



# 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

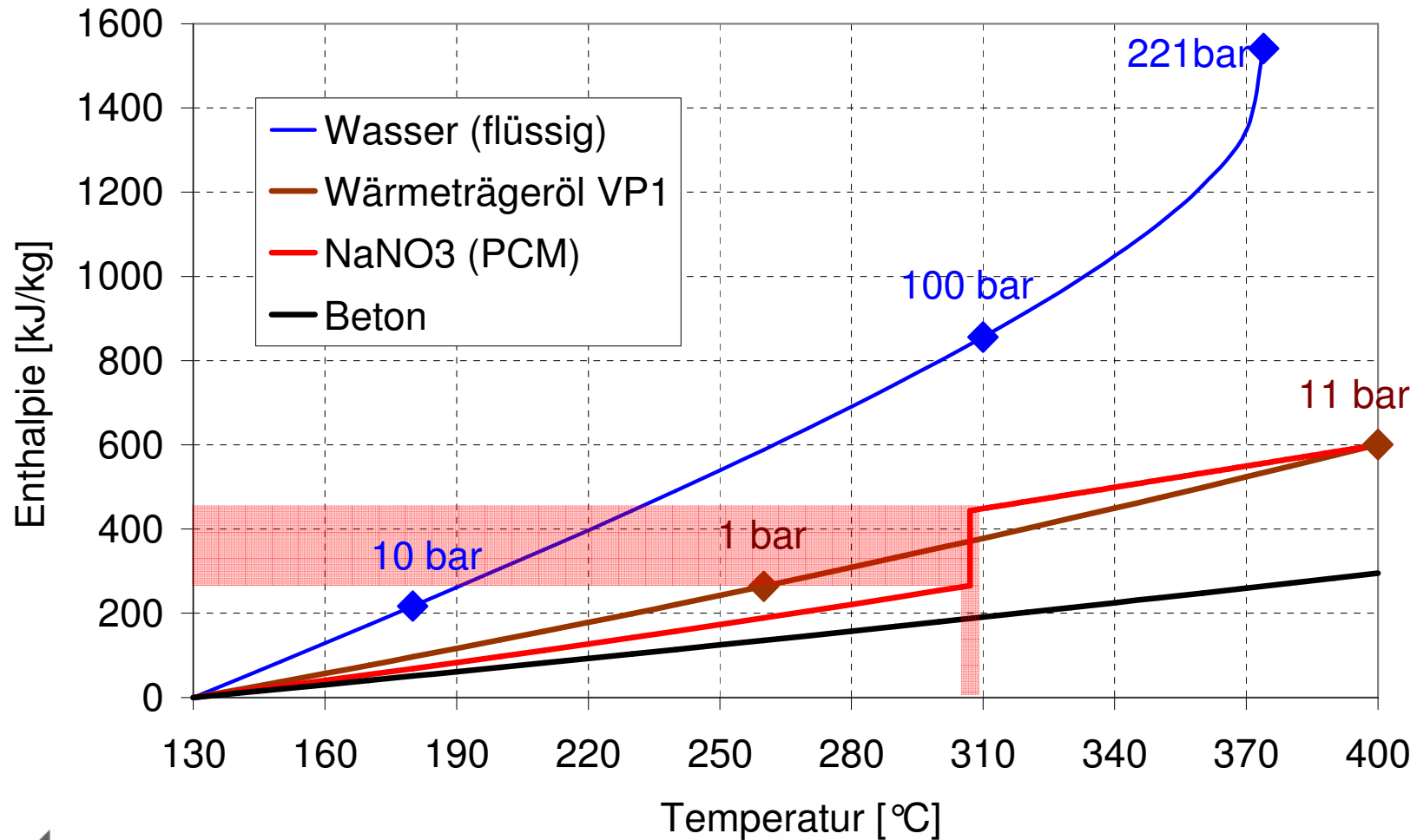


# Inhalt

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

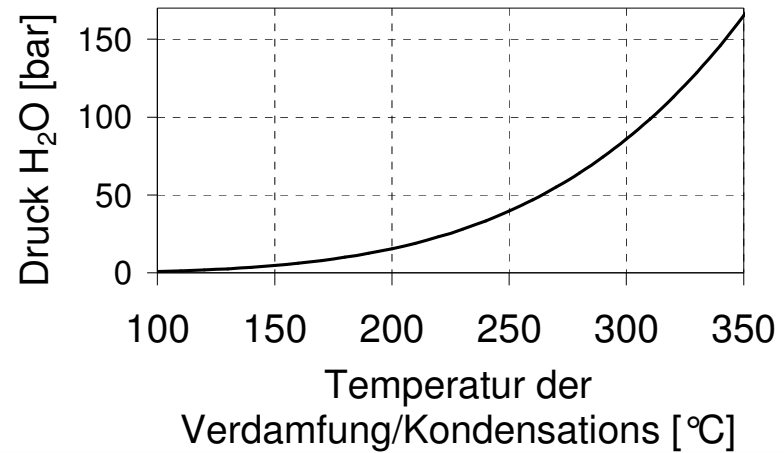
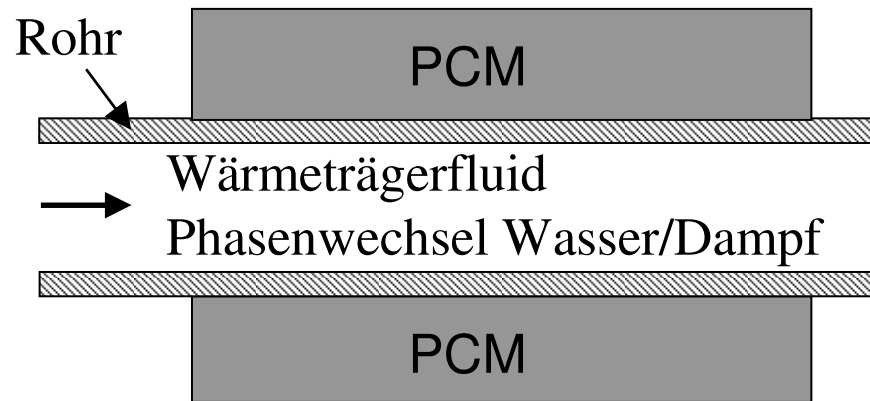
Förderung: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  
*Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien, Kennzeichen 03SF0307A-F*

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





# Latentwärmespeicher #1





## Latentwärmespeicher #2

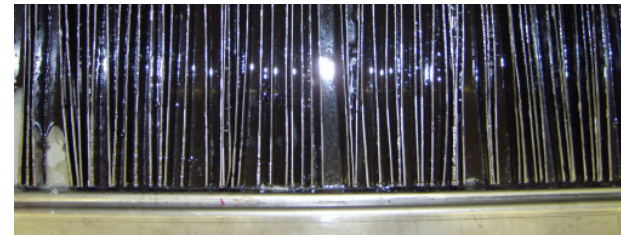
400 kg PCM  
(K/NaNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>,  
T<sub>m</sub> = 142 °C)  
DLR, Stuttgart



