

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 157883 B

(21) Patentansøgning nr.: 1688/82

(51) Int.Cl.⁵ C 09 K 5/06

(22) Indleveringsdag: 15 apr 1982

(41) Alm. tilgængelig: 16 okt 1982

(44) Fremlagt: 26 feb 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 apr 1981 JP 56/055719

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: George Ashel *Lane; US, Harold Everett *Rossow; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Varmelagringsmateriale med reversibel væske/- faststoffaseændring og anvendelse deraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1688-82

Et reversibelt væske/faststoffaseændringsmiddel omfatter en blanding af hydratiseret CaCl_2 og KCl , hvori KCl modificerer den semikongruent smeltende opførsel af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i et sådant omfang, at blandingen nærmer sig kongruent smelteadfærd. Midlet omfatter fortrinsvis keredannende additiver valgt blandt barium og strontiumsalte til at modificere og undertrykke underafkølingsegenskaberne af midlets flydende fase. Midlet omfatter fortrinsvis en blanding af hydratiseret CaCl_2 og KCl med en mængde NaCl og/eller $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ som additiv tilstrækkelig til at opnå en effektivt kongruent smeltende blanding.

DK 157883 B

Opfindelsen angår et varmelagringsmateriale, som udviser reversibel faseændring mellem den væskeformige og den faste fase, omfattende en blanding af hydratiseret calciumchlorid og kaliumchlorid, hvori KCl modificerer den semikongruente smelteadfærd af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i et sådant omfang, at blandingen nærmer sig og næsten når kongruent smelteadfærd. I en foretrukken udførelsesform indeholder faseændringsmidlet også NaCl og/eller $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for yderligere at modificere $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /KCl-blandingen og derved få et materiale, som til praktiske formål er en blanding med kongruente smelteegenskaber. Eventuelt indeholder materialet ifølge opfindelsen også udvalgte kernedannende additiver for at modificere og undertrykke underafkølingsegenskaberne af væskefasen af faseændringsblandingen.

Faseændringsmaterialer (PCM), hvori smeltevarmen af forskellige hydratiserede saltblandinger anvendes er velkendt i litteraturen. I ASHRAE Journal fra september, 1974, under titlen Solar Energy Storage, bedømmer Dr. M. Telkes de termiske, fysiske og andre relevante egenskaber af PCM på grundlag af økonomi, anvendelighed, korrosion, toksicitet og tilgængelighed til anlæg i stor målestok. Blandt de bedømte materialer var forskellige salthydrater og deres eutektika inklusive $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, som undergår flere faseovergange til materialer af forskellig krystalstruktur, dvs. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ til $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ved 29°C .

Når saltet $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opvarmes til en temperatur over 33°C , opløses det fuldstændigt i sit krystalvand. Når det afkøles, er dannelse af 4 forskellige krystalformer mulige, dvs. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, og 3 former af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Hvis nogen af $4\text{H}_2\text{O}$ -krystallerne dannes, er smeltevarmen meget mindre end $192,5 \text{ kJ/kg}$ ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i hovedsagelig ren form undergår en væske/fastfaseovergang ved ca. 30°C og frigør eller alternativt absorberer ca. $192,5 \text{ kJ/kg}$). Til trods for den

relativt lave pris for CaCl_2 , blev dannelsen af dets 4 forskellige krystalformer anset for at være en ulempe.

- Carlsson et al. beskriver i svensk patent nr. 410.004 en fremgangsmåde til at undertrykke tetrahydratdannelsen under gentagen smeltning og krystallisation af et system, baseret på $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ved en sammenlignende undersøgelse bestemte Carlsson et al., at i opløsninger i koncentrationsintervallet fra 48 til 53 vægt% CaCl_2 , under anvendelse af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ af største renhed, krystallisationstemperaturerne for $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hvor en sådan opløsnings smeltede inkongruent og at $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ krystalliserede og udfældede af opløsningen og derved mistede sin varmelagringskapacitet. Ved at anvende en opløsning af samme koncentration ud fra CaCl_2 af teknisk kvalitet (vejsalt) indeholdende NaCl og KCl som urenheder, faldt opløseligheden af tetrahydratet og opløseligheden af hexahydratet voksede og en gentagen smeltning og krystallisation, og udfældningen bliver betydelig og systemet mister igen sin varmelagringskapacitet. Der kan derfor drages den slutning, at brugen af en teknisk kvalitet (vejsalt) af CaCl_2 resulterer i en dårligere virkning på grund af en forholdsvis stigning i tetrahydratdannelse sammenlignet med et system baseret på CaCl_2 af høj renhed. Carlsson et al. opdagede at tilsætningen af én eller flere forbindelser inklusive ca. 2 vægt% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, forøgede opløseligheden af tetrahydratet og undertrykte tetrahydratdannelse ved gentagen smeltninger og krystallisation. Mængden af tilsætning viste sig at være afhængig af mængden af urenheder til stede i systemet (vejsalt), som i ét eksempel blev bestemt til at være 2,2 vægt%.
- De relative mængder af hver urenhed i saltet af teknisk kvalitet (vejsalt) blev ikke bestemt, eller hvorledes det ansås for at være af betydning for resultatet af de udførte forsøg. Brugen af vejsalt viste sig faktisk at være mindre ønskelig ud fra synspunktet tetrahydratdannelse sam-

menlignet med CaCl_2 af høj renhed. Carlsson et al. havde hell—
er ingen erkendelse af, at urenheder af NaCl og KCl i midlet
5 kunne være gavnligt til at reducere tetrahydratkrystaldannelse
i sådanne faseændringsblandinger.

Den foreliggende opfindelse erkender nu at tilsætning af
en forudbestemt mængde KCl til hydratiseret CaCl_2 væsent-
10 ligt reducerer dannelsen af krystalformer andre end CaCl_2 ,
 $6\text{H}_2\text{O}$ og derved giver en CaCl_2/KCl -blanding, hvori udfæld-
ning af andre krystalformer end $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ved gentagen
smeltning og krystallisation er væsentligt nedsat. Desuden
giver det hydratiserede CaCl_2/KCl -materiale ifølge opfindelsen
15 stadig en væsentlig økonomisk fordel frem for andre PCM.

