физико-химические свойства декагидрата сульфата натрия (СН-10), необходимые для работы, взяты из [2-5], данные о растворимости – из [3,6]. Данные о

свойствах растворов (плотность, вязкость, электропроводность, удельная теплоемкость, давление паров и др.) изложены в работах [3,7]. Диаграмма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. 1, причем в отличие от рисунков из работ [3,6], на рис. 1 линии метастабильного состояния продлены до состава гептагидрата (52,97 масс.%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); характеристика некоторых точек рис.1 указана в табл. 1.

Таблица 1

Точка	t, °C	% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	Фазовый состав
E <sub>1</sub>	-1,2	3,85	Лед + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + раствор
E <sub>2</sub>	-3,55	12,70	Лед + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + раствор
c <sub>1</sub>	32,38	33,20	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (ромб.) + раствор
c <sub>2</sub> <sup>*)</sup>	24,45	34,00	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (мет.) + раствор
a <sub>1</sub>	32,38	44,09	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
a <sub>2</sub>	24,45	52,97	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1	20	25,00	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + раствор
2	20	34,60	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + раствор
3	20	39,30	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + раствор

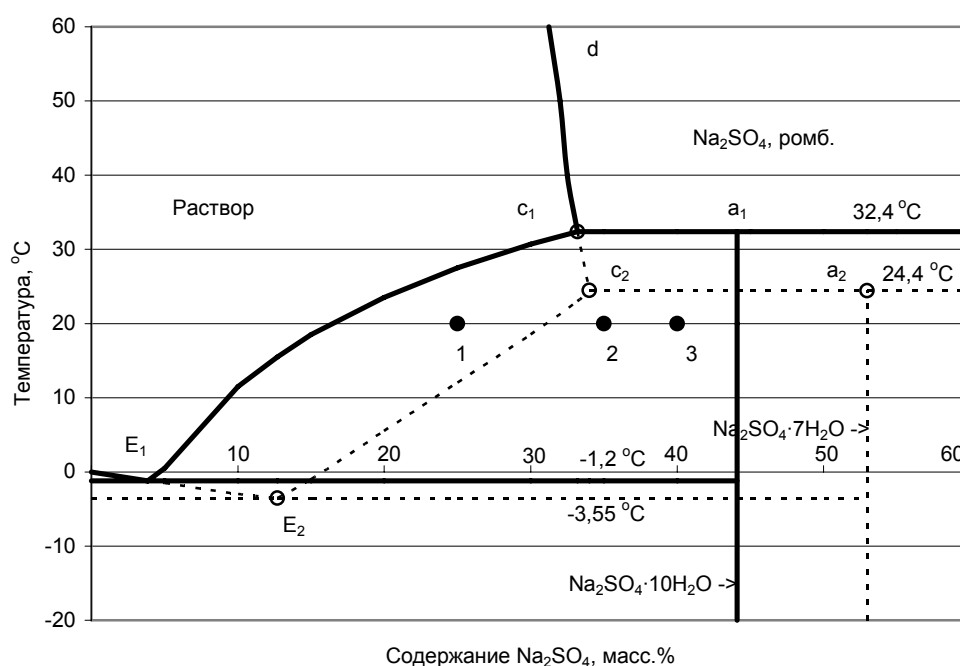


Рис. 1. Политерма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

На диаграмме видно, что гептагидрат будет способствовать переходу растворов сульфата натрия в метастабильное состояние, которое сохраняется длительное время [3]. Пересыщение прекращается при введении центров кристаллизации в виде кристаллов мирабилита. В их отсутствие кристаллизуется гептагидрат. Добавление к такой системе

<sup>\*)</sup> В [20, с.28] утверждается со ссылкой на [6], что точка перехода гептагидрата в безводную соль лежит при 28.7 °C, однако таких подтверждений в [6] мы не нашли.

кристаллов декагидрата вызывает переход "гептагидрат  $\rightarrow$  декагидрат", протекающий через стадию растворения первой соли.

