



Charakterisierung von Salzen für Latentwärmespeicher im Temperaturbereich 120 - 350 °C

Thomas Bauer

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)

Institut für Technische Thermodynamik

Arbeitskreis Thermophysik Sitzung, Freiberg am 6/7. März 2008

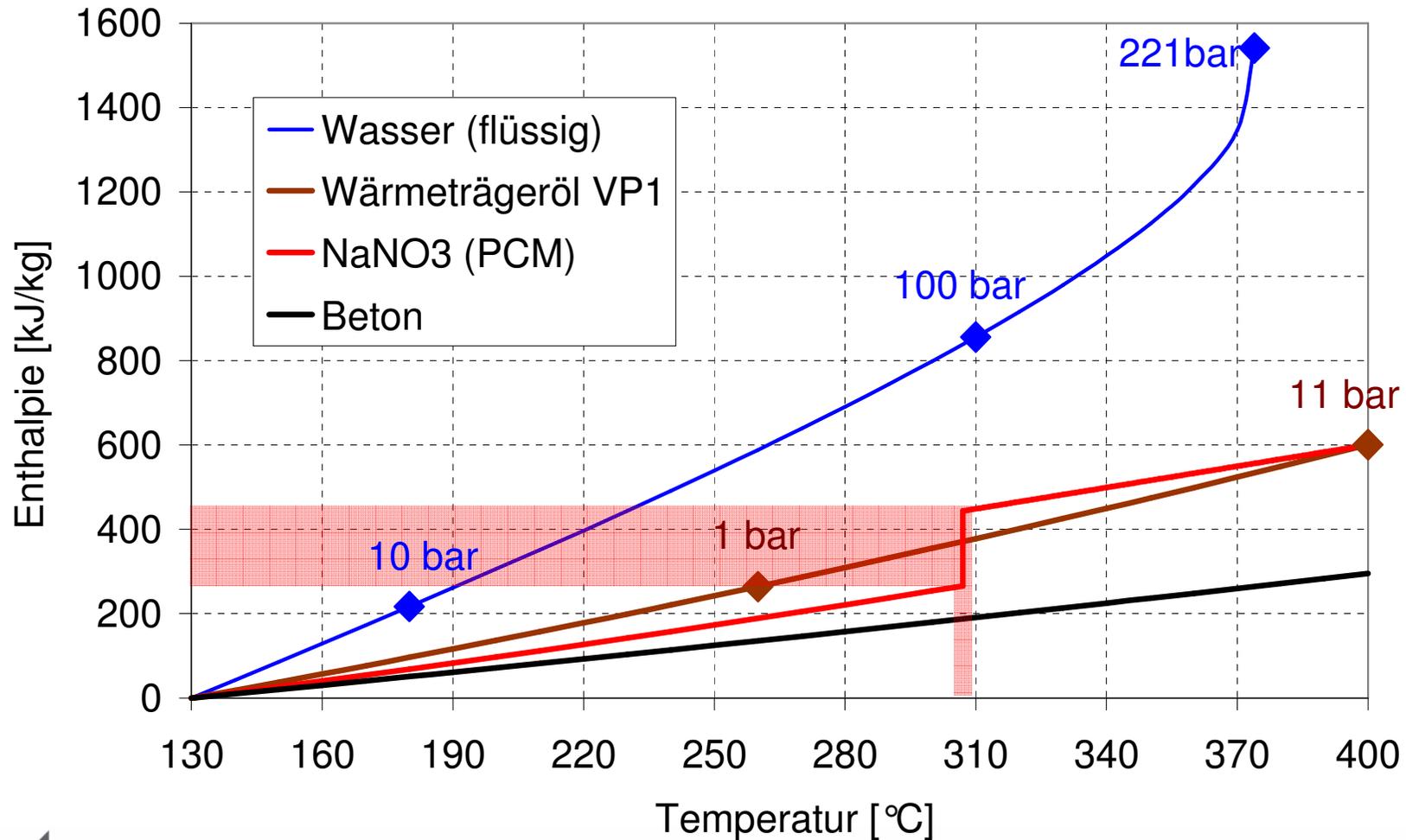


Inhalt

- Einführung Wärmespeicher
- Messmöglichkeiten am Institut für Technische Thermodynamik im DLR
- Charakterisierung von Alkalimetallnitrat
 - Thermische Stabilität
 - Temperaturleitfähigkeitsmessungen
 - Wärmekapazitätsmessungen

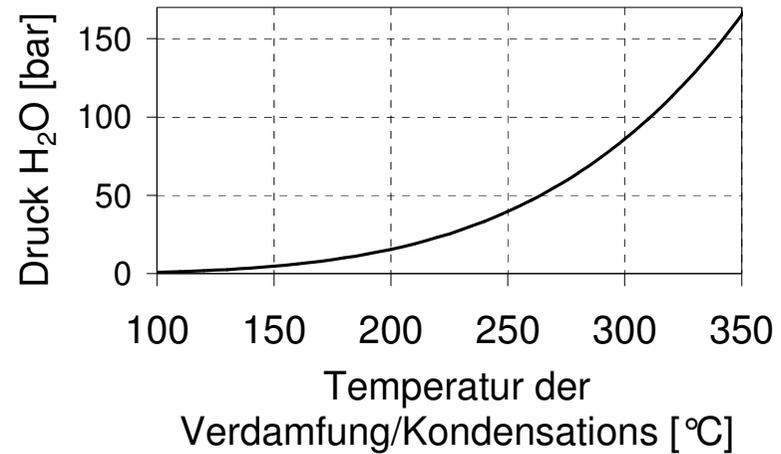
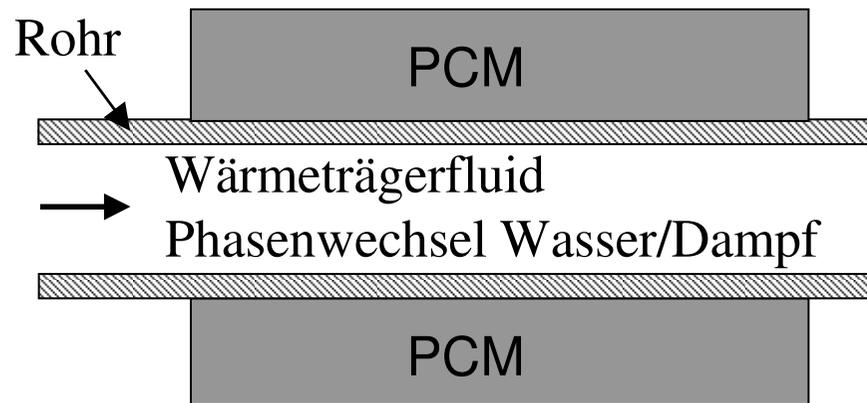
Förderung: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)
Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien, Kennzeichen 03SF0307A-F

