

VYUŽITÍ HEXAHYDRÁTU DUSIČNANU HOŘEČNATÉHO PRO AKUMULACI TEPELNÉ ENERGIE

Pavla Honcová, Galina Sádovská, Radim Pilarš

Univerzita Pardubice, Katedra anorganické technologie, Doubravice 41, 532 10 Pardubice

Souhrn

Hexahydrát dusičnanu hořečnatého byl zvolen jako vhodný materiál pro akumulaci tepelné energie díky své teplotě a entalpii tání. Mnohonásobné opakování cyklu ohřev-chlazení vykazuje podchlazení 29,7 K. Z tohoto důvodu byla použita nukleační činidla snižující podchlazení (AlO(OH), BaO, BaO₂, Ba(OH)₂·8H₂O, BaCO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, Sr(OH)₂ a SrCO₃). Jako nejvhodnější nukleátor se jeví hydroxid strontnatý.

1. ÚVOD

Hydratované soli jsou díky vhodným teplotám tání a vysokým entalpiím fázové změny (100-300 J g⁻¹) velmi často testovány pro jejich možné využití při uchovávání tepelné energie. I když základní parametry tyto látky splňují, setkáváme se s problémy, které použitelnost vylučují. Příkladem je podchlazení převyšující i 70 °C. Toto chování je možné potlačit přidávkem jiné hydratované soli nebo nukleačních zárodků inertní složky /1/.

Hexahydrát dusičnanu hořečnatého (Mg(NO₃)₂·6H₂O, dále jen MNH) krystalizuje v monoklinickém uspořádání s hustotou pevné a kapalné fáze 1.636 (298,15 K) a 1.55 g cm⁻³ (367,15 K) a tepelnou vodivostí 0.611 (310,15 K) a 0.490 Wm⁻¹K⁻¹ (368,15 K) /1/. Během ohřevu od pokojové teploty lze na DSC křivkách pozorovat dva oddělené endotermní efekty. První z nich odpovídá změně modifikace při 344-346.15 K s entalpií $\Delta_{\text{trs}}H = 3.1-3.2$ kJ mol⁻¹ a druhý při teplotě 362.2-368.15 K náleží tání soli s entalpií $\Delta_{\text{fus}}H$ od 38.5 do 42.8 kJ mol⁻¹ /2/-/4/. Tyto základní informace spolu se stanovením tepelné kapacity byly podrobně studovány v několika pracích /4/-/6/.

Dlouhodobý test MNH se 75 opakováními ohřev-chlazení a testy nukleačních činidel jsou náplní této prezentace.

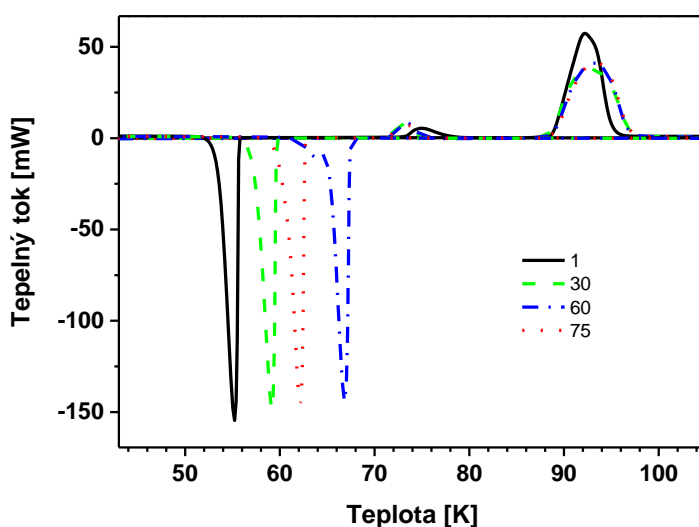
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechna použitá nukleační činidla spolu s MNH byla použita v čistotě p.a. MNH byl po otevření skladován v lednici z důvodu zachování konstantního obsahu krystalové H₂O. Přesné množství hydrátové vody bylo chelatometricky stanoveno na 6,07 molů. Struktura MNH byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou (Bruker AXE) při 298,15 K.

