

На правах рукописи



ШКАТУЛОВ Александр Игоревич

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И
КАЛЬЦИЯ С ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОТЫ**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Аристов Юрий Иванович

Официальные оппоненты:

Сидельников Анатолий Анатольевич,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Баковец Владимир Викторович, доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Ведущая организация:

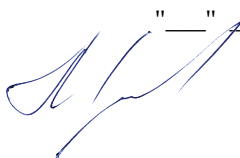
Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва

Защита диссертации состоится "17" июня 2016 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и на сайте <http://www.catalysis.ru>

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета, д. х. н.



" " _____ 2016 г.

О. Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

На сегодняшний день несогласованность производства и потребления теплоты по времени или месту приводит к тому, что большие количества среднетемпературной теплоты (СТТ, 200-500°C) рассеиваются в окружающую среду, либо понижают свой температурный потенциал [1]. Эффективное запасаение СТТ является актуальной задачей, поскольку оно позволит сэкономить значительное количество энергоресурсов, а также уменьшит выбросы CO_2 в атмосферу.

Запасание теплоты термохимическим способом позволяет получить высокую удельную энергоемкость и хранить теплоту сколь угодно долго [2]. Гидроксиды магния и кальция являются перспективными для термохимического запасаения СТТ [3,4]. Данные материалы могут запасть СТТ в ходе эндотермической реакции дегидратации, превращаясь в соответствующие оксиды с выделением водяного пара. Для возврата теплоты проводят экзотермическую реакцию регидратации оксида водяным паром.

Несмотря на перспективные термодинамические характеристики, дегидратация $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ начинается при температуре, существенно превышающей термодинамически равновесную, что ограничивает использование данных гидроксидов для запасаения СТТ. Контролируемое понижение температуры дегидратации позволит расширить круг источников, для запасаения теплоты которых можно применять $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Новым подходом к понижению температуры дегидратации гидроксидов магния и кальция является их модифицирование неорганическими солями. Однако, на сегодняшний день этот подход ограничен лишь применением галогенидов лития для ускорения дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [5, 6], в то время как влияние других солей остается неизученным. Неясны и причины ускорения

дегидратации при добавлении соли. Таким образом, изучение влияния солей на дегидратацию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование новых материалов на основе гидроксидов магния и кальция с добавками неорганических солей для запасаения СТТ.

В рамках данной работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение влияния добавок широкого круга солей на температуру дегидратации гидроксидов магния и кальция и выбор добавок, вызывающих наибольший эффект.
2. Изучение влияния содержания соли на температуру и теплоту дегидратации и выбор оптимального состава композита соль/гидроксид.
3. Изучение кинетики де- и регидратации в условиях, типичных для устройств запасаения СТТ.
4. Выявление причин влияния соли на дегидратацию гидроксидов магния и кальция.

Научная новизна.

Синтез композитов соль/ $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) и систематическое изучение процессов их де-/регидратации позволили сделать вывод о том, что модифицирование этих гидроксидов солями (в первую очередь, нитратами щелочных металлов) откроет путь к созданию нового семейства материалов, эффективных для запасаения СТТ. Исследование этих материалов взаимодополняющими физическими методами дало информацию об изменении состояния модифицирующей соли и текстуры продукта, что позволило сделать предположение о причинах влияния нитратов на разложение исследованных гидроксидов.

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Установлено, что добавление хлоридов, нитратов, ацетатов и сульфатов лития, натрия и калия может как понижать, так и повышать температуру де-

гидратации гидроксидов магния и кальция. При этом теплота дегидратации уменьшается незначительно и превышает 1000 кДж/г, что представляет интерес для запасаения СТТ. Добавки LiNO_3 к $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и KNO_3 к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ являются наиболее эффективными и приводят к уменьшению температуры дегидратации на 80°C и 30°C, соответственно.

2. Детально исследовано влияние содержания соли на температуру и теплоту дегидратации на примере $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$. Определено оптимальное содержание соли.

3. Изучена кинетика дегидратации новых материалов в условиях закрытого цикла запасаения СТТ. Установлено, что добавки нитратов лития и калия ускоряют дегидратацию и позволяют запасти теплоту при 235-260°C в случае $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и при 370-400°C в случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Для продуктов дегидратации композитов $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ исследована кинетика регидратации в условиях закрытого цикла запасаения СТТ. Установлено, что добавки солей ускоряют процесс регидратации.

5. Исследование продуктов дегидратации методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной сорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии показало, что удельная площадь поверхности продукта падает с ростом содержания соли. Предложено термодинамическое объяснение уменьшения температуры дегидратации.