Wärmespeicher: sensible und latente Wärme (Phase Change Material = PCM)





Latentwärmespeicher #1





Latentwärmespeicher #2

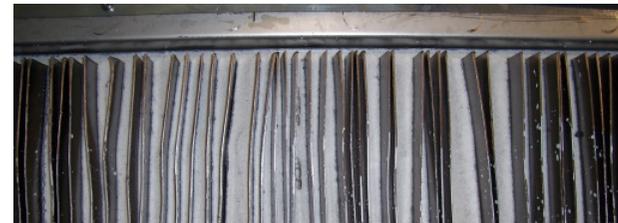
400 kg PCM
(K/NaNO₃-NaNO₂,
T_m = 142 °C)
DLR, Stuttgart



(K/NaNO₃,
T_m = 220 °C)
Almeria, Spanien



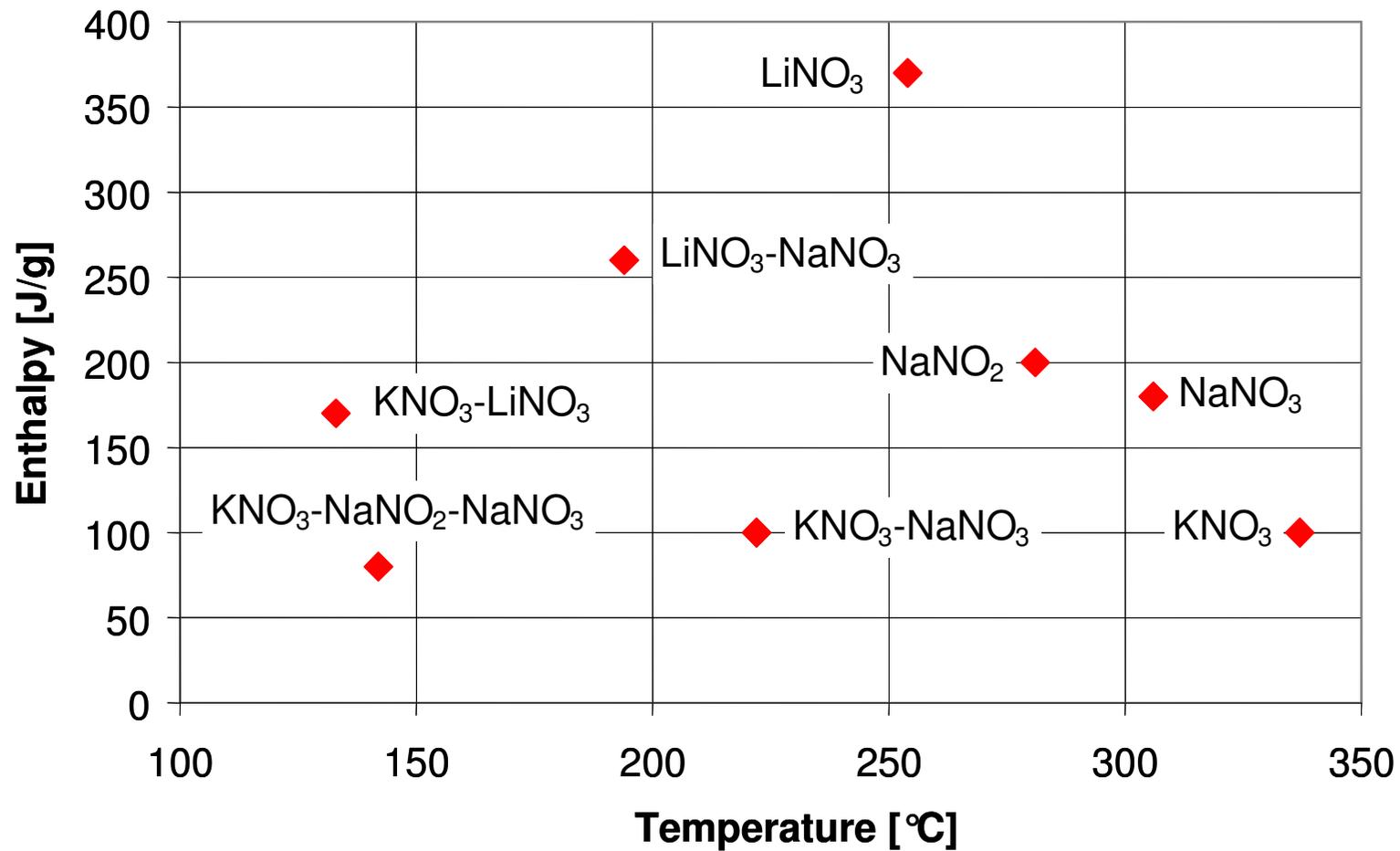
Fest



Flüssig



Beispiele für PCMs 120-350 °C



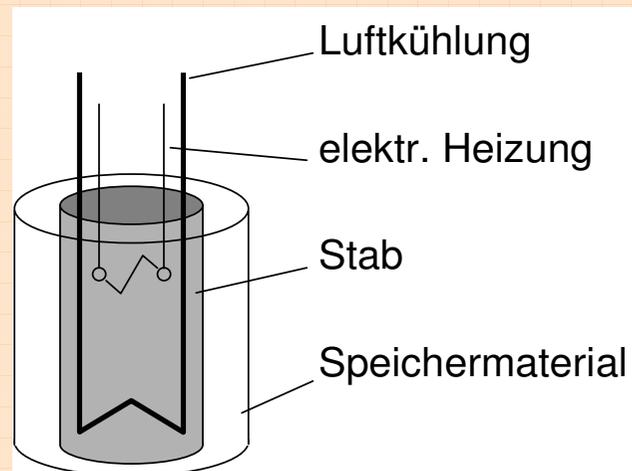
Messmöglichkeiten DLR, ITT

Kommerzielle Hochtemperaturgeräte

- *Differenzial-Scanning-Kalorimeter und STA mit Massenspektrometer*
- *Dichte (Dilatometer, Heliumpyknometer)*
- *Laserflashapparatur*

