

NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU CHUYỂN PHA TRỮ NHIỆT GÓC PARAPHIN CHO CÁC ỨNG DỤNG TIẾT KIỆM NĂNG LƯỢNG

Vũ Duy Hiền, Phan Thị Ngọc Bích*

Viện Hoá học, Viện Hàn lâm KHCVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: bich@ich.vast.ac.vn

Đến Tòa soạn: 15/7/2012; Chấp nhận đăng: 20/3/2013

TÓM TẮT

Đặc trưng nhiệt của mẫu paraffin ban đầu đã được xác định cho thấy khả năng sử dụng làm vật liệu chuyển pha thích hợp cho các ứng dụng ở vùng nhiệt độ 50 – 60 °C. Biến tính paraffin theo hướng pha tạp với axit béo làm giảm nhiệt độ chuyển pha, thích hợp cho các ứng dụng ở vùng nhiệt độ thấp hơn đáng kể, nhưng cũng làm giảm một phần nhiệt lượng chuyển pha, do đó giảm một phần hiệu suất trữ nhiệt.

Từ khóa: paraffin, DSC, axit béo, vật liệu chuyển pha, tích trữ nhiệt.

1. MỞ ĐẦU

Việc khai thác và sử dụng năng lượng một cách hiệu quả đã và đang là một trong những vấn đề lớn, mang tính chất toàn cầu bởi phần lớn các nguồn năng lượng không phải là vô tận. Tích trữ năng lượng là một trong các giải pháp kỹ thuật then chốt để giải quyết bài toán năng lượng. Nhiệt năng, bao gồm nhiệt năng thụ động (nhiệt mặt trời, nhiệt lòng đất) và nhiệt năng chủ động (điện năng, khí đốt) là dạng năng lượng dồi dào và thích hợp cho việc tích trữ năng lượng. Trong 3 phương pháp tích trữ nhiệt năng chính, dựa trên nhiệt dung, nhiệt chuyển pha và nhiệt phản ứng hóa học, phương pháp tích trữ nhiệt dựa trên nhiệt chuyển pha là phương pháp truyền thống và hiện tại vẫn được xem là cách đơn giản và thông dụng nhất. Ưu điểm chính của phương pháp này là mật độ trữ nhiệt cao do nhiệt lượng chuyển pha thường cao gấp khoảng 100 lần so với nhiệt dung riêng, do vậy giảm được kích thước của hệ làm việc. Một điểm quan trọng nữa là quá trình phóng - nạp nhiệt xảy ra tại nhiệt độ hầu như không đổi, quanh nhiệt độ chuyển pha [1, 2].

Đã có rất nhiều loại vật liệu được nghiên cứu dùng cho quá trình chuyển pha trữ nhiệt. Thường được nhắc đến là các muối hydrat vô cơ, paraffin, nhiều axit và este béo, một số hợp chất glycol... Trong đó vật liệu chuyển pha trữ nhiệt góc paraffin là đối tượng được nghiên cứu ở nhiều nước, thậm chí đã thành sản phẩm thương mại (hãng Rubitherm, CHLB Đức). Để dùng làm vật liệu chuyển pha, paraffin có nhiều thuận lợi: nhiệt lượng chuyển pha cao, nóng chảy và

đông đặc gần như ở cùng nhiệt độ (không xảy ra hiện tượng quá lạnh khi kết tinh), không có hiện tượng tách pha, không độc hại và tro về mặt hoá học... [3 - 5].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu về vật liệu chuyển pha trên cơ sở paraffin hướng đến những ứng dụng nhằm tiết kiệm năng lượng ở vùng nhiệt độ thấp như bảo quản, vận chuyển thực phẩm, dược phẩm hay ứng dụng vật liệu chuyển pha trữ nhiệt chủ động để cân bằng tải trọng điện (tích trữ năng lượng trong thời gian ít có nhu cầu dùng điện để sử dụng vào thời gian cao điểm hoặc tích trữ nhiệt ở những lúc, những nơi nguồn năng lượng dồi dào, dư thừa để dùng khi cần thiết)...

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu paraffin ban đầu (kí hiệu P1) có xuất xứ từ Trung Quốc.

