

АККУМУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ КОМПОЗИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ «СИЛИКАГЕЛЬ – СУЛЬФАТ НАТРИЯ»

Сухой К.М. кандидат химических наук, доцент, Сухой М.П. кандидат технических наук, профессор, Козлов Я.Н. кандидат технических наук, Коломиец Е.В. аспирантка, Белянская Е.А. кандидат технических наук, Чупейдо В.Г. кандидат технических наук, доцент.
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изучены свойства композитных сорбентов «силикагель – сульфат натрия». Показана корреляция состава, структуры, кинетики адсорбции воды и их эксплуатационных характеристик, как теплоаккумулирующего материала. Установлено, что их теплоаккумулирующая способность составляет 0,36 кВт·ч/кг (258 кВт·ч/м³).

The composite sorbents “silicagel – sodium sulphate” are studied. The correlation of their composition, structure, water adsorption kinetic and operating characteristic as heat storage material is shown. The heat storage capacity is stated to be 0,36 kw-hr/kg (258 kw-hr/m³).

Ключевые слова: композитный сорбент, адсорбция, теплоаккумулирующий материал, теплоаккумулирующая способность.

Инициативы мирового сообщества по сокращению выбросов диоксида углерода и других парниковых газов стимулируют не только поиск альтернативных источников энергии, рационализацию использования высоких температур в промышленности, транспорте и в быту, но и аккумуляцию тепловой энергии, в том числе, низкопотенциальной (низкотемпературной). Одним из технических решений при этом является адсорбционное преобразование тепловой энергии. Тем не менее, текущее состояние технического уровня в данной области нельзя признавать удовлетворительным вследствие низкого качества применяемых адсорбентов [1]. В последнее время попытки их усовершенствования сосредоточились на синтезе и исследовании композитных сорбентов «пористая матрица – соль» вследствие их повышенной сорбционной емкости к обычным рабочим жидкостям [2 – 5]. В качестве матрицы при этом широко используют силикагель, а адсорбтивом является водяной пар [1]. Очевидно, что аккумуляция тепловой энергии композитными сорбентами основано на трех механизмах: емкостном, фазово-переходном и адсорбционном. Тем не менее, присутствие кристаллической соли в матрице способствует не только росту сорбционной емкости, но и к качественному изменению кинетики сорбции [1].

В представляемой работе изучены свойства (состав, структура, кинетика адсорбции водяного пара) композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия» и его эксплуатационные характеристики в качестве теплоаккумулирующего материала.

Методика эксперимента

Композитный сорбент «силикагель – сульфат натрия» синтезировали по методике, описанной в [6]. Дифференциально-термический анализ проводили с использованием дериватографа Q-1500Д системы Паулик-Паулик-Эрдей в динамичном режиме в диапазоне температур 20...1000 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин. Масса образцов составляла 200 мг. ИК-спектры регистрировали на UR – 20. Широкоугольные рентгенограммы получены с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 с геометрией съемки на просвет (метод Дебая-Шеррера), в излучении медного анода ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) и никелевым фильтром в отраженном пучке. Регистрацию рассеянного излучения выполняли с помощью сцинтилляционного счетчика в режиме шагового сканирования в интервале углов рассеяния от 2 до 40 градусов [7]. Для исследования кинетики сорбции воды композитным сорбентом использовали установку, описанную в [8].

Испытания эффективности синтезированных композитных сорбентов проводились на экспериментальной установке, схема которой изображена на рис. 1. Установка состоит из теплоизолированной трубы (1), заполненной теплоаккумулирующим материалом (2), сквозь который с помощью компрессора (3) подают воздух. За компрессором расположен нагреватель (4) для регулирования температуры воздуха. В установку вмонтированы термометры (Т) для контроля температуры воздуха на входе, выходе, по зонам теплоаккумулятора и снаружи. Изменение массы в процессе испытаний регистрировали с помощью весов (5). Расход воздуха поддерживали на уровне 50

$m^3/\text{год}$, а его влажность – 70 - 80 %. Масса теплоаккумулирующего материала до адсорбции составляла 3,5 кг.