Weitere Apparaturen

Wärmetechnische Charakterisierung von Speichermaterialien

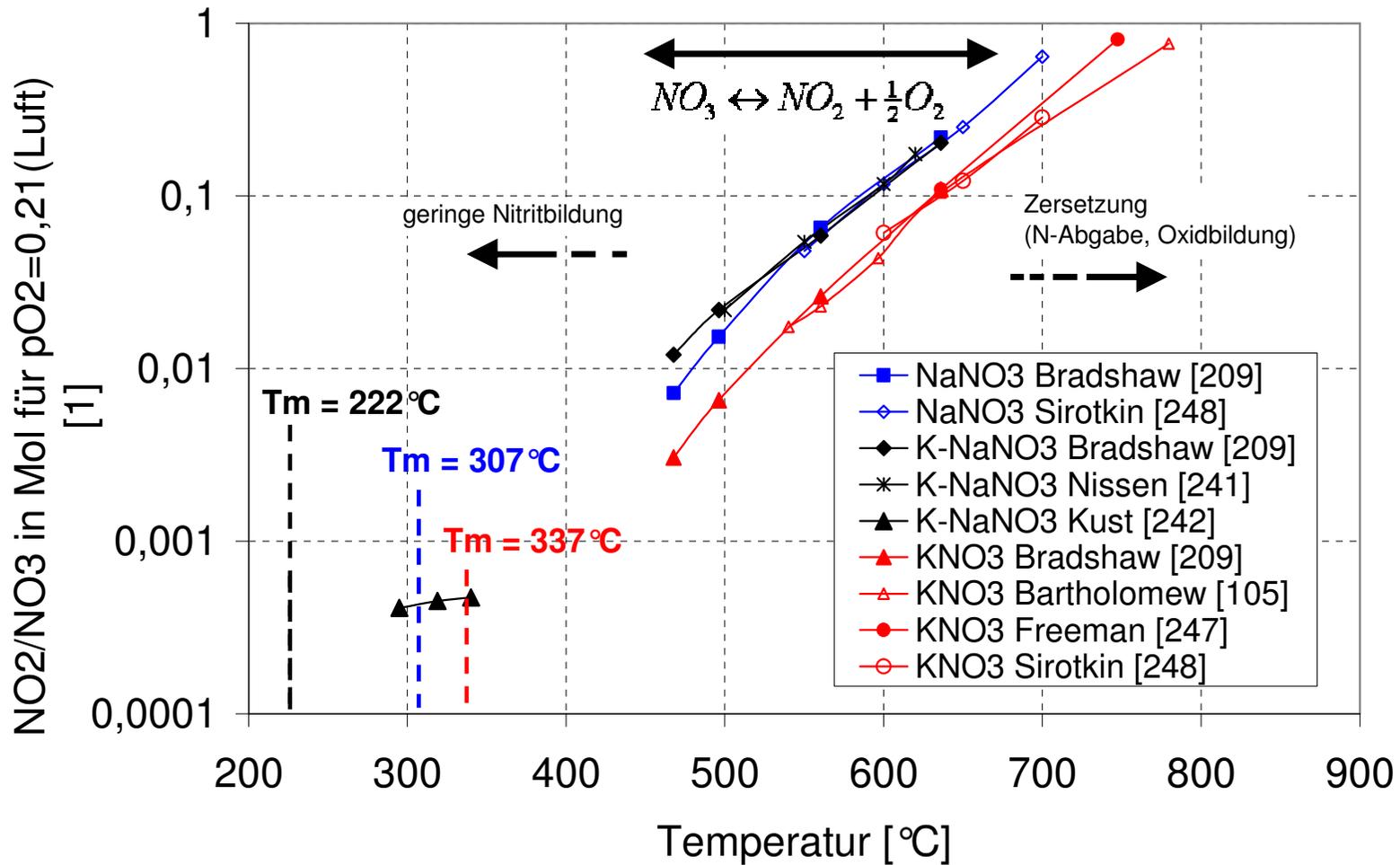


Wärmeleitfähigkeitsapparatur „Comparative Method“ R.P. Tye



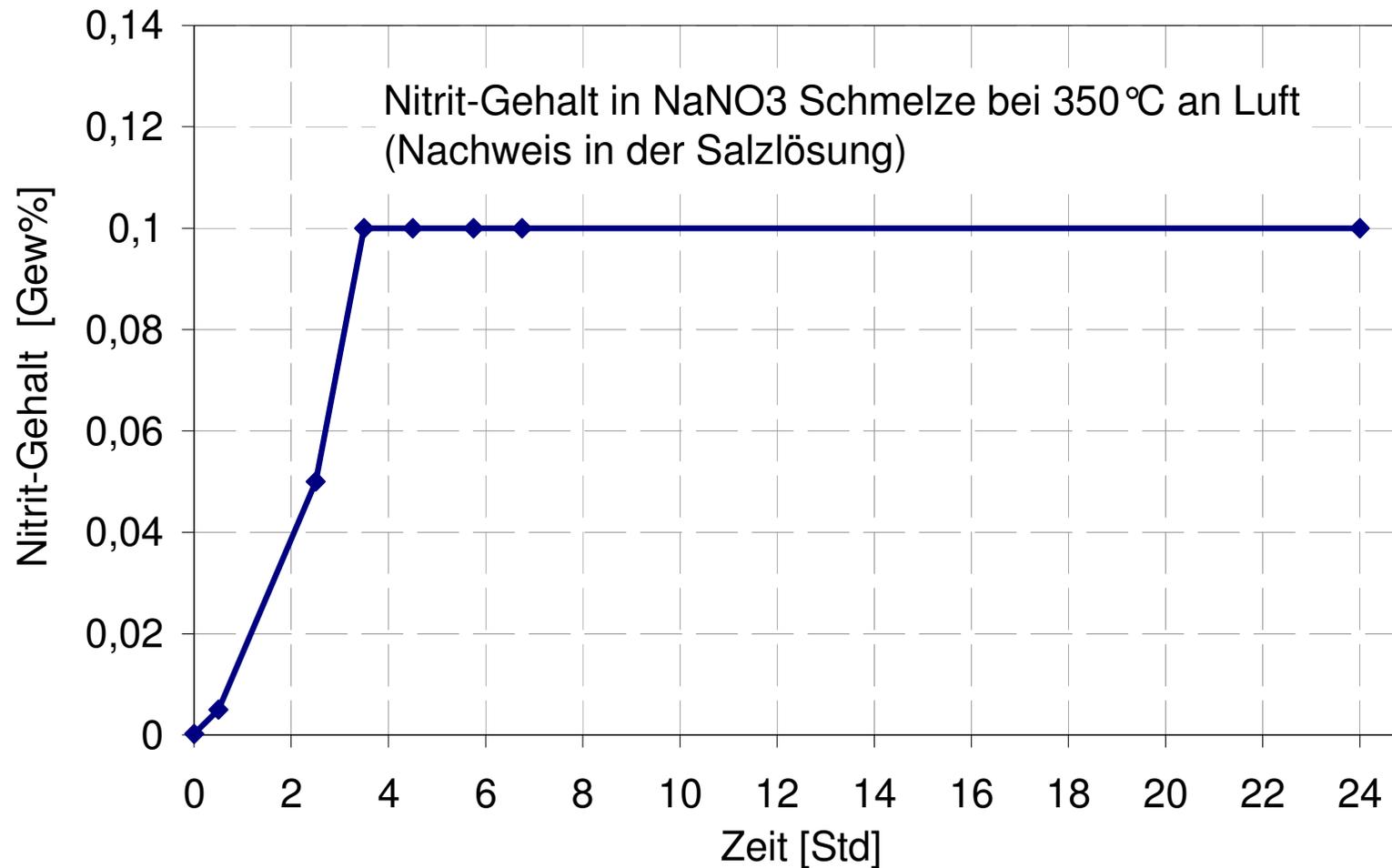


