



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32761 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/10**
(43) Date de publication : **01.11.2011**

-
- (21) N° Dépôt : **33739**
(22) Date de Dépôt : **01.04.2011**
(30) Données de Priorité : **05.09.2008 DE 10 2008 046 071.0 ; 12.05.2009 DE 10 2009 020 922.0**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/DE2009/000956 08.07.2009**
(71) Demandeur(s) : **STERZEL, Hans-Josef, Wasgauring 3 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE)**
(72) Inventeur(s) : **STERZEL, Christoph, Henrik**
(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

-
- (54) Titre : **UTILISATION DE SOUFRE MODIFIÉ DE FAIBLE VISCOSITÉ COMME LIQUIDE CALOPORTEUR ET ACCUMULATEUR DE CHALEUR**
(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un soufre de faible viscosité, comme liquide caloporteur et accumulateur de chaleur d'un coût avantageux, dont la viscosité diminue fortement par saturation par l'hydrogène sulfuré. L'abaissement de la viscosité peut être obtenu, en variante, par addition de chlorure de soufre. La température de fusion peut être abaissée par addition de phosphore. La plage de température d'utilisation s'étend de 130°C à 700°C. Le liquide est approprié en particulier pour les centrales thermosolaires.

- أ -

(استخدام كبريت معدل، ومنخفض اللزوجة كسائل ناقل وخازن للحرارة)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي باستخدام كبريت منخفض اللزوجة كمائع قليل التكلفة ناقل للحرارة ومخزن لها، ويتم فيه تقليل اللزوجة بشكل كبير بالتشبع بكبريتيد الهيدروجين. وكبدليل، يمكن تقليل اللزوجة اختياريًا بإضافة مركبات كلوريد الكبريت. يمكن إنقاص درجة الانصهار بإضافة الفسفور. يتراوح نطاق الحرارة المستخدم من 130° مئوية وحتى 700° مئوية. 5 يناسب المائع بشكل خاص وحدات توليد القدرة الحرارية الشمسية.

(استخدام كبريت معدل، ومنخفض اللزوجة كسائل ناقل وخازن للحرارة)

01 NOV 2011

الوصف الكامل 32761الخلفية التقنية:

تستخدم السوائل لنقل الطاقة الحرارية في مجالات صناعية عديدة. في محركات الاحتراق الداخلي، يقوم خليط من الماء وجليكول الإيثيلين بنقل الحرارة المهدورة للاحتراق إلى داخل المشع. وتقوم أخلاط أخرى بنقل الحرارة من مجمعات سقوية للطاقة الشمسية إلى داخل خزانات حرارة. وفي الصناعات الكيماوية، تقوم تلك السوائل بنقل الحرارة من نظم تسخين ذات تسخين إلكتروني أو تسخين أحفوري إلى مفاعلات كيميائية، أو منها إلى أجهزة تبريد.

يتم استخدام العديد من السوائل، وفقاً لنموذج المتطلبات المتعلقة بهذا الشأن. يجب أن تكون السوائل سائلة عند درجة حرارة الغرفة أو حتى عند درجات حرارة أقل، وأن تكون ذات لزوجة منخفضة على وجه الخصوص. من أجل استخدام درجات حرارة عالية نسبياً، حيث الماء ليس اختياراً، يصبح ضغط بخار الماء جيد جداً. وعليه، يتم استخدام الهيدروكربونات حتى درجة حرارة 250° مئوية، والتي تتكون عادة من أجزاء جزئية عطرية أو أليفاتية. وفي العديد من الحالات، تستخدم أيضاً سيليكونات أوليغومرية.

15 هناك تحدٍ جديد للسوائل الناقلة للحرارة، وهو وحدات توليد القدرة الحرارية الشمسية، والتي تولد طاقة كهربائية بقدرة كبيرة. تم بناء وحدات القدرة تلك بقدرة تراكمية مثبتة تقارب 400 ميغاوات حتى الآن. ويتم تركيز الأشعة الشمسية بوسائل المرايات المقعرة المكافئة داخل الخط البؤري للمرايات. ويتم وضع أنبوب معدني هناك داخل أنبوب زجاجي لمنع إهدار

الحرارة، ويتم تفريغ المسافة بين أنابيب التركيز. يتدفق سائل نقل الحرارة خلال الأنبوب المعدني. ووفقاً للفن السابق، يتم هنا استعمال مزيج من داي فينيل إيثر وداي فينيل .

الكشف عن الاختراع:

يتم تسخين ناقل الحرارة حتى 400° مئوية، ويستخدم لتشغيل غلاية بخار حيث يتم تبخيره فيها. وهذا البخار يشغل توربين، والذي يشغل بدوره مولداً، كما هو في وحدات توليد القدرة التقليدية. وهكذا، يتم إنجاز 20 إلى 23% من المؤثرات الكلية، بناءً على محتوى طاقة الأشعة الشمسية.

كل من مكونات ناقل الحرارة تغلي عند درجة حرارة 256° مئوية تحت الضغط القياسي. درجة انصهار داي فينيل هي 70° مئوية، ودرجة انصهار داي فينيل إيثر هي 28° مئوية. ومزج المادتين يخفض درجة حرارة الانصهار إلى قرابة 10° مئوية. ويمكن استعمال مزيج المكونين حتى درجة حرارة 400° مئوية كحد أقصى، ويحدث التحلل عند درجات حرارة أعلى. ضغط البخار عند تلك الحرارة يكون قرابة 10 بار، وهو الضغط الذي تظل إدارته بفعالية أمراً ممكناً في الصناعة.