Opfindelsen angår et varmelagringsmateriale, som udviser re-
versibel væske/faststoffaseændring og omfatter hydratiseret
 CaCl_2 og KCl , og det er ejendommeligt ved, at det består af en
20 blanding af 46 til 52 vægt% CaCl_2 og 4,0 til 8 vægt% KCl , idet
resten er vand og eventuelt NaCl og/eller et eller flere ker-
nedannende stoffer og eventuelt forureninger op til 100 vægt%.

Selv om det hydratiserede CaCl_2/KCl -materiale ifølge opfin-
25 delsen overraskende reducerer dannelsen af andre krystalformer
end hexahydratformen, viste det sig, at det stadig bevarede de
iboende ejendommeligheder ved underafkølingsegenskaberne af
 $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Opfindelsen angår derfor i foretrukne udførelses-
former tilsætning af udvalgte kernedannende midler til bland-
30 ingen, således at man derved væsentligt forbedrer underafkø-
lingsegenskaberne af det hydratiserede CaCl_2/KCl -system.

Undgåelsen af underafkøling under krystallisation af hydra-
tiseret CaCl_2 , f.eks. ved tilsætning af forskellige kerne-
35 dannende midler, er kendt i litteraturen. Kernedannende
midler er stoffer, hvorpå faseændringsmaterialekrystallen
vil vokse med ingen eller ringe underafkøling. Kernedan-
nende midler var således ikke beregnet som additiver for

at opnå kongruent smeltende salhydrater. Kernedannere for især hydratiserede CaCl_2 -systemer er beskrevet f.eks. i U.S.S.R. opfindercertifikat nr. 568.669, af 3. marts 1975, japansk patent nr. 969.909 og U.S. patent nr. 4.189.394.

5

Den foreliggende opfindelse omfatter en yderligere forbedring af den kendte teknik derved, at kernedannerne, som anvendes ifølge opfindelsen, er selektive kernedannere, som effektivt vil reducere underafkøling i det hydratiserede CaCl_2/KCl -system ifølge opfindelsen.

10

Selv om tilsætning af KCl til $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ effektivt reducerer faseændringsblandings tendens til ved frysning at danne den uønskede fase $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ved at opløse noget mindre end 8,0 vægt% KCl i det smeltede $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, er selv den-
ne mængde ikke helt tilstrækkelig til at forhindre fuld-
stændigt dannelsen af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

15

I en foretrukken udførelsesform ifølge opfindelsen kan dannelsen af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ totalt forhindres i at krystallisere, hvis KCl anvendes i kombination med NaCl og/eller $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Tilsætning af $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ til $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ til dens fuldstændige opløselighedsgrænse, forhindrer som vist i det følgende ikke krystallisation af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ under frysning. Som nærmere vist i det følgende, bevirker tilsætning af KCl plus NaCl fuldstændig undertrykkelse af krystallisation af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Vægtforholdet mellem NaCl og CaCl_2 i midlet er ifølge opfindelsen fortrinsvis fra 1:40 til 1:70, og mest hensigtsmæssigt er vægtforholdet mellem NaCl og CaCl_2 i midlet fra 1:45 til 1:65. Fuld undertrykkelse af krystallisationen af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ opnås også ved tilsætning af KCl plus $\text{SrCl}_2, \text{H}_2\text{O}$. Ifølge opfindelsen er molforholdet mellem H_2O og CaCl_2 plus SrCl_2 i midlet fortrinsvis ca. 6:1, og ifølge opfindelsen er vægtforholdet mellem $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ og CaCl_2 i midlet fortrinsvis fra 1:50 til 1:110. Mest hensigtsmæssigt er vægtforholdet mellem $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ og CaCl_2 i midlet fra 1:75 til 1:100. Tilsætning af KCl plus NaCl og $\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ modificerer også faseligevægten af $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ til fuld undertrykkelse af krystallisationen af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

20

25

30

35

Ifølge opfindelsen er vægtforholdet mellem $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plus NaCl og CaCl_2 fortrinsvis fra 1:40 til 1:70.

5

Fortrinsvis indeholder materialet ifølge opfindelsen 47-51 vægt% CaCl_2 , mest foretrukket 48,0-48,5 vægt% CaCl_2 og fra 4,0 til 4,7 vægt% KCl .

- 10 Effektive mængder af de udvalgte kernedannende midler for det hydratiserede CaCl_2/KCl -system ifølge opfindelsen bestemmes ved at afprøve en given sammensætning gennem gentagne faseændringsperioder. De foregående data illustrerer, at kernedannende midler frembringer udtalte fordele, men mængderne
- 15 deraf skal fortrinsvis ikke overstige 2,0 vægt% af vægten af blandingen af hydratiseret CaCl_2 og KCl . Fortrinsvis findes de kernedannende midler i en mængde fra 0,005 til 2,0 vægt%, beregnet på den samlede vægt af midlet for at nedsætte underafkølingen til 5°C eller mindre under genvinding af den oplagrede varme ved krystallisation. Mere foretrukket er mængden
- 20 af kernedannende midler i faseændringsblandinger fra 0,01 til 1,0 vægt% og bedst fra 0,10 til 0,50 vægt%. Det må dog forstås, at når der henvises til tilsætning af en given procentmængde af det kernedannende middel, er det foruden de mængder
- 25 bestanddele, der allerede findes i faseændringsblandingen. Procentmængderne af de eksisterende bestanddele reduceres derfor proportionalt for at kunne optage tilsætningen af et kernedannende middel.

- 30 Faseændringsmaterialer af hydratiseret salt udviser 3 almene typer faseændringsadfærd: Kongruent, semikongruent og inkongruent smeltning. Den mest ønskelige opførsel er kongruent smeltning, der forekommer, når det faste faseændringsmateriale (forhold mellem salt og bundet vand) er det samme som det flydende fasemateriale. I det tilfælde synes hydratisering/dehydratiseringsprocessen identisk med smeltning- og frysnings-
- 35 processen.