(K/NaNO<sub>3</sub>,  
T<sub>m</sub> = 220 °C)  
Almeria, Spanien



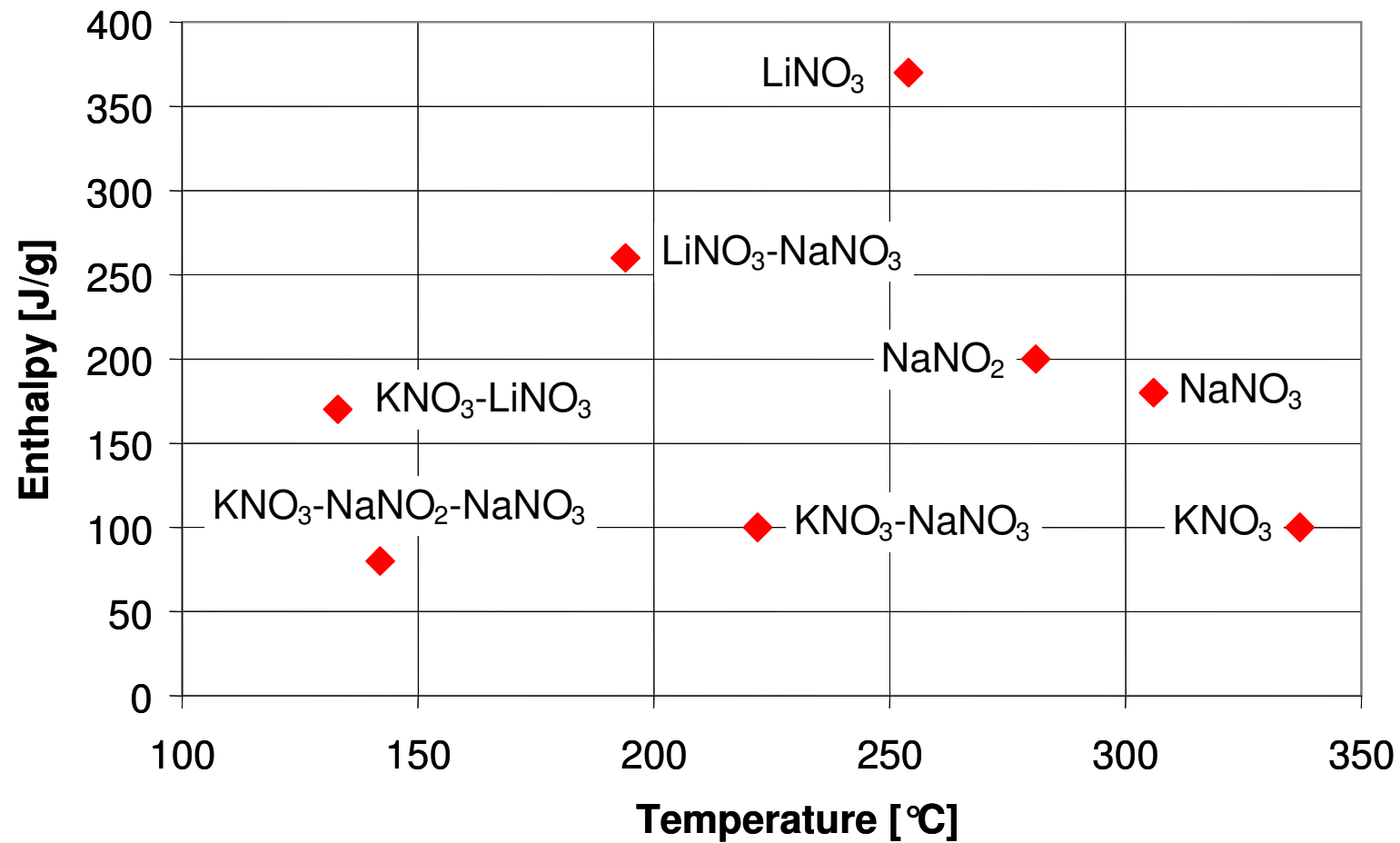
Fest



Flüssig



## Beispiele für PCMs 120-350 °C



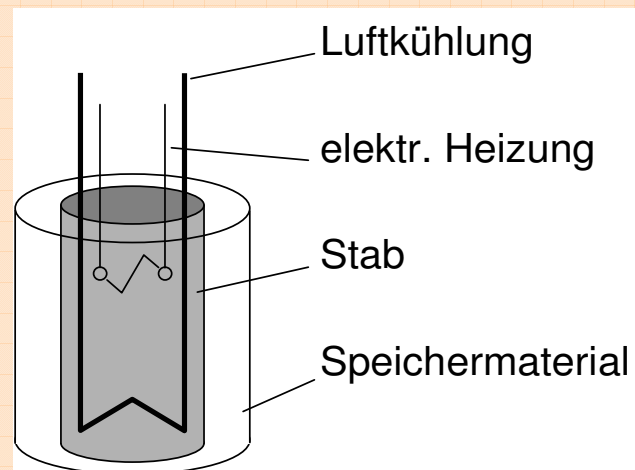
# Messmöglichkeiten DLR, ITT

## Kommerzielle Hochtemperaturgeräte

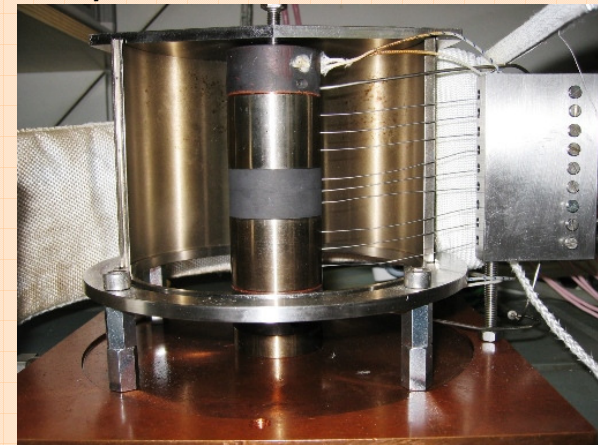
- *Differenzial-Scanning-Kalorimeter und STA mit Massenspektrometer*
- *Dichte (Dilatometer, Heliumpyknometer)*
- *Laserflashapparatur*