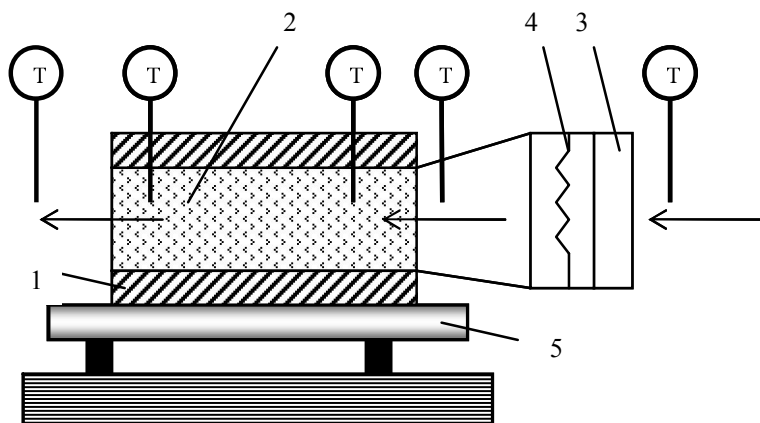


Рис. 1 – Экспериментальная установка для исследования теплоаккумулирующих материалов

Количество теплоты, выделившейся во время адсорбции композитным сорбентом воды, можно рассчитать по формуле:

$$Q_{\text{сорбції}} = C_p \cdot \rho \cdot \Delta T \cdot V \quad (1)$$

где $C_p = 1,012$ – средняя изобарная теплоемкость сухого воздуха, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$;

$\rho = 0,825$ – средняя плотность воздуха, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\Delta T = 60$ – перепад температур воздуха на входе та на выходе трубы с теплоаккумулирующим материалом, К ;

$V = 90$ – объем воздуха, прошедший через композитный сорбент, м^3 .

Теоретическое значение теплоаккумулирующей способности композитного сорбента воды можно вычислить по формуле [9]:

$$Q = \Delta h \cdot \rho \cdot C \cdot \left(\frac{1000}{M_w} \right) \cdot \left(\frac{1}{3600} \right) \quad (2)$$

где $\Delta h \cong 60$ – теплота адсорбции пари воды, $\text{кДж}/\text{моль}$;

$\rho = 720$ – насыпная плотность композитного сорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$C = 44\%$ – максимальная влагоемкость;

$M_w = 18$ – молярная масса воды, $\text{г}/\text{моль}$.

Результаты и обсуждение

Композит после десорбции при нагревании не только до 140 , но и до 1000 $^{\circ}\text{C}$, теряет только 2 % массы. Потеря массы композита после адсорбции влаги воздуха наблюдается в диапазоне температур от 32°C до 100°C и составляет 46 %. Различия теплофизических свойств исследованных композитных сорбентов от свойств массивных кристаллогидратов подтверждает дифференциально-термический анализ 10-водного ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и безводного сульфата натрия, а также высушенного до постоянной массы при 100°C силикагеля марки КСМ, который можно рассматривать, как аналог кремний-кислородной матрицы изученных композитов. Безводный сульфат натрия при нагревании до 1000 $^{\circ}\text{C}$ теряет 5% массы в интервале температур 175 – 200 $^{\circ}\text{C}$. Для 10-водного сульфата натрия потеря массы составляет 54 % в диапазоне 75 – 140 $^{\circ}\text{C}$. Потеря массы силикагеля марки КСМ, связанная с удалением адсорбированной воды, при нагревании до 1000 $^{\circ}\text{C}$ равна 15%.