Phân tích thành phần: Phân tích thành phần hóa học của paraffin được thực hiện trên khối phổ kế GC-MS 5989B Engine. Điều kiện thực nghiệm: cột HP-5MS; phương pháp ion hoá: va chạm electron (Electron Impact EI), năng lượng ion hoá 70 eV.

Phân tích nhiệt: Xác định nhiệt độ và nhiệt lượng chuyển pha được thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt lượng vi sai quét DSC-50 Shimadzu. Chế độ thực nghiệm: tốc độ tăng/hạ nhiệt độ: 10 °C/phút, môi trường không khí thổi.

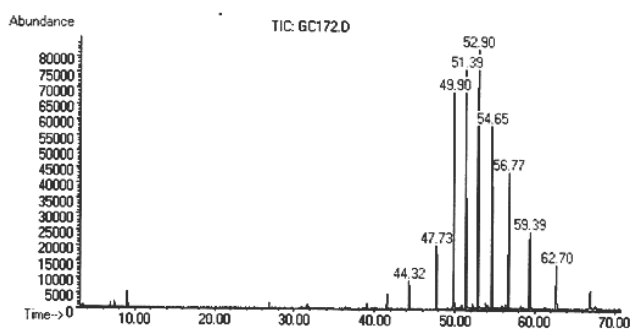
Xác định độ giãn nở thể tích trong quá trình chuyển pha: Dùng ống thủy tinh chia độ với mức chính xác $\pm 0,1$ ml.

Nghiên cứu biến tính paraffin nhằm hạ nhiệt độ chuyển pha của vật liệu dựa trên việc trộn hợp với hai axit béo stearic (S) và lauric (L) theo các tỉ lệ khối lượng khác nhau. Mẫu được trộn ở trạng thái lỏng để tạo thành một thể đồng nhất.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số đặc trưng của mẫu paraffin ban đầu

Thành phần mẫu: Từ kết quả đo GC-MS của mẫu P1 được cho trên hình 1, thành phần hydrocarbon trong mẫu được đưa ra trong bảng 1.



Hình 1. Phổ GC-MS mẫu paraffin P1.

Kết quả cho thấy mẫu paraffin hoàn toàn là hỗn hợp của các hydrocarbon no, mạch thẳng, với số nguyên tử carbon C nằm trong khoảng 21 - 29, trong đó chủ yếu là các hydrocarbon C23 - C27.

Bảng 1. Thành phần hydrocarbon trong mẫu paraffin P1.

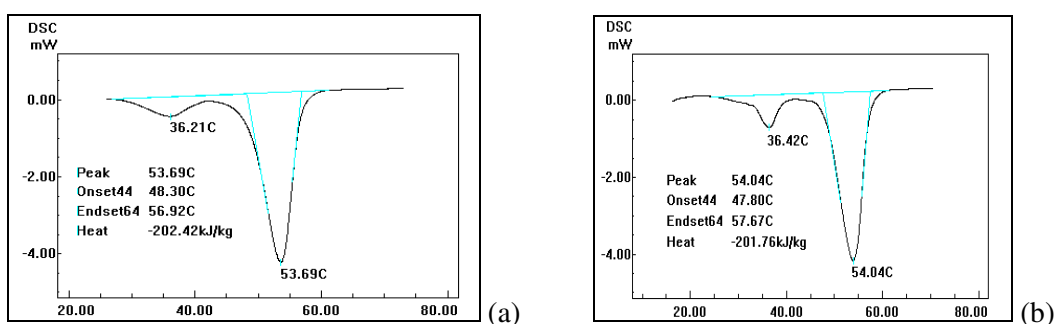
Hydrocarbon	Tỉ lệ giữa các thành phần trong mẫu
C ₂₁ H ₄₄	13,3
C ₂₂ H ₄₆	28,9
C ₂₃ H ₄₈	74,5
C ₂₄ H ₅₀	99,3
C ₂₅ H ₅₂	100,0
C ₂₆ H ₅₄	79,4
C ₂₇ H ₅₆	69,0
C ₂₈ H ₅₈	49,4
C ₂₉ H ₆₀	33,2

