



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[C] (11) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT**

64808

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 09 K 5/06 // F 24 J 3/00
(21) Patenttihakemus — Patentansökning 781830
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 08.06.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 08.06.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 11.12.78
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.09.83
(45) Patentti myönnetty — Patent meddelat 10.01.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 10.06.77
Englanti-England(GB) 24279/77

- (73) IC Gas International Limited, 14 Moorfields Highwalk, London EC2Y 9BS,
Englanti-England(GB)
(72) Peter John Charles Kent, High Wycombe, Buckinghamshire, John Kenneth
Rurik Page, Little Sandhurst, Camberley, Surrey, Englanti-England(GB)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Materiaali lämpöenergian varastoinniseksi - Material för lagring av
värmeenergi

Keksinnön kohteena on materiaali lämpöenergian varastoinniseksi, joka käsittää vähintään yhden hydratoituneen epäorgaanisen suolan, jonka muutoslämpötila vedettömään tai vähemmän hydratoituneeseen muotoon on 10-100°C, ja synteettisen polymeerin, johon hydratoitunut suola tai suolat on dispergoitu.

Lämpöenergiaa varastoivat materiaalit voivat varastoida lämpöenergiaa ominaislämpönä ja/tai sitoutuneena lämpönä. On usein edullista käyttää materiaaleja, jotka varastoivat lämpöenergiaa sitoutuneena lämpönä, koska tämä sallii varastointimateriaalin ottaman tilan minimoimisen. Tämä on edullista esimerkiksi materiaaleilla, jotka toimivat lämpötila-alueella 10-100°C aurinkoenergian varastoinniseksi tai jäähdytettäessä muodostuneen lämmön talteenottamiseksi.

Materiaaleissa, jotka ovat käyttökelpoisia lämpöenergian varastoinniseen sidottuna lämpönä, tapahtuu reversiibeli muutos yhdestä tilasta toiseen tilaan kuumennettaessa luonteenomaiseen muutoslämpötilaan. Tämä muutos voi olla kiinteästä olomuodosta neste-

mäiseen olomuotoon (sulaminen) tai yhdestä kidemuodosta toiseen kidemuotoon (tätä jälkimmäistä muutosta kutsutaan myös sulamiseksi).

Tunnetaan lukuisia hydratoituneita epäorgaanisia suoloja, jotka muuttuvat vedettömään tilaan tai vähemmän hydratoituneeseen muotoon luonteenomaisessa lämpötilassa kuumennettaessa ja palaavat voimakkaammin hydratoituneeseen muotoon jäähdytettäessä.

Piilevänä epäkohtana useita näitä hydratoituja suoloja käytettäessä on epäsuhde faasimuutoksessa, so. muuttumisessa matalan lämpötilan kiinteästä faasista kaksifaasitilaan, jossa kiinteä ja nestemäinen faasi esiintyvät yhdessä. Kaksifaasitilassa kahden faasin tiheyksien ero aiheuttaa niiden erottumisen, mikä rajoittaa niiden kykyä yhtyä uudelleen ja muodostaa yksi ainoa matalan lämpötilan kiinteä faasi. Tämän seurauksena jäähdytyksessä vapautuneen lämmön määrä alenee.

Kahden faasin muodostumista voidaan pyrkiä välttämään siirtymäpisteen yläpuolella säätämällä materiaalin alkuperäistä koostumusta, mutta vieläpä yhteensopivan faasimuunnoksen omaavissa materiaaleissa esiintyy hankaluutena se, että kiinteä faasi pyrkii laskeutumaan ajan mittaan. Tämä rajoittaa sekä muunnoksen kinetiikkaa että energiavaraston tiheyden tasaisuutta säiliössä ja aiheuttaa materiaalin hajaantumista toistuvien lämmitys/jäähdytysjaksojen vaikutuksesta.

