

51.858/MA

K I V O N A T

Látenshő-tárolóanyag és alkalmazása

HÜRMANSDÖRFER Gerd, NSzK.

A bejelentés napja: 1990.június 5.

Unió elsőbbsége: 1989.június 6.(P 39 18 371.8) és

1982.december 12.(P 39 40 985.6)

A találmány szerinti látenshő-tárolóanyag stroncium-hidroxid-oktahidráttal, vagy lithiumhidroxid-monohidráttal, mint bázisalapanyaggal képzett olyan keverék, amelynél a bázisalapanyaghoz legalább az alkálifémek hidrátot nem képező kloridjainak és nitrátjainak a csoportjából egy só és/vagy más hidroxid-hidrátot adunk olyképpen hozzá, hogy az első hidroxid-hidrát mennyiségére vonatkoztatva a többi hidroxid-hidrát adalék-mennyisége 40 - 60 molekulaszázalék tartományba esik és a hidroxid-hidrát össz-mennyiségére vonatkoztatva a só adalékmennyisége 5 - 40 súlyszázalék között van.

A keverékeknek kiugró kalorikus értékeik vannak és kielégítik a látenshő-tárolóanyagokkal szemben támasztott valamennyi technikai- és gazdaságossági követelményt. Ezzel ezek kiválóan megfelelnek számos alkalmazási területen és ezen felül lehetőséget nyújtanak újszerű alkalmazási területeken történő felhasználáshoz, különösképpen gépjárművek hűtővizének előmelegítő készülékeiben.

3491-90

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY 34162

51.858/MA

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON: 133-3733

-54405-

N505

C091K5/06

A

Látenshő- tárolóanyag és alkalmazása

HÖRMANSDÖRFER Gerd, BURGDORF - BEINHORN,
NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

Feltaláló azonos a bejelentővel.

A bejelentés napja: 1990. június 5.

Uniós elsőbbsége: 1989. június 6. (P 39 18 371.8) és
1989. december 12. (P 39 40 985.6)

A találmány stronciumhidroxid-oktahidrát vagy lithium-hidroxid-monohidrát alapú látenshő-tárolóanyag-ra vonatkozik. Ezen kívül a találmány felöleli ezeknek a látenshő-tárolóanyagoknak az előnyös alkalmazásait is.

A látenshő-tárolóanyagokat (amelyeket angolul Phase Change Materials néven említene, vagy PCM-nek jelölnek) számos hőátadási folyamatban a hő tárolására szolgáló anyagként alkalmazzák. Ezek a hőátadási folyamat munka hőmérsékletének tartományába eső olvadáspont-

tal rendelkező anyagok úgy, hogy melegítéskor szilárd halmazállapotból olvadékba mennek át és lehűtéskor ismét szilárd állapotba kerülnek, tehát latens hőt is (olvadáshőt, illetve kristályodási hőt) vesznek fel és adnak le ismét. A felmelegedési görbájüknék ezért a kezdeti hőmérsékletemelkedés után vízszintes szakasza van az olvadási hőmérsékletnek megfelelő magasságban (és ezzel a hőátadási folyamat munka hőmérsékletének a tartományában), mielőtt a teljes megolvadás után a további hőmérsékletnövekedés bekövetkezik. Fordítva, lehűtés közben a megszilárdulási hőmérsékleten megfelelő időtartam alatt szilárdulnak meg, amíg a látens hőt teljesen le nem adják. Mivel általában a látens hő az illető anyag fajhőjének egy - kétszázszorosát jelenti, a látenshő-tárolóanyagoknak ilymódon az úgynevezett hőkapacitás-tárolóanyagokkal összehasonlítva (azaz olyan anyagokkal összehasonlítva, amelyeknek a munkahőmérséklet tartományában a halmazállapota nem változik), az a lényeges előnye van, hogy nagyobb energiamennyiség tárolását teszi lehetővé szűk hőmérséklettartományban viszonylag kis térfogatigény mellett.

A látenshő-tárolóanyagoknak általában lehetőleg nagy olvadási entalpiával kell rendelkezniük olyképpen, hogy ez rendszerint a térfogategységre vonatkozó olvadási entalpiára vonatkozik azért, hogy a rendelkezésre álló tárolótér térfogategységére a tárolókapacitás legnagyobb értéke essen. A látenshő-tárolóanyagnak e mellett a ciklikus igénybevétel szempontjából állóképesnek

kell lenni, azaz hosszabb ideig a szilárd - folyékony - szilárd fázisátmenetnek megfordíthatóan reprodukálhatónak kell maradni és ezt nem szabad befolyásolnia a kémiai átalakulásoknak, keveredéseknek, a kristályvíz kiválásának, vagy hasonló folyamatoknak. További fontos feltételek lehetnek még a megszilárdulási tulajdonságok (például metastabil olvadék képződése, a fázisátmenetnél a térfogatváltozás mértéke, vagy a kristályosodási alak), összeférhetőség a szerkezeti anyagokkal, a fiziológiai ártalmatlanság és az elfogadható ár. Bár már számos olyan látenshő-tárolóanyag ismert, mint például amelyek a hidroxid hidrátokon, só-hidrátokon, só keverékeken, alacsony olvadáspontú fémötvözeteken, vagy szerves vegyületeken is alapulnak, azonban eddig nehéznek bizonyult olyan látenshő tárolóanyagot találni, amelynél a mindenkori alkalmazási területen a megkívánt feltételek összessége optimális módon teljesül.

A látenshő-tárolóanyagok tipikus alkalmazási területe a helyiségek fűtésénél a hasznos hő tárolása (például napkollektorral, vagy hőszivattyúval kapcsolatban is), vagy ipari folyamatoknál, ha másképpen hasznosítható hulladékhőt kell tárolni, illetve ha csúcsterhelés esetére hőtartalékot kell készenlétben tartani. Azonban más, sokkal egyedibb alkalmazási esetekben is használnak látenshő-tárolóanyagokat, például gépjárművek előmelegítő készülékeiben, műholdak termikus szabályzó szerkezeteiben, vagy mérő elektronikai hővédő rendszerekben, például ipari folyamatoknál, vagy geofi-

zikai fúrólyukszondáknál. Ezeknél és más alkalmazási területeknél fennáll az igény a megfelelőbb látenshő-tárolóanyagokra, melynek az alapja egyfelől az eddig alkalmazott anyagok nem megfelelő tartóssága, másfelől pedig az állandó tökéletesítésre irányuló törekvés. Főleg az a kényszer, hogy lehetőleg az előre megadott térfogatba nagy energiatartalmat vigyünk be, olyan látenshő-tárolóanyagokat tesz szükségessé, amelyeknek a térfogategységre eső tárolókapacitása eléri a fizikai határokat.