للحصول على مؤثرات أعلى من 20 إلى 23%، يتطلب الأمر مدخلات حرارة بخارية أعلى. يرتفع تأثير توربين البخار مع مدخلات حرارة التوربين. وحدات توليد القدرة الحديثة من الوقود الأحفوري تعمل بمدخلات حرارة بخارية تصل إلى درجة حرارة 650° مئوية وهكذا تحقق كفاءة تقارب 45%. وسوف يكون من الممكن تقنياً بشكل تام تسخين سائل نقل الحرارة في الخط البؤري للمرايات إلى درجات حرارة تقارب 650° مئوية ومن ثم تحقيق مثل تلك المؤثرات العالية؛ ومع ذلك، يحول ذلك دون الاستقرار الحراري المحدود للسوائل الناقلة للحرارة. لا يوجد بوضوح مواد عضوية قادرة على تحمل درجات حرارة فوق 400° مئوية

لفترة ممتدة؛ على الأقل، لا يعرف شيء منها حتى الآن. وعليه توجد محاولات لتحويل سائل غير عضوية تكون أكثر استقراراً حرارياً.

إمكانية استعمال الصوديوم السائل كسائل ناقل للحرارة، والمعروفة من التقنيات النووية، كانت موضوعاً لاختبارات مكثفة. ومع ذلك، فالاستخدام العملي يجابه بحقيقة أن الصوديوم عالي التكلفة جداً، حيث يتم إنتاجه بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم بطاقة عالية 5 مكلفة، وبحقيقة أنه يتفاعل حتى مع كميات قليلة من الماء لإنتاج الهيدروجين، مما يمثل مشكلة أمان.

وهناك احتمال آخر متعلق باستعمال مصهورات الملح غير العضوية كسائل حامل للحرارة. المصهورات الملحية تلك هي فن سابق في عمليات تعمل في درجات حرارة عالية. بأخلاق من نترات البوتاسيوم، ونترت البوتاسيوم وأملاح الصوديوم المناظرة، يتم الحصول على درجات حرارة عاملة تصل إلى 500° مئوية. صناعة الأسمدة قادرة على إنتاج كميات كبيرة. ومع ذلك، لا يتم استعمال المصهورات الملحية في وحدات توليد القدرة الحرارية الشمسية بسبب عيبين معتبرين: كون للنترات والنيتريت فعالية أكسدة قوية على المواد الفلزية عند درجات الحرارة العالية، خاصة الفولاذيات، بسبب أن الاستخدام الأعلى للحرارة هنا مقيد بنحو الـ 15 500 درجة المذكورة. بسبب نقطة انصهار تبلورها، يكون حد الاستخدام الأدنى للحرارة هنا هو 160° درجة تقريباً.

إضافة نترات أو نيتريت مصهورات التربة القلوية تنتج حفصاً إضافياً لنقطة الانصهار، ولكن هذا يزيد تكلفة لزوجة المصهور عند درجات الحرارة المنخفضة. بالإضافة إلى زيادة في طاقة المضخة، ومع ذلك، فإن هذا يؤثر عكسياً على نقل الحرارة.

وبالمثل هناك دراسات حول ما إذا كان الماء مناسباً كناقل حرارة تحت ضغط عالي مناسب. ومع ذلك، يتعارض مع ضغط البخار شديد الارتفاع بأكثر من 300 بار، مما يجعل آلاف من كيلومترات الأنابيب في وحدة توليد القدرة الحرارية الشمسية مكلف بشكل غير اقتصادي. البخار نفسه ليس مناسباً كناقل للحرارة بسبب ضعف توصيله للحرارة نسبياً وقدرته الحرارية المنخفضة لكل وحدة حجم مقارنة بالسائل.

5

وتظهر مشكلة إضافية من المقصود وهي تشغيل وحدة توليد القدرة الحرارية الشمسية أثناء الليل أيضاً. ولهذا الغرض، يجب تخزين كميات كبيرة من السائل الناقل للحرارة في خزانات كبيرة معزولة حرارياً. إذا كان المقصود هو تخزين المحتوى الحراري لوحدة توليد قدرة بطاقة كهربائية قرابة الجيجاوات لثلاثة عشر أو أربعة عشر ساعة، فإن ذلك يتطلب خزانات ملء بأقرب قدر لمائة ألف من الأمتار المكعبة عند درجة حرارة 600° مئوية وفعالية تقارب 40% من خزان الحرارة إلى مخرج المولد. مما يعني أن ناقل الحرارة يجب أن يكون قليل الكلفة للغاية، ومن ناحية أخرى فإن تكلفة رأس لوحدة توليد قدرة كهذه سوف تكون مرتفعة بشكل غير اقتصادي. وهو ما يعني أيضاً أنه يجب توفير مادة كافية من ناقل الحرارة، حيث الإمداد على نطاق كبير سوف يتطلب مئات من وحدات الجيجاوات.