Udtrykket "effektivt kongruent smeltende blanding" som anvendt i den foreliggende beskrivelse ~~definerer~~ en blanding af bestanddele på basis af vandig calciumchlorid, for hvilken faste og flydende faser er i stabil ligevægt ved smeltepunktet: Den faste fase indeholder intet hydratiseret calcium=chloridmateriale ud over hexahydratet eller faste opløsninger deraf, og den flydende fase indeholder for hvert mol calciumchlorid 6 mol vand, plus tilstrækkelig meget vand til at danne det stabile hydrat af ethvert tilsat materiale i opløsning.

Semikongruent smeltning forekommer når et faseændringsmateriale har 2 eller flere hydratformer med forskellige faste sammensætninger og smeltepunkter. Materialet kan omdannes til andre hydratformer før der sker enten fuldstændig smeltning eller frysning, hvilket resulterer i et mere udbredt smeltepunktsinterval. Desuden er der et midlertidigt tab i varmelagringskapacitet. Calciumchloridhexahydrat er et eksempel på et semikongruent smeltende faseændringsmateriale.

Inkongruent smeltende faseændringsmaterialer giver 2 tydeligt adskilte faser ved smeltning: En mættet opløsning og et bundfald af et uopløseligt vandfrit salt. Hvis bundfaldet fælder ud af opløsningen, vil det vandfrie salt ikke hydratisere fuldstændigt ved afkøling og nogen varmelagringskapacitet vil blive tabt ved hver frysning/smeltning kredsløb. Inkongruent smeltning, som man ser det med natriumsulfatdecahydrat, f.eks., er et mere alvorligt problem fordi det kan resultere i et vedvarende tab af latent varmelagringskapacitet.

Udtrykket "underafkøling" refererer til en uoverensstemmelse mellem den temperatur, ved hvilken frysning begynder og smeltetemperaturen af et givet væske/faststoffaseændringsmateriale, når det afkøles og opvarmes under rolige betingelser.

Udtrykket "additiver" indbefatter foruden kernedannende midler, som nærmere specificeret i det følgende, forstadier til sådanne additiver, som ikke er skadelige for funktionen af faseændringsmaterialerne ifølge opfindelsen. De heri om-

5 talte additiver er nærmere betegnet enten vandfrie eller hydratiserede midler af uorganiske salte eller forstadier, som kunne danne saltet ved tilsætning til hydratiseret calciumchlorid.

10 Urenheder kan forefindes i faseændringsmaterialet i mindre mængder på mindre end 3,0 vægt%, forudsat at disse urenheder ikke har nogen skadelig virkning på funktionen af de grundlæggende hydratiseret CaCl_2/KCl -faseændringsmidler ifølge opfindelsen, der som nævnt i det følgende kan inde-

15 holde kernedannende midler og additiver såsom NaCl og/eller

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Urenheder kan f.eks. indbefatte jordalkalimetaller og alkalimetallchlorider såsom LiCl , MgCl_2 , eller andre calciumsalte såsom CaSO_4 .

20 Kernedannende midler der har vist sig at være særligt gavnlige i CaCl_2/KCl -blandingen ifølge opfindelsen er $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrO , SrCO_3 , SrF_2 , SrI_2 eller blandinger deraf.

25 Kernedannende midler valgt blandt BaCO_3 , BaCl_2 , BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaI_2 , BaSO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrCl_2 , eller blandinger deraf foretrækkes.

30 Midler indeholdende $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ som additiv er selvkernedannende, med mindre de opvarmes til en temperatur tilstrækkelig til at dehydratisere $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Midler der ikke indeholder $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ som additiv skal anvende et andet kernedannende additiv, med mindre der anvendes passende mekaniske midler til kernedannelse.

Varmelagringsmateriale ifølge opfindelsen pakkes ideelt i individuelle indkapslingsmidler til brug i forbindelse med solvarmesystemer, og opfindelsen omfatter anvendelse af varmelagringsmaterialet ifølge opfindelsen i en varmelagringsindretning til solopvarmning, hvori materialet er hermetisk indelukket i en indkapslingsanordning for at hindre fordampning af vand fra materialet. Eksempler på egnede kendte indkapslingsmidler til varmelagringsmaterialerne, beskrevet i den foreliggende ansøgning, er vanduigennemtrængelige film eller folier af plast/metal-laminater. Der har også været foreslået plasts-kum med lukkede celler, hvori PCM kan være indkapslet inde i cellerne af skumstrukturen, som illustreret f.eks. i amerikansk patent nr. 4.003.426. Andre nyttige indkapslingsmidler er beton, metal eller plastbeholdere, rør og lignende.

De følgende eksempler illustrerer effektiviteten af KCl til at undertrykke dannelsen af uønskede hydrater i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /KCl-faseændringsmaterialerne ifølge opfindelsen.

Eksempel 1.

889 g 44,0 vægt% vandig CaCl_2 mættet med KCl blev bragt i ligevægt med fast $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ved $24,52^\circ\text{C}$. Den flydende fase indeholdt 44,16 vægt% CaCl_2 og 3,16 vægt% KCl.

Trinvis tilsætning af en vandig opløsning af 53,7 vægt% CaCl_2 og 2,6 vægt% KCl suppleret lejlighedsvis med pulveriseret KCl, resulterede i en opslæmning af fast $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og KCl i ligevægt ved $27,26^\circ\text{C}$ med en opløsning indeholdende 48,21 vægt% CaCl_2 og 4,19 vægt% KCl. Yderligere tilsætning af den 53,7/2,6 vægt% CaCl_2 /KCl-opløsning og pulveriseret KCl gav en opslæmning af fast $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og KCl i ligevægt ved $27,91^\circ\text{C}$ med en opløsning, der havde 48,21 vægt% CaCl_2 og 4,48 vægt% KCl.