6. Продукты де- и регидратации новых материалов $\text{XNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) и $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ были изучены спектроскопическими методами (ИК, КР, РФЭС и ^7Li ЯМР). Сделано предположение о химическом взаимодействии нитрата и гидроксида, которое приводит к укрупнению частиц продукта и уменьшению температуры дегидратации.

Практическая значимость работы.

Результаты настоящей работы показали, что модифицирование гидроксидов магния и кальция нитратами лития и калия приводит к ускорению запаса-ния/возврата теплоты, что может быть использовано для увеличения мощно-сти устройств термохимического преобразования СТТ, например, химиче-ских тепловых насосов. Предложенный в работе подход поможет расширить круг источников, для запасаения теплоты которых применимы гидроксиды магния и кальция, а также увеличить эффективность запасаения теплоты за счет согласования температуры дегидратации материала и температуры кон-кретного источника СТТ.

На защиту выносятся:

1. Влияние добавок XCl , XNO_3 , XOOCCH_3 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) на температуру дегидратации гидроксидов магния и кальция.
2. Кинетика де- и регидратации гидроксида магния с добавками LiNO_3 и NaNO_3 , а также гидроксида кальция с добавкой KNO_3 .
3. Предположение о том, что причиной влияния нитратов на разложение гидроксидов магния и кальция является уменьшение удельной площади по-верхности продукта дегидратации.

Личный вклад соискателя.

Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке и вы-полнении задач, решаемых в рамках диссертационной работы, пригото-влении материалов и проведении основных экспериментов, а также анализе экспериментальных данных. Автор участвовал в интерпретации полученных результатов, написании научных статей и выступал с докладами на конфе-ренциях.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлены в виде устных докладов на рос-сийских и международных конференциях: IV Всероссийская конференция по

химической технологии (Москва, 2012), Heat Powered Cycles (Alkmaar, 2012), International Symposium on Materials in Energy Systems (Fukuoka, 2013), Eurotherm Seminar #99: Advances in Thermal Energy Storage (Lleida, 2014), Sorption Friends (Milazzo, 2015) и II Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015).

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 7 тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах, содержит 54 рисунка и 22 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 212 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, поставлены задачи и дано краткое изложение структуры диссертации по главам.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и состоит из четырех разделов. В *первом* разделе проведен анализ основных источников тепловых отходов в промышленности, энергетике и на транспорте, которые имеют температурный потенциал от 200 до 500°C. Во *втором* разделе рассмотрены критерии, по которым оценивают эффективность запасаания теплоты. В *третьем* дан краткий обзор способов запасаания СТТ и перспективных для этого материалов. Подробно обсуждаются реакции и материалы, предложенные для термохимического запасаания СТТ. *Четвертый* раздел обзора литературы посвящен дегидратации $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, а также регидратации соответствующих оксидов. Изложены литературные данные по термодинамике и кинетике этих реакций, а также по механизму дегидратации. Дан об-

зор методов модифицирования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для их адаптации к термохимическому запасанию СТТ. В *заключении* первой главы кратко обобщаются выводы четырех разделов литературного обзора, формулируются цели и направления исследований.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методик приготовления образцов и проведения экспериментов.

Материалы соль/ $\text{M}(\text{OH})_2$ были приготовлены нанесением на поверхность гидроксидов магния или кальция солей из их водных растворов с последующей сушкой. В качестве солей для модифицирования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ использовали XCl , XNO_3 , XOCOCH_3 , X_2SO_4 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ и K), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, RbNO_3 и CaCl_2 , а также смешанные нитраты Li , Na и K . Для модифицирования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ использовали XCl , XNO_3 , XOCOCH_3 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ и K). Содержание некоторых солей варьировали в диапазоне 0,5-20 масс. % (обозначены далее как соль/ $\text{M}(\text{OH})_2$ -Y, где Y – содержание соли в масс. %).

Методом пропитки/осаждения были приготовлены образцы $\text{XNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ /вермикулит ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$), представляющие собой модифицированный нитратами гидроксид магния, помещенный в поры расширенного вермикулита (средний размер пор 6,5 мкм, объем пор 2,8 см³/г).

Описаны экспериментальные методы, с помощью которых исследовали полученные материалы. Температуру и теплоту дегидратации определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кинетику дегидратации исследовали методом термогравиметрии (ТГ), а кинетику регидратации - методами ТГ и барометрии. Текстурные характеристики исходных образцов и продуктов их дегидратации получены методом низкотемпературной адсорбции азота. Морфология исходных материалов и продуктов их дегидратации изучена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фазовый состав материалов и его изменение в ходе дегидратации изучены методом рентге-

нофазового анализа (РФА). Состояние соли в исходных материалах, а также в продуктах их де- и регидратации исследовано методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^7Li .