10

وعليه، فإن حل السؤال الخاص بإمداد اقتصادي للطاقة الشمسية يعتمد في النهاية على نطاق واسع على ما إذا كان هناك سائل ناقل للحرارة يسمح بدرجات حرارة تصل إلى 650° مئوية في استعمال ثابت، يكون له حد أدنى، من ضغط البخار القابل للإدارة بشكل اقتصادي، عند تلك الحرارة، والذي يفضل أن يصل إلى عشرة بار، وليس له أكسدة تضر مواد الحديدوز المستخدمة ويكون له أدنى نقطة انصهار.

15

وللهولة الأولى، تبدو الأرجحية القصوى لتحقيق تلك الشروط من خلال الكبريت الطبيعي. الكبريت متوفر بكميات كبيرة كافية. توجد وفرة كبيرة جداً من راوسب الكبريت، ويمكن الحصول على الكبريت كفاقد في عمليات فصل الكبريت من الوقود والغاز الطبيعي. في الوقت الحاضر، لا يوجد استخدام محتمل لملايين الأطنان المترية من الكبريت؛ إنه مخزن في صورة كتل مصبوبة كبيرة أو يستخدم ملئاً تكوينات تربة بحجم البحيرة.

5

الوصف التفصيلي

نقطة انصهار الكبريت، عند 120° مئوية فقط، هي أقل بشكل مفيد عن نقاط سهلة الانصهار لأحلاط النترات/النيتريت المستخدمة حالياً. نقطة انصهار الكبريت، عند 444° مئوية، هي ضمن النطاق الصحيح؛ والتحلل مستحيل. ضغوط البخار عند 500° مئوية هي 2.1 بار، وعند 550° مئوية تكون 3.9 بار، وعند 600° تكون 6.6 بار. ضغط البخار عند 650° مئوية قرابة 10 بار، وهو الضغط الذي لم يزل قابل للتحكم بسهولة بالوسائل الفنية. فوق 650° مئوية، يرتفع ضغط البخار المتوازن للكبريت بشكل حاد نسبياً؛ عند 700° مئوية يكون 16.7 بار. بشكل عام، يتمثل ضغط البخار المتوازن للكبريت بشكل جيد تماماً في المعادلة: الضغط المسجل (بالبار) = $4.57579 - 3288.5/T$ (°K) (الخصائص الديناموحرارية للكبريت، جيمس آر ويست، الكيمياء الصناعية والهندسية، جزء 42، رقم 4، 713 (1950)).

10

15

معدلات كثافة الكبريت السائل 1.6 كجم/الليتر عبر نطاقات درجات حرارة واسعة، والحرارة المحددة هي قرابة 1000 جولات لكل كيلو جرام ودرجة أو ما يقرب من 1600 جولات لكل لتر ودرجة. وهكذا تكون أقل من تلك التي للماء عند ما يقرب من 4000 جولات لكل لتر ودرجة، ولكن فوق الحرارة المحددة لمعظم ناقلات الحرارة العضوية المعتادة (بيانات

20

المادة: هانز جونتر هيرشبيرج، هاندبوش فيرفاهرينستيكنيك وآنلاجينبو [كتاب هندسة المعالجة وبناء المصانع]، صفحة 166، سيرينجر فيرلاج 1999، (ISBN 3540606238).

ومع ذلك، فإن للكبريت الطبيعي فائدة حقيقية في استعماله كسائل ناقل للحرارة: ضمن نطاق حرارة يقارب 160 إلى 230° مئوية، تتبلر جزئيات الكبريت الدورية بحلقة مفتوحة لإعطاء سلسلة طويلة جداً. بينما تكون اللزوجة فوق نطاق الانصهار 7 ميغاباسكال، فإنها ترتفع عند درجة 160° مئوية إلى 23 ميغاباسكال، وتصل إلى أقصى قيم حول 100000 ميغاباسكال عند درجات حرارة في نطاق من 170 إلى 200° مئوية. من ثم تسبب بلمرة الكبريت لتوفير سلسلة جزئية ارتفاعاً هائلاً في اللزوجة، ما يعني أن الكبريت لن يكون قابلاً للضخ ضمن هذا النطاق من درجات الحرارة، وعليه لن يكون مناسباً للتطبيق.

10 لقد كان هدف الاختراع الحالي هو اكتشاف سائل ناقل للحرارة مبني على الكبريت، لا يظهر العيوب المذكورة آنفاً، من ارتفاع في اللزوجة.

من المعروف في الأدبيات العلمية أن إضافات صغيرة من كبريتيد الهيدروجين أو الهالوجينات تحول دون أضرار ارتفاع لزوجة الكبريت. ومع ذلك، لم يتم استخدام هذا الاكتشاف حتى الآن من أجل توظيف الكبريت كسائل ناقل ومخزن للحرارة.

15 من ثم فإن سوائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً للاختراع الحالي تشمل، بالإضافة إلى الكبريت:

أ) كبريتيد الهيدروجين بكمية تشكل ضغط بخار متعادل من 0.1 إلى 10 بار ضمن نطاق درجات حرارة من 120 إلى 650° مئوية، ويفضل أن يكون من 1 إلى 3 بار،

ب) واختيارياً حتى 10% من وزونه من الهالوجين، ويفضل أن يكون من الكلور،

(ج) واختيارياً حتى 15% من وزنه من الفسفور.