Az eddigi vélemények szerint az organikus anyagok éppen úgy, mint az anorganikus anyagok a körülbelül 130°C -ig terjedő hőmérséklettartományban elvárhatólag az olvadási entalpia alapján mintegy 300 J/cm^3 -ig terjedő energiasűrűséget szolgáltatnak (lásd: Dr.P. Kesselring: Zur Energiedichte im Latenwarmespeicher-einige grundsatzliche Überlegungen, VDI-Bereichte, Nr 288, 1977). Egyes vizsgálatok azonban azt eredményezték, hogy tisztán fizikai alapon a térfogategységre vonatkozó olvadási entalpia olyan maximális értékű lehet, amely tetszés szerinti olvadási hőmérsékleten körülbelül az anyag olvadási hőmérsékletének Kelvin fokban mért értéke éppen kétszeresének felel meg úgy, hogy például egy 85°C (ami körülbelül 358°K -nak felel meg) olvadáspontú anyag esetében kedvező esetben az olvadási entalpia közelítőleg $720 - 730 \text{ J/cm}^3$ értéket érhet el.

Pontosan ilyen „ideális értéke” van a stronciumhidroxid-oktahidrátnak, amit báriumhidroxid-oktahidráttal már a 76 - 97584 számú JP - A szabadalmi leírás javasolt látenshő-tárolóanyagként. Az irodalomban erre az anyagra az olvadáspont különböző olyan adatai szerepelnek, amelyek azonban nem bizonyulnak helyesnek. Néhány vizsgálat azt az eredményt szolgáltatotta, hogy a tiszta anyagnak $85,0^{\circ}\text{C}$ olvadáspontnál 382 J/g olvadási entalpiája, $1,65 \text{ J/g/K}$ fajhője van szilárd halmazállapotban és $3,2 \text{ J/g/K}$ fajhője van folyékony halmazállapotban. Az irodalomban megadott $1,91 \text{ g/cm}^3$ sűrűséggel számolva így a térfogategységre jutó olvadási entalpia 730 J/cm^3 , a térfogatra vonatkoztatott fajhő szilárd állapotban $3,15 \text{ J/cm}^3/\text{K}$ és folyékony állapotban $6,11 \text{ J/cm}^3/\text{K}$. Az abszolút nullponttól a mintegy 250°C -ig a teljes hőmérséklettartományban eddig nagyobb fajlagos térfogati értéket nem találtak.

A lithiumhidroxid-monohidrát esetében egy további csaknem ilyen nagy olvadási entalpiával rendelkező anyagot ismerünk, amelyre a saját vizsgálataink szerint $106,8^{\circ}\text{C}$ -os olvadási hőmérsékletet és 465 J/g olvadási entalpiát határoztunk meg. A sűrűségre az irodalomból vett $1,51 \text{ g/cm}^3$ -es érték alapján a térfogategységre vonatkozó olvadási entalpia ugyancsak a magas 702 J/cm^3 -es értéket éri el.

A stronciumhidroxid-oktahidrát, illetve a lithiumhidroxid-monohidrát kiugró termikus értékei valószí-

núleg úgy az egyes atomok nagyságviszonyaiból és a molekulán belüli optimális elhelyezkedésből adódnak, mint a hidrogén hidak optimális kiképzéséből a nyolc vízmolekulával, illetve egy vízmolekulával. Minden esetre a megítélésnél a hőleadás mellett létrejövő megszilárdulás nem a szokásos értelemben vett olvadás/fagyás lehet, hanem első sorban olyan fázisátalakulás az alapja, amelynél a hidrátvíz egészen, vagy nagyrészt hőfelvétel mellett szabaddá válik és hőleadás mellett ismét megkötődik. Mivel azonban a gyakorlatban az „olvadás” fogalma a hidrátbázisú látenshő-tárolóanyagokkal összefüggésben polgárjogot nyert, a megfelelő terminológiát ebben a leírásban az említett fázisátalakulás esetében is használjuk.

A fiziológiai veszélyesség tekintetében a stronciumhidroxid-oktahidrát csupán „izgató anyagként” van besorolva és ily módon a hidroxidok között a legkevesbé veszélyes hatású anyagnak számít. Az úgynevezett MAK-érték erre nincs megállapítva. A biztonsági tanácsok között javasolható, hogy a porát ne lélegezzük be, a szembe vagy a bőrre kerülését akadályozzuk meg és szükség esetén vízzel mossuk le. A tervezett technikai alkalmazás szempontjából az anyag besorolása viszonylag kedvező, mert más anyagok bizonyos körülmények között lényegesen nagyobb veszélyességgel alkalmazhatók. Minden esetre ezideig ismert, hogy ez az anyag, éppen úgy, mint más hidroxid-hidrátok erősen korródáló hatású az alumíniumra, a szilíciumra és ezek ötvözeteire, úgyhogy megfelelő óvintézkedéseket kell tenni, hogy az említett fémekkel az

érintkezést megakadályozzuk.

A lithiumhidroxid-monohidrátról ismert, hogy kifejezetten erősen maróhatású. Az összeférhetősége a szerkezeti anyagokkal nagymértékben korlátozott. Alkalmazása látenshő-tárolóanyagként ezért meghatározott egyedi alkalmazásokra korlátozódik, ahol ez a tulajdonság figyelembe vehető.