## Weitere Apparaturen

### Wärmetechnische Charakterisierung von Speichermaterialien

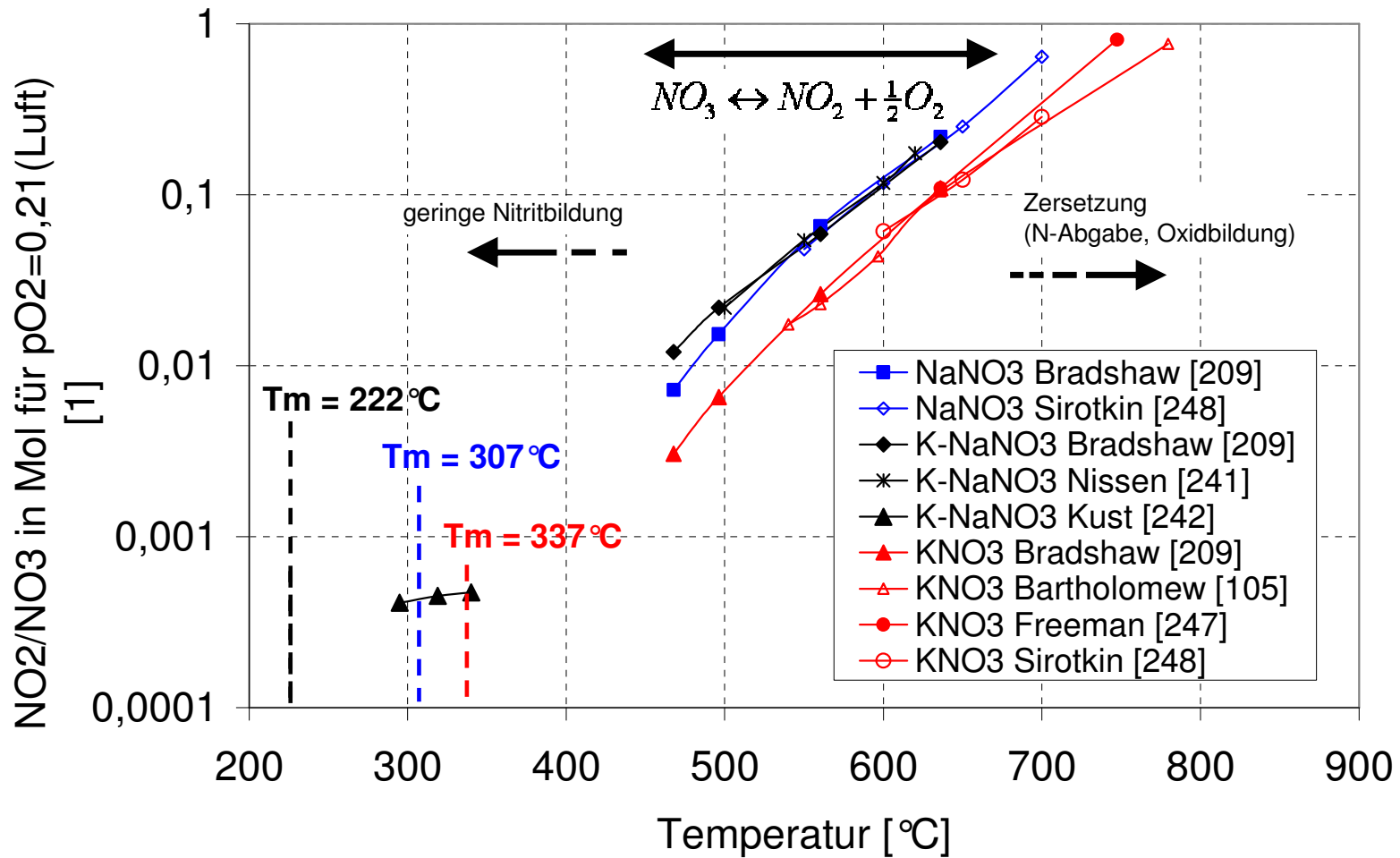