يسبب كبريتيد الهيدروجين تكوين سلاسل الكبريت القصيرة ومنخفضة اللزوجة مع مجموعات طرفية كبريتيد الهيدروجين. ينتج طول السلسلة من تركيز الطرفيات المستخدمة (موضوعات في الكيمياء المعاصرة، مجلد 230، "مكونات الكبريت الطبيعي والمكونات الغنية بالكبريت"، سيرينجر، هيديلبيرج 2003، صفحات 92، 93).

5

إدخال كبريتيد الهيدروجين في مصهور كبريت غير معدل على مدى 90 دقيقة وزيادة الحرارة من 125° إلى 190° مئوية يمنع تماماً ارتفاع لزوجة المصهور؛ تم قياس 0.09 باسكال بدلاً من 93 باسكال. نسبة وزن كبريتيد الهيدروجين التي تذوب في مصهور الكبريت هي 0.01 إلى 1%.

تظهر زيادة صغيرة نسبياً في اللزوجة ضمن حدود درجات الحرارة من 250 إلى 350° مئوية، ولكن ذلك يعد أقل كثيراً من الكبريت غير المعدل. تم خفض نقطة الانصهار قليلاً فقط إلى درجات حرارة بين 113° و 115° مئوية.

10

حتى 370° مئوية، يزداد ذوبان كبريتيد الهيدروجين في مصهور الكبريت بسبب تكون بولي سولفينات كبريتيد الهيدروجين المستبعدة. يتم امتصاص 0.2% من وزن كبريتيد الهيدروجين تقريباً فيما بين 300 و 370° مئوية عند الضغط القياسي (فيويوروسكي وتورو، صحيفة الكيمياء الطبيعية، 70، 234 (1966)؛ آر فانيللي، "ذوبان كبريتيد الهيدروجين في الكبريت"، كيمياء الهندسة الصناعية 41، 2031-2033؛ دينيس يو زيزين وآخرون "ذوبان الذهب في غاز كبريتيد الهيدروجين: دراسة تجريبية"، صحيفة جيوكيميا وكوسموكيميا آكتا 71 (2007) 3070-

15

(3081).

20

يتطلب هذا إدخال كبريتيد الهيدروجين في مصهور مخفوق تحت الضغط القياسي أو الضغط المرتفع ضمن درجات حرارة من 150 إلى 370° مئوية على مدى فترة من 1 إلى 5 ساعات. تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع سلاسل الكبريت بطيء بشكل واضح بسبب الذوبانية المنخفضة، مما يتطلب فترات التفاعل الطويلة نسبياً في الظروف العملية المعتادة.

5

وفقاً للاختراع الحالي، فإن ضغط بخار كبريتيد الهيدروجين على مصهور الكبريت عند درجة حرارة 130° مئوية يكون 0.1 إلى 10 بار، ويفضل أن يكون من 1 إلى 3 بار. في حالة زيادة الحرارة، يرتفع هذا الضغط فقط قليلاً أو حتى يتلاشى بسبب تحول المزيد من كبريتيد الهيدروجين إلى مجموعات طرفية سولفونية عند درجات الحرارة المرتفعة.

10

يتم إنتاج السائل المتكرر بإدخال كبريتيد الهيدروجين في مصهور الكبريت ضمن درجات حرارة من 250 إلى 350° مئوية حتى التشبع، ضغط البخار النهائي لكبريتيد الهيدروجين يكون 0.1 إلى 10 بار، ويفضل أن يكون 1 إلى 3 بار. في الممارسة الصناعية، يمكن استخدام الأجهزة المعروفة في تقنيات العمليات الكيميائية لهذا الغرض، مثل محركات الرش أو مضخات مزج التفاعل، والتي فيها يكون المصهور متصلاً بكبريتيد الهيدروجين الغازي تحت جز مكثف بمساحة سطحية عالية، من أجل وصول مصهور الكبريت إلى أدنى حد، في وقت أقل كثيراً عما هو موصوف في الأدبيات العلمية.

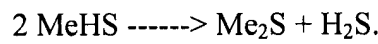
15

يمكن استعمال كل العمليات بطريقة الدفعة مثل الخزانات المحركة، ويفضل العمليات المستمرة مثل متتالية الخزانات المحركة، أو الأنابيب المتدفقة أو مزيج من مضخات خلط التفاعل مع أنابيب متدفقة أو أوعية ما بعد التفاعل لإنتاج سوائل مبتكرة.

يمكن أيضاً الحصول على كبريتيد الهيدروجين بتفاعلات كيميائية مباشرة في مصهور الكبريت. على سبيل المثال، من الضروري فقط لإضافة 0.01 إلى 2% من وزنه، ويفضل أن يكون 0.1 إلى 0.5% من وزنه، من كبريتيد اليهيدروجين ذي الفلز القلوي إلى مصهور الكبريت، في صورته الأبسط كبريتيد هيدروجين الصوديوم، والمتاح تجارياً في شكل رقائق في محتوى مائي قرابة 30% من وزنه.

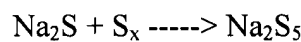
عندما يتم تسخين المصهور إلى درجة حرارة بين 300 و 400 °مئوية، ينطلق من

كبريتيد اليهيدروجين وفقاً للمعادلة الكلية



كبريتيد الهيدروجين المتكون بتلك الطريقة يقلل طول سلسلة الكبريت كنتيجة لتكوين الكبريت.