Третья глава состоит из девяти разделов и заключения и посвящена экспериментальному изучению материалов соль/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и соль/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /вермикулит для запасаения СТТ. В *первом* разделе представлены данные ДСК по влиянию природы соли на температуру дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Показано, что добавки нитратов, хлоридов и ацетатов уменьшают температуру начала дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а добавки сульфатов ее увеличивают (рис. 1а).

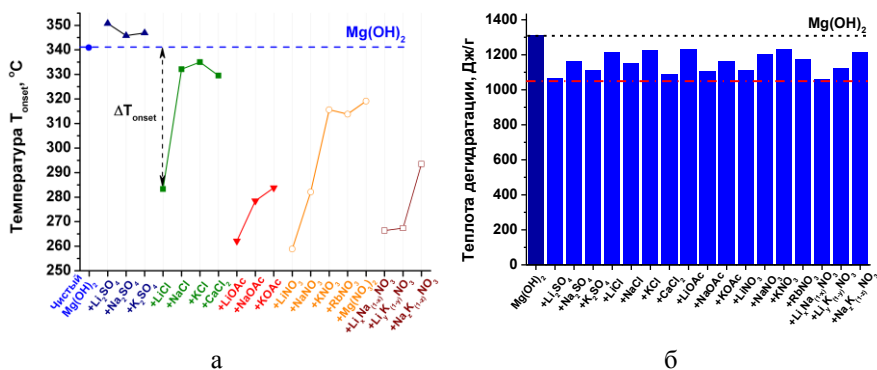


Рис. 1. Температура начала дегидратации (а) и теплота дегидратации (б) для материалов соль/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Наиболее сильно температура уменьшается при добавлении LiNO_3 - примерно на 80°C (рис. 1а). Теплота дегидратации для материалов соль/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ падает по сравнению с чистым $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но превышает 1000 кДж/кг (рис. 1б), поэтому новые материалы остаются перспективными для запасаения СТТ. *Второй раздел* посвящен изучению влияния содержания соли на дегидратацию. Оказалось, что температуры начала дегидратации (T_{onset}) и пика (T_{peak})

на ДСК-термограммах композита $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Y}$ уменьшаются с ростом Y (рис. 2а). При этом уже введение первых 0,43 мол. % (0,5 масс. %) соли приводит к уменьшению температуры начала дегидратации на 25°C . При содержании соли выше 3,7 мол. % (5,0 масс. %) температура дегидратации практически не меняется. Таким образом, варьируя содержание соли в материалах $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{NaNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ от 0,5 до 5 масс. %, можно целенаправленно изменять температуру дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и согласовывать ее с температурой источника СТТ.

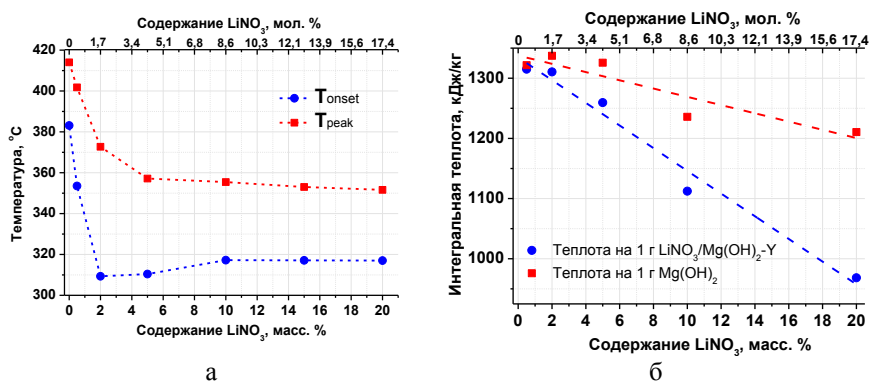


Рис. 2. Зависимость температуры (а) и теплоты (б) дегидратации от содержания соли для $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-Y}$.

Теплота дегидратации падает с ростом содержания LiNO_3 , но остается на уровне, представляющем интерес для запасаания СТТ (выше 1000 Дж/г, рис. 2б). Падение теплоты связано как с эффектом разбавления солью, так и с уменьшением удельной теплоты процесса, нормированной на 1 г $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

В *третьем разделе* представлены данные по изучению кинетики де- и регидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-5}$, $\text{LiCl}/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-10}$ и $\text{NaNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-10}$ при давлении паров воды 23 мбар и разных температурах ($230\text{--}290^\circ\text{C}$). Показано, что кинетические кривые дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии паров воды имеют сигмоидный характер (рис. 3а), т.е. характеризуются индукционным периодом.