Nhiệt độ chuyển pha và nhiệt lượng chuyển pha

Trên hình 2a là giản đồ DSC của mẫu paraffin ban đầu. Một pic tỏa nhiệt chính tại 53,69 °C đại diện cho quá trình chuyển pha rắn - lỏng. Bên cạnh hiệu ứng tỏa nhiệt chính, còn có một pic rất nhỏ tại 36,21 °C, được coi là liên quan tới một quá trình chuyển trong pha rắn [6]. Nhiệt độ chuyển pha (rắn - lỏng) và nhiệt lượng chuyển pha ΔH_{cp} xác định từ giản đồ DSC được cho trong bảng 2. Có thể thấy rằng nhiệt lượng chuyển pha của mẫu paraffin ban đầu tương đối cao 202,4 kJ/kg. Đây là yếu tố rất quan trọng đối với một vật liệu chuyển pha. Tuy nhiên, nhiệt độ chuyển pha cũng khá cao (54 °C) sẽ hạn chế những ứng dụng của vật liệu, thường nằm trong vùng nhiệt độ tương đối thấp, gần với nhiệt độ phòng.

Độ bền sau các chu trình nhiệt

Giá trị này được xác định đối với mẫu paraffin đã qua 100 chu kì chuyển pha rắn - lỏng (mẫu P2, hình 2b). Nhiệt độ và nhiệt lượng chuyển pha gần như không đổi so với mẫu P1 (hình 2a), cho thấy độ bền nhiệt hứa hẹn tuổi thọ làm việc cao của loại vật liệu này.



Hình 2. Giản đồ DSC của mẫu paraffin ban đầu (a) và mẫu sau 100 chu kì chuyển pha (b).

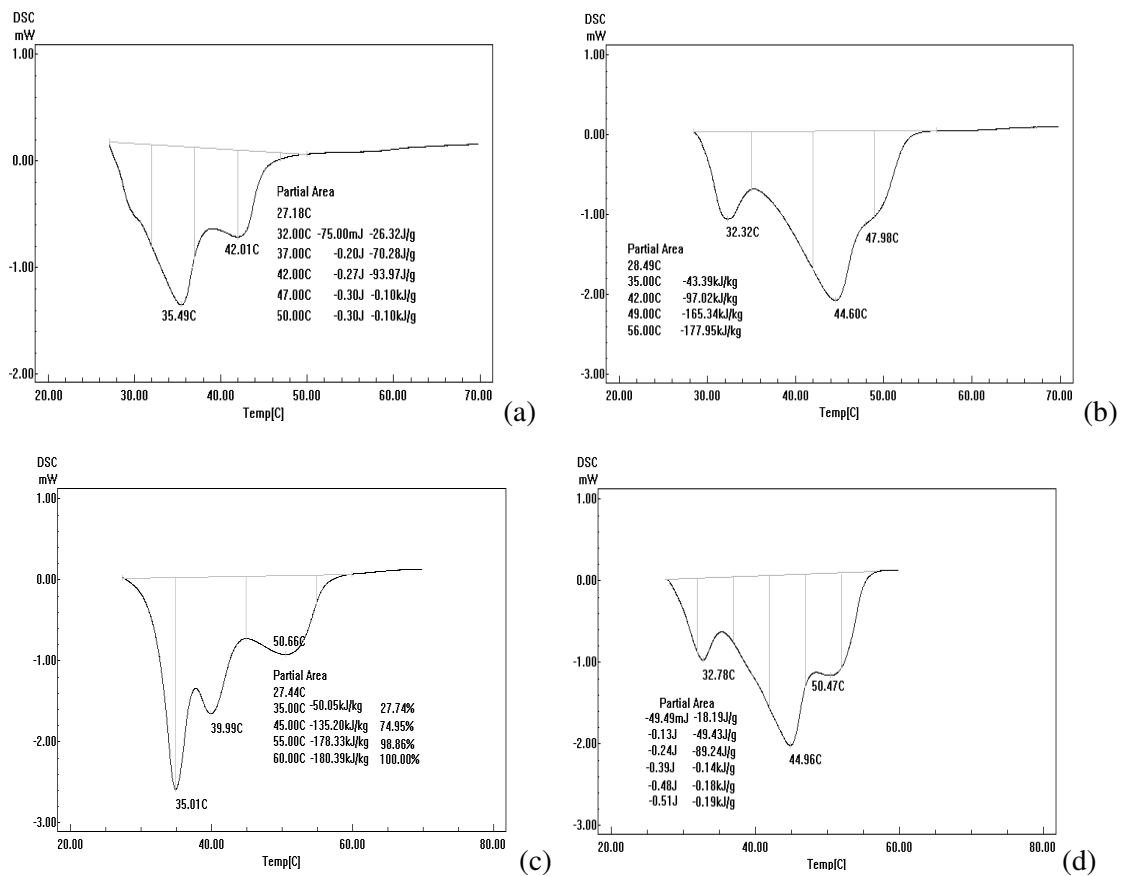
Giãn nở thể tích trong quá trình chuyển pha