الكبريت الفلز القلوي المتكون يتفاعل مع فائض الكبريت ليعطي، في حالة الصوديوم، خماسي كبريتيد الصوديوم، القابل للذوبان في مصهور الكبريت وفقاً للرسومات البيانية للمرحلة المعروفة (دي لينبيرج، آر باكمان، إم هوبا، بي كارتراند، "تطور الديناميكية الحرارية وتعظيم نظام Na-K-S"، صحيفة الحرارية الكيميائية 38، صفحة 900-915 (2006).



عديد كبريتيدات الفلز القلوي المتكونة قابلة للذوبان في مصهور الكبريت؛ فوق نقطة انصهارها، تكون قطرات في المصهور؛ تحت نقطة الانصهار، مثلاً عند 260° مئوية في حالة Na_2S_5 ، تكون رقائق بنية سوداء يمكن إزالتها بسهولة من مصهور الكبريت بالتنقية عند درجات حرارة ولزوجة منخفضة، على سبيل المثال في درجات حرارة من 130 إلى 200° مئوية.

5

يجب تخزين كبريتيد الهيدروجين المحتوي على مصهور الكبريت المنتج بطرق مختلفة فوق درجة انصهاره لمنع التفريغ الإضافي لكبريتيد الهيدروجين، الذي تسببه بلورة الكبريت. المجموعات ذوات الطرفية السولفونية بالأخص مستقرة تماماً في الحالة السائلة. في حالة التحول من السيولة إلى الصلابة، سوف تعطل تشعر البلورة؛ وبالتالي، وبتلك الطريقة يتجنب النظام إزالة كبريتيد الهيدروجين في حالة التبلور.

10

في درجات الحرارة المرتفعة، فقط تحت درجة غليان الكبريت دون ضغط ارتدادي، أي بالفعل أيضاً عند ضغط بخار كبريت عالي تماماً، يتبخر كبريتيد الهيدروجين كما هو متوقع، كنتيجة للزوجات المرتفعة التي تم الحصول عليها مرة أخرى أثناء التبريد. من أجل تفادي ذلك، يجب استعمال سائل نقل الحرارة في نظام محكم من خطوط الأنابيب، والمضخات، ووحدات التحكم والأوعية. لأسباب موثوقة التشغيل فقط، يجب أن تكون كل توصيلات الأنابيب، والأوعية، ووحدات التحكم منيعة بشكل مطلق؛ يجب ألا يتسرب كبريتيد الهيدروجين.

15

يمكن أن أيضاً خفض لزوجة الكبريت بإضافة الهالوجينات. أكثرها نشاطاً الكلور، الذي يتم إدخاله في شكل مركبات كلوريد كبريت مثل SCl_2 أو S_2Cl_2 ، يتفاعل إلى شكل مجموعات طرفية SCI وبالتالي يخفض طول السلسلة. عندما يتم إدخال 0.75% كلور إلى الكبريت النقي في شكل كلوريدات الكبريت، يتم بالتالي ضبط اللزوجة عند درجات الحرارة من 150

20

إلى 320° مئوية عند قيم أقل من 0.2 باسكال. وبالتالي يتم خفض اللزوجة بمعامل 500 (موضوعات في الكيمياء المعاصرة، المجلد 203، "مكونات الكبريت الطبيعي والكبريت الغني"، سرينجر، هيديلبيرج 2003، صفحات 92، 93).

يتم إدخال الهالوجينات، يفضل الكلور، كمجموعة طرفية بتفاعل مصهور الكبريت مع هاليدات الكبريت، ويفضل داي كلوريد ثنائي الكبريت. يغلي داي كلوريد ثنائي الكبريت عند درجة 130° مئوية تحت الضغط القياسي. ويتم مزجه في مصهور منخفض اللزوجة عند درجة 130° مئوية تحت الضغط المحيط، وعليه تزيد الحرارة تحت ضغط البخار والتي تصل إلى 250° مئوية خلال ساعة إلى ساعتين.

ومع ذلك، يفضل استخدام كبريتيد الهيدروجين لتخفيض لزوجة الكبريت لأن الهالوجينات عند درجات الحرارة المرتفعة قد تساهم في تآكل المواد الفلزية المستخدمة.

في بعض الحالات، يمكن خفض درجة انصهار الكبريت بإضافة الفسفور. المخططات البيانية للمرحلة الثنائية للفسفور (روبرت فيرمان وبوريس آشكوف، "زجاج شالكوجينايد شبه الموصل"، مطبعة أكاديمية إلسيفار 2004، ISBN 01275 21879، 9780 1275 21879) تبين أن مصهور الكبريت المحتوي على 7 إلى 10% من وزنه (وأيضاً ما يقارب 7 إلى 10 ذرة في المائة) تبلور عند درجة 80° مئوية.

يمكن إدخال الفوسفور في مصهور الكبريت كعنصر، ولكن أيضاً في صورة كبريتيدات، يفضل كبريتيدات مثل P_4S_{10} . في مصهور الكبريت، يتواجد الفسفور دائماً في صورة خماسي التكافؤ بسبب زيادة الكبريت.

