

Mg(NO₃)₂·6H₂O-KNO₃(NH₄NO₃)蓄热材料的制备及相变研究

李秀珍¹ 吕永康^{*2}

(¹山西煤炭职业技术学院,太原 030031)

(²太原理工大学,太原 030024)

关键词: 共晶盐; 蓄热; 熔点; 差热热重分析

中图分类号: TK511.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1868-05

Preparation and Phase Change Effect of Mg(NO₃)₂·6H₂O-KNO₃(NH₄NO₃) for Heat Storage

LI Xiu-Zhen¹ LÜ Yong-Kang^{*2}

(¹Shanxi Coal Vocational and Technical College, Taiyuan 030031)

(²Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: By the means of using repeated crystallization, which Mg(NO₃)₂·6H₂O was the main phase change material, and KNO₃, NH₄NO₃ were the melting point control agent respectively, two kinds of new type of eutectic salt phase change material: Mg(NO₃)₂·6H₂O-NH₄NO₃(M1) and Mg(NO₃)₂·6H₂O-KNO₃(M2) have been prepared, in this paper. Their component which the mass fraction of Mg(NO₃)₂·6H₂O were 0.612 and 0.665 in M1 and M2 respectively have been measured by protracting fake two-components phase diagram. Through the Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetry analysis (TGA) technique, it can be concluded from the experimental results that the melting temperature of Mg(NO₃)₂·6H₂O-NH₄NO₃ and Mg(NO₃)₂·6H₂O-KNO₃ EPCM were 59.5 °C and 82.6 °C, the latent heats of phase change H_{fus} of the two EPCMs were 35.46 J·g⁻¹ and 79.04 J·g⁻¹, respectively.

Key words: eutectic salt; heat storage; melting temperature; DTA; TGA

0 引 言

利用物质在恒温相变过程中吸收或释放能量的特性,将暂时不用的能量储存起来,待需要时再加以利用,这类材料统称为相变储能材料,被广泛应用于空调节能、建筑节能、甚至空间技术等方面^[1~5]。相变储能材料包括无机类(结晶水合盐、熔融盐等)、有机类(石蜡类、酯酸类等)以及无机有机复合类^[6~8]。从蓄冷技术来看,共晶盐相变材料(Eutectic

Phase Change Materials,EPCM)蓄冷是诸多蓄冷技术中的一种十分重要的方式,近年来许多国家的学者在这一领域开展了多方面的研究^[9~13]。EPCM是利用材料的固-液相变过程蓄冷,其相变热大小是衡量EPCM性能的重要指标。

许多带结晶水的无机盐,特别是由两种盐类形成的共晶盐,由于其结晶水在较低的温度脱出,具有较低的有的甚至具有接近室温的固定熔点。作为潜热型储热材料在建筑、环境和节能领域得到广泛

收稿日期:2009-05-18。收修改稿日期:2009-07-03。

*通讯联系人。E-mail:Lykang@tyut.edu.cn

第一作者:李秀珍,女,43岁,硕士,副教授;研究方向:材料研究。

的应用^[14-17]。目前以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主相变材料, 分别以 KNO_3 、 NH_4NO_3 作为熔点控制剂的研究罕有报道。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 北京化工厂), KNO_3 (A.R., 上海华东工学院方庄第三助剂厂), NH_4NO_3 (A.R., 天津市津北精细化工厂), 基准碳酸钙 (A.R., 河南焦作市化工三厂), EDTA (A.R., 长沙市有机试剂厂), 铬黑 T (A.R., 中国医药公司北京采购供应站东化厂), 钙指示剂, 氨缓冲溶液 (pH=10)。

1.2 仪器

熔点仪 (北京泰克仪器有限公司), Anke TDL-50B 离心机 (上海安亭科学仪器厂), SHB-III 循环水式多用真空泵 (郑州长城科工贸有限公司), ZRY-2P 型差热热重分析仪 (上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂), 玻璃仪器若干。