Yderligere tilsætninger af den koncentrerede CaCl_2/KCl -opløsning og fast KCl viste at under et molforhold på ca. 5,9:1, $\text{H}_2\text{O}:\text{CaCl}_2$, er KCl fuldstændig opløselig, hvis der holdes et vægtforhold $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ på 1:10. Ved et 6:1 molforhold af $\text{H}_2\text{O}:\text{CaCl}_2$ og et vægtforhold af $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ på 1:10, er ligevægtssmeltepunktet af $\text{CaCl}_2,4\text{H}_2\text{O}$ $28,0^\circ\text{C}$, og af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$, $27,3^\circ\text{C}$. En flydende prøve af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$ af dette middel må ved frysning afkøle gennem et område på kun $0,7^\circ\text{C}$, hvorunder krystallisation af $\text{CaCl}_2,4\text{H}_2\text{O}$ er mulig, før der kan ske frysning af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$.

Eksempel 2.

På samme måde som i eksempel 1 blev undersøgt en prøve af vandig CaCl_2 , uden tilsætning af noget KCl. Ved et molforhold på 6:1 af $\text{H}_2\text{O}:\text{CaCl}_2$, uden noget KCl til stede, er ligevægtssmeltepunktet af $\text{CaCl}_2,4\text{H}_2\text{O}$ $32,8^\circ\text{C}$, og af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$ $29,6^\circ\text{C}$. En smeltet prøve af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$ må derfor ved afkøling passere gennem et område på $3,2^\circ\text{C}$, hvorunder krystallisation af $\text{CaCl}_2,4\text{H}_2\text{O}$ er mulig, før frysning af $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$ kan begynde.

Opsummering af eksempel 1-2.

Tabel 1 opsummerer resultaterne af eksempel 1 og 2 med hensyn til ligevægtssmeltepunkter af tetrahydratet og hexahydratet af CaCl_2 .

TABEL 1.

Virkning af kaliumchlorid på calciumchloridhydratfaser^a.

KCl/CaCl vægtforhold	CaCl ₂ ,4H ₂ O smp. °C.	CaCl ₂ ,6H ₂ O smp. °C.	CaCl ₂ ,4H ₂ O stabilt om- råde	Maks. mængde CaCl ₂ ,4H ₂ O
0 ^b	32,8	29,6	3,2°C	9,45%
1:50	32,1	29,2	2,9°C	7,58%
1:20	30,1	28,1	2,0°C	5,88%
1:10	28,0	27,3	0,7°C	1,86%

a 6:1 molforhold H₂O:CaCl₂

b ikke et eksempel ifølge opfindelsen - eksempel 2.

Tabel 1 viser også den maksimale teoretiske mængde $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, som kunne dannes ved frysingsprocessen. Den blev beregnet ved anvendelse af "vægtstangsprincippet" af de peritektiske sammensætninger bestemt i forsøget skitseret i eksempel 1-2. Det viste sig overraskende at tilsætningen af KCl ikke blot nedsætter det temperaturområde, indenfor hvilket $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan dannes, men at det også nedsætter den maksimale teoretiske omdannelse af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ krystalformen.

I praksis fås mindre end den teoretiske mængde $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Både underafkøling og langsom krystalvækst dæmper tetrahydratdannelse. En blanding ifølge eksempel 1 indeholdende 48,22 vægt% CaCl_2 , 4,82 vægt% KCl, og 46,96 vægt% H_2O ville overhovedet ikke give noget $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, hvis tetrahydratet underafkøles så lidt som $0,7^\circ\text{C}$ og hexahydratet blev kernetdannet, således at det ikke underafkøledes. I forsøgene blev det endvidere iagttaget, at når som helst $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -krystaller var til stede, efter hver tilsætning af koncentreret CaCl_2 -opløsning, krævedes der en længere periode til etablering af temperatur/sammensætning ligevægt end tilfældet var i eksempel 2, der ikke indeholder KCl. Dette viser den langsomme hastighed af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -dannelse.

Eksempel 3.

For at bestemme virkningerne af kernetdannende midler på varmelagringsmaterialer af hydratiseret CaCl_2 og KCl, blev der fremstillet et antal 80 g prøver af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med varierende mængder KCl sat til $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Udvalgte kernetdannende midler blev sat til blandingen af hydratiseret CaCl_2 /KCl for at undersøge deres virkninger på underafkølingen.

Til sammenligning blev der fremstillet en kontrolprøve uden tilsætning af det kernerdannende middel til lagermaterialiet af hydratiseret CaCl_2 og KCl . Kontrolprøven indeholdt 48,2 vægt% CaCl_2 , 4,8 vægt% KCl og 47,0 vægt% vand. I 4 af 5 10 frysning-optøningskredsløb, frøs kontrolprøven slet ikke. I de øvrige 6 kredsløb, blev der noteret en gennemsnitlig underafkølingstemperatur større end 14°C .

Resultaterne af virkningen af KCl på bariumsaltkernedannere for $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er opsummeret i tabel II.

TABEL II.

Kernedanner		Underafkøling, °C, gennemsnit		
Forbindelse	vægt%	intet KCl ^a	KCl:CaCl ₂ 1:20	KCl:CaCl ₂ 1:10
ingen ^a	-	-	-	>14
Ba (OH) ₂	2,00	-	-	2,5
"	1,00	-	0,3	4,9
"	0,50	-	0,25	9,5
"	0,10	0,0	-	-
"	0,05	0,16	-	-
"	0,01	0,55	-	-
"	0,005	1,02	-	-
		4,45	7,5	-
BaO	1,00	-	0,7	>11
"	0,50	-	2,25	12,4
"	0,10	0,40	-	-
"	0,05	1,45	-	-
"	0,01	12,0	-	-
BaI ₂	1,00	-	1,6	>15
"	0,50	-	3,9	13,3
"	0,10	0	-	-
"	0,05	0,4	-	-
"	0,01	4,7	-	-
BaSO ₄	1,00	-	7,7	>16
"	0,50	-	8,0	17,7
"	0,10	0,26	-	-
"	0,05	7,4	-	-

TABEL II (fortsat)

Kernedanner Forbindelse vægt%	intet KCl ^a	Underafkøling, °C, gennemsnit	
		KCl:CaCl ₂ 1:20	KCl:CaCl ₂ 1:10
BaCO ₃	-	2,3	>14
"	-	4,9	11,9
"	0	-	-
"	0	-	-
"	0,1	-	-
"	6,0	-	-
BaCl ₂	-	1,0	>15
"	0	11,0	12,3
"	1,03	-	-
"	1,38	-	-

a ikke et eksempel ifølge opfindelsen.