Наряду с общими принципами теплового аккумулирования энергии [1], свойствами и способами применения составов, аккумулирующих тепло за счет фазовых переходов [1,2,8-11], имеется несколько работ, описывающих возможность применения в качестве аккумулятора тепла декагидрата сульфата натрия [12-16]. В трех из них [12-14] приводятся конкретные составы АКК, в которых имеется "ускоритель" кристаллизации. В статье [15] состава АКК не приводится, но обращается внимание на влияние примеси кремнезема на обратимость процесса кристаллизации СН-10. По мнению авторов, роль диоксида кремния заключается в устранении переохлаждения раствора и стабилизации условий обратимости процесса в многократных циклах "нагрев - охлаждение". В работе китайских авторов [16] рассмотрена методика изучения материалов для аккумулирования тепловой энергии. Исследовано плавление и замерзание СН-10. Установлено, что после 1500 циклов плавление-кристаллизация "тепловая емкость" материала превышает 30 кал/г (т.е. 51% от энтальпии плавления СН-10). Ориентируясь на работы [12-16], мы попытались смоделировать некоторые составы АКК и исследовать их поведение в сходных с реальными температурных режимах нагрева и охлаждения.

### Экспериментальная часть

В качестве источника получения мирабилита использовали безводный сульфат - отход хромпикового производства и безводный сульфат реактивной квалификации. Установлено, что не имеется сколько-нибудь существенных различий в процессе получения СН-10 из безводной соли реактивной квалификации и технического "желтого" сульфата натрия.

Процессы плавления и кристаллизации декагидрата сульфата натрия изучали тремя методами: визуально-политермическим, дериватографии и дифференциально-термическим.

**Визуально-политермический метод** (измерение температуры появления первого кристаллика твердой фазы при охлаждении и его исчезновения при нагревании в условиях непрерывного перемешивания [17, с.27]) применяли в самом начале работы для оценки поведения СН-10 и первых составов АКК (АКК-1 и АКК-2). Для этого в пробирку емкостью 22,5 мл помещали состав объемом  $\sim 10 \text{ см}^3$  (в расплавленном состоянии), а в него герметично термометр со шкалой  $-1.8 - + 50.4 \text{ }^\circ\text{C}$  и ценой деления 0,1 градуса.

**Дифференциальный-термогравиметрический анализ** проводили на дериватографе Q-1500 D венгерской фирмы МОМ. Использовали стандартную методику в условиях линейного нагрева образца массой 500 мг со скоростью 10 градусов в минуту и 2,5 - при градуировке прибора на низкие температуры. При использовании шкалы прибора до  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  дериватограф градуировали по температуре плавления галлия ( $29.79 \text{ }^\circ\text{C}$  [5]). Эталоном служил прокаленный оксид алюминия.

**Дифференциальный термический анализ** проводили двумя способами.

**Первый** - по описанной выше методике на дериватографе без записи кривых ТГ и ДТГ с тем отличием, что после нагрева образца до  $37-45 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью 2,5 градуса в минуту, т.е. после прохождения эндотермического пика плавления, применяли охлаждение закрытой стаканом ячейки дериватографа (при поднятой печи) вентилятором до комнатной температуры. Причем циклы "нагрев-охлаждение" производились непрерывно в течение нескольких часов (продолжительность одного цикла "нагрев-охлаждение" составляла около 1 часа).

Образец и эталон (оксид алюминия) в количестве 0,5-1,0 г помещали в кварцевые тигли. Образец АКК-1 находился в открытом тигле, образцы АКК-2 и АКК-3 - в тиглях с

приклеенными клеем БФ-2 крышками из медной фольги, остальные - в тиглях со специальными сменными полиэтиленовыми пробками. Необходимость герметизации диктовалась возможным испарением свободной и связанной воды (т.е. изменением состава АКК) при температурах выше  $t_{пл}$ .