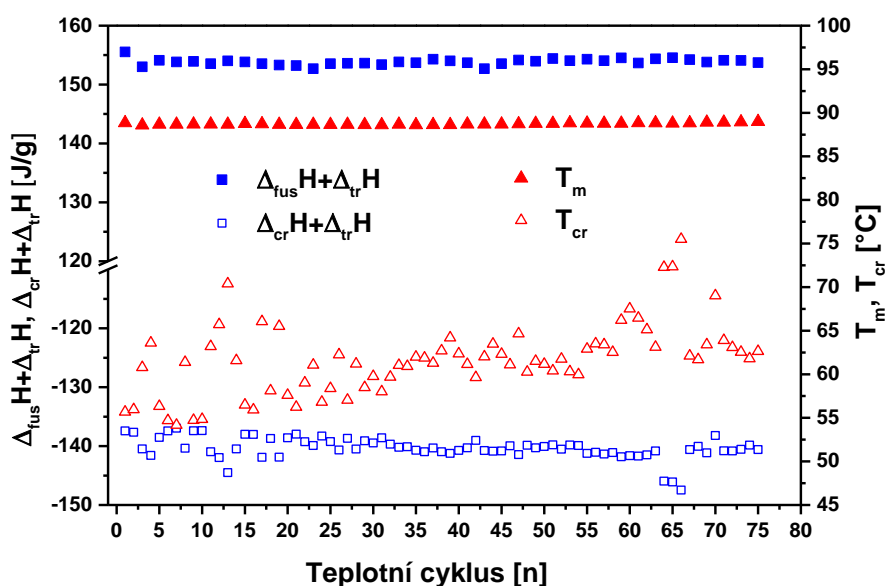
Kalorimetrická měření byla provedena na DSC Pyris 1 (Perkin-Elmer, USA) s Intracooler 2P. Kalorimetr byl kalibrován na teploty tání čistých kovů (Hg, Ga, In, Sn, Pb a Zn) a entalpická změna byla kalibrována na entalpii tání india. Experimenty byly prováděny v teplotním rozsahu 273,15-383,15 K s rychlostí ohřevu a chlazení 10 K min⁻¹. Samotný MNH a následně směsi MNH a nukleačního činidla byly předloženy do uzavřeného hliníkového kelímku a proměřeny v atmosféře suchého dusíku s průtokem 20 cm³ min⁻¹. Samotný MNH byl dlouhodobě proměřen pro 75 cyklů ohřevu a chlazení. U studovaného materiálu ve směsích s 1 % nukleačních činidel bylo provedeno měření 4 cyklů. Následně u slibných složení byly provedeny dlouhodobé experimenty s 50 cykly.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Častým problémem u „phase change“ materiálů (PCM) je podchlazení, které bylo identifikováno i v případě MNH. Při opakovaném ohřevu a chlazení 75x došlo k průměrnému podchlazení 29,7 K. Záznam 1., 30., 60. a 75 cyklu je znázorněn na Obr. 1. Zde je v případě ohřevu patrný malý efekt odpovídající (s)-(s) fázové změně modifikace, který je následován druhým, výrazně větším efektem zahrnujícím tání MNH. Při chlazení taveniny dochází ke vzniku podchlazení a splynutí obou efektů do jednoho píku. Vývoj entalpií a teplot tání ($\Delta_{fus}H$, T_m) a krystalizace ($\Delta_{cr}H$, T_{cr}) je zachycen na Obr. 2, kde je zřetelně vidět nárůst podchlazení s rostoucím počtem ohřevů a chlazení.