Вывявленные закономерности можно объяснить различиями сорбционных свойств композита „силикагель – сульфат натрия”, массивной соли, и силикагеля, а также линейной суперпозиции их свойств, рассчитанной по формуле:

$$m_{\Sigma} = a \cdot m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + (1 - a) \cdot m_{\text{SiO}_2} \quad (3)$$

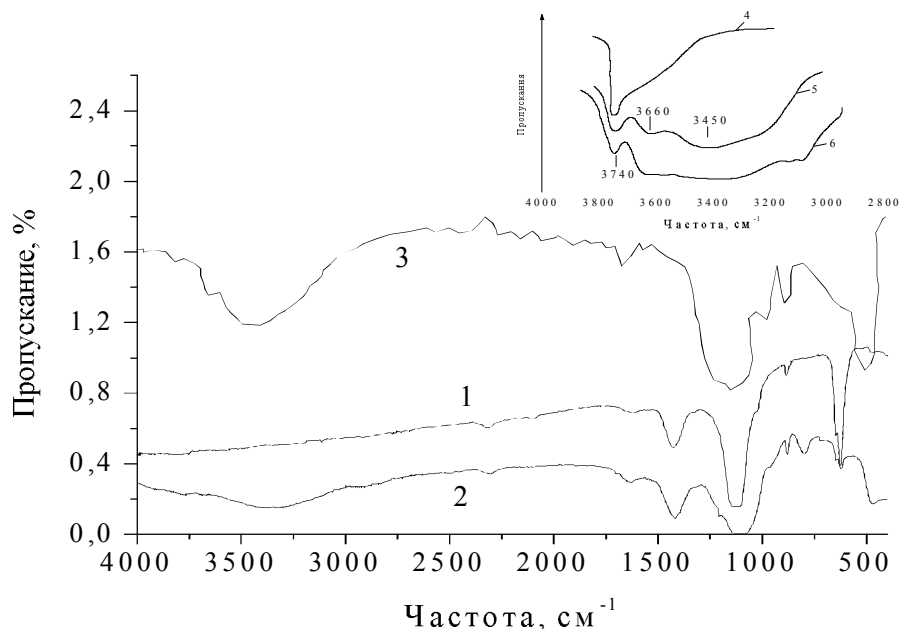
где a – массовая доля сульфата натрия в композите $a = 0,44$;

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, m_{SiO_2} – количества воды (г), поглощаемой 1 г массивной соли Na_2SO_4 1 г силикагеля

соответственно, $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,27$, $m_{\text{SiO}_2} = 0,18$.

Сорбционная емкость «чистого» силикагеля составляет 0,18 г/г, массивного сульфата натрия – 1,27 г/г, композита „силикагель – сульфат натрия” – 0,85 г/г, а линейная суперпозиция сорбционной емкости механической смеси силикагеля и сульфата натрия – 0,66 г/г. Таким образом, сорбционные свойства синтезированных композитных сорбентов "силикагель – кристаллогидрат" не являются линейной комбинацией свойств силикагеля и массивной соли. Следовательно, синтезированные композитные сорбенты обладают уникальной структурой, повышающей скорости протекания реакция между кристаллогидратами и парами воды в развитых порах кремний – кислородной матрицы.

На рис. 2 представлены ИК-спектры кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) композитных сорбентов "силикагель – сульфат натрия" (2) и силикагеля КСМ (3).



1 – сульфата натрия; 2 – композита „силикагель – сульфат натрия”, после десорбции; 3 – силикагеля КСМ [11]; 4 – полностью дегидратированной поверхности силикагеля; 5 – силикагеля на начальной стадии адсорбции воды и 6 – сильно гидратированной поверхности силикагеля (3) [10]