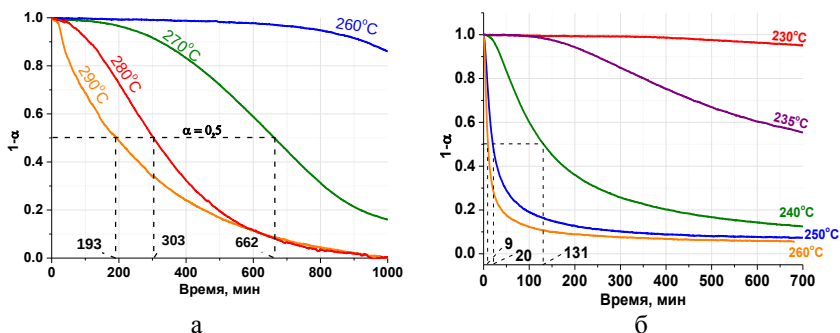


Рис. 3. Кинетические кривые дегидратации Mg(OH)_2 (а) и $\text{LiNO}_3/\text{Mg(OH)}_2-5$ (б) при $T = 230-290^\circ\text{C}$ и $P(\text{H}_2\text{O}) = 23$ мбар.

Добавление LiNO_3 заметно ускоряет дегидратацию, приводя к исчезновению индукционного периода при $T \geq 250^\circ\text{C}$, и позволяет провести процесс при более низкой температуре вплоть до 235°C (рис. 3б). Максимальная удельная мощность запасаения теплоты материалом $\text{LiNO}_3/\text{Mg(OH)}_2-5$ составляет 1,6 кВт/кг при 260°C и 0,8 кВт/кг при 250°C (чистый Mg(OH)_2 в этих условиях не разлагается). Эти значения мощности представляют практический интерес для термохимических систем запасаения СТТ.

Кинетика регидратации $\text{LiNO}_3/\text{Mg(OH)}_2$ и Mg(OH)_2 изучена в квазиизобарических условиях ($P(\text{H}_2\text{O}) = 250$ мбар, $T = 90^\circ\text{C}$) методом скачка давления. Оказалось, что добавка соли слабо влияет на начальную скорость регидратации, однако, увеличивает степень превращения на временах больше 100 минут.

Четвертый раздел главы посвящен изучению дегидратации материалов $\text{XNO}_3/\text{Mg(OH)}_2$ ($X = \text{Li}, \text{Na}$) методом порошкового РФА *in situ*. На рентгенограмме $\text{LiNO}_3/\text{Mg(OH)}_2-5$ наблюдаются только рефлексы фаз нитрата лития и брусита. Рефлексы нитрата лития исчезают при нагревании до 200°C , что на 55°C ниже точки плавления соли (рис. 4). При 190°C начинают появляться рефлексы MgO (периклаз). При дальнейшем нагреве наблюдается постепен-

ное уменьшение интенсивности рефлексов брусита и возрастание интенсивности рефлексов периклаза, что свидетельствует о дегидратации материала.

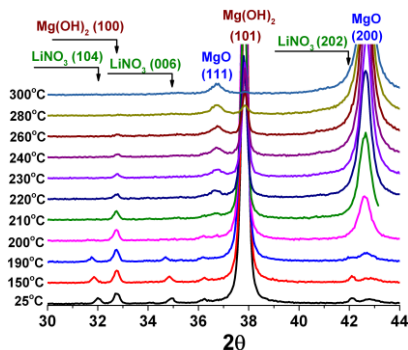


Рис. 4. Порошковые рентгенограммы для $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-}5$ при различных T .

Размер области когерентного рассеяния периклаза (рефлекс (200)), полученного при разложении $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-}5$, в 5 раз больше, чем для MgO , который является продуктом разложения немодифицированного $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это свидетельствует о существенном укрупнении частиц оксида магния при модифицировании исходного гидроксида нитратом лития.

В *пятом разделе* главы представлены данные о текстурных характеристиках материалов $\text{XNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-}Y$ ($X = \text{Li}, \text{Na}$) и продуктов их дегидратации.

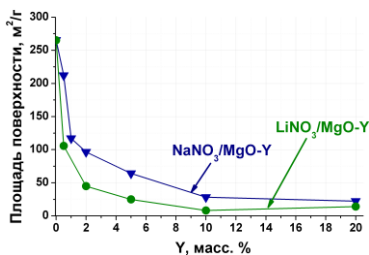


Рис. 5. Удельные площади поверхности для $\text{NaNO}_3/\text{MgO-Y}$ ($\blacktriangledown$) и $\text{LiNO}_3/\text{MgO-Y}$ ($\bullet$) в зависимости от содержания соли Y .

Исследование методом низкотемпературной сорбции азота (анализ по БЭТ) показало, что площадь поверхности продукта дегидратации (MgO) уменьшается с $265 \text{ м}^2/\text{г}$ для немодифицированного образца до $15\text{-}20 \text{ м}^2/\text{г}$ при содержании соли $Y = 20\%$ (рис. 5).