1.3 步骤

1.3.1 滴定

用标准钙溶液, 标定 EDTA 标准溶液, 然后用 EDTA 标准溶液滴定法, 选用铬黑 T 指示剂, 测定溶解平衡溶液中的镁。

1.3.2 相图绘制

设 A, B(s), C(s) 分别代表 H_2O 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 KNO_3 (或 NH_4NO_3) 2 种固体盐组成的三组分体系, 绘制前要将 B(s) 与 C(s) 按任意比例混合, 定量加入少量水使之饱和并有过量固体析出, 此时体系达到了液(饱和溶液)-固(析出的湿渣)间的相平衡, 分析不同组成的饱和溶液及它们的湿渣成分, 得到相点, 将各点连线, 由于操作在常压下进行, 整个过程压力基本不变, 因此可以得到完整的赧三元相图。将 B 与 C 按不同比例混合后, 以重结晶的方法使其形成共晶盐。对所得的共晶盐用 EDTA 滴定确定组成, 以熔点仪测定熔点。以熔点对组成作图得到赧二元相图。从二元相图上可以找出共晶盐体系的低共熔点 E。

1.3.3 差热热重分析^[18-20]

取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ 体系 (以下以 M1 表示) 组成为低共熔点的样品 E1, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系 (以下以 M2 表示) 组成为低共熔点的样品 E2 及纯 D 做差热热重分析。测定条件: 对于 M1, 样品质量 13.38, TG 量程 10 mg, DTA 量程 25 μV , DTG 量程 50 $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 对于 M2,

除样品质量为 10.11 mg 外, 其余参数相同。测定过程中对温度和热量应用美国 fluke 公司方案^[21]进行了校准, 其中温度精确度为 0.1 K, 量热精确度为 0.01 kJ。

2 结果与讨论

2.1 相图

2.1.1 二组分体系

通过对重结晶法得出 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 体系, 进行容量分析和熔点测定, 绘制出它们的相图, 详见图 1 和图 2。

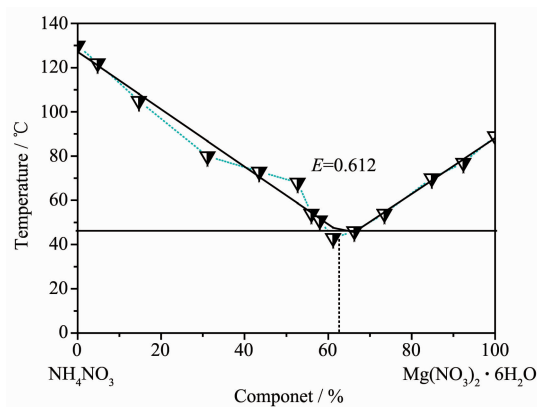


图 1 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 赧二组分相图

Fig.1 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ fake two-components phase diagram

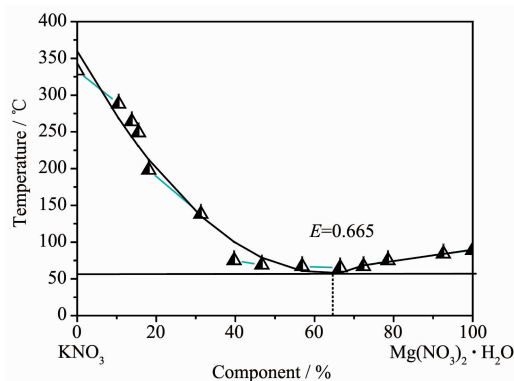


图 2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ 赧二组分相图

Fig.2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ fake two-components phase diagram

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ 及 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 二元体系在共晶点形成的是具有确定组分的固态低共熔混合物, 即共晶盐。由于两组分同时从溶液中析出, 晶粒不能长大, 只能以微小的晶粒均匀地混合在一起, 由于晶粒非常小, 难以区分其界面, 以致这个混合物很像纯物质。