Af tabel II fremgår det at i fravær af KCl aftager omfanget af underafkøling, når mængden af kernedannende bariumsalt forøges. Ved en mængde på 0,5 vægt% blev der ikke iagttaget nogen underafkøling. Med BaCO_3 blev der i hovedsagen ikke iagttaget nogen underafkøling ved en mængde så lav som 0,01 vægt%. For eksempler indeholdende KCl, formindskedes effektiviteten af kernedannerne og der blev iagttaget en højere grad af underafkøling, når mængden af KCl steg. Det er derfor klart af disse data at større mængder kernedannere må tilsættes i nærværelse af KCl for at regulere underafkøling. Afhængende af det som kernedanner valgte bariumsalt er det i almindelighed ønskeligt at tilsætte mindst 0,5 vægt%, når forholdet $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ er 1:20. Når forholdet $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ nåede 1:10, viste det sig at tilsætning af en kernedanner i den mængde ikke gav yderligere fordele til at reducere omfanget af underafkøling. Det ville derfor være upraktisk at basere sig alene på et udvalgt bariumsalt eller en bariumsaltblanding til at regulere underafkølingen ved et $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ forhold på 1:10 eller større.

Virkningerne af strontiumsalt som kernedannere på blandingen af hydratiseret CaCl_2/KCl ifølge opfindelsen er illustreret i tabel III.

TABEL III.

Virkning af KCl på strontiumsalt keredannere for $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Keredanner Forbinde-se vægt%	Underafkøling, °C, gennemsnit		
	intet KCl	KCl:CaCl ₂ 1:20	KCl:CaCl ₂ 1:10
Ingen	-	-	>14
SrCl ₂	-	-	0,1
"	0	-	-
"	6,3	-	-
"	>15	-	-
Sr(OH) ₂	0	0	0
"	0,95	-	-
"	"	-	-
"	15,85	5,55	-

Tabel III viser at med en mængde SrCl_2 på 2,0 vægt%, kan
omfanget af underafkøling reduceres næsten til 0, selv i
nærværelse af den maksimale mængde KCl. Hvor det drejer sig
om $\text{Sr}(\text{OH})_2$, fjernede tilsætning af 0,5 vægt% overraskende
5 underafkølingen fuldstændigt, selv ved det højeste forhold
 $\text{KCl}:\text{CaCl}_2$ på 1:10.

Tabel IV viser den kombinerede virkning af bariumsalte og
strontiumsalte på underafkøling af hydratiseret CaCl_2 og KCl
10 varmelagringsmaterialer.

15

20

25

30

35

TABEL IV.

Kombineret virkning af binære kernedannere på $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kernedannende middel Forbindelse vægt	intet KCl (a) intet SrCl_2	Underafkøling, gennemsnit, °C.	
		$\text{KCl}:\text{CaCl}_2:\text{SrCl}_2$ 10:100:1	
Ba(OH) 2	-	0	
"	0	4,2	
"	0,18	-	
"	0,69	-	
"	1,92	-	
BaO	0	3,8	
"	0,32	-	
BaCO_3	(b)	3,3	
BaSO_4	(b)	6,3	
BaCl_2	0	0,4	
"	0,40	-	
"	-	-	
BaI_2	(b)	7,0	
ingen	11,9	-	

(a) ikke et eksempel ifølge opfindelsen

(b) antaget at være 0, da den nedre mængde kernedanner gav 0° underafkøling.

Af tabel IV vil det ses at tilstedeværelsen af den binære kernedanner af barium/strontiumsalt havde den uventede egenskab, at undertrykke underafkøling selv i nærværelse af en høj mængde KCl. Der blev iagttaget meget lille forskel mellem resultaterne for kernedannet rent $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og kernedannet $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indeholdende KCl og SrCl_2 . Da KCl er kendt for at reducere effektiviteten af bariumsalte, kan manglen på underafkøling tilskrives virkningen af SrCl_2 til at omvende virkningen af KCl på kernedannere.

Tabel V illustrerer den mest effektive kombination af bariumsalt og strontiumsalt kernedannere, eller blandinger deraf, og vægtprocenter på underafkøling af KCl/ CaCl_2 -blandinger i forhold 1:10.

TABEL V.

Kernedannere Forbindelse vægt%	Underafkøling, °C, gennemsnit KCl:CaCl ₂ = 1:10
BaCl ₂	0,5
SrCl ₂	0,5
Sr(OH) ₂	0,5
	0,4
	0,0

Som diskuteret i det foregående, forhindrer tilsætning af $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ til dens opløselighedsgrænse i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ikke krystallisation af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ under frysning af en sådan blanding. Når der tilsættes $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vokser smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (på grund af dannelse af en isomorf fast opløsning), og smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aftager. Fryseprocessen er som for rent $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, med undtagelse af at tetrahydrat kan dannes, og at fast opløsning fryser i stedet for hexahydratet. Ved opløselighedsgrænsen på ca. 1,0 vægt% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, begynder frysning af tetrahydratet ved $32,2^\circ\text{C}$, og den peritektiske reaktionsisoterm er ved $30,6^\circ\text{C}$. Det anslås at hvis der blev opløst ca. 2,1 vægt% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kunne intet tetrahydrat dannes. Opløselighedsgrænsen er imidlertid ca. 1,0 vægt%. Virkningen af $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ på frysning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er derfor som forudsagt af Carlsson, et al., men på grund af opløselighedsgrænsen af $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kunne deres forudsagte resultater ikke opnås.