По нашему мнению, уменьшение площади поверхности продукта дегидратации при добавлении нитрата может быть причиной уменьшения температуры дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Действительно, высокая удельная поверхность продукта (MgO) увеличивает его свободную энергию образования и делает дегидратацию менее выгодной с термодинамической точки зрения, сдвигая гипотетическое равновесие массивных фаз брусита и периклаза (точка А на рис. 6а) в сторону больших температур (точка Б). Добавка соли существенно уменьшает площадь поверхности продукта и, соответственно, его поверхностную энергию. Это приводит к сдвигу равновесия в сторону меньших температур (точка В), т.е. ближе к равновесию массивных фаз.

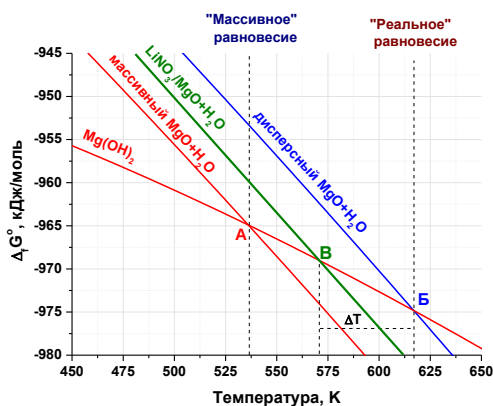


Рис. 6. Схема влияния поверхностной энергии на равновесие реакции $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв})} = \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Шестой раздел третьей главы посвящен исследованию исходного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и композита $\text{NaNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_{2-10}$, а также продуктов их дегидратации, методом ПЭМ. Чистый $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgO , получающийся при его разложении, имеют форму гексагональных пластинчатых кристаллов, то есть наблюдается псевдоморфизм (рис. 7а). Гексагональная форма частично сохраняется в продукте дегидратации $\text{NaNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_{2-10}$ (рис. 7б), а сами частицы состоят из фрагментов нерегулярной формы размером 20-30 нм.

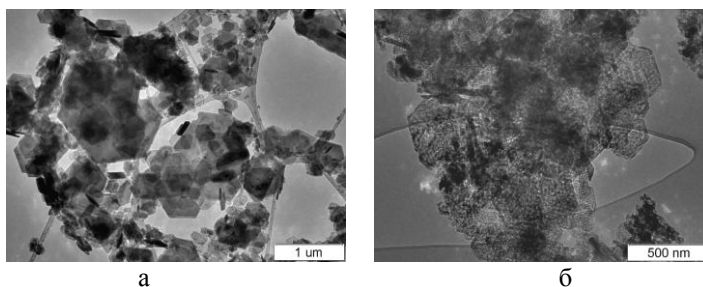


Рис. 7. Снимки ПЭМ для MgO (а) и NaNO₃/MgO (б).

Седьмой раздел главы посвящен изучению XNO₃/Mg(OH)₂ (X = Li, Na) и продуктов их дегидратации спектроскопическими методами. Колебательная спектроскопия показала, что при дегидратации XNO₃/Mg(OH)₂ полосы нитрата претерпевают изменения, которые проявляются еще сильнее при регидратации продукта (рис. 8). Линия дважды вырожденного колебания ν_3 (1386 см⁻¹) в ИК-спектре несколько уширяется при дегидратации, а затем в процессе регидратации, и расщепляется на несколько полос (рис. 8а). Линия полного симметричного колебания ν_1 (1070 см⁻¹) в КР-спектре при этом уменьшается и рядом появляется линия при 1056 см⁻¹ (рис. 8б). Эти изменения могут указывать на то, что при де- и регидратации нитрат-ион понижает свою симметрию, и вырождение снимается.

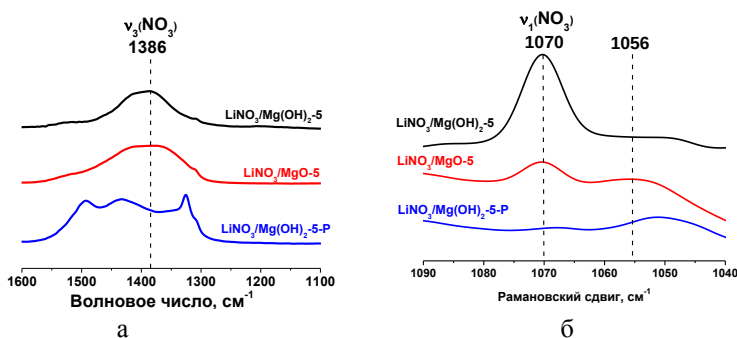


Рис. 8. ИК (а) и КР (б) спектры LiNO₃/Mg(OH)₂-5, а также продуктов его де- и регидратации.