Thermische Stabilität Alkalimetallnitratre - Literatur





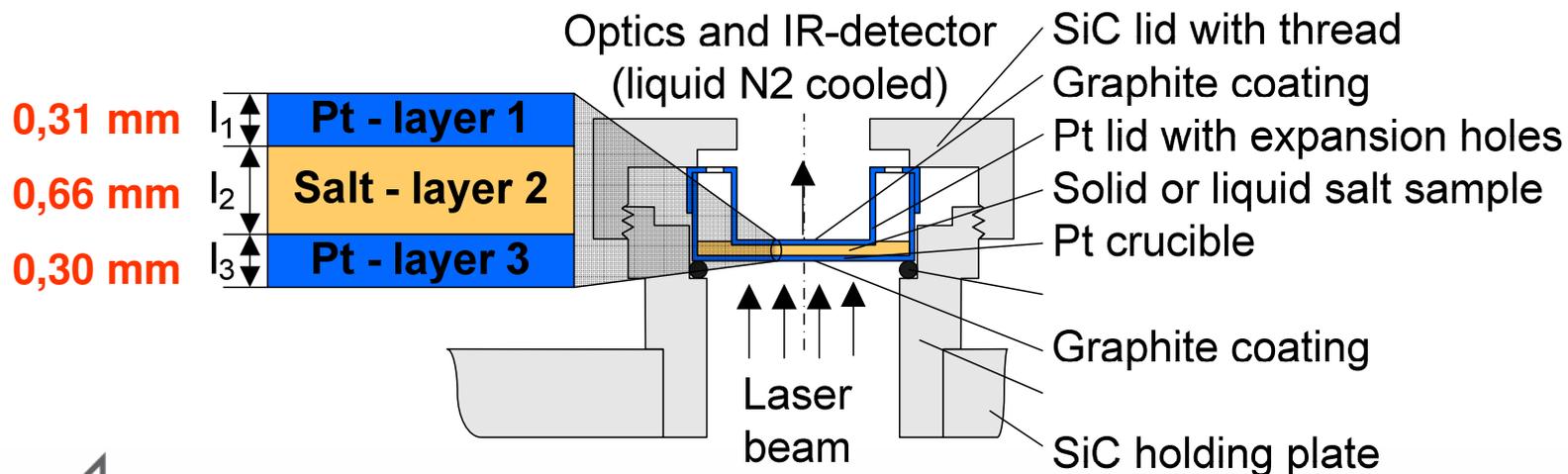
Thermische Stabilität Alkalimetallnitrate - DLR



Temperaturleitfähigkeit: Laserflashmethode

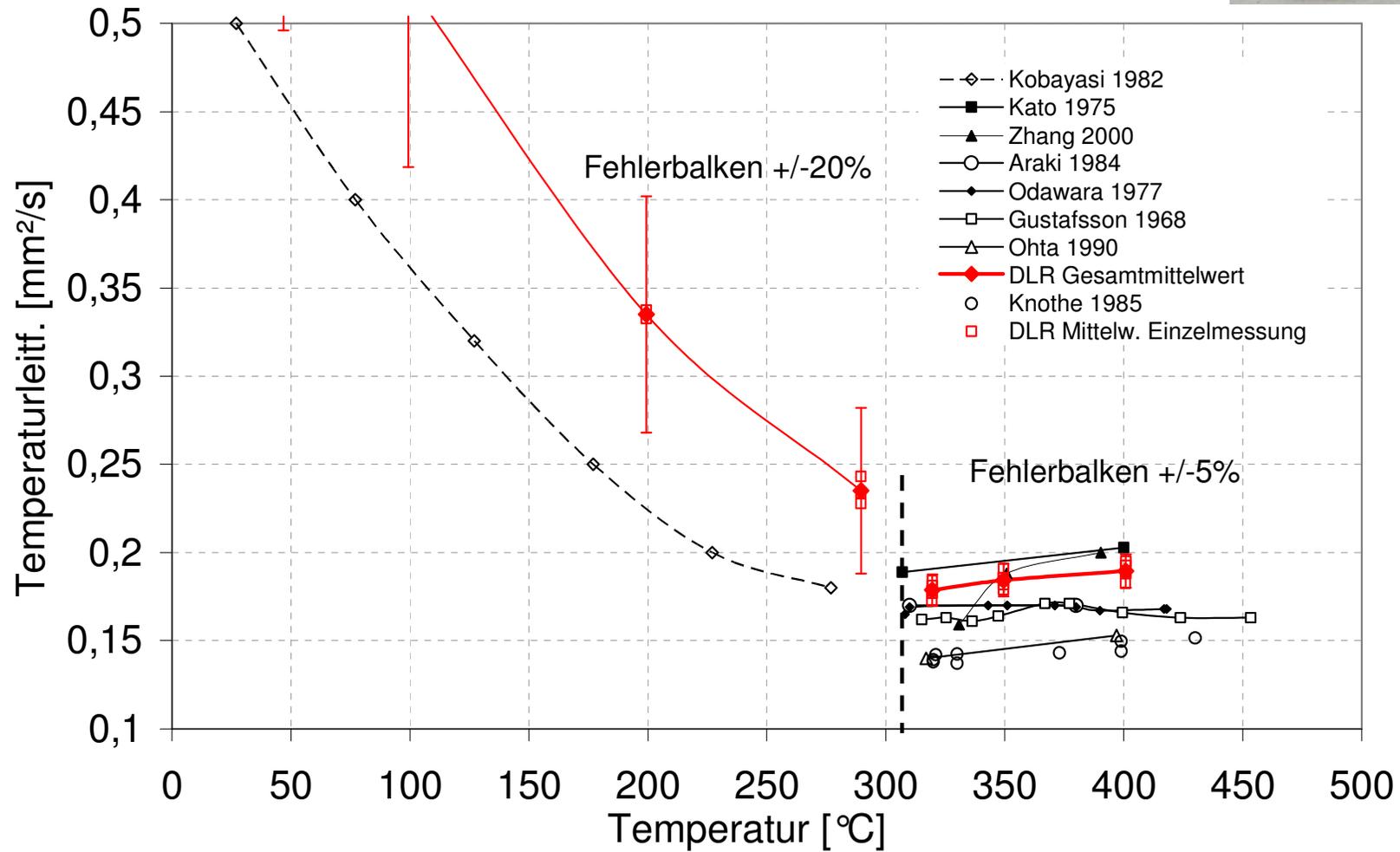
NaNO₃ und KNO₃-NaNO₂-NaNO₃(eu)