Рис. 2 – ИК – спектр поглощения

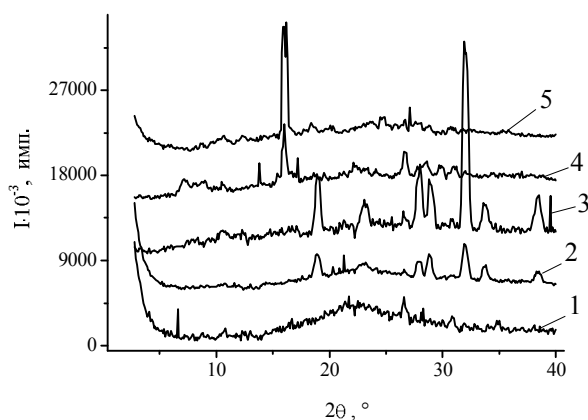
При их сопоставлении можно отметить, что полосы поглощения в области $3000-3200 \text{ см}^{-1}$, характерные для сильно гидратированной поверхности силикагеля (рис. 2, кривая 6), связанные, по-видимому, с колебаниями водородной связи OH-групп силикагеля с атомами кислорода молекул воды, типичны и для синтезированного композита „силикагель – сульфат натрия” (рис. 2, кривая 2). Очевидно, такое взаимодействие происходит не в первый момент адсорбции воды, на что указывает кривая 6 (рис. 2). Синтезированный композит „силикагель – сульфат натрия” имеет ряд полос поглощения в области $1100-900 \text{ см}^{-1}$, типичных для силикагеля (рис. 2), и обусловлены валентными колебаниями связей Si – O в кремний-кислородных тетраэдрах $[\text{Si}_4]^{4-}$. Интенсивные полосы, связанные с деформационными колебаниями в кремний-кислородных тетраэдрах ($470-490 \text{ см}^{-1}$), а также с валентными и деформационными колебаниями гидроксидов ($1500-4000 \text{ см}^{-1}$), типичны для силикагеля и композита „силикагель – сульфат натрия” (рис. 2). В спектрах композита „силикагель – сульфат натрия” присутствуют полосы, характерные для силикагеля и сульфата натрия. Однако, в синтезированном композите „силикагель – сульфат натрия” практически отсутствует интенсивная полоса поглощения в области 3749 см^{-1} , типичная для ИК-спектров веществ, содержащих Si-OH – группы [10, 11]. При этом для композита „силикагель – сульфат натрия” присутствует смещенная широкая полоса $3680-3200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), характерная для силикагеля на начальной стадии адсорбции воды (рис. 2, кривая 5) и сильно гидратированной поверхности силикагеля (рис. 2, кривая 6).

Таким образом, ИК-спектры исследованного композита „силикагель – сульфат натрия” подтверждают его специфическую структурную и минералогическую характеристику, а также позволяют прогнозировать высокие адсорбционные свойства.

Изменение сорбционных свойств кристаллогидратов при их размещении в порах кремний-кислородного скелета может быть связано с взаимодействием соли с матрицей или с ее

диспергированием до наноуровня (размерный эффект). Для оценки вклада этих эффектов использован рентгеноструктурный анализ.

На рис. 3 приведены широкоугольные рентгенограммы силикагеля КСМ, дегидратированных и гидратированных композитного сорбента „силикагель – сульфат натрия” и исходного сульфата натрия.



1 – силикагеля КСМ; 2 – композита „силикагель – сульфат натрия”; 3 – дегидратированный сульфат натрия; 4 – гидратированного композита „силикагель-сульфат натрия”; 5 – гидратированного сульфата натрия

Рис. 3 – Широкоугольные рентгенограммы образцов

На рентгенограмме композита „силикагель – сульфат натрия” (рис. 3, кривая 2) наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллическому сульфату натрия (рис. 3, кривая 3) и силикагеля (рис. 3, кривая 1). В композите „силикагель – сульфат натрия” в дегидратированном состоянии присутствуют микрокристаллы Na_2SO_4 с размером участка когерентного рассеивания на уровне 12 – 17 нм. Следовательно, синтезированные композитные сорбенты представляют собой трехмерный кремнекислородный скелет с развитой системой пор, в которых размещены молекулы кристаллогидрата. Кристаллические фазы взаимодействия соли с кремнийкислородной матрицей не обнаружены.

На рентгенограмме гидратированного композита „силикагель, модифицированный сульфатом натрия” (рис. 3, кривая 4), кроме размерного пика декагидрата сульфата натрия наблюдаются только размерные рефлексы от SiO_2 . Эти пики уже, а их интенсивность меньше, чем для исходной соли (рис. 3, кривая 5). Это может быть результатом либо растворения кристаллогидрата сразу после образования, либо его рентгеноаморфного состояния. Таким образом, распределение нанокристаллитов соли по размерам довольно узко. Это может приводить к быстрому переходу к декагидрату сульфата натрия.

Это предположение подтверждают кинетические кривые сорбции воды при 20 °С композитом силикагель – сульфат натрия по сравнению с массивными солями (рис. 4).