في الدراسات الخاصة بالاختراع الحالي، وجد أن الفسفور له تأثير ربط متقاطع على مصهور الكبريت ويمكن بالتالي أن يزيد اللزوجة بشكل مضر. وعليه، في التطبيق، سوف يتم الاختيار بين ما إذا كانت درجة الانصهار المنخفضة هي أكثر أهمية أم أن اللزوجة المنخفضة هي التي كذلك.

5 في وجود كبريتيدات الفسفور، يكون خطر التآكل بفعل الكلور منخفضاً. بالنسبة إلى تغلغل الرطوبة داخل ناقل الحرارة، فإن كبريتيدات الفوسفور تتحلماً بسرعة أكبر عن رابط الكبريت-الكلور، نتيجة كبح تآكل الكلوريد الناتج. من الواضح أنه يجب حماية السوائل المبتكرة مع ذلك من تسرب الرطوبة في الإنتاج، والتخزين، والنقل والاستعمال.

لا يمكن استخدام التنوع في إنتاج كبريتيد الهيدروجين من خلال مركبات بيكبريتيد الفلزات القلوية عندما يحتوي الكبريت على فسفور. في هذه الحالة، يتفاعل المصهور لتكوين كميات كبيرة من المواد الصلبة، ويفضل أن تكون أملاح فلزية قلوية لحمض ثيو فوسفوريك. 10

حسب مرجع فيرمان، فإن الزرنيخ والسيلكون يخفضان أيضاً درجة انصهار الكبريت. عند بحث بحث المخطط البياني تجريبياً، وجد أن ثالث كبريتيد الزرنيخ، يزيد لزوجة مصهور الكبريت أكثر كثيراً من الفسفور في أجزاء جزئية متساوية. ولهذا السبب ونظراً لسميتها، فإن الزرنيخ ليس مطلوباً كإضافة لتخفيض درجة انصهار الكبريت. ثاني كبريتيد السيليكون لا 15 يذوب حتى في مصهور الكبريت في ظروف مجدية اقتصادياً، كنتيجة لكون السيليكون بالمثل ليس مطلوباً لتخفيض درجة انصهار الكبريت.

تشغيل وحدات توليد القدرة في درجات حرارة تصل إلى 700° مئوية مع الكبريت منخفض اللزوجة المبتكر يتطلب مواداً غير مكلفة مستقرة مقابل المعالجة بالكبريتيد عند درجات الحرارة تلك. تم تطوير الفولاذيات لقطاع وحدات توليد القدرة، خاصة في الوقت الحاضر، مما يكون 20

مناسباً لذلك الاستخدام. مثل تلك المواد الحديدية التي لها هيكل حديدي ونحالية من النيكل، وكبريتيداتها تشكل حالات منخفضة الانصهار مع الحديد.

أكثر السبائك المعدنية الأساسية تأثيراً هي الألومنيوم، والتي تكون طبقة محكمة مانعة للأكسدة على سطح المادة. هذه المواد الأقدم تحتوي على قرابة 22% من وزنها من الكروم و 6% من وزنها (11 ذرة %) من الألومنيوم. وهي المعروفة باسم "كانثال". من أجل الثبيت ضد المعالجة بالكبريتيد، وجد أن محتوى الألومنيوم العالي أكثر أهمية من محتوى الكروم العالي.

بـ 8.5% من وزنه من الألومنيوم (46 ذرة %)، يتم الحصول على سبائك الحديد بتمديد حرارة الغرفة بـ 20%، وبـ 10% من وزنه من الألومنيوم (19 ذرة %) يتمدد بـ 10%، وبـ 13 إلى 14% من وزنه من الألومنيوم (24 إلى 25 ذرة %) يتمدد بـ 3 إلى 5%.

مع محتويات ألومنيوم أكثر من 12% من وزنه (حوالي 23 ذرة %)، يتم كبح المعالجة بالكبريتيد تماماً عند درجة حرارة 800° مئوية تحت مركب وسيط معين (خصائص المعالجة بالكبريتيد/الأكسدة للسبائك ذات الأساس الحديدي المحتوية على النيوبيوم والألومنيوم"، في جي ديفان، إتش إس هسو، إم هويل، مايو 1989، معمل أوواك ريدج القومي، برنامج مواد الطاقة الأحفورية، 15 10 10 0).

وعلى هذا تحتوي سبائك الحديد المحسنة على كروم أقل وألومنيوم أكثر حسب عناصر الحماية، على سبيل المثال، في EP 0652 297.

الوارد هنا سبائك من مركب 12 إلى 18 ذرة % من الألومنيوم، 0.11 إلى 10 ذرة % من الكروم، 0.1 إلى 2 ذرة % من النيوبيوم، 0.2 إلى 2 ذرة % من السليكون، 0.01 إلى 2

% من وزنه من التيتانيوم و 0.1 إلى 5 ذرات % من البورون. يعمل النيوبيوم، والبورون، والتيتانيوم على فصل الحبات الدقيقة من ألومينيد الحديد (Fe_3Al) وربط الكربون في صورة كربيدات، والتي تؤدي إلى متانة محسنة مع التمدد فوق 3% وقابلة للمعالجة محسنة.