Sajnos adódnak még olyan okok, amelyek eddig a gyakorlatban úgy a stronciumhidroxid-oktahidrát, mint a lithiumhidroxid-monohidrát alkalmazását is akadályozzák látenshő-tárolóanyagként. Nevezetesen ez a két anyag erősen peritektikusan olvad meg, illetve olyan inkongruens, hogy szétesik különálló fázisokra. Ezt a folyamatot azzal is le lehet írni, hogy a kristályvízmentes, illetve a kristályvízben szegény hidroxid a kivált kristályvízben gyakorlatilag oldhatatlan. Mivel a különböző fázisoknak eltérő a sűrűsége, hajlandóságot mutatnak az elkülönülésre. Ilyenkor a nagyobb sűrűségű fázis, lényegében tehát a hidroxid, lesüllyed alulra, míg a könnyebb fázisok, amelyeknek a fő alkotórésze a kivált kristályvíz, e felett gyűlnek össze. Az újbóli kristályosodásnál ez a kristályvíz nem tud a szükséges sebességgel ismét beépülni, úgyhogy a hőleadás a visszaalakulásnál korlátozott. A stronciumhidroxid-oktahidrát esetében a kristályvíz teljesmértékű felvételéhez a szükséges idő a rétegvastagságtól függően körülbelül két napig nyulhat el. Ezért a gyakorlati alkalmazásoknál eddig a fázisok

visszakeverésére mechanikus segítség volt szükséges, melyet átszivattyúzással, keveréssel, rázással, vagy hasonlóval kellett megvalósítani, ez további ráfordítást jelent és a legtöbb alkalmazási esetben éppen nem lehet megvalósítani.

A találmány célja az, hogy a stronciumhidroxid-oktahidrátot és a lithiumhidroxid-monohidrátot olyan alakban tegyük felhasználhatóvá, hogy olyan látenshő-tárolóanyag váljon belőle, amely keverés nélkül, illetve számottevő keverés nélkül olvad meg és egyidejűleg az olvadási hőmérséklet széles tartományát fedi át.

Az említett két hidroxid-hidrátból kiindulva ezt a célt a találmány szerint azáltal lehet elérni, hogy e két hidroxid-hidrát valamelyikéhez legalább az alkálifémek nem hidrátképző kloridjainak és nitrátjainak a csoportjához tartozó só és/vagy más hidroxid-hidrátot adunk hozzá olyképpen, hogy a másik hidroxid-hidrát hozzáadott mennyisége 40 - 60 molekulaszázaléknyi tartományba esik az első hidroxid-hidrát mennyiségére vonatkoztatva, a só hozzáadott mennyisége pedig 5 - 40 súlyszázalék között van a hidroxid-hidrát teljes mennyiségére vonatkoztatva.

A hidrátot nem képző sónak vízben jól oldhatónak kell lennie és előnyös módon 5 - 25 súlyszázalék hozzáadott mennyiségben célszerűen káliumklorid és nátriumklorid, valamint előnyös módon 20 - 40 súlyszázalék hozzáadott mennyiségben káliumnitrát és nátriumnitrát.

A találmány alapja az a meglepő felismerés, hogy a stroncium-hidroxid-oktahidrát és a lithiumhidroxid-monohidrát, ezek egymásközti keveréke úgy, mint egyenként is, vagy együtt az említett sókkal összekeverhetők és ezek keveréke a tiszta anyagoknál jelentkező szétválás nélkül olvad meg, illetve az ilyen szétválás csak a még nem zavaró mértékben jelentkezik. Rendszerint ezeknek a keverékeknek olyan eutektikus vagy invariáns olvadáspontja van, amely a keverés szerint a különböző olvadási hőmérsékletek, vagy hőmérséklet tartományok sorának a megválasztását teszi lehetővé. Különösen figyelemre méltó, hogy ezen keverékek mindegyikének kifejezetten nagy olyan olvadási entalpiája van, ami nem sokkal alacsonyabb, mint a tiszta stronciumhidroxid-oktahidráté, illetve a lithiumhidroxid-monohidráté. Ezáltal ezekkel a keverékekkel olyan nagyszámú tárolóanyag áll rendelkezésre, amelyek széles hőmérséklettartományt fognak át az olvadási entalpia magas értékei mellett és a részben inkongruens olvadási entalpia ellenére minden látenshő-tárolóban előnyösen alkalmazhatók.

A találmány szerint javasolt keverékek további előnye a megszilárdult keverék nagyon finom szerkezeti jellegének a kialakulása, aminek következtében a hátrányos és akadályozó durva kristályképződés, ami a tiszta anyagok esetéből ismert, megbízhatóan ki van zárva.

A találmány eredményének a fizikai háttere még nem nyert magyarázatot. Valószínűleg ebben szerepet játszik az, hogy a találmány szerint javasolt nagy vizold-

hatóságú sók hozzákeverése következtében a stronciumhidroxid-oktahidrát, illetve a lithiumhidroxid-monohidrát által alvadáskor leadott kristályvizet ezek a sók úgyszólván felveszik és ezáltal az elválást megakadályozzák. Ha ezek a sók finoman elosztott keverékként, előnyös módon eutektikus, vagy kvázieutektikus keverési arányban vannak a stronciumhidroxid-oktahidrátal, illetve a lithiumhidroxid-monohidrátal elkeverve, akkor a stronciumhidroxid-oktahidrát és/vagy a lithiumhidroxid-monohidrát által leadott kristályviz a sóval létrehozott oldat következtében ugyancsak finom eloszlásban ágyazódik bele a keverékbe. Megfelelően jelentős kötőerő feltételezése mellett és a keverék alkotórészei között nem túl nagy sűrűség különbség esetében lehetséges lehet az, hogy az ilyen keverék szétválása ne következzen be. Ha tehát most a bekövet anorganikus sónak a vízzel nincs szilárd kötőereje, tehát maga nem tud a vízzel hidrátot képezni, akkor a hőmérséklet csökkenésekor és a stronciumhidroxidnál és/vagy a lithiumhidroxidnál az ily módon kiváltott ismételt kiválás ellentétes reakciójánál bekövetkezik az, hogy a hozzákevert sónak ez a vize ismét rendelkezésre áll.