- Apparatur (Netzsch LFA457)
 - Probenaufheizung: Nd-Glaslaser
 - Temperaturmessung: InSb, N₂ gekühlt
- 3-Schichtmessung mit Platintiegel
 - NaNO₃ und Pt: $c_{p(T)}$, $a_{(T)}$, $\rho = \text{konst.}$
 - Modell: Netzsch (basierend auf Hartmann et al., beinhaltet Wärmeverluste und Pulskorrektur)
 - Überprüfung mit dest. Wasser

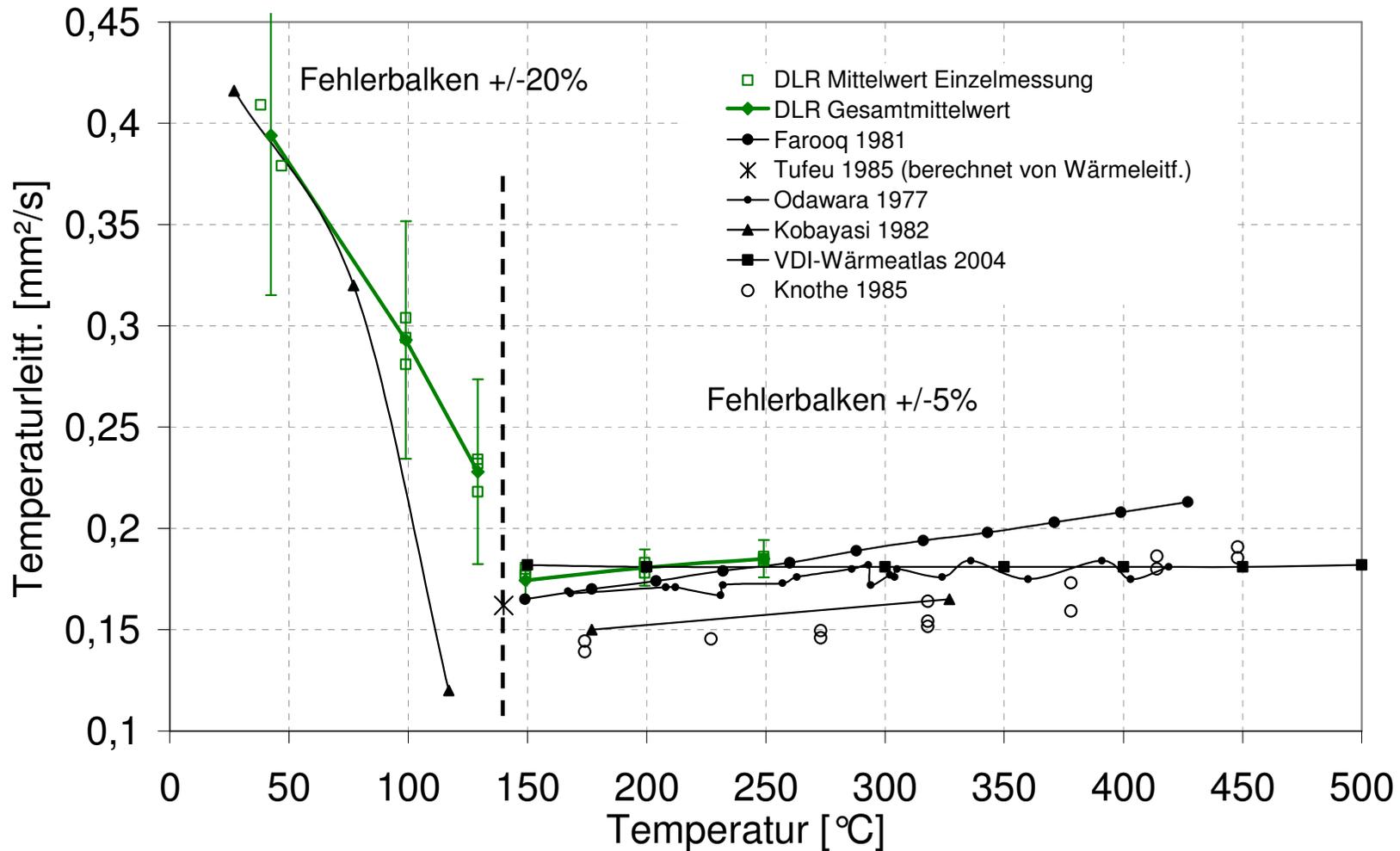




Temperaturleitfähigkeit: Messungen NaNO_3



Temperaturleitfähigkeit: Messungen KNO_3 - NaNO_2 - NaNO_3 (eu)



