



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127499** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C09K 5/00
C09K 5/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2018 00558</p> <p>(22) Дата подання заявки: 19.01.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.08.2018</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.08.2018, Бюл.№ 15</p>	<p>(72) Винахідник(и): Жарков Віктор Якович (UA), Жарков Антон Вікторович (UA), Лазуренко Олександр Павлович (UA), Черкашина Галина Ігорівна (UA), Речина Ольга Миколаївна (UA), Шалигіна Ольга Валеріївна (UA), Хромишев Віталій Олександрович (UA), Хромишева Олена Олександрівна (UA), Бож'єв Микита Валерієвич (UA), Шаров Сергій Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): МЕЛІТОПОЛЬСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Гетьманська, 20, м. Мелітополь, Запорізька обл., 72312 (UA), Жарков Віктор Якович, вул. Гетьманська, 137, кв. 13, м. Мелітополь, Запорізька обл., 72319 (UA)</p>
--	--

(54) ТЕПЛОАКУМУЛЮЮЧИЙ МАТЕРІАЛ НА БАЗІ МІРАБІЛІТУ

(57) Реферат:

Теплоакumulюючий матеріал на базі мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в якому мірабіліт (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ має невривноважений (перенасичений) стан за рахунок надлишку сульфату натрію Na_2SO_4 дещо більше 44 % мас.

UA 127499 U

Корисна модель належить до відновлюваної енергетики, зокрема до теплоакumuлюючих матеріалів, які можуть бути використані для стабілізації температури контрольованого об'єкта, близької до середовища.

5 Саме у таких випадках, коли енергія використовується при низьких температурах, характерних для середовища, її особливо цінно накопичувати у формі низькопотенційної теплоти (НПТ) [1. Jon Twidell and Tony Weir. Renewable Energy Resources. - London and New York: Taylor & Francis, 2006. - P. 495-499], щоб захистити контрольований об'єкт від перегріву вдень і від переохолодження вночі. В літературі [2. HUANG Jin, KE Xiufang (College of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090); Дослідження та розробка

10 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ як фазовий змінний матеріал] наведено характеристики $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ як матеріалу, що змінює фазу. Описано способи вирішення проблеми переохолодження та розділення. Узагальнюються ефекти різних факторів на швидкість кристалізації, на вибір зароджувальних і загущувальних джерел. Гарний матеріал для нагріву накопичувача від джерела НПТ.

15 Відомий ТАМ [3. Патент 34028 UA. МПК C09K5/06. Теплоакumuлюючий матеріал. - Опубл. 15.02.01. Бюл. № 1], який містить (мас. %) церезин 74-87 %, саліцилову кислоту 9-21, кварцовий пісок 3,1-3,8, формальдегід 0,9-1,2. Густина запасання енергії 181-191 кДж/кг, температура зарядки теплоакumuлюючого матеріалу 156-159 °С. Недоліки даного матеріалу - висока температура фазового переходу (156-159 °С), що унеможлиблює його використання для

20 акумулювання НПТ.

Відомий ТАМ [4. Патент 4604223 USA, МПК C09K 5/06; опубл. 5.08.86], який містить гексагідрат магнію хлориду та ініціатор утворення зародків, що змішаний з гексагідратом магнію хлориду, вибраний з групи сполук магнію силікат, натрію метасилікат, гідрат кальцію силікату, силіцію карбід, кальцію карбонат та їх похідних, загальна кількість згаданого ініціатора складає

25 0,01-10 мас. ч. Недоліки даного матеріалу полягають у високій температурі зарядки, не менш 120 °С, що ускладнює його застосування для акумулювання НПТ.

Відомий ТАМ [5. Патент 4465611 USA. C09K 5/06. Heat storage material / Michio Janadori, Seigo Miyamoto, Keiichi Koike (Японія). - Опубл. 14.08.84], що містить гексагідрат кальцію хлориду - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а також компоненти, що є ініціаторами кристалізації з температурою

30 фазового переходу 30 °С. Недоліком даного ТАМ є низька теплота фазового переходу, що зумовлює низьку густину запасання енергії (170 кДж/кг).

Відомий композиційний ТАМ [6. Патент 2042695 RU. МПК⁶ C09K 5/06. Теплоакumuлюючий материал и способ его получения. - Опубл. 27.08.95], що містить пористу матрицю - силікагель з розміром пор 10-100 нм, в яких розподілені кристали гексагідрату кальцію хлориду $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ того ж розміру. Температура зарядки даного ТАМ (розкладання гексагідрату кальцію хлориду до $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) складає 0-30 °С. Недоліки даного

35 ТАМ полягають в низькій теплоті дегідратації $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при відщеплюванні тільки 4 молекул H_2O , а отже, в низькій густині запасання енергії та високій вартості робочої речовини.