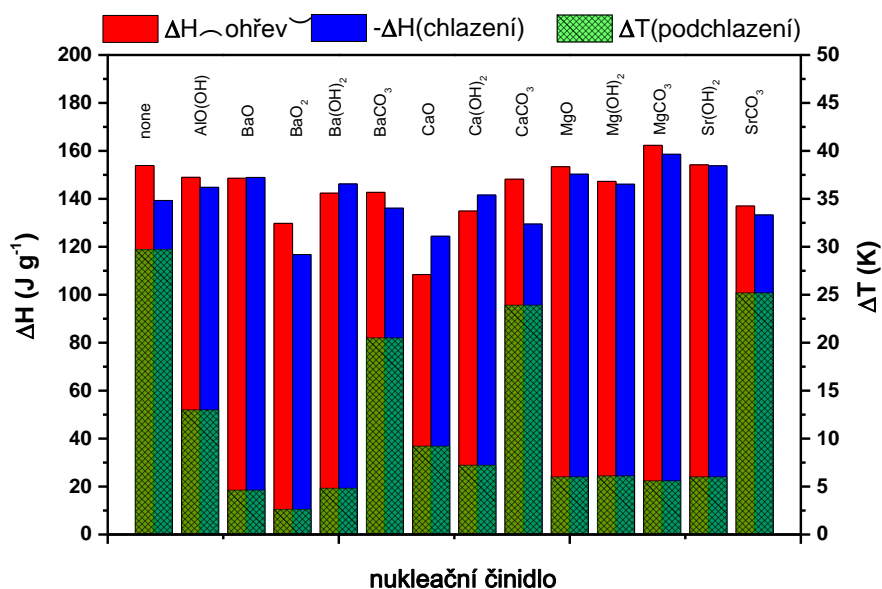


Obr. 1: Ukázka DSC záznamu vybraných cyklů ohřev-chlazení (číslo kroku) čistého MNH.

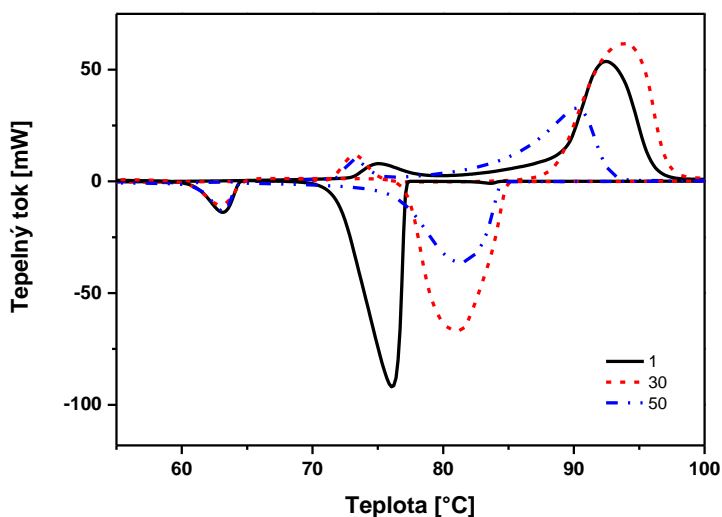


Obr. 2: Suma enthalpických změn při ohřevu ($\Delta_{fus}H + \Delta_{tr}H$) a chlazení ($\Delta_{cr}H + \Delta_{tr}H$) spolu s teplotou tání a krystalizace (T_m a T_{cr}) v závislosti na množství teplotních cyklů pro čistý MNH.

Na základě informací uvedených v článku /1/ byly testovány slibné nukleační přísady ze skupiny neizostrukturních látek. MNH s příměsí 1% nukleátoru byl podroben čtyřem cyklům ohřev-chlazení a průměrné hodnoty entalpií a podchlazení byly zpracovány do grafické podoby na Obr. 3, ze které vyplývá, že mezi nejzajímavější nukleační činidla patří BaO , $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Mg(OH)_2$ a $Sr(OH)_2$.