不同盐离子对共晶温度的影响不同, 添加

KNO_3 , 则溶液中 K^+ 浓度增大, 离子水合的趋势减弱, 不利于共晶盐凝固温度的降低; 添加 NH_4NO_3 , 则溶液中 NH_4^+ 同水结合力强, 减弱 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的水合作用, 有利于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熔点的降低。即 NH_4NO_3 降低熔点的作用比 KNO_3 的作用强。

根据实验数据绘出了凝固过程和融化过程的熔点-组成曲线, 得出了共晶点温度和组成。在 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - KNO_3 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NH_4NO_3 中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的质量分数分别为 0.665 和 0.612, 对应得相变温度近似分别为 59.51 和 48.62 $^{\circ}\text{C}$ 。

由图可知, 以共晶点 E 具有确定相变温度, 而且温度较低, 接近于室温, 以至于当放置在暴露在阳光下的保温容器中时, 可以在太阳的直接照射下升温发生熔化, 因此, 有望成为常、高温相变蓄冷材料。

2.1.2 三组分体系

H_2O (A), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (B) 和 KNO_3 (C) 及 H_2O (A), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (B) 和 NH_4NO_3 (C) 的三组分体系相图, 详见

表 1 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - H_2O 三组分体系

Table 1 H_2O (A), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (B) and KNO_3 (C) three-components systems

Phase diagram	Phase states	Degree of freedom under the condition
D	D(s)	0
E	LE(saturade solution)+C(s)+D(s)	0
F	LC(saturade solution of C)	0
G	LD(saturade solution of D)	0
Line EF	LE(saturade solution)+C(s)	1
Line EG	LE(saturade solution)+D(s)	1

2.2 差热热重分析

差热分析也可以测定相变过程的潜热。特别是本文所涉及的水盐体系, 为含有结晶水的盐类, 这类盐在相变过程中, 可能会引起结晶水的得失, 使得相变过程不能可逆进行, 影响了共晶盐的应用。采用差热分析可以研究结晶水的得失过程的能量

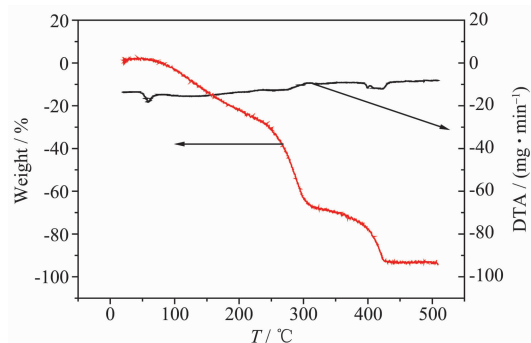


图 4 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NH_4NO_3 共晶盐差热分析图
Fig.4 Differential thermal analysis diagram on $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NH_4NO_3 eutectic salt

图 3 及表 1。

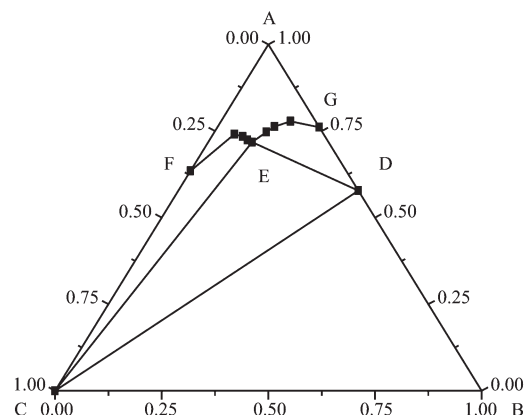


图 3 H_2O (A), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (B) 和 KNO_3 (C) 三组分相图
Fig.3 H_2O (A), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (B) and KNO_3 (C) fake three-components phase diagram

从 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - H_2O 三组分相图可以看出, 只有水合盐生成, 没有复盐生成。

变化。详见图 4 和图 5。这些图的特点以及对应的温度数据在表 2 和表 3 给出。

由图及表可知, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NH_4NO_3 共晶盐熔点为 44.5 $^{\circ}\text{C}$, 较纯 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点发生了较大降低, 但蓄热能力一般(相变潜热为 35.46 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - KNO_3 共晶盐具有适中的熔点为