Ifølge opfindelsen har det overraskende vist sig, at ca. 0,8 vægt% NaCl kan sættes til $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mættet med KCl . Dette reducerer smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, men reducerer hurtigere smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Den kombinerede virkning af de 2 additiver er at forhindre enhver tetrahydratdannelse. Blandingen smelter ved $27,0^\circ\text{C}$. Det eutektiske punkt for $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ er ved $27,0^\circ\text{C}$ ved en støkiometri på $\text{CaCl}_2 \cdot 5,98\text{H}_2\text{O}$.

Ifølge opfindelsen har det også overraskende vist sig, at når KCl sættes til $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mættet med $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, falder smeltepunktet. Smeltepunktet af tetrahydratet påvirkes mere end det af hexahydratet. Blandingen, mættet med KCl og $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, smelter ved $27,8^\circ\text{C}$. Det eutektiske punkt for hexahydrat/tetrahydrat er ved $27,6^\circ\text{C}$ og støkiometrien $\text{CaCl}_2 \cdot 5,91\text{H}_2\text{O}$.

Det har endvidere ifølge opfindelsen vist sig at ca. 4,8 vægt% KCl , plus 0,3 vægt% NaCl , plus 0,8 vægt% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er opløselige i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og at tetrahydratkrystallisation

forhindres fuldstændig. Blandingen smelter ved $27,5^{\circ}\text{C}$. Der er et eutektisk punkt ved $27,4^{\circ}\text{C}$ ved støkiometrien ($\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2$), $5,82\text{H}_2\text{O}$.

- 5 I eksempel 2 er det blevet vist, at for $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ uden additiver er betydelig tetrahydratdannelse mulig under frysning.

10 I eksempel 1 er det blevet påvist, at ved at mætte $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ med KCl bliver muligheden for tetrahydratdannelse stærkt nedsat, og at KCl overraskende modificerede den semikongruent smeltende opførsel af $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ i et sådant omfang, at blandingen næsten når kongruent smeltningsopførsel.

Eksempel 4.

15

Det følgende eksempel indebærer mætning af $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ med NaCl. Det viser, at der kun er en ringe virkning på den mulige dannelse af tetrahydrat med dette additiv alene.

20

1230 g af en 47,47 vægt% vandig CaCl_2 -opløsning og 12,4 g NaCl pulver blev blandet og bragt i ligevægt med fast $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ved $28,13^{\circ}\text{C}$.

25

Den flydende fase indeholdt 47,28 vægt% CaCl_2 , 52,43 vægt% H_2O , og 0,29 vægt% NaCl ifølge analyse.

30

Trinvis tilsætning af en vandig opløsning af 55,15 vægt% CaCl_2 resulterede i en opslæmning af fast $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ og NaCl i metastabil ligevægt ved $29,40^{\circ}\text{C}$ med en opløsning af 49,92 vægt% CaCl_2 , 49,84 vægt% H_2O , og 0,24 vægt% NaCl, ifølge analyse. Yderligere tilsætning af den 55,15 vægt% opløsning af CaCl_2 gav en opslæmning af fast $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ og NaCl i ligevægt ved $31,48^{\circ}\text{C}$ med en opløsning af 50,14 vægt% CaCl_2 , 49,60 vægt% H_2O , og 0,26 vægt% NaCl.

35

Yderligere tilsætninger af den koncentrerede CaCl_2 -opløsning viste at ved et 6:1 molforhold af $\text{H}_2\text{O}:\text{CaCl}_2$, mættet med NaCl, er ligevægts smeltepunktet af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ $32,8^{\circ}\text{C}$,

og det metastabile ligevægts smeltepunkt af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er $29,4^\circ\text{C}$. En flydende prøve af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ af denne sammensætning, når ved frysning afkøle gennem et område på $3,4^\circ\text{C}$, hvorunder krystallisation af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ er mulig, før frysning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kan begynde. Mætning med NaCl forårsager således en svag stigning i tendensen til at danne tetrahydrat.

Eksempel 5.

10

Dette eksempel indebærer mætning af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med både KCl og NaCl, og det er et eksempel ifølge opfindelsen. Det viser at selv om NaCl tilsætning bevirker en svag forøgelse i $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dannelse, og KCl tilsætning kendeligt reducerer, men ikke eliminerer $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dannelse, undertrykker kombinationen af KCl og NaCl totalt tetrahydratdannelse.

20

På samme måde som i eksempel 1 blev 898 g af en blanding af 46 vægt% CaCl_2 , 47 vægt% H_2O , 6 vægt% KCl, og 1 vægt% NaCl opvarmet, afkølet, og bragt til ligevægt ved $26,02^\circ\text{C}$. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, og NaCl krystaller var i ligevægt med en opløsning af 45,65 vægt% CaCl_2 , 49,5 vægt% H_2O , 3,9 vægt% KCl, og 9,95 vægt% NaCl.

25

Trinvis tilsætning af en vandig opløsning af 53,0 vægt% CaCl_2 , 5,5 vægt% KCl, og 41,5 vægt% H_2O resulterede i en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i ligevægt ved $26,90^\circ\text{C}$ med en opløsning indeholdende 47,90 vægt% CaCl_2 , 46,6 vægt% H_2O , 4,7 vægt% KCl, og 0,83 vægt% NaCl. Yderligere tilsætning af den 53,0/5,5 vægt% CaCl_2 /KCl-opløsning og 5 g pulveriseret NaCl gave en opløsning af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i ligevægt ved $27,82^\circ\text{C}$ med en opløsning af 48,15 vægt% CaCl_2 , 46,2 vægt% H_2O , 4,8 vægt% KCl, og 0,86 vægt% NaCl.

35

Yderligere tilsætning af den koncentrerede CaCl_2 /KCl-opløsning, pulveriseret NaCl, og pulveriseret KCl viste at ved et 6:1 molforhold af $\text{H}_2\text{O}:\text{CaCl}_2$, mættet med KCl og NaCl,

er ligevægts smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $27,0^\circ\text{C}$, og det metastabile ligevægts smeltepunkt af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ er ca. $26,7^\circ\text{C}$. En flydende prøve af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ af denne sammensætning vil ved frysning krystallisere til fast $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, uden mulighed for $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -dannelse.