Giá trị này được xác định với một số mẫu paraffin, sau một số chu kỳ khác nhau. Độ giãn nở thể tích xác định được từ 7 – 7,2 %. Mức giãn nở thể tích như vậy tuy không quá cao nhưng cần được tính đến và có thể khắc phục nhờ các giải pháp kỹ thuật khi xây dựng các hệ tích trữ năng lượng.

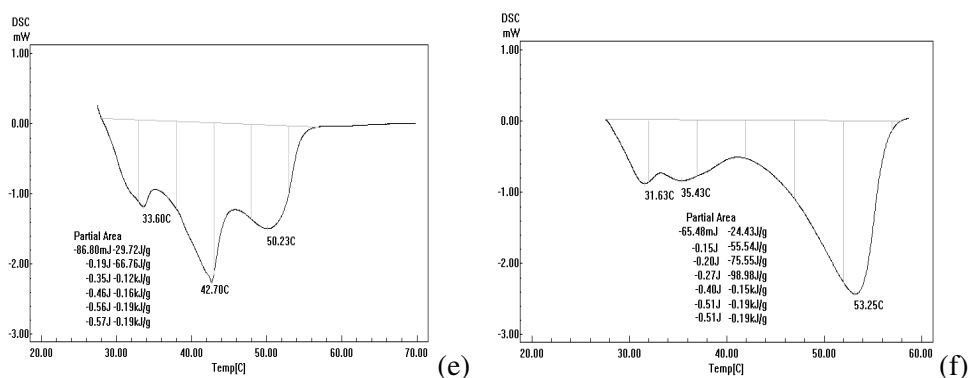
3.2. Biến tính paraffin bằng cách trộn hợp với axit béo

Mẫu paraffin đã được thử nghiệm pha tạp với một số phụ gia có thành phần và tính chất tương đồng như một vài loại mỡ động vật, sáp ong, một số loại hydrocarbon khác để hạ nhiệt độ chuyển pha của vật liệu với mong muốn ứng dụng ở vùng nhiệt độ thấp. Kết quả với một số hệ, nhiệt độ chuyển pha của vật liệu sau biến tính đã giảm đi đáng kể, gần tới nhiệt độ phòng, nhưng nhiệt lượng chuyển pha cũng bị giảm nhiều, với một vài phụ gia khác, gần như không có tác dụng hạ nhiệt độ chuyển pha của vật liệu.

Với các chất thêm gốc axit béo kết quả thu được có triển vọng hơn. Giảm đồ DSC của các mẫu paraffin trộn hợp với 2 axit lauric và stearic được cho trên hình 3 và bảng 3.



Hình 3. Giảm đồ DSC của các mẫu paraffin được trộn hợp với cả hai axit lauric và stearic a- PSL111, b- PSL211, c- PSL221, d- PSL231.



Hình 3 (tiếp). Giải đồ DSC của các mẫu paraffin được trộn hợp với cả hai axit lauric và stearic e- PSL321, f- PSL811.

Từ kết quả này, có thể rút ra một số nhận xét sau:

Hai axit béo đều có nhiệt lượng chuyển pha tương đối cao, axit lauric có điểm chuyển pha khá thấp so với axit stearic và paraffin.

Việc pha trộn paraffin với từng loại axit cho nhiệt lượng chuyển pha khá tốt. Tuy nhiên, nhiệt độ chuyển pha giảm đi không đáng kể.

Việc thêm đồng thời cả hai loại axit béo với một tỉ lệ nhất định cho kết quả khả quan hơn. Với mẫu PSL111, nhiệt độ chuyển pha đã giảm đáng kể về gần nhiệt độ phòng nhưng nhiệt độ chuyển pha lại giảm đáng kể. Mẫu PSL221, nhiệt độ chuyển pha giảm đồng thời nhiệt lượng chuyển pha cũng đạt được khá cao. Với các mẫu có tỉ lệ paraffin cao PSL221, PSL231, PSL321 và PSL811 quá trình chuyển pha diễn ra qua nhiều giai đoạn, tổng nhiệt lượng chuyển pha tuy cao nhưng phần lớn thuộc về vùng nhiệt độ cao.