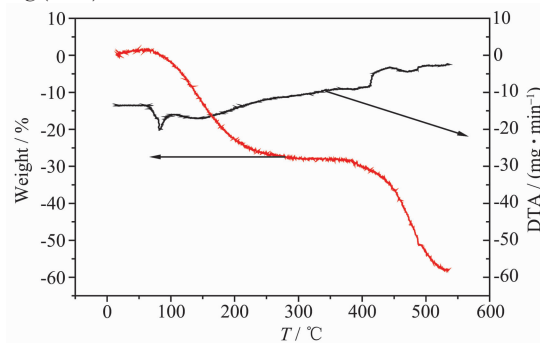


图 5 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - KNO_3 共晶盐差热分析图
Fig.5 Differential thermal analysis diagram on $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - KNO_3 eutectic salt

表 2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ 相变温度及相变焓
Table 2 Phase change temperature and phase change enthalpy of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Step name	1	2
Initial temperature / $^{\circ}\text{C}$	44.51	392.10
Peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	59.52	422.70
End temperature / $^{\circ}\text{C}$	81.60	436.70
Extension temperature / $^{\circ}\text{C}$	52.71	395.12
Peak area	98.11	97.29
Enthalpy change / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	35.46	63.97

表 3 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$ 相变温度及相变焓
Table 3 Phase change temperature and phase change enthalpy of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3$

Step name	1	2
Initial temperature / $^{\circ}\text{C}$	62.1	410.2
Peak temperature / $^{\circ}\text{C}$	82.6	443.7
End temperature / $^{\circ}\text{C}$	101.4	477.1
Extension temperature / $^{\circ}\text{C}$	77.1	411.7
Peak area	158.4	288.9
Enthalpy change / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	79.0	226.0

62.6 $^{\circ}\text{C}$ 和较大相变潜热为 79.04 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 是比较理想的相变蓄热材料。

从图表中可以看出,热重图有多个台阶,焓变在 41.40~142.76 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。其中有的第一个台阶对应的温度都较低,失重率较小,焓变较大,对应于含水盐由固相变为液相的相变过程;而其它失重率较大的台阶有的对应的焓变值小,对应于结晶水的脱除,因为这一过程吸收的热量较小,而且往往是分步进行的。第二台阶的焓变值较大,这是由于它们属于硝酸盐,不稳定,加热容易分解 O_2 和亚硝酸盐,伴随着气体产物的释放,失重开始,而且盐类的热分解比失水要吸收更多的热量,故可以判断这些台阶是对应于盐类热分解的。

在差热峰上,温度较高的区域还有失重率很小却对应于很大焓变的台阶,这些台阶对应于失水盐的相变。因为盐类都是离子化合物,离子键的作用十分强,将盐类特别是不含水盐熔化,必须克服离子键的作用,需要吸收大量的热。尽管这些相变过程的潜热十分大,然而由于相变发生在高温区,不可能用作储能的相变材料。而含水盐则由于水分子对静电的屏蔽作用,大大削弱了离子键,使得相变过程容易进行,相变温度降低,适合做相变材料。此外,这类材料易出现过冷(或过热)和相分离现象。在差热分析时,由于加热速率较快难以达到相变的

热力学平衡,会出现过热现象,“改变”相变温度,导致数据偏高。而在相图上的点,是通过对重结晶合成的共晶盐的熔点测定得到的,系统可以达到平衡熔点较为准确,但是实验误差较差热分析大,需要两者数据相互印证。为了解决过冷问题,需要添加能促进结冰形成的冰核,针对盐化合物相变过程的特征需要采取措施以降低其熔点,避免发生盐水分离及过冷等现象。

3 结 论

通过实验和理论分析,得到如下结论:

(1) 通过绘制了二组分体系和三组分体系的相图分析得出:2 种盐混合可以得到共晶盐,同样可以形成低共熔物; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三组分体系中不存在复盐,只有共熔物。