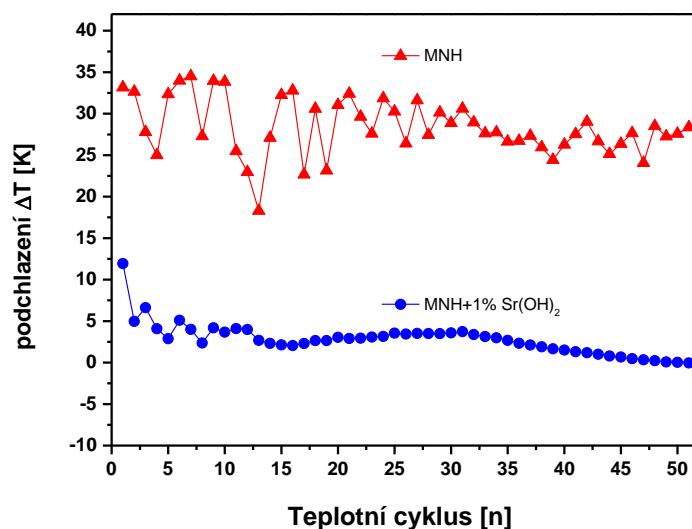


Obr. 3: Srovnání hodnot entalpií tání a krystalizace (ΔH) spolu s podchlazením (ΔT) pro čistý MNH a s 1% přidavkem nukleačních činidel. Jedná se o průměrné hodnoty ze 4 cyklů.



Obr. 4: Potlačení podchlazení MNH pomocí přidavku 1% $Sr(OH)_2$.

Tyto příměsi byly podrobněji zkoumány opakováním 50 cyklů. Nejlepší výsledek byl dosažen pro příměs $Sr(OH)_2$. Výsledné potlačení podchlazení je viditelné ze záznamu 1., 30. a 50. cyklu, který je uveden na Obr. 4. Průměrná hodnota podchlazení je pro tuto příměs 2,8 K. Pokles podchlazení v prvních cyklech a jeho dlouhodobá stabilita je zřejmá z Obr. 5.



Obr. 5: Snížení podchlazení MNH přidávkem 1% Sr(OH)₂.

LITERATURA

- /1/ Lane GA. Low temperature heat storage with phase change materials. Int J Energy Res 1980;5:155–60.
- /2/ Cantor S. DSC study of melting and solidification of salt hydrates. Thermochim Acta. 1979;33:69-86.
- /3/ Naumann R, Emons HH, Köhnke K, Paulik J, Paulik F. Investigation on thermal behaviour of Mg(NO₃)₂·6H₂O. J Therm Anal. 1988;34:1327-1333.
- /4/ Sadovska G, Honcova P, Pilar R, Oravova L, Honc D. J Therm Anal Calorim. 2016;124: 539-546.
- /5/ Riesenfeld EH, Milchsack C. Versuch einer Bestimmung des Hydratationsgrades von Salzen in konzentrierten Lösungen. Z Anorg Chem. 1914;85:401-429.
- /6/ Zhdanov VM, Shamova VA, Drakin SI. Heat capacity of crystal hydrates of magnesium, aluminum, calcium, nickel, and lanthanum nitrates and copper sulfate pentahydrate. Deposited Doc. VINITI. 1976;2874-76:1-10.

USE OF Mg(NO₃)₂·6H₂O FOR THE THERMAL ENERGY STORAGE

Pavla Honcová, Galina Sádovská, Radim Pilař

University of Pardubice, Department of Inorganic Technology, Czech Republic

Magnesium nitrate hexahydrate is suitable compound for the thermal energy storage because of its temperature and enthalpy of fusion. The repeating of heating-cooling cycle showed supercooling 29.7 K. From this reason, the group of the promising non-isostructural nucleators (AlO(OH), BaO, BaO₂, Ba(OH)₂·8H₂O, BaCO₃, CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, MgO, Mg(OH)₂, MgCO₃, Sr(OH)₂ a SrCO₃) was tested in 1% addition. The strontium hydroxide seems to be the most effective nucleator.

Key words: magnesium nitrate hexahydrate, energy storage, supercooling, nucleating agent