سبائك الحديد حتى ذات محتوى الألومنيوم العالي هي أكثر ثباتاً تجاه الكبريت ولكن غير قابلة للمعالجة إلى حدٍ بعيدٍ في الظروف الباردة. إنها تنبثق وتتدفق في درجات الحرارة المرتفعة. تلك 5 السبائك ذات الأساس Fe_3Al ، تحوي 21 ذرة % من الألومنيوم، 2 ذرة % من الكروم، 0.5 ذرة % من النيوبيوم، أو 26 ذرة % من الألومنيوم، 4 ذرة % من التيتانيوم و 2 ذرة % من الفاناديوم، أو 26 ذرة % من الألومنيوم و 4 ذرة % من النيوبيوم، أو 28 ذرة % من الألومنيوم، 5 ذرة % من الكروم، 0.5 ذرة % من النيوبيوم و 0.2 ذرة % من الكربون (EP 0455 752). 10

الموليبيدنوم هو عنصر سبيكة مفضلة لأنه يبطل التحلل الحراري لكبريتيد الهيدروجين المذاب أو للمجموعات طرفية السلفون إلى كبريتيد الألومنيوم والهيدروجين. يحفز الموليبيدنوم تفاعل الهيدروجين مع الكبريت لإنتاج كبريتيد الهيدروجين.

القوة الميكانيكية لسبائك الحديد ذات محتوى الألومنيوم العالي تعظم ارتفاع الحرارة بشكل فعال إلى 700° مئوية للاستخدام مع سوائل نقل الحرارة المبتكرة. 15

ومع ذلك، يمكن أيضاً تسخين المواد المقاومة للأكسدة ذات الأساس الحديدي مع بخار الألومنيوم أو الألومنيوم السائل، والذي يشكل، على السطح، ألومينيدات الحديد ذوات محتويات الألومنيوم العالية بدرجات أكبر من 20 ذرة %، والتي لديها ممانعة ممتازة ضد المعالجة بالكبريتيد. تلك الطلاءات تستخدم فعلاً في صناعة المعالجات وتنتج على أسس تجارية.

بسوائل نقل الحرارة وفقاً للاختراع الحالي، يمكن تشغيل وحدات توليد القدرة الحرارية الشمسية بفعاليات وحدات توليد القدرة من الوقود الأحفوري، وتشغيلهم نهاراً وليلاً، دون انقطاع، بوسائل أوعية تخزين بأبعاد ملائمة للسوائل الحارة. بسبب الفعالية العالية، فإن تكاليف رأس المال لكل كيلوات/ ساعة تمهبط بعامل يقارب 1.5 مقارنة بالممارسات السابقة.

5

يمكن بسهولة أيضاً وعلى نحو مفيد انتاج سوائل مبتكرة قريبة من موقع الاستخدام. يتم توصيل الكبريت السائل بالسفن. عندما يتم مزج 0.5% من وزنه من كبريتيد الهيدروجين بشكل مستمر في 100000 طن من الكبريت، يوجد 500 طن من كبريتيد الهيدروجين. لا يحتاج كبريتيد الهيدروجين للنقل؛ يمكن بالمثل انتاجه في الموقع. ولهذا الغرض، تم تطوير صناعة الكيماويات بحيث يمكن استخدام الكبريت المنصهر والهيدروجين، تحت تأثير المحفزات، لإنتاج قدر الممكن كبريتيد الهيدروجين كما هو مطلوب في نفس الوقت (على سبيل المثال WO 2008/087086). في مرحلة تالية، يتم ضغط كبريتيد الهيدروجين للضغط المطلوب للخلط داخل مصهور الكبريت. لا يوجد حاجة لتخزين أي كمية كبيرة من كبريتيد الهيدروجين.

10

يمكن إنتاج الهيدروجين أيضاً بشكل مستمر كما هو مطلوب في الموقع، بالتحليل الكهربائي للماء؛ والقدرة الكهربائية المطلوبة لهذا الغرض تستمد من وحدات توليد القدرة المجاورة.

15

بسبب نسبة الوزن المرغوبة للهيدروجين إلى الكبريت في كبريتيد الهيدروجين، مطلوب فقط قرابة 30 طن من الهيدروجين لـ 500 طن من كبريتيد الهيدروجين. وعليه، فإن إنتاج 100000 طن من السائل المبتكر، على سبيل المثال، يكون المطلوب 30 طن من الهيدروجين. يتوافق هذا مع الطاقة الناتجة من 10 ميجاوات على مدى 150 ساعة.

الميزة الممكنة لنقطة الانصهار حول 116° مئوية من دون محتوى فسفوري لتخفيض درجة الانصهار يمكن أن تجابه بتصميم وسائل بمستوى منخفض من التعقيد بتثبيت مرايات مائلة قليلاً تخفف أو تمتص السائل الناقل للحرارة إلى الخارج من الأنابيب قبل الغروب بقليل وتخزينه في حالة سائلة عند درجات حرارة أعلى قليلاً من درجة الانصهار (على سبيل المثال عند 130° مئوية)، في خزانات معزولة حرارياً للتشغيل في اليوم التالي.

5

تم اكتشاف طريقة سهلة بشكل خاص لتفريغ جزء خط الأنابيب لتبريده من دون انحدار في البناء، بدفع الكبريت إلى الخارج من خطوط أنابيب التبريد بشكل موجز داخل خزان معزول بوسائل ضغط بخار الكبريت من الجزء عالي الحرارة. يتكثف بخار الكبريت الزائد في الداخل وفي أجزاء خطوط أنابيب التبريد.