On esitetty lämpöenergian varastointimateriaaleja, joissa hydratoitunutta epäorgaanista suolaa on sakeutettu orgaanisen sakeutusaineen avulla, esimerkiksi käyttämällä selluloosapolymeerejä, tärkkelystä, alginaatteja tai epäorgaanisen sakeutusaineen, kuten saven avulla (kuten US-patentissa 3 986 969 on esitetty). Edellä mainitut orgaaniset sakeutusaineet ovat luonnonpolymeerejä (tai niiden johdannaisia) ja ovat ne siten epästabiileja hydrolyysin suhteen sekä bakteerien ja entsyymien vaikutukselle, mikä huomattavasti lyhentää materiaalin käyttöikää. Edellämainitut epäorgaaniset sakeutusaineet ovat stabiilempia, mutta osoittautuu, että näitä sakeutusaineita sisältäviä, lämpöenergiaa varastoivia materiaaleja voidaan käyttää vain erittäin ohuina kerroksina (esimerkiksi paksuus noin 2,5 cm) ja täytyy ne siten sijoittaa vaakatasoon.

Olemme nyt havainneet, että edellä esitetyt vaikeudet voidaan poistaa keksinnön avulla käyttämällä lämpöenergiaa varastoitavaa materiaalia, jossa hydratoitunutta epäorgaanista suolaa, jonka siirtymälämpötila vedettömään tai vähemmän hydratoituneeseen muotoon on alueella 10-100⁰C, dispergoidaan ja suspendoidaan hydrogeeliin, joka on muodostettu vesiliukoisesta synteettisestä polymeeristä, johon liittyy karboksyyli- tai sulfonihapporyhmiä ristiliittyneinä moniarvoisen metallin kationien kanssa.

Eräs tämän materiaalin etu on se, että hydratoitunut epäorgaaninen suola saadaan liikkumattomaksi pieneen tilavuuteen tasaisesti koko geelin alueelle. Tämä minimoi mahdollisesti aiheutuvan erottumisen hydraattifaasin sulamisen jälkeen kiinteään aineen laskeutuksessa seoksen pohjalle. Keksinnön mukaista materiaali käytettäessä ei ole tarvetta sijoittaa sitä mataliin vaakatasossa oleviin astioihin; materiaali voidaan sijoittaa pystysuoriin pylväisiin, joiden korkeudet ovat verrattain suuret (esimerkiksi 50-100 cm).

Keksinnön mukaisen materiaalin toisena etuna on se, että verkkoutettu hydrogeeli voidaan valmistaa in situ vastaavan vesiliukoisen polymeerin tai sen alkalimetalli- tai ammoniumsuolan ja moniarvoisen metallin vesiliukoisen suolan välisen reaktion avulla.

Sopiviin moniarvoisiin metalleihin kuuluvat esimerkiksi kromi, rauta, tina, magnesium ja alumiini. Alumiini ja magnesium ovat suositeltavia niiden vesiliukoisten suolojen helpon saatavuuden vuoksi. Edellä mainittujen metallien sopiviin vesiliukoisiin suoloihin kuuluvat esimerkiksi kloridit, nitraatit tai sulfaatit, joista alumiinisulfaatti ja magnesiumsulfaatti ovat suositeltavia. Moniarvoista metallia käytetään edullisesti määrä, joka riittää reaktioon kaikkien polymeerin happoryhmien kanssa ionisten poikissidosten muodostamiseksi. Täydelliseen reaktioon tarvittava todellinen määrä riippuu sellaisista tekijöistä kuin metallin valenssi, happoryhmien osuus polymeerissä ja polymeerin määrästä materiaalissa. Tyypilliset moniarvoisen metallin määrät ovat 0,5 - 5 prosenttia (laskettuna vesiliukoisen suolan painosta varastointimateriaalin painon suhteen).

Vesiliukoisen polymeerin rungon muodostavat edullisesti akryylihapo- tai metakryylihappoyksiköt, esimerkiksi akryylihapon

tai metakryylihapon homopolymeeri tai kopolymeeri, osittain hydrolysoitu polyakryyliamidi tai polymetakryyliamidi tai niiden alkalimetalli- tai ammoniumsuola. Eräissä toteutuksissa polymeeri sisältää edullisesti 5-50 % (esimerkiksi 10-40 %) karboksyyliiryhmiä, prosenttimäärän perustuessa polymeerirungon toistuvien yksiköiden lukumäärään.