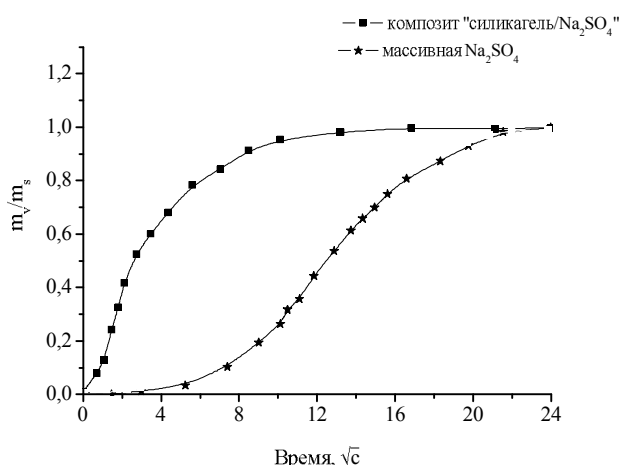


Рис. 4 – Кинетические кривые сорбции воды при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1010,8$ мбар, 20°C

Так, S-образная форма кривых для массивных солей подтверждает гидратацию в кинетическом режиме. Напротив, для композитных сорбентов начальный участок кинетической кривой практически линеен в координатах “ $m/m - \sqrt{t}$ ”, что свидетельствует о диффузионном характере процесса, т. е. лимитирующим фактором является транспорт воды по системе пор силикагеля. Подобные закономерности сохраняются и при температурах 40 и 60 °С. При этом время выхода на плато монотонно снижается с ростом температуры и для массивной соли, и для композитного сорбента.

Химическая реакция воды с дисперсной солью протекает быстро, что является следствием узкого распределения нанокристаллитов соли по размерам. Равновесие для массивных солей достигается значительно позже, чем для композитов.

Далее, проведены испытания композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия» в качестве теплоаккумулирующего материала в установке открытого типа.

На рис. 5 приведены температурные зависимости композитных сорбентов в процессе сорбции воды и температуры воздуха на входе и выходе из системы во времени соответственно.

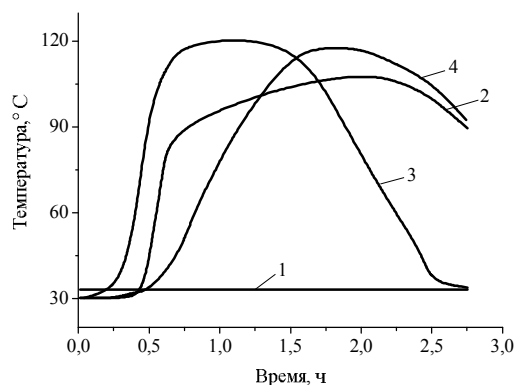


Рис. 5 – Зависимости температуры композитного сорбента “силикагель – Na_2SO_4 ” в процессе сорбции воды на входе (3) и выходе из системы (4) и температуры воздуха на входе (1) и выходе из системы (2) от времени

После непродолжительного прогрева аккумулирующего материала (15 мин.) происходит сорбция воды из воздуха – экзотермический процесс. Температурный градиент сорбции двигается через материал, выходя на уровень насыщения через два часа (рис. 5, кривая 3 и 4). Температура воздуха на выходе из системы поддерживается в интервале 90-115°C в течение двух часов.

Масса теплоаккумулирующего материала после сорбции выросла на 80%, т.е. влагосодержание в композитном сорбенте составляет 44 %.

При обратном процессе десорбции (рис. 6) после начального этапа прогрева материала (1,5 часа) происходит быстрое удаление воды (кривые 2 и 3), а процесс десорбции завершается через 5,5 часов.