По данным РФЭС после цикла де-/регидратации на поверхности материала отсутствует сигнал азота и возрастает доля кислорода, входящего в состав гидроксогрупп. По данным ^7Li ЯМР линия лития в материале, подвергнутом де-/регидратации, имеет меньшую ширину, а сигналы квадрупольных переходов исчезают, что свидетельствует о большей подвижности лития по сравнению с исходным образцом.

На основе полученных спектроскопических данных в *восьмом разделе* третьей главы выдвинуто предположение о том, что причиной влияния нитратов на дегидратацию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является химическое взаимодействие нитрат-гидроксид. Одной из схем такого взаимодействия может быть внедрение нитрата в решетку гидроксида магния. В ходе этого процесса нитрат-ионы могут координироваться к ионам магния бруситных слоев. Внедрение нитрата в решетку брусита приводит к увеличению ее дефектности. Это способствует уменьшению механических напряжений при росте фазы продукта и росту кристаллов MgO до большего размера при добавлении соли, что и наблюдается в экспериментах.

Другим возможным механизмом взаимодействия может являться образование промежуточной жидкой фазы $\text{XNO}_3\text{-Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), из которой в ходе дегидратации удаляется вода и кристаллизуется оксид магния.

В *девятом разделе* главы описаны синтез и результаты исследования новых композитов $\text{XNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ /вермикулит ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) для запасаания СТТ. Приведены данные СЭМ и РФА, свидетельствующие о том, что композит представляет собой гидроксид магния с добавкой соли, локализованный в порах расширенного вермикулита. Модифицирующая соль XNO_3 ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) при этом является продуктом реакции осаждения гидроксида магния из раствора нитрата соответствующей щелочью. Оказалось, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в композите дегидратируется при более низкой температуре по сравнению с чистым гидроксидом. Теплота дегидратации композита составляет 540 Дж/г за счет

разбавления активного компонента ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) инертной матрицей (вермикулитом). Представлены данные по кинетике де- и регидратации композита, показана стабильность температуры дегидратации в первых пяти циклах де-/регидратации.

Четвертая глава посвящена экспериментальному изучению новых материалов соль/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для запасаания СТТ.

В *первом разделе* представлены данные ДСК по влиянию широкого круга солей на температуру дегидратации гидроксида кальция. Наибольший эффект обнаружен при добавлении KNO_3 : температура начала дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается примерно на 30°C (рис. 9а) и достигает минимума при содержании соли 5 масс. % (рис. 9б). Теплота дегидратации остается на высоком уровне (около 1300 кДж/кг).

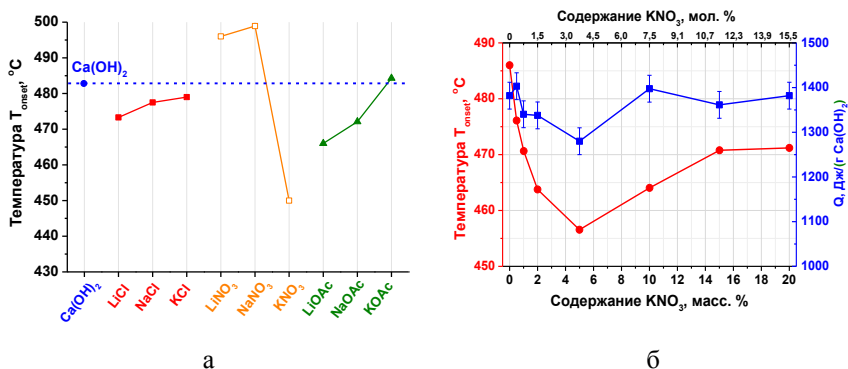


Рис. 9. а - Температура T_{onset} для новых материалов соль/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б - температура (●) и теплота дегидратации (■) $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ при различном содержании соли.

Второй раздел главы посвящен изучению кинетики де- и регидратации материала $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -5 в условиях закрытого цикла запасаания СТТ ($T = 370$ - 400°C , $P(\text{H}_2\text{O}) = 23 \text{ мбар}$). Оказалось, что этот композит отдает воду существенно быстрее, чем чистый $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так что максимальная мощность запасаания теплоты достигает $2,4 \text{ кВт/кг}$ при 400°C и $1,0 \text{ кВт/кг}$ при 390°C , что в 2-3

раза больше, чем для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при тех же условиях. Изучение кинетики регидратации $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_{2-5}$ при $T = 290\text{--}330^\circ\text{C}$ и $P(\text{H}_2\text{O}) = 23$ мбар показало, что этот материал поглощает воду в 1,6 раза быстрее чистого CaO и максимальная мощность тепловыделения лежит в интервале 1-5 кВт/кг. Исследованный материал оказался стабильным в пяти последовательных циклах де-/регидратации (Рис. 10).