Temperaturleitfähigkeit: Ergebnisse

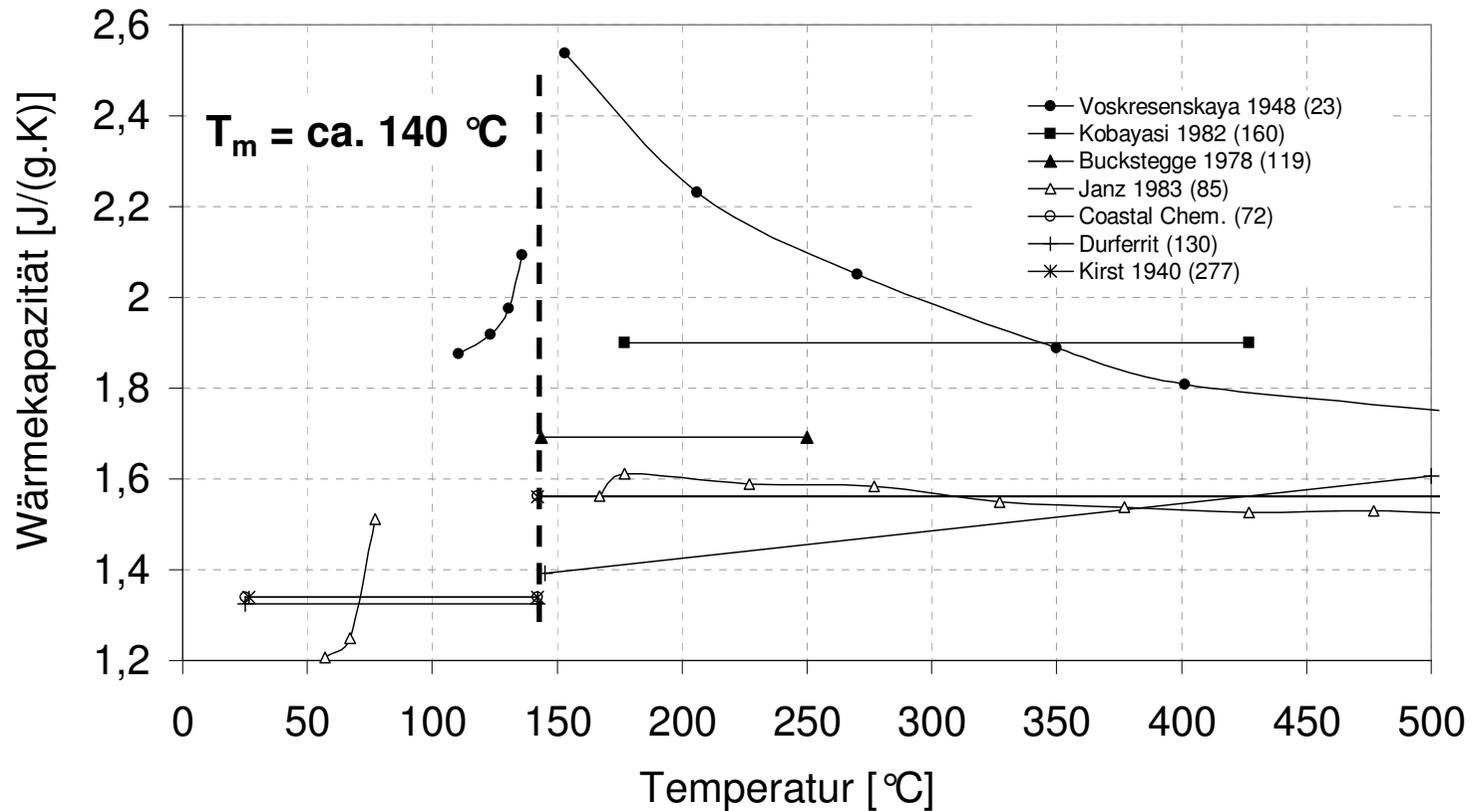
- Salzabdruck gibt Auskunft über Blasenbildung, Salzmenge und Lückenbildung zwischen Pt/Salz im Festbereich.
- Tiegelmaterial: Platin besser als Aluminium (Al-Verformung innerhalb einer Messreihe)
- Probendicke kritisch: 0,01 mm → 3% Absolutfehler (Fixierung des Deckels sinnvoll)
- Methode zeigt gute Reproduzierbarkeit (+/-5%)





Wärmekapazität: Motivation für Messungen

KNO3-NaNO2-NaNO3(eu)



→ Literaturwerte streuen stark



Wärmekapazität: Methode

- Hochtemperatur-DSC basierend auf Wärmefluss (Netzsch DSC404)
 - Empfindlichkeitskalibrierung mittels Saphir, c_p -Bestimmung nach der Vergleichsmethode (nicht ASTM E1269 mit Isothermseg.)
 - Probenträgerthermoelement: Typ E
 - Atmosphäre: Argon 100 ml/min
- Salze
 - Hohe Reinheit ($\text{KNO}_3 > 99.995\%$, $\text{NaNO}_3 > 99,99\%$ and $\text{NaNO}_2 > 99,0\%$)
 - min. 24 Stunden im Trockenschrank vor Messung