Eksempel 6.

Dette eksempel er ikke et eksempel ifølge opfindelsen og viser at $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mættet med $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mindsker, men kan ikke eliminere muligheden for tetrahydratdannelse.

748 g af en blanding af 45 vægt% CaCl_2 , 53 vægt% H_2O , og 2 vægt% SrCl_2 blev opvarmet, afkølet, og bragt til ligevægt ved $25,91^\circ\text{C}$. Krystaller af $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast opløsning var i ligevægt med en væske, der ved analyse havde 44,18 vægt% CaCl_2 , 55,37 vægt% H_2O , og 0,55 vægt% SrCl_2 .

Trinvis tilsætning af en opløsning af 54,3 vægt% CaCl_2 , 43,7 vægt% H_2O , og 2,0 vægt% SrCl_2 resulterede i en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast opløsning og $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystaller i metastabil ligevægt ved $30,28^\circ\text{C}$ med væske, der ifølge analyse indeholdt 50,08 vægt% CaCl_2 , 49,22 vægt% H_2O , og 0,70 vægt% SrCl_2 .

Yderligere trinvis tilsætning af koncentreret $\text{CaCl}_2/\text{SrCl}_2$ -opløsning, efterfulgt af afkøling, resulterede i en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ligevægt ved $30,50^\circ\text{C}$ med en væske, der indeholdt 49,70 vægt% CaCl_2 , 49,66 vægt% H_2O , og 0,50 vægt% SrCl_2 .

Yderligere forsøg af denne type viste at ved et molforhold på 6:1 af $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$, er ligevægts smeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $32,1^\circ\text{C}$, og det metastabile ligevægts smeltepunkt af en $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fast opløsning) er $30,4^\circ\text{C}$. En flydende prøve af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ af denne sammensætning, når ved frysning afkøles gennem et område på $1,7^\circ\text{C}$, hvorunder $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kan fryse, før krystallisation af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

kan begynde. Tilsætning af $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reducerer således tendensen til at tetrahydrat dannes (med ca. halvdelen), men forhindrer den ikke helt.

5 Eksempel 7.

Det følgende eksempel indebærer mætning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med både KCl og $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, og er et eksempel ifølge opfindelsen. Dette eksempel viser at tilsætning af både KCl og
10 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ til $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ totalt reducerer tetrahydratdannelsen.

757 g af en blanding af 43,4 vægt% CaCl_2 , 4,3 vægt% KCl, 1,9 vægt% SrCl_2 , og 50,3 vægt% H_2O blev opvarmet, afkølet, og
15 bragt til ligevægt ved 27,18°C. Krystaller af KCl, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ var i ligevægt i en væske, som ved analyse viste sig at indeholde 44,21 vægt% CaCl_2 , 3,9 vægt% KCl, 1,15 vægt% SrCl_2 , og 50,7 vægt% H_2O .

20 Trinvis tilsætning af en opløsning indeholdende 51,7 vægt% CaCl_2 , 5,2 vægt% KCl, 1,0 vægt% SrCl_2 og 42,2 vægt% H_2O førte til en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast opløsning, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og KCl krystaller i ligevægt ved 27,68°C. Væsken viste sig ved analyse at indeholde 47,57 vægt% CaCl_2 ,
25 47,02 vægt% H_2O , 4,65 vægt% KCl, og 0,76 vægt% SrCl_2 .

Yderligere trinvis tilsætninger af koncentreret $\text{CaCl}_2/\text{KCl}/\text{SrCl}_2$ -opløsning, efterfulgt af afkøling, førte til en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, og KCl i ligevægt
30 ved 27,54°C. Væsken blev analyseret til at indeholde 48,03 vægt% CaCl_2 , 46,45 vægt% H_2O , 4,9 vægt% KCl, og 0,62 vægt% SrCl_2 .

Yderligere forsøg af denne type viste at ved et molforhold
35 på 6:1 af $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$, er ligevægtssmeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fast opløsning) 27,8°C, og det metastabile ligevægtssmeltepunkt af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ er ca. 27°C. En flyden- den prøve af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ af denne sammensætning, vil ved

frysning krystallisere til krystallinsk $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast opløsning uden mulighed for tetrahydratdannelse.

Eksempel 8.

5

Dette eksempel illustrerer mætning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med KCl , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, og NaCl , og er et eksempel ifølge opfindelsen. Da tetrahydratkrystallisation i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kan undertryk-

10

kes ved tilsætning af $\text{KCl} + \text{SrCl}_2$ eller $\text{KCl} + \text{NaCl}$, men ikke $\text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$, viser dette eksempel overraskende at tilsætning af alle 3 salte ville være gavnlig til fuldstændig undertrykkelse af tetrahydratdannelse.

15

761 g af en blanding af 43,16 vægt% CaCl_2 , 49,52 vægt% H_2O , 4,37 vægt% KCl , 1,96 vægt% SrCl_2 , og 0,99 vægt% NaCl blev opvarmet, afkølet, og bragt til ligevægt ved 26,62°C. Krystaller af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl , og NaCl var i ligevægt. Væsken blev analyseret til at indeholde 43,98 vægt% CaCl_2 , 50,78 vægt% H_2O , 3,90 vægt% KCl , 1,02 vægt% SrCl_2 , og

20

0,32 vægt% NaCl . Trinvis tilsætning af en opløsning indeholdende 51,8 vægt% CaCl_2 , 41,5 vægt% H_2O , 5,2 vægt% KCl , 1,0 vægt% SrCl_2 , og 0,5 vægt% NaCl førte til en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl , og NaCl i ligevægt ved 27,56°C. Væsken blev analyseret til at indeholde 47,52 vægt% CaCl_2 , 46,62 vægt% H_2O , 4,75 vægt% KCl , 0,83 vægt% SrCl_2 , og 0,28 vægt% NaCl .