(2) 热力学分析和差热分析实验,测定了含水盐和共熔物的熔点,得出了含水盐相变潜热、失水的焓变,同时得出了失水盐的相变潜热。

(3) 通过比较数据,发现盐失水相变潜热虽然大,然而由于相变发生在高温区,不可能用作储能的相变材料。而含水盐则由于水分子对静电的屏蔽作用,大大削弱了离子键,使得相变过程容易进行,相变温度降低,适合做相变材料。

参考文献:

- [1] ZHANG Yin-Ping(张寅平), HU Han-Ping(胡汉平), KONG Xiang-Dong(孔祥冬), et al. *Stored Energy by Phase Chang—Theory and Application*(相变贮能——理论和应用). Hefei: USTC Press, 1996.9~22
- [2] Yimer B, Adami M. *Energy Converse Mgmt*, 1997,38(3):253~262
- [3] LIU Zhan(刘 崧), SHI Gao-Quan(石高全), CHEN Feng-En(陈凤恩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2003,19(11):1185~1190
- [4] CUI Hai-Ting(崔海亭), YANG Feng(杨 峰). *Stored Heat Technology and Application*(蓄热技术及其应用). Beijing: Chem. Indu. Press, 2004.
- [5] FAN Guang-Xin(范广鑫), ZENG Yu-Wu(曾宇武), CHEN Rong-Sheng(陈荣升), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008,24(6):944~949
- [6] ZHANG Hua(张 华), LI Fang(李 芳), WANG Yi-Yi(王宜义). *HV&AC(Nuantong Kongtiao)*, 1999,29(6):62~64
- [7] XIE Quan-An(谢全安), ZHENG Dan-Xing(郑丹星), WU

- Xiang-Hong(武向红). *Acta Energ. Solar Sin.(Taiyangneng Xuebao)*, **2002**,**23**(1):70~75
- [8] Farid M M, Khudhair A M, Siddique A K, et al. *Energy Conver. Manag.*, **2004**,**45**:1597~1615
- [9] Dipak R B. *Solar Energy*, **1987**,**19**(1):99~101
- [10] Salyer I O, Sircar A K. *Int J. Glob. Energy Issues*, **1997**,**9**(3):183~198
- [11] Cabeza L F, Mehling H, Hiebler S, et al. *Appl Thermal Eng.*, **2002**,**22**:1141~1151
- [12] XU Jian-Jun(许建俊). *Chinese Acta Refrig.(Zhileng Xuebao)*, **1997**,(1):1~6
- [13] ZHAO Lan(赵 兰), ZHANG Xue-Lai(张学来). *Chem. Engi. (Huaxue Gongcheng)*, **2007**,**35**(10):46~48
- [14] Telkes M. *Thermal Storage in Salt-hydrates, Solar Materials Science*. New York: Academic Press, **1980**.377
- [15] Shurcliff W A. *Solar Energy*, **1984**,**32**(2):315~319
- [16] Onwubiko C, Russell L D. *Solar Energy*, **1984**,**33**:465~469
- [17] ZHENG Dan-Xing(郑丹星), WU Xiang-Hong(武向红). *Chinese Low Temp. Eng.(Diwen Gongcheng)*, **2002**,**1**:37~45
- [18] LIANG Tian-Bai(梁天白), ZHOU You-Ling(周又玲), XU Guo-Hua(徐国华), et al. *Anal. Instrumen. (Fenxi Yiqi)*, **1989**,(2):43~45
- [19] SHEN Xing(沈 星). *The Differential Thermal, Thermogravimetric Analysis and Non-isothermal in Solid-state Reaction Kinetics*(差热、热重分析与非等温固相反应动力学). Beijing: Metallurgy Industry Press, **1995**.
- [20] YU Wen-Sheng(于文生), LÜ Ying-Shi(吕英士), WANG Jin-Xian(王进贤). *Sci. Techn. Infor.(Keji Zixun)*, **2008**,(32):3
- [21] CHEN Le(陈 乐). *Chinese Measure. Techn.(Jiliang Jishu)*, **2000**,(11):29~31