### Wärmeleitfähigkeitsapparatur „Comparative Method“ R.P. Tye





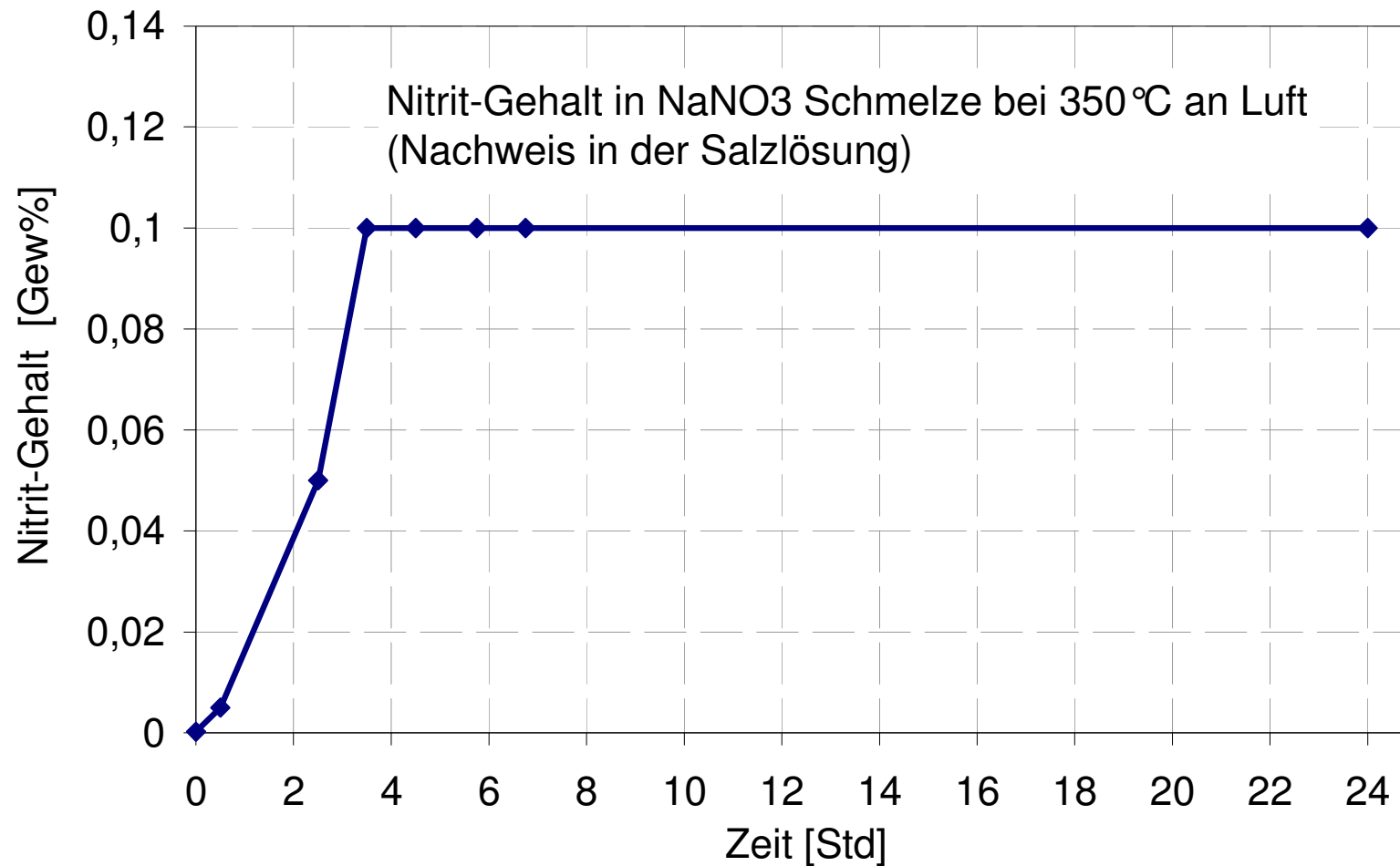
# Thermische Stabilität Alkalimetallnitratre - Literatur