25

30

Yderligere trinvis tilsætning af den koncentrerede $\text{CaCl}_2/\text{KCl}/\text{SrCl}_2/\text{NaCl}$ -opløsning førte til en opslæmning af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl , og NaCl i ligevægt. Væsken blev analyseret til at indeholde 48,48 vægt% CaCl_2 , 45,68 vægt% H_2O , 5,33 vægt% KCl , 0,84 vægt% SrCl_2 , og 0,26 vægt% NaCl , ved en temperatur på 27,77°C.

35

Ved et molforhold på 6:1 af $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$, er ligevægtssmeltepunktet af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (fast opløsning) 27,5°C,

og det metastabile ligevægts smeltepunkt af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ca. 26°C . En flydende prøve af $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ af denne sammensætning, vil ved frysning krystallisere til fast $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast opløsning uden mulighed for tetrahydratdannelse.

Tabel VI opsummerer resultaterne af de tidligere eksempler 1 og 2 og de nye eksempler 4 til 8, og virkningerne af additiver på calciumhydratfasen ved 6:1 molforhold, $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$, mættet med de viste additiver.

TABEL VI

Virkning af additiver på calciumchloridhydratfaser.

	<u>Additiv</u>	<u>$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$</u>	<u>$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$</u>
		smp., °C.	smp., °C	stabilt område.
2	intet	32,8	29,6	3,2°C
1	KCl	28,0	27,3	0,7°C
4	NaCl	32,8	29,4	3,4°C
5	KCl + NaCl	26,7	27,0	intet
6	SrCl ₂	32,1	30,4	1,7°C
7	KCl + SrCl ₂	27	27,8	intet
8	KCl + SrCl ₂ + NaCl	26	27,5	intet

Eksempel 9.

Som en yderligere demonstration af elimineringen af CaCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$ -dannelse ifølge opfindelsen, og som en sammenligning med andre midler til undertrykkelse af tetrahydrat, blev

5 der fremstillet nogle $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ sammensætninger med additiver. Disse prøver blev smeltet, og afkølet til en temperatur, der kun var lige over smeltepunktet af $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, bestemt ved forsøgene i de foregående eksempler. Efter en

10 ligevægtsperiode, blev der tilsat en podekrystal af $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$, og dens virkning blev iagttaget. Hvis dannelse af tetrahydrat var mulig for disse sammensætninger, ville podekrystallen bevares eller vokse. I modsat fald ville den opløses. Resultaterne af disse forsøg er vist i tabel VII, hvori podningen med $\text{CaCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$ blev udført ved et 6:1 mol-

15 forhold af $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$, mættet med de viste additiver. Disse resultater bekræfter den foreliggende opfindelse.

TABEL VII

<u>Additiv</u>	<u>Temp. °C.</u>	<u>Resultat af podning.</u>
KCl	27,5	CaCl ₂ ·4H ₂ O vækst
SrCl ₂	31,0	CaCl ₂ ·4H ₂ O vækst
KCl + SrCl ₂ ^a	27,8	Podekrystal opløst
KCl + NaCl ^a	26,9	Podekrystal opløst

^a Eksempler ifølge opfindelsen.

Eksempel 10.

Forsøget i eksempel 9 blev gentaget under anvendelse af en prøve fremstillet ved at følge fremgangsmåde ifølge svensk patent nr. 410.004.

148 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ blev fremstillet, indeholdende 50,66 vægt% CaCl_2 og 49,34 vægt% H_2O . Derefter blev 2,97 g (2 vægt%) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tilsat og opløst ved 60°C . Efter ligevægt ved 32°C i 23 timer, blev opløsningen filtreret, og prøven ifølge eksempel 11 blev udført ved $30,6^\circ\text{C}$. Podekrystaller af $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ voksede i opløsningen. Efter 2 dage viste den resterende væske sig at indeholde 49,30% CaCl_2 , 50,31% H_2O , og 0,39% SrCl_2 efter vægt, et molforhold på 6,252:1 af $\text{H}_2\text{O}:(\text{CaCl}_2 + \text{SrCl}_2)$.

Dette forsøg viser, at blandingen ikke er en kongruent smeltende blanding.

P a t e n t k r a v .

1. Varmelagringsmateriale som udviser reversibel væske/faststoffaseændring og omfattende hydratiseret CaCl_2 og KCl , k e n d e t e g n e t ved, at det består af en blanding af 46 til 52 vægt% CaCl_2 , og fra 4,0 til 8 vægt% KCl , idet resten er vand og eventuelt NaCl og/eller et eller flere kernedannende stoffer og eventuelt forureninger op til 100 vægt%.

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af KCl i blandingen er fra 4,0 til 6,0 vægt%.

3. Materiale ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem NaCl og CaCl_2 i materialet er fra 1:45 til 1:65.

4. Materiale ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det som kernedannende middel indeholder $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i en

mængde, som giver et vægtforhold mellem $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og CaCl_2 i materialet fra 1:50 til 1:110.

5. Materiale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at
5 molforholdet mellem H_2O og CaCl_2 plus SrCl_2 i materialet er ca. 6:1.

6. Materiale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at
10 vægtforholdet mellem $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og CaCl_2 i materialet er fra 1:75 til 1:100.

7. Materiale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at
15 vægtforholdet mellem $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plus NaCl og CaCl_2 i materialet er fra 1:40 til 1:70.

8. Materiale ifølge et af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at det som kernedannende middel indeholder
et eller flere af følgende: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , BaI_2 , BaSO_4 , BaCO_3 ,
20 BaCl_2 , SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

9. Materiale ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at
det kernedannende middel er til stede i en mængde på 0,10-1,0
vægt%.

10. Materiale ifølge et af de foregående krav, k e n d e -
t e g n e t ved, at urenheder findes i materialet i en mængde
mindre end 3,0 vægt%.

11. Anvendelse af varmelagringsmaterialet ifølge et af de fo-
30 regående krav, hvilket materiale er hermetisk indelukket i en
indkapslingsanretning for at hindre fordampning af vand fra
materialet, i en varmelagringsindretning til solopvarmning.