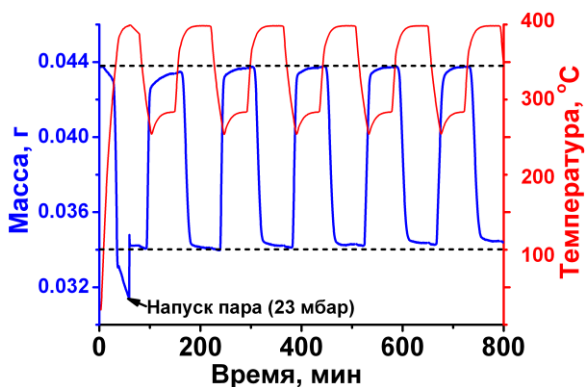


Рис. 10. ТГ-термограмма для пяти последовательных циклов де-/регидратации для $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_{2-5}$.

В *третьем разделе* приведены результаты исследования $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_{2-5}$, а также продуктов его де- и регидратации методами порошкового РФА, низкотемпературной сорбции азота и ИК-спектроскопии. Оказалось, что рефлексы соли исчезают при температуре на 44°C ниже точки плавления чистого KNO_3 . Удельная площадь поверхности продукта (CaO) уменьшается при добавлении соли в 4 раза, что свидетельствует об укрупнении его частиц. Изменения полос нитрата в ИК-спектрах при де- и регидратации похожи на таковые для $\text{LiNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_{2-5}$ и могут быть обусловлены искажением геометрии нитрата. Изменение состояния соли может указывать на протекание химического взаимодействия нитрат-гидроксид, которое приводит к укрупнению частиц продукта и уменьшению температуры разложения гидроксида кальция.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезировано семейство новых материалов соль/гидроксид (соль - нитраты, хлориды, ацетаты и сульфаты лития, натрия и калия, гидроксид – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) для запасаания среднетемпературной теплоты. Систематически изучено влияние соли на температуру и теплоту дегидратации гидроксидов. Показано, что добавка соли может как уменьшить, так и увеличить температуру дегидратации, и этот эффект зависит от природы соли. Оказалось, что наибольшее влияние оказывают нитраты: LiNO_3 и KNO_3 уменьшают температуру начала дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 80°C и 30°C , соответственно. Теплота дегидратации новых материалов превышает 1000 кДж/кг , что является перспективным для запасаания среднетемпературной теплоты.

2. Для $\text{XNO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) и $\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$ изучено влияние содержания нитрата на температуру и теплоту дегидратации. Показано, что его изменение в пределах 0,5-20 масс. % позволяет контролируемо уменьшить температуру начала дегидратации на $20\text{-}80^\circ\text{C}$, причем основной эффект наблюдается при добавлении 0,5-2 масс. % соли.

3. Показано, что добавка нитратов существенно ускоряет изотермическую дегидратацию $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и позволяет провести ее при меньшей температуре. При 250°C мощность запасаания теплоты материалом $\text{LiNO}_3(5\%)/\text{Mg}(\text{OH})_2$ достигает $1,6 \text{ кВт/кг}$, в то время как чистый гидроксид магния вообще не разлагается в этих условиях. Обнаруженное ускорение дегидратации может служить основой для создания компактных термохимических аккумуляторов среднетемпературной теплоты.

4. Изучение регидратации оксидов магния и кальция водяным паром показало, что добавка LiNO_3 к $\text{Mg}(\text{OH})_2$ слабо влияет на начальную скорость процесса, но существенно увеличивает конечную степень превращения. Добавка

KNO_3 к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ускоряет регидратацию и увеличивает мощность возврата запасенной теплоты примерно в 1,5 раза. Определены зависимости скорости регидратации от температуры и давления паров воды.

5. Изучение материалов $\text{XNO}_3/\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) и продуктов их де-/регидратации методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, колебательной спектроскопии, РФЭС, ЯМР и ПЭМ выявило изменение состояния соли и существенное уменьшение площади поверхности продукта дегидратации (оксида), что может быть вызвано химическим взаимодействием нитрата и гидроксида. Это уменьшение величины удельной поверхности и связанное с ним уменьшение вклада поверхности в свободную энергию образования системы могут обуславливать уменьшение температуры дегидратации при добавлении нитратов.

Основные работы соискателя по теме диссертации.