**Второй** – осуществляли на специальной созданной для этих целей установке ДТА-1.

Ячейка специальной конструкции представляла собой 4 цилиндра с радиаторами из дюралевой фольги толщиной 0,2 мм, в которые были вставлены пробирки из кварцевого стекла диаметром 8 мм и высотой 50 мм. В две пробирки в капиллярах диаметром 1 мм герметично помещали образец, эталон (дистиллированная вода) и медь-константановую дифференциальную термопару (диаметр проволоки 0.1 мм). В третью пробирку помещали термометр с ценой деления 0,1 °С, четвертая была резервной. Нагрев ячейки осуществляли через ЛАТР нагревательным элементом, расположенным по образующей в 16 фарфоровых одноканальных капиллярах ( $d = 1$  мм). Параметры нагревателя: нихромовая проволока сечением 0,2 мм;  $l = 1,2$  м;  $R = 42,9$  Ом;  $I = 0,3$  А;  $U = 13$  В;  $N = 4$  Вт. Охлаждение проводилось вентилятором "Эфир" (10 м<sup>3</sup>/мин), расположенным на расстоянии 35 см от центра ячейки, нагнетающим воздух комнаты в дюралевый кожух устройства. Регистрационный прибор – одноканальный потенциометр КСП-4 с диапазоном измерений от  $-0,1$  до  $+0,9$  мВ. Продолжительность цикла "нагрев-охлаждение" – 30 мин с одновременным изменением полярности сигнала дифференциальной термопары с целью его записи в расширенной плюсовой области шкалы. Градуировка установки производилась по дифференциальной кривой нагрева (плавления) чистого декагидрата сульфата натрия.

Последующее сравнение устойчивости (обратимости, к.п.д.) работы АКК производилось сравнением площадей финальных полупиков охлаждения (кристаллизации) образцов с таковой для первого цикла, взятой за 100 %, что обеспечивало наилучшую воспроизводимость результатов.

### Приготовление образцов аккумуляторов тепла

Образцы АКК в количестве 5-10 г готовили механическим смешением составных частей в фарфоровой ступке и запаивали в полиэтиленовые пакеты. Начиная с образцов серии АКК-5, предварительно подготовленный состав проходил один цикл плавления-кристаллизации для гомогенизации (при перемешивании), затем его измельчали и запаивали в полиэтиленовые пакеты. Составы АКК-10 и АКК-11 готовили из АКК-7 смешением с водой непосредственно в измерительной ячейке ДТА-1 или в тигле Q-1500.

В качестве добавок для приготовления различных составов АКК были использованы: диатомит, бура, этиленгликоль, метасиликат натрия, пирофосфат калия, глицерин, сульфат алюминия, сода и вода.

Результаты исследования приведены в табл.2 и на рис. 2.

Как и следовало ожидать, жидкость, состав которой соответствует декагидрату сульфата натрия, не кристаллизовалась до весьма низкой температуры ( $\sim 21$  °С), и кристаллизация произошла только в результате активации ее механическим путем или не происходила вообще в установке ДТА-1 при охлаждении до 18 °С. Повторные нагревы показали, что величина эффекта плавления резко уменьшается.

Добавка к СН-10 буры как инициатора кристаллизации (в условиях проведения опытов, т.е. в интервале 13-50 °С, бура находилась в составе смеси в кристаллическом состоянии, что следует из [6, с.1461-1469]) и этиленгликоля (роль которого окончательно не выяснена) приводит к некоторому повышению устойчивости состава как аккумулятора тепла (холода).

Таблица 2

Относительная величина площадей полупиков охлаждения аккумуляторов тепла

Номер цикла	Относительная величина площадей, % для АКК					
	6	7	8	9	10	11
1	100,0	100,0	100,0	41,6	100,0	100,0
2	100,0	90,7	89,6	42,1	97,4	94,4
3	90,7	79,6	77,5	56,3	88,6	97,0
4	92,6		62,9	71,5	86,3	87,8
5	78,0	75,8	58,8	40,1	73,9	99,0
6	79,7	75,2		43,0	71,3	97,0
7	80,8	73,8		52,0	69,4	96,8
8	80,8			57,6		98,9
9	82,5	70,5		65,1		77,2
10	72,2	78,3				78,5
11	71,4					74,7
12	74,3	76,8				74,4
13	76,9	77,2				73,1
14	76,4	71,9				83,3
15	73,7	81,3				75,6
16	66,0					78,5
17	54,0					79,0
18	51,5					79,8
19						80,3
20						70,5
25						66,0
30						64,6
35						49,5
40						54,2

Составы, не содержащие буры, абсолютно непригодны в качестве аккумуляторов – они не кристаллизуются. Наилучшие результаты были получены при добавке буры в количестве 3 %. Подобное замечание относится и к образцам, не содержащим этиленгликоля, так как у них очень мал эффект кристаллизации.