Polymeerin molekyyllipaino voi vaihdella laajoissa rajoissa. Eräissä sovellutuksissa voi olla edullista käyttää verrattain pienen molekyyllipainon (esimerkiksi 100 000 - 500 000) omaavaa polymeeriä, kun taas toisissa sovellutuksissa suuret molekyyllipainot (esimerkiksi 1 000 000 - 8 000 000) ovat suositeltavia.

Vesiliukoista polymeeriä on edullista lämpöenergiaa varastoivassa materiaalissa läsnä verrattain pieni määrä, kuten esimerkiksi 0,5 - 10 % (esimerkiksi 5 %) materiaalin painosta laskettauna.

Sopiviin hydratoituneisiin epäorgaanisiin suoloihin, joita voidaan käyttää esiteltävän keksinnön mukaisesti, kuuluvat esimerkiksi kalsiumkloridiheksahydraatti (jonka sulamispiste on 29°C); natriumsulfaattidekahydraatti (jonka sulamispiste on 32°C); dinatriumvetyfosfaattidodekahydraatti (jonka sulamispiste on $35,5^{\circ}\text{C}$); natriumtiosulfaattipentahydraatti (jonka sulamispiste on 50°C); natriumasetaattitrihydraatti (jonka sulamispiste on 58°C); bariumhydroksidioktahydraatti (jonka sulamispiste on 75°C) ja sinkkinitraattiheksahydraatti (jonka sulamispiste on 35°C).

Aurinkoenergian varastointia varten on hydratoituneen suolan sulamispiste edullisesti alueella $20-90^{\circ}\text{C}$ ja on se edullisesti myrkytön, ei korrosioiva ja helposti saatavaa pienin kustannuksin. Suositeltavia hydratoituneita suoloja, joista jotkut tai kaikki täyttävät edellä mainitut vaatimukset, ovat natriumsulfaattidekahydraatti, dinatriumvetyfosfaattidodekahydraatti, natriumtiosulfaattipentahydraatti ja natriumkarbonaattidekahydraatti.

Eräät edellä mainituista hydratoituneista suoloista jäädytettyinä niiden sulamispisteen alapuolelle pyrkivät muuttumaan alijäähtyneeseen tilaan (jolloin ne eivät muutu takaisin hydratoituneeseen tilaan, ennen kuin lämpötila on teoreettisen sulamispisteen alapuolella). Tällöin voi tuloksena muodostua suolan vähemmän

hydratoitunutta muotoa, jonka seurauksena on vapautuneen energiamäärän väheneminen. Alijäähtymisen välttämiseksi voidaan materiaali siementää esimerkiksi US-patentissa 2 677 243 esitetyn lämmönsiirtomenettelyn avulla, valvomalla huolellisesti koostumuksen aineosien osuuksia tai lisäämällä liukenematonta ytimiä muodostavaa ainetta. Suositeltava ytimiä muodostava aine natriumsulfaattidekahydraattia varten on booraksi, kuten US-patentissa 2 677 664 on esitetty.

Jos ytimiä muodostaa ainetta käytetään, tämä aine, kuten epäorgaaninen suola, dispergoidaan ja suspendoidaan hydrogeeliin ja saatetaan tehokkaasti liikkumattomaksi siinä. Tämä liikkumattomaksi tehdyn ytimiä muodostavan aineen perusteellinen dispergoiminen takaa hydraattifaasin tehokkaan kiteytymisen jäähdytysjakson aikana estäen siten alijäähtymisen.

Keksinnön mukainen lämpöenergiaavarastoiva materiaali sisältää edullisesti hydratoitunutta suolaa 66-95 paino-% olevan määrän ja haluttaessa ytimiä muodostavaa ainetta 1-20 %:n suuruisen määrän hydratoituneen suolan painosta laskettuna.