NaNO₃/Tiegel Benetzbarkeit bei 350°C



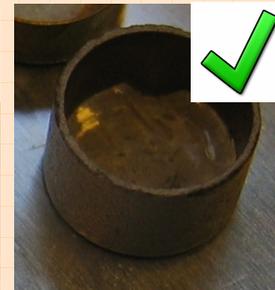
Platin/Rhodium



Edelstahl



Aluminiumoxid



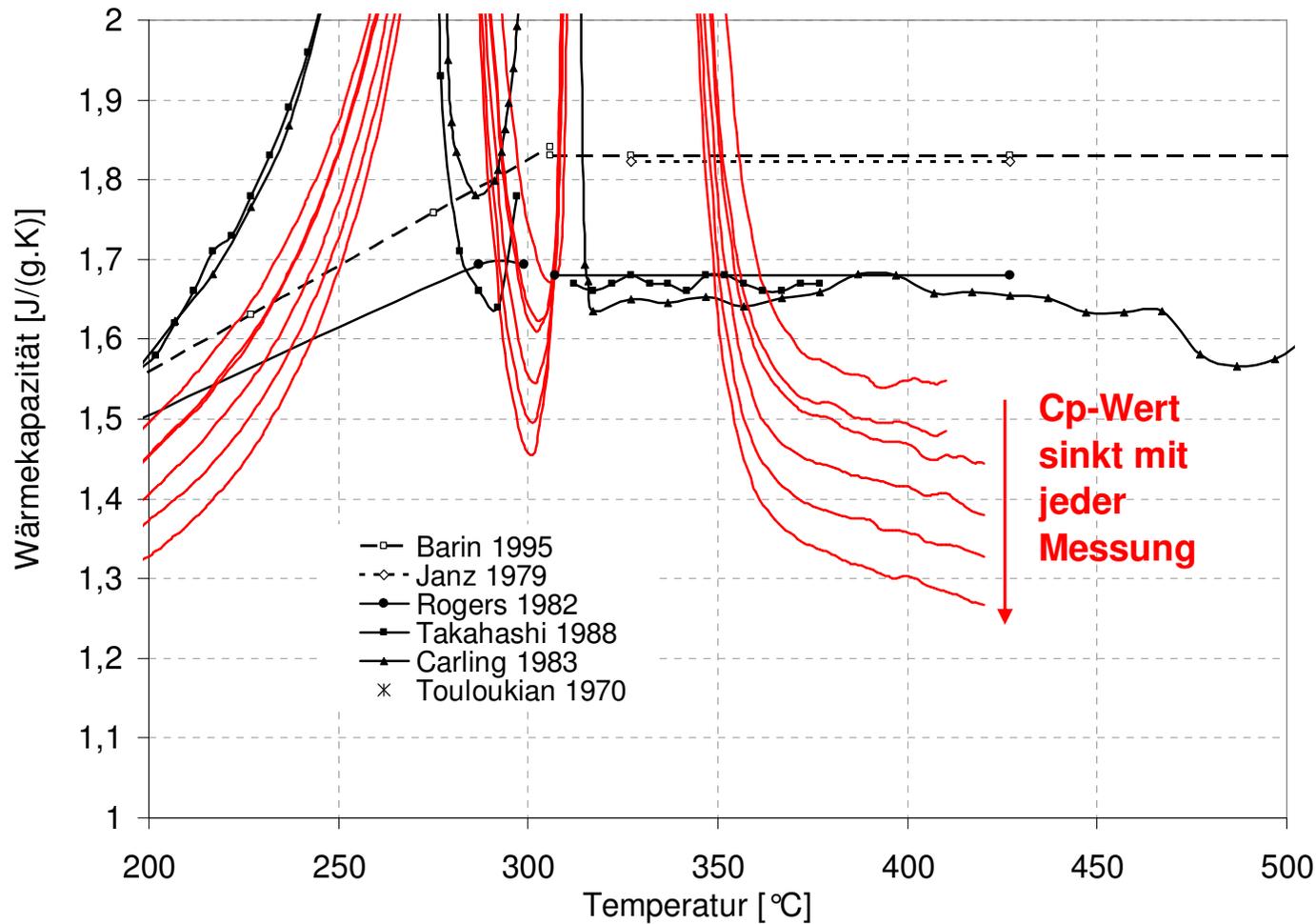
Graphit



Aluminium



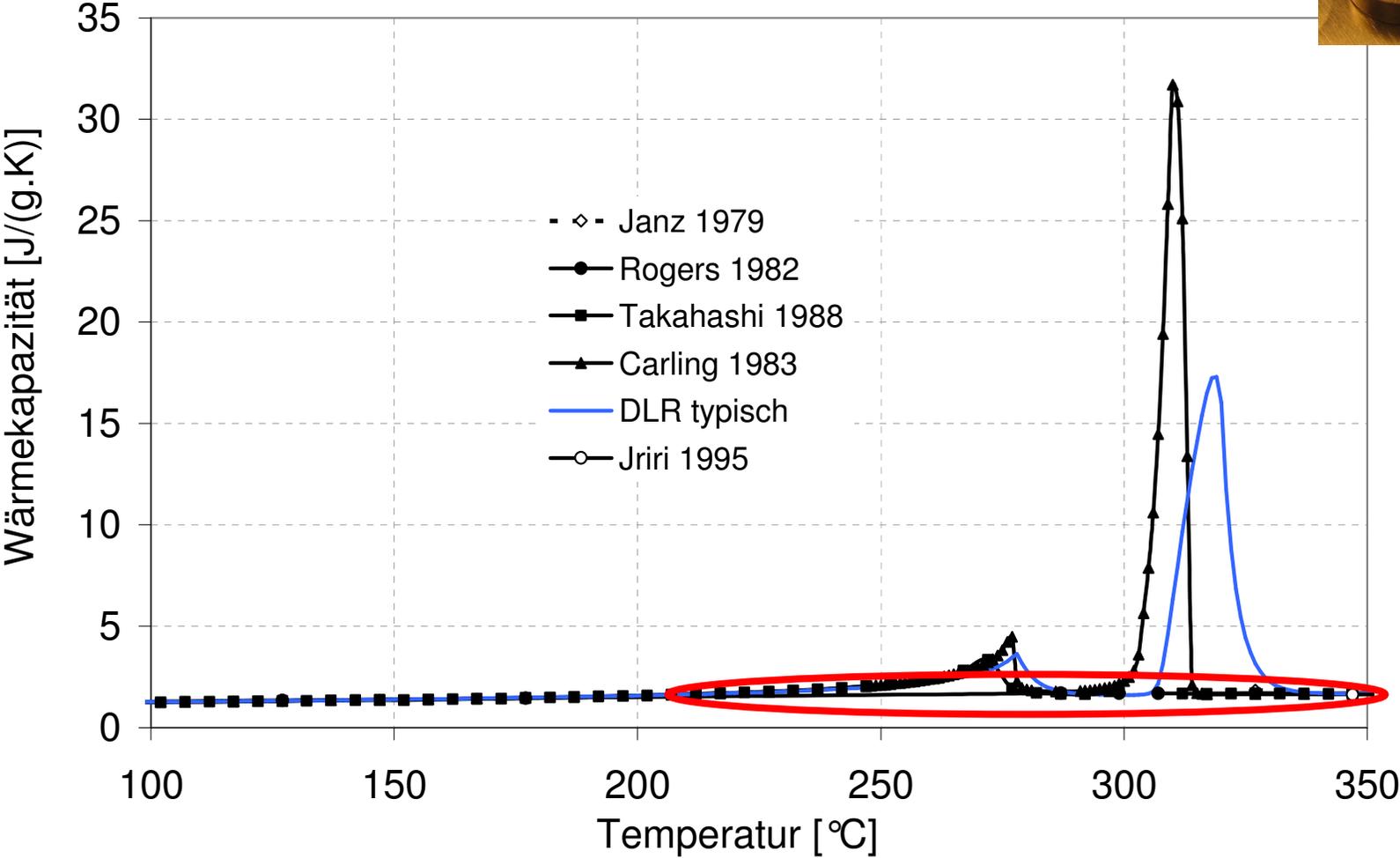
Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO₃ – Pt/Rh-Tiegel