Отрицательное влияние оказывает на процесс кристаллизации силикат натрия, резко увеличивая переохлаждение образца и ускоряя последующую потерю его устойчивости. Аналогично ведет себя и сода. Учитывая то обстоятельство, что в качестве центров кристаллизации можно использовать асбест [13], диоксид кремния [15], а добавка глины способствует диспергированию кристаллов в объеме смеси [10], мы в качестве добавки, соединяющей в себе свойства асбеста, глины и  $\text{SiO}_2$ , использовали диатомит Камышловского месторождения с размером частиц до 100 мкм.

В одном из патентов [13] отмечено, что в составе аккумулятора может присутствовать вода в количестве от 0,2 до 20 %. Нами было смоделировано 2 состава (АКК-10 и 11), содержащих 10 и 24 % воды от массы СН-10, что соответствовало ~ 7 и 17 % от массы образца. На диаграмме растворимости (рис. 1) это соответствует точкам 2 и 3. С точки зрения воспроизводимости свойств (т.е. обратимости фазового перехода), составы, содержащие повышенное количество воды, были более устойчивы (см.рис. 2), по видимому, вследствие большей гомогенизации смеси, однако при этом уменьшилась об-

щая величина эффектов плавления и кристаллизации. Поэтому в качестве модельного образца, рекомендуемого нами для употребления и дальнейшей модернизации с целью нахождения оптимума состава и свойств, был выбран образец АКК-7.

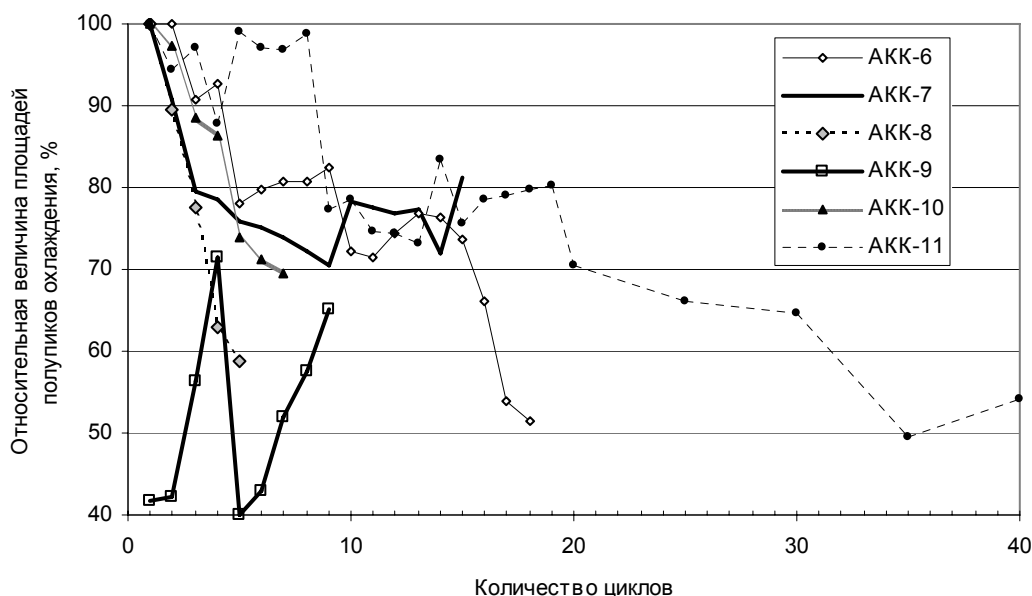


Рис. 2. Обратимость процессов "нагрев-охлаждение" различных аккумуляторов тепла как функция числа циклов

Вопрос об оптимизации состава и свойств остается открытым и по той причине, что заключение о пригодности АКК может быть сделано после натурных испытаний в циклах "нагрев-охлаждение".