1. Shkatulov, A., Aristov, Yu. Modification of magnesium and calcium hydroxides with salts: an efficient way to advanced materials for storage of middle-temperature heat // Energy. – 2015. – V.85. – P.667-676.
2. Shkatulov, A., Krieger T., Zaikovskii V., Chesalov Yu., Aristov Yu. Doping magnesium hydroxide with sodium nitrate: a new approach to tune the dehydration reactivity of heat-storage materials // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – V.6. – №22. – P.19966–19977.
3. Shkatulov, A, Ryu J., Kato Y., Aristov Yu. Composite material “ $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Vermiculite}$ ”: a promising new candidate for storage of middle temperature heat // Energy. – 2012. – V.44. – №1. – P.1028-1034.
4. Шкатулов, А.И., Аристов, Ю.И. Синтез и исследование композитов «Гидроксид магния/вермикулит» для запасания среднетемпературного тепла // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №2. – С.166-169.

5. Шкатулов, А. И. Новые материалы на основе гидроксида магния для запаса- ния среднетемпературного тепла // Материалы 50-й юбилейной междуна- родной студенческой конференции «Студент и научно-технический про- гресс», 13-19 апреля 2012, Новосибирск, стр. 195.
6. Шкатулов, А. И., Аристов, Ю. И. Новые материалы на основе гидроксида магния для запаса- ния среднетемпературного тепла, Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком "Сигма": исследования, инновации, технологии», 14-22 мая 2012, Омск, стр. 260-261.
7. Шкатулов, А. И., Аристов Ю. И. Композиты «гидроксид маг- ния/вермикулит» для запаса- ния среднетемпературного тепла // Сборник тези- сов IV Всероссийской конференции по химической технологии, 18-23 марта 2012, Москва, том 2, стр. 214-216.
8. Shkatulov, A., Aristov, Yu. Salt-Modified Calcium Hydroxide: a New Candi- date for Middle Temperature Heat Storage // Innovative Materials for Processes in Energy Systems (Chemical Science & Engineering Series 3), Proc. of the Int. Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (eds. B.B. Saha, M. Koyama, Y. Takata et al.). – Touka Shobo, 2013. – С. 643-649.
9. Shkatulov, A., Ryu, J. Kato, Y., Aristov Yu. Composite material $Mg(OH)_2$ /Vermiculite: a promising new candidate for storage of middle- temperature heat // Heat Powered Cycles Conference, HPC2012 – Alkmaar, Sep- tember 10, 2012.
10. Shkatulov, A., Aristov, Yu. Salt-doped $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ as candidates for middle-temperature heat storage // Eurotherm Seminar 99 “Advances in Thermal Energy Storage” – Lleida, May 28, 2014, #01-28.
11. Шкатулов, А. И., Аристов, Ю. И. Влияние добавок солей на разложение гидроксидов магния и кальция // Материалы II Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов». - Новосибирск, 25-28 октября 2015. - С. 64.

Список цитируемой литературы.

1. Brueckner, S., Miró, L., Cabeza, L.F., Pehnt, M., Laevemann, E. Methods to estimate the industrial waste heat potential of regions - A categorization and literature review. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2014. – V. 38. - P. 164-171.
2. Dinçer, I, Rosen, M. A. Thermal energy storage: system and applications. - England: John Willey and Sons, 2011.
3. Ervin, G. Solar heat storage using chemical reactions. // *Journal of Solid State Chemistry*. - 1977. – V. 22. – P. 51–61.
4. Wentworth, W. E., Chen, E. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. // *Solar Energy*. – 1976. – V. 18. – P. 205–214.
5. Myagmarjav, O., Ryu, J., Kato, Y. Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps. // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – V. 63. – N. 1. – P. 170–176.
6. Ishitobi, H., Uruma, K., Ryu, J., Kato, Y. Durability of lithium chloride-modified magnesium hydroxide on cyclic operation for chemical heat pump. // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 2012. – V. 45. – N. 1 – P. 58-63.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Аристову Ю. И, а также сотрудникам группы энергоаккумулирующих процессов и материалов к.х.н. Токареву М. М., д.х.н. Гордеевой Л. Г., к.х.н. Грековой А. Д. и ведущему технологу Сибгатулину А. З. за всестороннюю помощь в работе. Автор глубоко признателен к.х.н. Кригер Т. А. за проведение рентгенофазового анализа, к.х.н. Чесалову Ю. И. за исследования

методами ИК- и КР-спектроскопии, Кошееву С. В. за анализ образцов методом РФЭС, к.х.н. Зайковскому В. И., к.х.н. Герасимову Е. Ю. и к.х.н. Саланову А. Н. за изучение методами ТЭМ и СЭМ, д.х.н. Ивановой А. С. за полезные обсуждения результатов, д.ф.-м.н. Козловой С. Г. и д.ф.-м.н. Морозу Н. К. за исследования методом ЯМР-спектроскопии.

ШКАТУЛОВ Александр Игоревич

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЙ С ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОТЫ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 14.04.2016. Заказ № 23. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз. Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО
РАН. 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>