**Pt/Rh-Tiegel
6 aufeinander
folgende
Messungen**

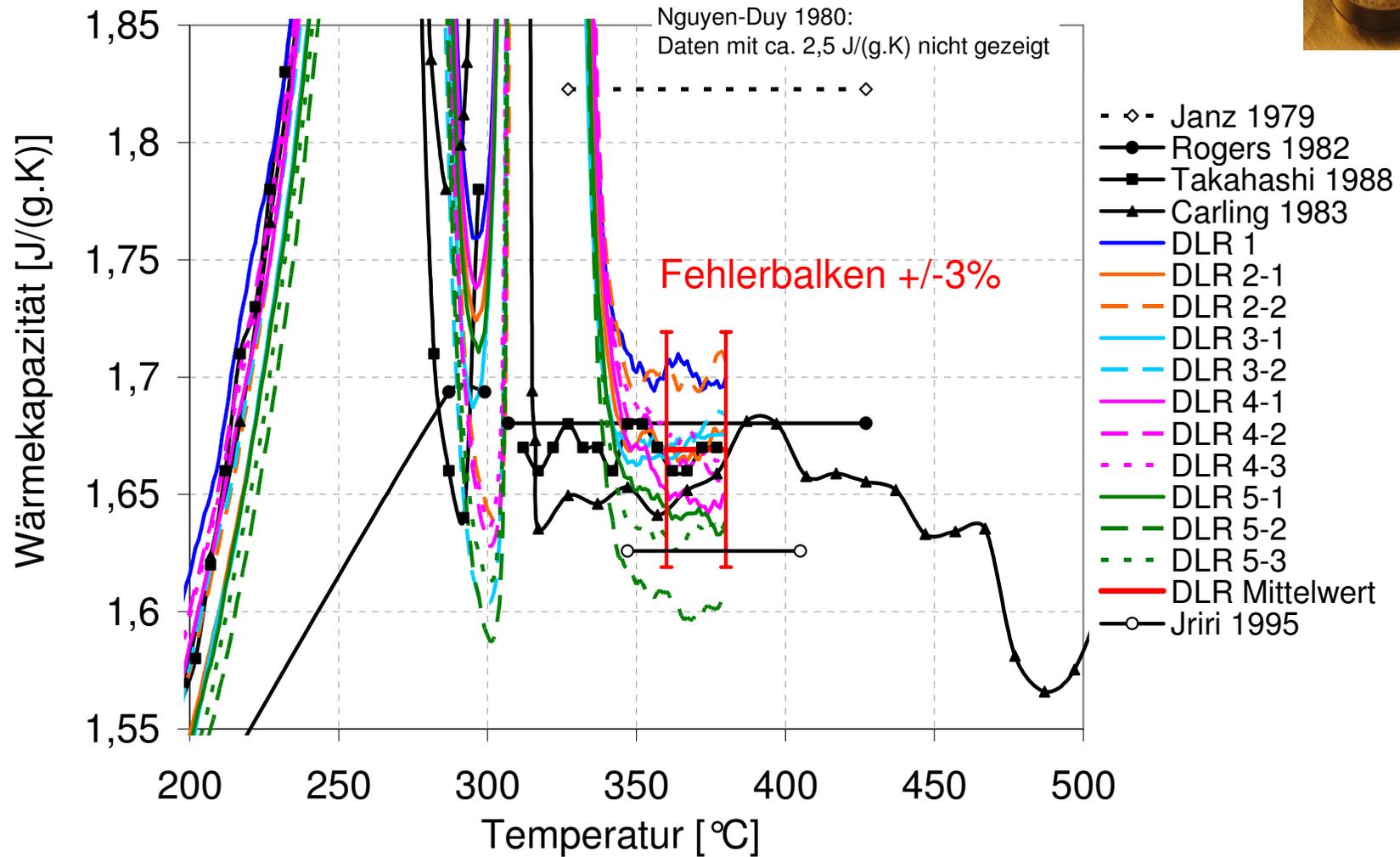


Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO3 in Al-Tiegel #1





Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO₃ in Al-Tiegel #2





Wärmekapazität Ergebnisse NaNO₃ - Tiegelwahl

- Hermetisch verschlossene Tiegel
- **Offene Tiegel**
 - Sichtbares Kriechen an der Tiegelwand (z.B. für Platin)
 - Minimierung durch Al₂O₃-Mahlkugeln oder Al-Band am Tiegelboden
 - Alternative Tiegelwahl
 - „Unsichtbarer“ Salzfilm (auch für Aluminium bei hohen Temperaturen)
 - Führt zu Verunreinigungen in der Apparatur und Basisliniendrift
(Kramer et al. (1982) *Thermochimica Acta*, 55, S. 11-17.
Rogers et al. (1982) *Journal of Chemical & Engineering Data*, 27, S. 424-428.)

Cp-Messung bis 70 °C über T_m im offenen Al-Tiegel möglich



Zusammenfassung: Charakterisierung Alkalimetallnitrates für Latentwärmespeicher

- Wärmeträgermedium Wasser/Dampf erfordern eine **Auswahl von PCMs** im Bereich 120-350 °C
- Geeignete PCMs sind Alkali-Nitrate/Nitrite und deren Mischungen
- Thermophysikalische Literaturdaten streuen und sind z.T. nicht vorhanden (insbesondere für Salzmischungen)
- Kritische Messungen und deren Optimierung vorgestellt
 - **Temperaturleitfähigkeit** (Laserflash 3-Schicht)
 - **Wärmekapazität** (DSC)
 - Wichtige Aspekte sind Benetzungsverhalten und Stabilität der Salze
 - Hohe Reproduzierbarkeit und gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für die vorgestellten Methoden erreicht