Oleellisesti kaikki loppuosa keksinnön mukaisesta lämpöenergiaa varastoivasta materiaalista on edullisesta vettä ja, haluttaessa, veden kanssa sekoittuvaa orgaanista nestettä. Erikoisen suositeltava tällainen orgaaninen neste on alempi alifaattinen alkoholi, kuten etanoli (esimerkiksi, jos hydratoitunut suola on natriumsulfaattidekahydraatti). Vettä on läsnä edullisesti määrä, joka riittää hydratoimaan kaiken vedettömän epäorgaanisen suolan ja käytetään sitä edullisesti pieni ylimäärä. Materiaali voi sisältää vettä esimerkiksi 25-75 paino-% olevan määrän. Jos lisäksi käytetään veden kanssa sekoittuvaa orgaanista nestettä, on sitä edullisesti läsnä verrattain pieni määrä veteen verrattuna, esimerkiksi 5-25 % veden painosta laskettuna.

Keksinnön mukaista materiaalia käytetään edullisesti lämmönvaihtomenetelmässä, jossa materiaali ensin kuumennetaan hydratoituneen suolan muutoslämpötilan yläpuolella olevaan lämpötilaan ja lämpöä poistetaan materiaalista siirtämällä materiaali edellä mainitun muutoslämpötilan alapuolella olevaan lämpötilaan lämmönvaihdon suorittamiseksi. Materiaalin vuorottainen kuumennus ja jäähdytys voidaan toistaa useita kertoja.

Esiteltävä keksintö kohdistuu myös lämmönvaihtolaitteeseen, joka käsittää keksinnön mukaista lämpöenergiaa varastoivaa materiaalia sisältävän säiliön ja välineet jäähdytysnesteen johtamiseksi sopivaan kohtaan lämmönvaihdon suorittamista varten lämpöenergiaa varastoivan materiaalin kanssa.

Keksinnön ymmärtämiseksi paremmin, on mukaan liitetty seuraavat esimerkit, jotka ovat vain esitteleviä.

Esimerkki 1

397 g vedetöntä natriumsulfaattia, 10 g kiinteää alumiinisulfaattia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, 40 g booraksia $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ja 50 g akryylihappoyksiköitä sisältävää akryyliamidipolymeerin natrium-suolaa sekoitettiin huolellisesti keskenään lisäten samalla 70 ml etanolia. Polymeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 7,5 miljoonaa ja karboksyyli- ja amidi-radikaalien välinen suhde noin 1:9, on materiaalia, jota myy Allied Colloids Ltd. nimellä WN23.

Seokseen lisättiin sitten 503 ml vettä voimakkaasti sekoittaen noin 35°C :n lämpötilassa. Muutamassa sekunnissa seos geeliytyi tasaisen paksuksi, homogeeniseksi koostumukseksi, jonka tiheys oli noin $1,4 \text{ g/cm}^3$. Tämä seos ei sisältänyt enempää vettä, kuin mitä tarvitaan kaiken lopullisessa seoksessa olevan natriumsulfaatin hydrautumiseksi täydellisesti ja jäähdyttäessä se muuttui täydellisesti kiinteäksi aineeksi.

Näyte kiinteästä aineesta suljettiin neliömäisen poikkileikkauksen omaavaan inertistä muovista valmistettuun putkeen, jonka mitat olivat 5 cm x 5 cm x 50 cm. Putken päät suljettiin valamalla niihin epoksihartsitulpat.

Putki sijoitettiin pystysuoraan ja kuumennettiin vuorotellen noin 60°C :n lämpötilaan (lämmitysajan ollessa noin yhden tunnin) ja jäähdytettiin noin 20°C :n lämpötilaan suorittamalla lämmönvaihto putken ympärille kiertävän veden kanssa (jäähdytysajat olivat kolmesta neljään tuntia). Toistettavia lämmön sitoutumisia havaittiin useamman kuin 500 lämmitys- ja jäähdytysjakson aikana.

Esimerkki 2

Esimerkki 1 toistettiin paitsi, että alumiinisulfaatti korvattiin vastaavalla määrällä $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Lämmitys/jäähdytys-testissä saatiin toistettavia lämmönpi-dätyksiä enemmän kuin 500 jaksoa sisältävässä kokeessa.