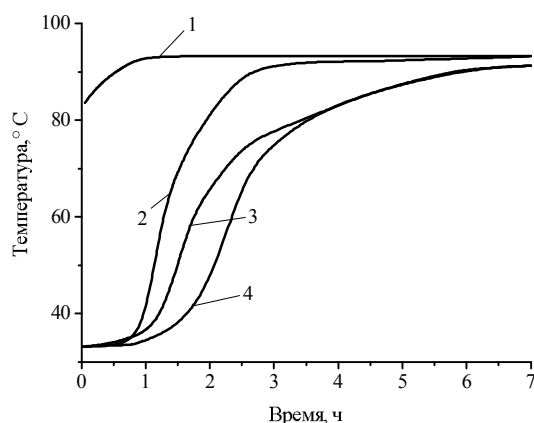


Рис. 6 – Зависимости температуры композитного сорбента “силикагель- Na_2SO_4 ” в процессе десорбции воды на входе (2) и выходе из системы (3) и температуры воздуха на входе (1) и выходе из системы (4) от времени

Следует отметить, что негативные изменения внешнего вида композитного сорбента не наблюдалось в течение 10 циклов. Теплоаккумулирующая способность синтезированных композитных сорбентов, рассчитанная по уравнению (1), составляет 0,36 (кВт·час/кг), или 258 [(кВт·год)/м³], практически совпадает с теоретической, вычисленной по уравнению (2).

Выводы

Изучены композитные сорбенты «силикагель – сульфат натрия». Показано, что их сорбционные свойства не являются линейной комбинацией свойств матрицы и соли.

Выявлена корреляция состава, структуры и кинетики адсорбции водяного пара на композитных сорбентах «силикагель – сульфат натрия». Установлено различие лимитирующих стадий гидратации массивной соли Na₂SO₄ и композитного сорбента – кинетическая и диффузионная соответственно. Показано, что различия свойств массивного декагидрата сульфата натрия и композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия» являются следствием наноструктурированности соли в порах кремнийкислородной матрицы.

Изучены эксплуатационные характеристики композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия», как теплоаккумулирующего материала. Определена его теплоаккумулирующая способность 0,36 (кВт·час/кг), или 258 [(кВт·год)/м³], что свидетельствует о высокой перспективности композитного сорбента «силикагель – сульфат натрия».

Литература

1. Gordeeva L.G., Aristov Yu. I. Composites “salt inside porous matrix” for adsorption heat transformation: a current state-of-the-art and new trends // International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access. – 2012. – P. 1 – 15.
2. Selective water sorbents for multiple application, 1. CaCl₂ confined in mesopores of silica gel: sorption properties /Aristov Yu.I, Tokarev M.M, Cacciola G., et al. // React Kinet Catal Lett. – 1996. – Vol. 59. – P. 325 – 335.
3. A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems / Aristov Yu.I, Restuccia G., Cacciola G., et al. // Appl Therm Engr. – 2002. –Vol. 22. – P. 191–204.
4. Influence of characteristics of methanol sorbents “salt in mesoporous silica” on the performance of adsorptive air conditioning cycle / Gordeeva L.G, Freni A, Restuccia G., et al. // Ind Eng Chem Res. – 2007. – Vol. 46. – P. 2747 – 2752.
5. Sharonov V., Veselovskaya J.V, Aristov Yu.I. Ammonia sorption on composites “CaCl₂ in inorganic host matrix”: isosteric chart and its performance // Int. J. Low Carbon Techn. – 2006. – Vol. 1. – P. 191–200.
6. Сухой К.М., Козлов Я.Н., Коломоец Е.В., Сухой М.П., Прокопенко Е.М. Золь – гель материалы для создания теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом // Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь: Тезисы докладов III Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012: Спб: ООО «Издательство ЛЕМА», 2012. – С. 458.
7. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, И. П. Гомза, Н.Е. Кругляк. – Киев: Наукова думка, 1982. – 295 с.
8. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.
9. P. Gantenbein, S. Brunold, F. Flückiger, U. Frei Sorption Materials for Application in Solar Heat Energy Storage [Электронный ресурс] / Institute für Solartechnik SPF, University of Applied Sciences Rapperswil, Switzerland. – Internet: www.solarenergy.ch.
10. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединений (по инфракрасным спектрам поглощения). – М.: «Наука», 1972. – 176 с.
11. Физико-химические исследования природных сорбентов. под ред. Ф.А. Слисаренко. – Саратов: Саратовский государственный педагогический институт, 1968. – 128 с.