يمكن إنجاز هذه العملية، مثلاً، بفتح مسار فرعي لتطويق المضخات في الجزء منخفض الحرارة مما ينقل السائل ضد ضغط البخار وتلائم صمامات الاحتفاظ بالضغط. ولا يزيد هذا من عيوب تشغيل وحدة توليد القدرة التي تعمل بناقل الحرارة المبتكر وسائل تخزين الحرارة. ليس ضرورياً التفريغ الكامل لنظام خط الأنابيب عند أخذ التدابير أثناء بناء وحدة توليد القدرة حيث لا توجد أجزاء متحركة، مثل المضخات والصمامات، في أجزاء خط أنابيب التبريد. وفي هذه الحالة، يمكن لبقايا الكبريت أن تحفز الداخل وأن تصهر مرة أخرى من دون عيوب.

15

لأن خزانات تخزين السائل الحار يجب أن بحجم كبير على نحو ملائم وعلاوة على أن تكون تحت ضغط بخار السائل، يكون من المفيد عدم تثبيت خزانات فوق الأرض، ولكن لبنائها داخل سطح الأرض. وفي تلك الحالة، يمكن احتواء ضغط السائل والبخار بكتل أرضية تحيط بالخزان وبالغزل الحراري لها.

ومع ذلك، فإن السائل الناقل للحرارة المبتكر يكون مناسباً أيضاً لكل مجالات الاستخدام لنقل الحرارة ولتخزين الحرارة في الصناعة، والذي يتطلب نطاق درجات حرارة واسع جداً للمظهر السائل ودرجات الحرارة العالية.

وبسبب الأساس الكبريتي، فإنه أقل تكلفة من كل البدائل.

عناصر الحماية

- 1 1- سائل لنقل الحرارة وتخزينها لنقل ولتخزين الطاقة الحرارية، يتميز بأنه يتكون بشكل أساسي من الكبريت المعدل بمكونات غير عضوية. 2
- 1 2- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لعنصر الحماية 1، يتميز بأنه يحوي كبريتيد الهيدروجين. 1
- 1 3- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لعنصر الحماية 1، أو 2، يتميز بأن ضغط بخار كبريتيد الهيدروجين للسائل، خاصةً ضغط بخار كبريتيد الهيدروجين عند التوازن خلال السائل، في نطاق الحرارة المستخدم 130-700° مئوية، هو 0.1 إلى 10 بار، ويفضل أن يكون 1 إلى 3 بار. 4
- 1 4- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية المذكورة سابقاً، يتميز بأن كبريتيد الهيدروجين يتحصل عليه بتفاعل كيميائي في وجود مصهور الكبريت. 2
- 1 5- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية المذكورة سابقاً، يتميز بأنه يحوي ما يصل إلى 10% من وزنه من الهالوجين. 2
- 1 6- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، يتميز بأنه يحوي كلور، ويفضل أن يصل إلى 10% من وزنه من الكلور. 2
- 1 7- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية المذكورة سابقاً، يتميز بأنه يحوي ما يصل إلى 15% من وزنه فوسفور. 2
- 1 8- سائل نقل وتخزين الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية المذكورة سابقاً، يتميز بأنه يحوي عديد السولفينات تتكون من تفاعل الكبريت مع كبريتيد الهيدروجين. 2
- 1 9- سائل نقل الحرارة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، يتميز بأنه يتدفق داخل أنبوب مركب في الخط البؤري لمرايات مقعرة مكافئية المقطع في وحدة توليد القدرة الحرارية 2

الشمسية.

- 1 10- استخدام الكبريت المعدل بمكونات غير عضوية كسائل ناقل للحرارة ومخزن للحرارة
- 2 لنقل ولتخزين الطاقة الحرارية أو طاقة التسخين.
- 1 11- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية 10، يتميز بأن الكبريت المعدل يتكون بشكل
- 2 أساسي من الكبريت السائل وكبريتيد الهيدروجين.
- 1 12- الاستخدام وفقاً لعناصر الحماية 10، أو 11، يتميز بأن السائل الناقل للحرارة
- 2 وتخزين الحرارة يحوي عديد السولفينات المتكون من تفاعل الكبريت مع كبريتيد الهيدروجين.
- 1 13- الاستخدام وفقاً لأي من عناصر الحماية 10 إلى 12 في سائل نقل الحرارة وتخزينها
- 2 وفقاً لأي من عناصر الحماية 3 إلى 9.
- 1 14- الاستخدام وفقاً لأي من عناصر الحماية 10 إلى 13، يتميز بأن سائل نقل الحرارة
- 2 وتخزينها يتكون أساساً من الكبريت المعدل بمكونات غير عضوية يتدفق داخل أنبوب
- 3 مركب في خط بؤري لمرايات مقعرة مكافئية المقطع في وحدة توليد القدرة الحرارية الشمسية.
- 1 15- وحدة لتوليد القدرة الحرارية الشمسية يتميز بأن سائل نقل الحرارة وتخزينها وفقاً
- 2 لأي من عناصر الحماية 1- 9 والذي يتدفق داخل أنبوب مركب في خط بؤري لمرايات
- 3 مقعرة مكافئية المقطع.