Esimerkki 3

Esimerkki 1 toistettiin paitsi, että polymeeri korvattiin vastaavalla määrällä sulfonoitua polystyreeniä kaliumsuolan muodossa. Saatiin vastaavat tulokset.

Esimerkki 4

Esimerkki 1 toistettiin paitsi, että polymeeri korvattiin vastaavalla määrällä N-vinyylipyridiini/metyyylimetakrylaatti/fumaari-happoterpolymeeriä monomeerien moolisuhteen ollessa 60:30:10. Saatiin vastaavat tulokset.

Esimerkki 5

Esimerkki 2 toistettiin paitsi, että polymeeri korvattiin vastaavalla määrällä akryyliamidi/natriumallyylisulfonaattikopolymeeriä monomeerien moolisuhteen ollessa 80:20. Saatiin vastaavat tulokset.

Esimerkki 6

Esimerkki 1 toistettiin paitsi, että polymeeri korvattiin vastaavalla määrällä metyyylimetakrylaatti/itakoni happokopolymeeriä. Saatiin vastaavat tulokset.

Patenttivaatimukset:

1. Materiaali lämpöenergian varastoimiseksi, joka käsittää vähintään yhden hydratoituneen epäorgaanisen suolan, jonka muutoslämpötila vedettömään tai vähemmän hydratoituneeseen muotoon on 10-100⁰C, ja synteettisen polymeerin, johon hydratoitunut suola tai suolat on dispergoitu, t u n n e t t u siitä, että hydratoitunut epäorgaaninen suola tai suolat on dispergoitu ja suspendoitu veteen liukenemattomaan hydrogeeliin, joka on muodostettu veteen liukenevasta synteettisestä polymeeristä, jossa on karboksyylihappo tai sulfonihapporyhmiä, jotka on ristisidottu moniarvoisen metallin kationien kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että moniarvoinen metalli on magnesium tai alumiini.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on akryyli- tai metakryylihapon homopolymeeri tai kopolymeeri tai osittain hydrolysoitu polyakryyliamidi tai polymetakryyliamidi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että veteen liukenematon hydrogeeli on muodostettu in situ moniarvoisen metallin vesiliukoisen suolan ja vesiliukoisen polymeerin tai sen alkalimetalli- tai ammoniumsuolan välisen reaktion avulla.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että hydrogeeli sisältää vettä määrän, joka riittää hydratoimaan kaiken epäorgaanisen suolan ja veteen sekoitettavaa orgaanista nestettä vähäisemmän määrän veden määrän suhteen.

Patentkrav:

1. Material för lagring av värmeenergi, vilket omfattar minst ett hydratiserat oorganiskt salt med en omvandlingstemperatur till vattenfri eller mindre hydratiserad form av 10-100°C, och en syntetisk polymer. vari det hydratiserade saltet eller salterna är dispergerade, k ä n n e t e c k n a t därav, att det hydratiserade oorganiska saltet eller salterna dispergerats och suspenderats i en vattenolöslig hydrogel, vilken bildats av en vattenlöslig syntetisk polymer med karboxylsyra- eller sulfonsyragrupper, vilka är tvärbundna med katjoner av en polyvalent metall.

2. Material enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den polyvalenta metallen utgörs av magnesium eller aluminium.

3. Material enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymeren utgörs av en homopolymer eller sampolymer av akryl- eller metakrylsyra eller partiellt hydrolyserad polyakrylamid eller polymetakrylamid.

4. Material enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenolösliga hydrogelen bildats in situ genom reaktion mellan ett vattenlösligt salt av den polyvalenta metallen och den vattenolösliga polymeren eller ett alkali- metall- eller ammoniumsalt därav.

5. Material enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydrogelen innehåller vatten i en mängd, som räcker till att hydratisera allt oorganiskt salt, och en med vatten blandbar organisk vätska i en mindre mängd i förhållande till mängden vatten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—