Найближчим аналогом за технічним складом і результатом, що досягається, є корисна модель [7. Патент 81607 UA. МПК⁶ C09K5/00. Композиційний теплоакumuлюючий матеріал.- Опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13], що складається з пористої матриці силікагелю, в порах якої розподілений сорбент води - натрію сульфат Na_2SO_4 при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: силікагель 10-90, натрій сульфат 90-10. Недоліком даного ТАМ (в складності його приготування) є його висока вартість.

40

45 В основу корисної моделі поставлено задачу створення нового ТАМ на базі природного мінералу (простого в приготуванні), придатного для стабілізації температури на заданому рівні, при забезпеченні високої теплової ємності і відсутності переохолодження, наприклад, в приватній неопалювальній теплиці.

Поставлена задача вирішується тим, що теплоакumuлюючий матеріал на базі мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, згідно з корисною моделлю, має невірноважений стан за рахунок надлишку сульфату натрію Na_2SO_4 дещо більше 44 % мас.

50

Плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді відбувається при 32 °С з поглинанням тепла і наступним його виділенням при кристалізації охолодженого розчину. Для усунення значного переохолодження звичайно використовують композиційні ТАМ із компонентами, які є ініціаторами кристалізації. В корисній моделі запропоновано використовувати перенасичений розчин мірабіліту, коли частина кристалів так і не зможе розчинитися, їм просто не вистачить власної кристалізаційної води. Ці кристали забезпечать невірноваженість розчину мірабіліту, яка автоматично запустить кристалізацію при зниженні температури нижче меншої граничної

55 величини. Тепло під час цієї реакції гідратації-дегідратації становить 250 кДж/кг, або 650 МДж/м³ [1, С.499]. Це створює можливість підтримки в приватних неопалювальних теплицях

60

температурного режиму, оптимального для вирощування рослин, оберігаючи їх від перегріву в денні години і від заморозків вночі. Розміщення солі в теплиці в декількох спеціальних, відносно нескладних контейнерах (пластикових каністрах чи навіть у петфлягах) може забезпечити зниження температурних перевантажень в нічний час і в період максимальної сонячної активності вдень.

5

Наведемо розрахунковий приклад.

Процентний склад теплоакumuлюючого матеріалу, що заявляється, визначаємо наступним чином [8. Гольдфарб Я.Л. Кристаллогидрати // Сб. задач и упражнений по химии / Я.Л. Гольдфарб, Ю.В. Ходаков, Ю.Б. Додонов. - 3-е изд. - М.: Просвещение, 1984. - С. 23-24].

10

Визначаємо молярну масу чистого сульфат натрію Na_2SO_4

$$2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 46 + 96 = 142.$$

Визначаємо молярну масу декагідрат натрію сульфат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$(46 + 96) + 10 \cdot 18 = 142 + 180 = 322.$$

Попередньо визначаємо процентний склад врівноваженого мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

15

Частка % мас. сульфат натрію Na_2SO_4 у врівноваженому мірабіліті становить $100 \cdot (46 + 96) / 322 \cdot 142 / (322) = 44$ % мас.;

частка % мас. кристалізаційної води у врівноваженому мірабіліті становить $100 \cdot 180 / (322) = 56$ % мас.

20

При прокалюванні проби із 322 г врівноваженого мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ виділиться кристалізаційної води

$$(322 \cdot 56) / 100 = 180 \text{ г,}$$

і залишиться сульфату натрію Na_2SO_4 $322 - 180 = 142$ г.

25

Беремо на пробу 322 г мірабіліту і нагріваємо його до повного випаровування кристалізаційної води. Якщо залишкова маса збезводненого мірабіліту становитиме дещо більше 142 г, наприклад 145 г, то процентний вміст Na_2SO_4 становитиме $100 \cdot 145 / 322 = 45$ % мас. Отже мірабіліт перенасичений і придатний для використання як ТАМ. Якщо залишкова маса збезводненого мірабіліту становитиме 142 г і менше, то процентний склад мірабіліту не відповідатиме вимогам до ТАМ.

30

Попередні розрахунки теплового балансу плівкових теплиць показали можливість регулювання температури в межах ± 10 °С від температури навколишнього середовища, забезпечуючи комфортні умови росту рослин при забезпеченні високої теплової ємності і відсутності переохолодження [9. Коган Б.С. Теплоаккумулирующий материал на основе сульфата натрия / Б.С. Коган, К.В. Ткачев, В.М. Шамриков // АВОК. - 2001. - № 3 - С. 14-18]. Так, наприклад, для зниження (підвищення) температури повітря на 10 градусів в теплиці 3×6×3 м з урахуванням акумулювання тепла в ґрунті і матеріалом теплиці, необхідно близько 25 кг мірабіліту, вартість якого становить 6000 грн/т.

35

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

40

Теплоакumuлюючий матеріал на базі мірабіліту (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який **відрізняється** тим, що мірабіліт (декагідрат натрію сульфат) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ має невірноважений (перенасичений) стан за рахунок надлишку сульфату натрію Na_2SO_4 дещо більше 44 % мас.

45

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601