По ряду причин не удалось провести испытаний рекомендуемого нами состава в реальных теплицах. Однако предварительные расчеты теплового баланса пленочных и стеклянных теплиц с АКК показали возможность регулирования температуры в пределах  $\pm 10$  °C от окружающей среды, обеспечивая комфортные условия роста растений.

### Заключение

Установлена возможность преодоления негативных явлений, связанных с необратимостью перехода мирабилит - безводный сульфат натрия (образование гептагидрата, склонность к переохлаждению), что открывает реальные пути использования составов на основе мирабилита в качестве теплоаккумулирующих материалов для теплиц.

Рекомендуемый к применению состав может рассматриваться как основа для дальнейшей его модернизации с целью оптимизации состава и свойств с точки зрения обратимости при длительном использовании.

Ситуация на рынке сульфата натрия и цены на него благоприятствуют использованию его в теплоаккумулирующих составах.

### Список литературы

- [1] Бекман Г., Гилли П. Тепловое аккумулирование энергии. М.: Мир, 1987. 272 с.
- [2] Дибиров М.А., Мозговой А.Г. и др. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов // ЖПХ. 1993. Т. 66. В. 6. С.1210-1216.

- [3] Шихеева Л.В., Зырянов В.В. Сульфат натрия. Свойства и производство. Л.: Химия, 1978. 240 с.
- [4] Международная таблица, 1987.
- [5] Термические константы веществ / Под ред. В.П.Глушко, М.: ВИНТИ АН СССР. 1965-1982. В.1-10.
- [6] Справочник по растворимости солевых систем. Т. III. Двухкомпонентные системы. Элементы I группы и их соединения // Здановский А.Б., Соловьева Е.Ф. и др. Л.: Госхимиздат, 1961. 2226 с.
- [7] Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
- [8] Methods and compositions for storing coolnes capacity: Заявка 0428801 ЕПВ.Из РЖ Химия, 1992. № 9. И128 П.
- [9] Исследование энергоемких теплоаккумулирующих веществ. Исследование термохимических свойств веществ. Моск. гос.ун-т (МГУ). Рук. Витинг Л.М. // Отчет № 02827027197. М., 1982. 19 с. Из Сб. реф. НИР и ОКР, ВНТИЦ, 1983. 31.15.83.023.
- [10] Bulgrin R., Naumann R., Emons H.-H., Holfter U. // J.Therm.Anal. 1991. V. 37. № 1. P. 155-169.
- [11] Sohns J., Seifert B., Nahne E. // Int. J. Thermophys. 1981. V. 2. № 1. P. 71-87.
- [12] Заявка 58-117273 Япония. Состав, аккумулирующий тепло / Тадэкума Синъити, Тагути Тэцуо, Такахаси Хироси, Сасагэ Дэнкити. № 56-214383. Из РЖ Химия, 1984. № 12. Л53 П.
- [13] Заявка 61-272281. Состав, аккумулирующий тепло / Кагэяма Икудзо. № 60-115111. Из РЖ Химия, 1988. № 6. Л72 П.
- [14] Заявка 62-112679 Япония. Теплоаккумулирующий состав / Кудо Ясуо, Матида Икухико, Такэда Такэси. № 60-251352. Из РЖ Химия, 1988. № 11. Л82 П.
- [15] Li Gyong Hui, Kim Sung Chol, Li Sung Hwan. Исследование декагидрата сульфата натрия как аккумулятора тепла // Chem. and Chem.Eng. 1990. № 5. P. 25-27. Из РЖ Химия, 1991. № 10. Б3044.
- [16] Sun Xinquan, Gong Yuqiu, Xu Baoqing. Скрытая теплота материалов, используемых для аккумуляирования термической энергии. Система с декагидратом сульфата натрия // Hangzhon Univ. Natur. Sci. Ed. 1990. V. 17. № 2. P. 193-200. Из РЖ Химия, 1991. № 6. Б3055.
- [17] Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1977. 272 с.