Az eredményében azonos hatás esetén a keverékek a só anionjától függően különbözőképpen viselkednek. A nitrátok olyan keverékre vezetnek, amely ugyan inkongruens olvadási tulajdonsággal rendelkezik és emellett kristályvizet ad le, ez a kristályvíz azonban az ismé-

telt kristályosodásnál elfogadhatóan rövid időn belül ismét teljesen beépül. A stronciumhidroxid-oktahidrátt és a lithiumhidroxid-monohidrátt keveréke (amelyeknél a fizikai háttér ez ideig még viszonylag nem tisztázott), valamint a stronciumhidroxid-oktahidrátból, lithiumhidroxid-monohidrátból és valamilyen sóból képzett quasiter-
nér rendszerek egyébként hasonlóan viselkednek.

A kloridokkal képzett keverékek ezzel szemben egészen más tulajdonságokat mutatnak, amit szemléletesen legjobban mint „száraz olvadást” lehet megnevezni. Nyilvánvalóan a kloridtartalmú keverékekénél az előzőleg leírt folyamatok olyan rendkívüli módon jutnak érvényre, hogy a meghatározott kvárzieutektikus hőmérséklet elérésekor az oladási folyamatot a szokásos értelemben többé egyáltalán nem lehet megfigyelni. A stronciumhidroxid-oktahidrátt, illetve a lithiumhidroxid-monohidrátt kristályvizének a kiválása és a kloridok vízfelvétele olyan-
nyira együtt- és teljes mértékben zajlik le, hogy még az olvadásponttúllépése után is viszonylag szilárd massz-
sa van jelen kissé lágy állapotban, melynek a térfogata a hidroxid-hidráttoktól csak kismértékben különbözik. To-
vábbi meglepetésként ennek a keveréknek észrevehetően kisebb gőznyomása van, úgyhogy a víz elgőzölése, ami például a tiszta stronciumhidroxid-oktahidrátt esetében a 100°C-nak megfelelő hőmérséklettartományban figyelhe-
tő meg, észrevehetően csökken.

Ezek az eredmények meglepő módon a báriumhidr-

oxid-oktahidrátra nem vihetők át, legalább is, ami a kloridok hozzákeverésére vonatkozik. A báriumhidroxid-oktahidrát ugyan molekulaszervezetében hasonlít a stronciumhidroxid oktahidrátra, azonban olvadási tulajdonságai mások. Önmagában ugyan az inkongruens keveredés közben olvadó hidroxid-hidrátokhoz is tartozik, azonban a kiváló kristályvízben olyan jól oldható, hogy az olvadási folyamat összességében közelítőleg kongruens jellegűnek tűnik. Saját vizsgálataink azt eredményezték, hogy a nátriumklorid, vagy a kalciumklorid keveréke báriumhidroxid-oktahidráttal extrém peritektikus rendszert eredményez széles és a tiszta báriumhidroxid-oktahidrát olvadási hőmérséklete fölé messze kinyúló olvadási tartománnyal, úgyhogy az ilyen keverékek látenshő-tárolóanyagkénti alkalmazáshoz teljesen használhatatlanok.

Nátriumklorid és/vagy káliumklorid stronciumhidroxid-oktahidráthoz és/vagy lithiumhidroxid-monohidráthoz keverésének esetében a „száraz olvadás” leírt jelensége olyan erős lehet, hogy ez bizonyos körülmények között előnyt jelent, például egy edény kitöltésének a javítására, az ilyen edényben a jobb tömítés elérésére vagy a hőátadó felületekkel a jobb érintkezés eléréséhez is, a keveréket csekély vízfölösleggel (a keverékre vonatkoztatva 5 súlyszázalékig terjedő nagyságrendben) alkalmazzuk.

A következőkben a találmányt kiviteli- és alkalmazási példák segítségével ismertetjük közelebbről.

Ehhez számos kvázibinér és kváziternér keverék készült

stronciumhidroxid-oktahidrátból,

lithiumhidroxid-monohidrátból,

nátrium-nitrátból,

kálium-nitrátból,

káliumkloridból és

nátriumkloridból,

ezeknek az olvadási és megszilárdulási tulajdonságait vizsgáltuk és a kalorikus értékeit differenciál kalori-méterben meghatároztuk. A csatolt táblázatban a tiszta anyagok adatai, valamint a kiválasztott keverékminták adatai vannak feltüntetve – növekvő olvadáspont szerinti sorrendben. Valamennyi keveréknek, amint előzőleg leírtuk, ugyan nem egyforma, de minden esetben kedvező, a gyakorlat részére teljesen elfogadható olvadási és megszilárdulási tulajdonságai vannak és, amint ez a táblázatból kitűnik, kifejezetten nagy fajlagos térfogatra vonatkozó olvadási entalpiával rendelkeznek, mely a tiszta hidroxid-hidrátok megfelelő értékeinek a közelében van. A keverékek olvadáspontjai a tiszta hidroxid-hidrátok hasonló értékei alatt vannak, ami általában kívánatos.

A táblázatban összeállított példákat több csoportba lehet sorolni, nevezetesen:

- 1.) a két hidroxid-hidrát valamelyikének keverékei kloridokkal,

- 2.) a két hidroxid-hidrát valamelyikének keverékei
nitrátokkal,
- 3.) a két hidroxid-hidrát valamelyikének keverékei
kloridokkal és nitrátokkal,
- 4.) a két hidroxid-hidrát keverékei egymással, és
- 5.) a két hidroxid-hidrát keverékei egymással és egy
vagy több sóval.

Ezekből a csoportok közül, amint a táblázatból kitűnik, csak az első csoportba eső keverékek rendelkeznek a „száraz olvadás” tulajdonságával, míg a többi csoport keverékei inkongruens módon olvadnak meg, azonban elfogadhatóan gyorsan és jól reprodukálhatóan kristályosodnak újból. Az első csoportba tartozó keverékek számos esetben előnyösek a különleges, a rendestől teljesen eltérő olvadási tulajdonságaik miatt, különösen akkor, ha a lehülésnél leadott hőnek azonnal rendelkezésre kell állnia, vagy ha a tároló nagy tömeggel van megtöltve. A többi csoportba tartozó keverékek ezekkel szemben azonban semmi esetre sem kisebb értékűek. Ezek ugyancsak kiváló kalorikus értékekkel rendelkeznek és ott mindenütt előnyösen alkalmazhatók, ahol a tárolóban nem túl nagy rétegvastagságot kell kitölteni, valamint ahol a tárolt hőt valamivel hosszabb időtartam alatt kell leadni, például a hulladékvíz területén.