Như vậy, biến tính với axit tỏ ra khá phù hợp, nó làm giảm nhiệt độ chuyển pha đồng thời vẫn giữ được nhiệt lượng chuyển pha tương đối ổn định, đặc biệt với sự pha trộn mẫu paraffin với hai axit theo tỉ lệ P : S : L = 2 : 1 : 1, khoảng nhiệt độ chuyển pha giảm đi đáng kể so với mẫu P1 khi chưa biến tính và vẫn đạt yêu cầu cao về nhiệt lượng chuyển pha.

Bảng 3. Nhiệt độ và nhiệt lượng chuyển pha của các mẫu paraffin biến tính.

Kí hiệu mẫu	Thành phần mẫu P : S : L	Các điểm chuyển pha (°C)			Nhiệt lượng (kJ/kg)
P1 (mẫu ban đầu)	1 : 0 : 0	36,21	53,69		202,42
L (axit lauric 100 %)	0 : 0 : 1	44,83			180,17
S (axit stearic 100 %)	0 : 1 : 0	58,99			182,01
PS (axit stearic 20 %)	4 : 1 : 0	40,38	55,72		187,39
PL (axit lauric 20 %)	4 : 0 : 1	36,57	51,81		180
PSL111	1 : 1 : 1	35,49	42,01		104
PSL211	2 : 1 : 1	32,23	44,6		178
PSL221	2 : 2 : 1	35,01	43,40	50,66	178
PSL231	2 : 3 : 1	32,78	44,96	50,47	190
PSL321	3 : 2 : 1	33,60	42,7	50,23	190
PSL811	8 : 1 : 1	31,63	35,43	53,25	190

4. KẾT LUẬN

Paraphin chưa xử lí chứa các hydrocarbon no C_nH_{n+2} , với $n = 21 - 29$, có nhiệt lượng chuyển pha cao và nhiệt độ chuyển pha thích hợp cho các ứng dụng ở vùng nhiệt độ $50 - 60$ °C.

Biến tính paraphin nói trên theo hướng pha tạp với hai axit béo lauric và stearic làm giảm nhiệt độ chuyển pha, thích hợp cho các ứng dụng ở vùng nhiệt độ thấp hơn ($35 - 45$ °C), nhưng cũng làm giảm một phần nhiệt lượng chuyển pha do đó giảm một phần hiệu suất trữ nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Atul Sharma, Tyagi V. V., Chen C. R., Buddhi D. - Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13** (2009) 318–345.
2. Chang Liu, Feng Li, Lai-Peng Ma, and Hui-Ming Cheng - Advanced Materials for Energy Storage, *Adv. Mater.* - **22** (2010) E28–E62.
3. Biwan Xu, Zongjin Li- Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage, *Applied Energy* **105** (2013) 229-37.
4. Sharma S.D., Kazunobu Sagara- Latent heat storage materials and system: a review, *International Journal of Green Energy* **2** (2005) 1–56.
5. Anica Trp - A numerical and experimental study of transient heat transfer in a shell- and - tube latent heat storage with paraffin as a phase change material, *Proceeding of the International congress “Energy and the Environment”*, Croatia, 2002, pp. 35-46.
6. Ukrainczyk N., Kurajica S., and Šipušić J.- Thermophysical Comparison of Five Commercial Paraffin Waxes as Latent Heat Storage Materials, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **24** (2) (2010) 129-137.

ABSTRACT

PHASE CHANGE MATERIAL BASED ON PARAFFIN FOR THE SAVE ENERGY APPLICATIONS

Vu Duy Hien, Phan Thi Ngoc Bich*

Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

*Email: *bich@ich.vast.ac.vn*

Phase change material based on paraffin was characterized and modified with some fatty acids in order to have thermal properties, which are suitable for the heat storage applications at ambience temperature. The data of the composition and thermal properties of the paraffin samples were obtained. They showed that phase change temperature of modified samples decreased as expected, however phase change enthalpy was also lowered.

Keywords: paraffin, phase change material, fatty acid, DSC.