Az ábrákon az első csoport kvázibinér rendszereihez a megszilárdulási görbékből származó fázisdiagra-

mok vannak feltüntetve:

1. ábra: Stronciumhidroxid-oktahidrát/Nátriumklorid
2. ábra: Stronciumhidroxid-oktahidrát/Káliumklorid
3. ábra: Lithiumhidroxid-monohidrát/Nátriumklorid
4. ábra: Lithiumhidroxid-monohidrát/Káliumklorid

Világosan felismerhető, hogy ezek a rendszerek eutektikus (vagy pseudo-eutektikus) tulajdonságúak olyképpen, hogy természetesen a tiszta kloridhoz vezető görbeág nagyon meredek. A stronciumhidroxid bázisú rendszerek esetében az eutektikum körülbelül 50:50 mol-aránynál, a lithiumhidroxid-monohidrát bázisú rendszerekénél pedig körülbelül a 90:10 mol-aránynak megfelelő tartományban helyezkedik el. A különböző molekulasúly következtében azonban mindkét rendszerre közel azonos súlyarányok adódnak az eutektikumhoz. Az 1.-4. ábrákon az eutektikus megszilárdulási hőmérséklet (szaggatott vonal) van megadva. A rendszereknek tehát kis hiszterézise van. Hasonló érvényes ennek a csoportnak a kváziternér keverékeire.

A stronciumhidroxid-oktahidrát, vagy a lithiumhidroxid monohidrát nátriumhidroxiddal és/vagy káliumkloriddal alkotott keverékei az épületfűtés területén való alkalmazásra felelnek meg nagyon jól, például arra, hogy a napenergiát, vagy az éjszakai árammal termelt energiát tároljuk.

Ezek a keverékek előnyösek a hővédő rendszerek részére is látenshő csökkentőkben a hőérzékeny mérőelektronika védelmének céljára, például átömlőkemencékben, vagy a geofizikai kutatás céljára készített mélyfúrások fúrólyukszondáiban alkalmazhatók, mert jelentősen kisebb gőznyomásuk van, mint a tiszta hidrátoknak és ezáltal gond nélkül kitehetők magasabb hőmérsékletnek a nélkül, hogy ez a tartályok megrepedését okozná.

Másjellegű, új alkalmazási területe ezeknek a keverékeknek az ételek részére készülő hőtartó lapokban is van, melyek a háztartásokban és éttermekben szokások. Eddig az ilyen hőtartó lapok, vagy felmelegített fémtestek (hőkapacitás alapján működő hőtárolók), vagy elektromosan fűtött készülékek voltak, tehát nem rendelkeztek nagy tárolóképességgel és különösen nem a hűlési fázisban megtartó hőmérséklettel, vagy zavart a szükséges elektromos bevezetés. A találmány szerinti keverékkel ezzel szemben olyan hőtartó lapok készíthetők, amelyek a felmelegítés után hosszabb időn keresztül lényegében állandó hőmérsékletet őriznek meg a nélkül, hogy elektromos bevezetés szükséges lenne.

A találmány szerinti gondolat további eredményeként javasolható ezeknek a keverékeknek, de különösen az 55 - 65 molekulaszázalék stronciumhidroxid-oktahidrát és 45 - 35 molekulaszázalék káliumklorid kissé eutektikus feletti keverékének, amelynek az olvadáspontja 69°C nagyságrendjében van, különösen a járművek előmelegítő rendszerében való alkalmazása. Itt ekkor lehetséges a motor

működése közben a látenshő-tárolót a motor hűtővizével feltölteni és ezt a hőmennyiséget lehetőleg kevés veszteséggel több napon keresztül tárolni, hogy lehetővé tegyünk, vagy a hidegindításnál a kocsi fűtésének azonnali működését, vagy a motorhidegindítási szakaszának a lerövidítését azért, hogy a kopást és a motorgáz emisszióját csökkentsük.

Jelenleg az ilyen készülékek fejlesztés alatt állnak olyképpen, hogy a prototípusban pillanatnyilag báriumhidroxid-oktahidrátot használnak kísérletképpen, mint látenshő-tárolóanyagot. A báriumhidroxid-oktahidrátnak az a hátránya, hogy nagyon mérgező és 78°C -os olvadási hőmérsékletével bizonyos mértékig az optimálisnak tekintett mintegy 70°C hőmérséklet felett van. Különösen hátrányos azonban az, hogy a báriumhidroxid-oktahidrát az alumíniummal és ennek ötvözeteivel hevesen reagál hő- és gázképződés mellett olyképpen, hogy az említett könnyűfémekből készített szerkezeti elemek rövid idő alatt tönkremennek. Mivel a korszerű járművekben nem csak a hűtő, hanem részben a hengerfej és a motorblokk is alumíniumból, illetve alumíniumötvözetekből készül, ezek a szerkezeti elemek nagyon gyorsan károsodnának, ha a tárolótartály kilyukadása esetében a hűtővízáramba báriumhidroxid-oktahidrát jut be.

Meglepő módon kiderült az, hogy a stronciumhidroxid-oktahidrát kémiai aktivitása az alumíniummal szemben, a báriumhidroxid-oktahidráthoz viszonyítva, szám szerint csak mintegy huszonhatod részét teszi ki. Ezen

kivül az ilyen aktivitás legalább a 120°C -ig terjedő hőmérséklettartományban nem heves lefolyású. A stronciumhidroxid-oktahidrátnak ez az alumíniummal szembeni nem várt szelíd viselkedése ugyan a találmány szerinti, például káliumkloriddal képzett keverékek esetében kismértékben rosszabbodik, azonban még mindig egyértelműen mint egy tizede a báriumhidroxid-oktahidrát aktivitásának. Ehhez járul e mellett az, hogy az első csoport találmány szerinti keverékei „szárazon” olvadnak meg, úgy-hogy egy lyuk keletkezése esetében sem tud említésre méltó mennyiség a látenshőtároló-anyagból kijutni.

A találmány szerinti stronciumhidroxid-oktahidrát, vagy lithiumhidroxid-monohidrát és kloridok közötti keverékek további különlegessége annak lehetősége, hogy az eutektikumnak megfelelő keverékösszetételt bizonyos határok között változtassuk olyképpen, hogy az említett hidroxid-hidrátok arányát előnyösen kissé az eutektikus pontⁿak megfelelő fölé növeljük azért, hogy a keverék tulajdonságait, például a megszilárdulási tulajdonságait, illetve a kristályosodási hőmérsékletét célzatosan befolyásoljuk. Az ezeknél a keverékeknél rendszerint fellépő 2 K-ig terjedő csekély túlhűlést így vagy részben, vagy egészben, vagy túl is lehet kompenzálni.

A második csoport keverékei közül különösen a stronciumhidroxid-oktahidrát káliumnitráttal 1:1 molekulaarányban készített olyan invariáns keverékét emelhetjük ki, amelynél $59,7^{\circ}\text{C}$ olvadási hőmérsékletet és 315 J/g olvadási entalpiát találtunk. Ez a keverék ugyan inkong-

ruens módon olvad meg, de azáltal tűnik ki, hogy a kiváló kristályvíz (nem túl nagy rétegvastagságoknál) önmagától nagyon rövid időn belül ismét teljesen beépül. Ez a keverék a hűtővizekkel kapcsolatos területeken, de a hőtartó lapok és hasonló alkalmazások esetében is figyelemre méltó ott, ahol a viszonylag csekély olvadási hőmérséklet előnyös.

A második csoport keverékeit úgy, mint a harmadik csoport keverékeit is (amelyek meglepő módon úgy viselkednek, mint a második csoport keverékei és nem úgy, mint az első csoportba tartozók) előnyös módon az eutektikus tartományban alkalmazzuk. A második csoportnak a táblázatban megadott példái kvázieutektikusak.

A negyedik csoport keverékei, tehát a két hidroxid-hidrátból só adalék nélkül készült keverékek az 50:50 nagyságrendű molekulaarány mellett képeznek eutektikumot és előnyös módon az eutektikum közelébe eső keverékaránnyal nyernek alkalmazást. Ugyanez érvényes az ötödik csoport keverékeire is, azaz akkor is, ha a két hidroxid-hidrát keverékéhez még valamilyen klorid, vagy nitrát van hozzáadva, ilyenkor a két hidroxid-hidrát molekulaarányának 40 és 60 molekulaszázalék között kell lennie. A negyedik- és ötödik csoport keverékeinek olvadási tulajdonságai a második- és harmadik csoportéhoz hasonlóak. Az ötödik csoport keverékeinél tehát a kloridok hozzáadása sem eredményez „száraz” olvadást – ellentétben az első csoport tulajdonságai alapján elméletileg

levezethető elvárással – hanem inkongruens olvadás jön létre jó kikristályosodással párosulva. A „száraz” olvadás jelensége tehát meglepő módon az első csoport keverékeire korlátozódik.

Összefoglalva, a találmány segítségével ilymódon a tároló hidrát keverékek olyan családja áll rendelkezésünkre, amely a kereken 40°C -tól éppen 100°C -ig terjedő tartományban nagyszámú olvadáspont kiválasztását teszi lehetővé és e mellett nagy fajlagos entalpiája van, valamint ciklusállósággal rendelkezik. Fiziológiai hatás szempontjából legfeljebb a stronciumhidroxid-oktahidrát bázist vehetjük bizonyos mértékig figyelembe. A keverékek egyes olyan fő alkotórészei, mint a stronciumhidroxid-oktahidrát, valamint az előnyösen javasolt adalékok nátriumkloridból, káliumkloridból, hasonlóan például a káliumnitrát, nagy mennyiségben és rendkívül kedvező áron állnak rendelkezésre. Egyes javasolt keverékeknél a keverés lehetősége teljes mértékben fennáll, másoknál csak olyan mértékben korlátozódott, hogy az még nem zavaró. A kikristályosodó termék előnyösen apró kristályokból áll, a fázisátmeneteknél a térfogatváltozás a legtöbb esetben viszonylag kicsi. Az alumíniummal és ennek ötvözetivel szemben a kémiai aktivitás csökkentett. Némelyik keverék gőznyomása egyértelműen kicsi. A kikristályosodás során a túlhűlés különösen csekély és reprodukálható, illetve a keverék összetételével beálítható.

- 21 -

Ezzel a láneshő-tárolóanyagok fokozott teljesítőképességéhez és javított tulajdonságaihoz minden előfeltétel biztosított.

Szabadalmi igénypontok

1. Stronciumhidroxid-oktahidrát, vagy lithiumhidroxid-monohidrát alapú látenshő-tárolóanyag, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy e két hidroxid-hidrát valamelyikéhez legalább az alkálifémek nem hidrátképző kloridjainak és nitrátjainak a csoportjához tartozó sót és/vagy más hidroxid-hidrátot adunk hozzá olyképpen, hogy a másik hidroxid-hidrát hozzáadott mennyisége 40 - 60 molekulaszázaléknyi tartományba esik az első hidroxid-hidrát mennyiségére vonatkoztatva, a só hozzáadott mennyisége pedig 5 - 40 súlyszázalék között van a hidroxid-hidrát teljes mennyiségére vonatkoztatva.

2. Az 1. igénypont szerinti látenshő-tárolóanyag, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kloridként nátriumkloridot, vagy káliumkloridot használunk a hidroxid-hidrát teljes mennyiségére vonatkoztatva 5 - 25 súlyszázalék hozzáadott sómennyiséggel.

3. Az 1. igénypont szerinti látenshő-tárolóanyag, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy kloridként nátriumkloridot és káliumkloridot használunk a klorid teljes mennyiségére vonatkoztatva 40 - 60 molekulaszázalék keverési arányban.

4. A 2., vagy a 3. igénypont szerinti látenshő-tárolóanyag, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a keverékhez csekély többlet-mennyiségben legfeljebb 5 súlyszázalékig vizet adunk hozzá.

5. Az 1. igénypont szerinti látenshő-tárolóanyag, azzal jellemezve, hogy nitrátként nátriumnitrátot és/vagy káliumnitrátot használunk a hidroxid-hidrát teljes mennyiségére vonatkoztatva 20 - 40 súlyszázalék hozzáadott mennyiséggel.

6. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti keverékek valamelyikének alkalmazása látenshő-tárolóanyagként, azzal jellemezve, hogy a tárolórendszerben hűtővíz hulladékhőjét tároljuk.

7. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti keverékek valamelyikének alkalmazása látenshő-tárolóanyagként, azzal jellemezve, hogy előmelegítő készülékben olyképpen tároljuk gépjárművek hűtővizét, hogy a keverék olvadási hőmérséklete $60 - 80^{\circ}\text{C}$ közötti tartományba van beállítva.

8. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti keverékek valamelyikének alkalmazása látenshő-tárolóanyagként, azzal jellemezve, hogy előmelegítő készülékben olyképpen tároljuk gépjárművek hűtővizét, hogy a keverék 55 - 65 molekulaszázalék stronciumhidroxid-oktahidrátból és 45 - 35 molekulaszázalék káliumkloridból áll.

9. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti keverékek valamelyikének alkalmazása látenshő-tárolóanyagként, azzal jellemezve, hogy hővédőrendszerekben hőérzékeny műszerek részére használjuk fel.

- 24 -

10. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti keverékek valamelyikének alkalmazása látenshő-tárolóanyagként, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y h ő t a r t ó l a p o k b a n é t e l t á r o l á s c é l j á r a h a s z n á l j u k f e l .

— 2 rajz —

A meghatalmazott:

S.B.G. & K.
BUDAPESTI NEMZETKÖZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALSZÍNHÁZ U. 10.
TELEFON 153-2133

TÁBLÁZAT

Adatok

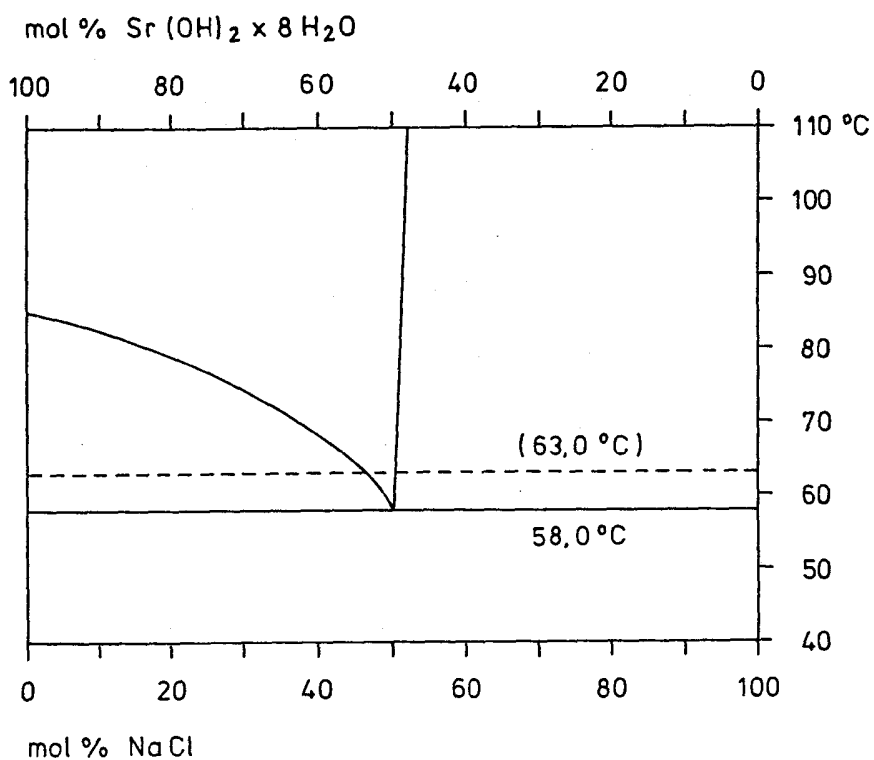
Vegyület	Olvadáspont	Sűrűség	Olvadási entalpia	
	/ °C /	/ g/cm ³ /	/ J/g /	/ J/cm ³ /
Sr(OH) ₂ x 8H ₂ O (S)	85,0	1,91	382	730
LiOH x H ₂ O (L)	106,8	1,51	465	702
NaNO ₃ (NN)	306	2,26	172	389
KNO ₃ (KN)	337	2,11	95	200
KCl (KC)	772	1,98	342	677
NaCl (NC)	800	2,16	493	1065

Keverékek / mol/mol /

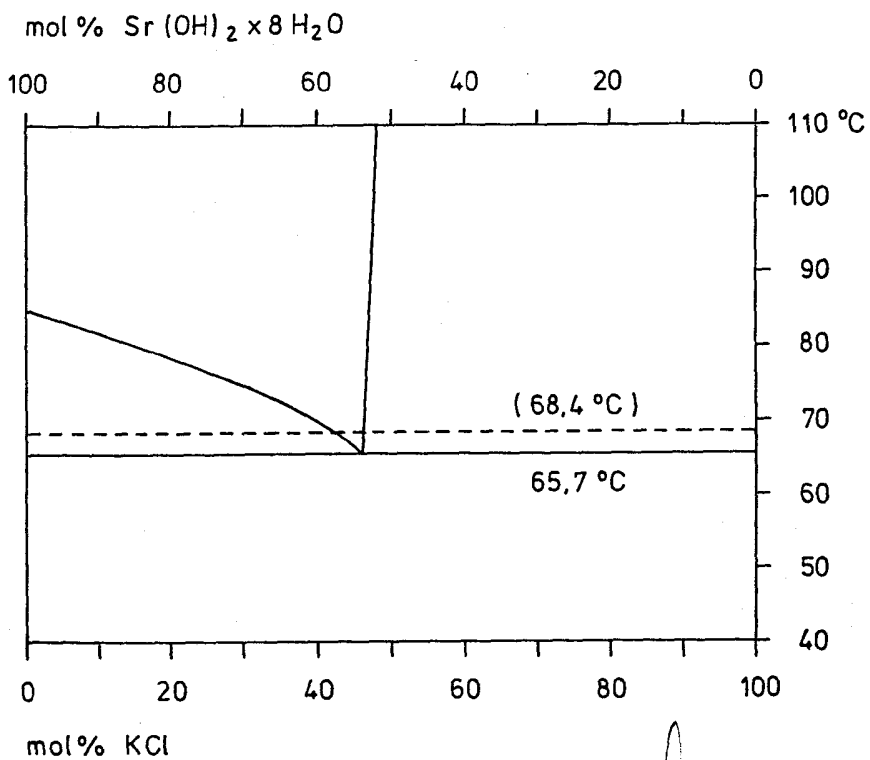
S/NN	10/20	42--48 (i)	2,14	235	503
S/KN/KC	20/10/10	52--54 (i)	1,98	301	596
S/L/NC	45/45/50	56,6 (i)	1,91	---	---
S/KN	50/50	59,7 (i)	2,01	318	639
S/NC/KC	52/25/23	60,2 (*)	1,99	316	629
S/L/KC	49/49/46	61,0 (i)	1,88	---	---
S/NC	50/50	63,0 (*)	2,04	318	649
S/KC	55/45	68,4 (*)	1,94	323	627
S/KC	60/40	68,5 (*)	1,94	336	652
S/L	50/50	73,5 (i)	1,71	334	571
L/NC/KC	91/5/4	93,0 (*)	1,56	400	624
L/NC	90/10	94,4 (*)	1,58	402	635
L/KC	92/8	95,9 (*)	1,55	411	637

(i) = inkongruens olvadás

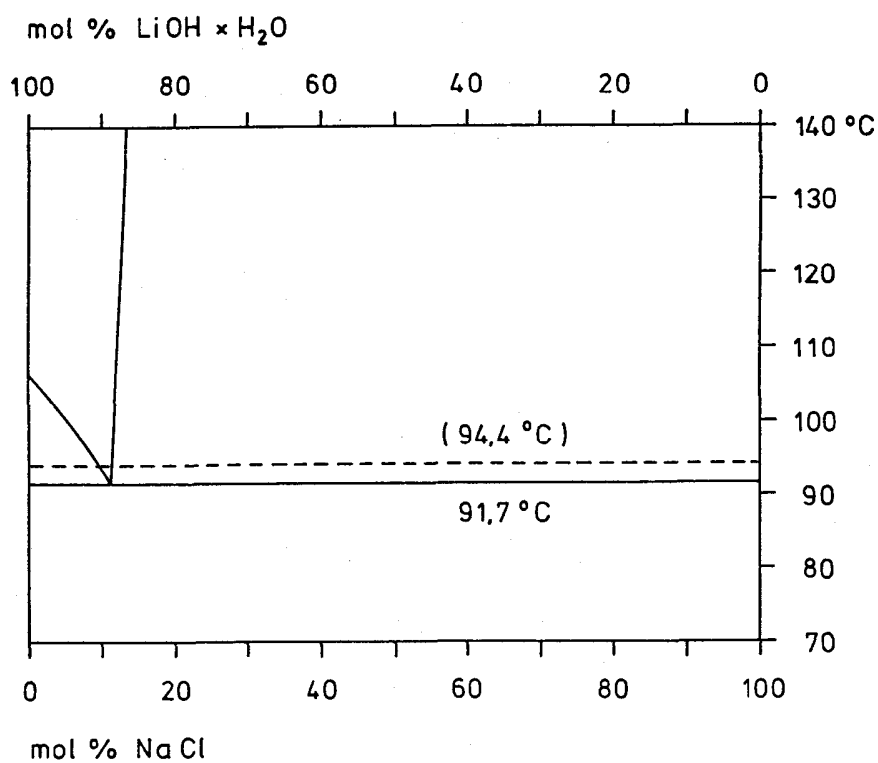
(*) = "száraz" olvadás



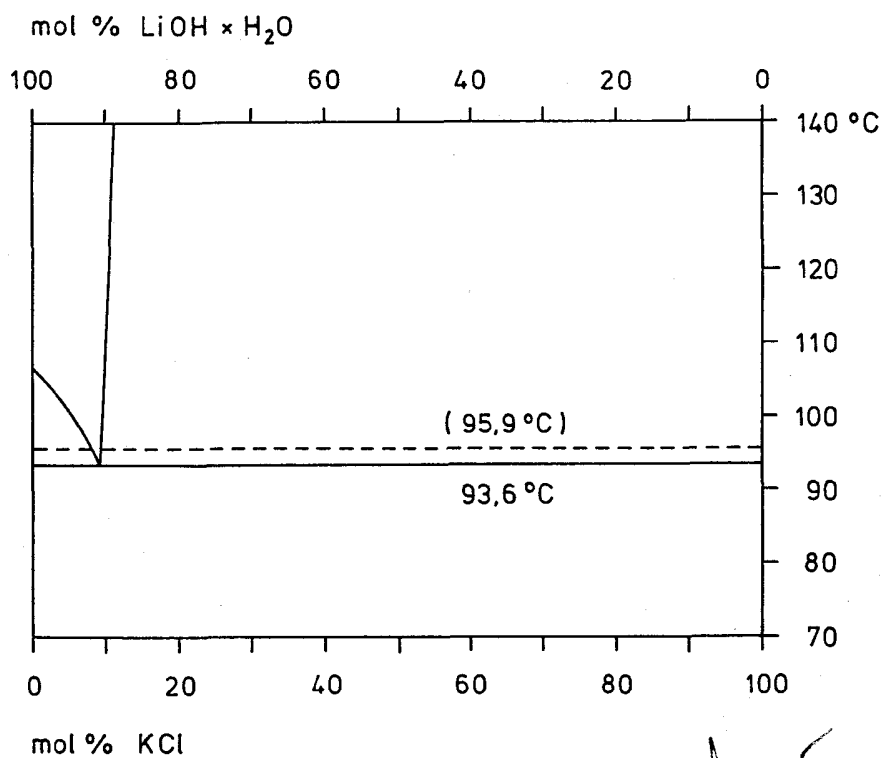
1. ÁBRA



2. ÁBRA



3. ÁBRA



4. ÁBRA