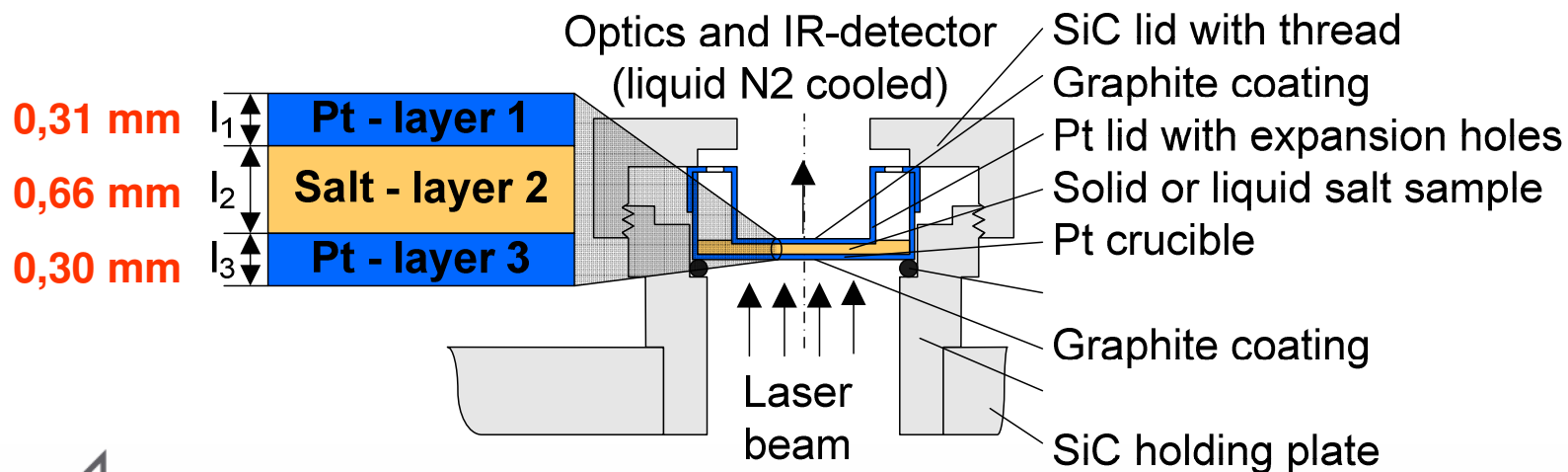
## Thermische Stabilität Alkalimetallnitrate - DLR



# Temperaturleitfähigkeit: Laserflashmethode

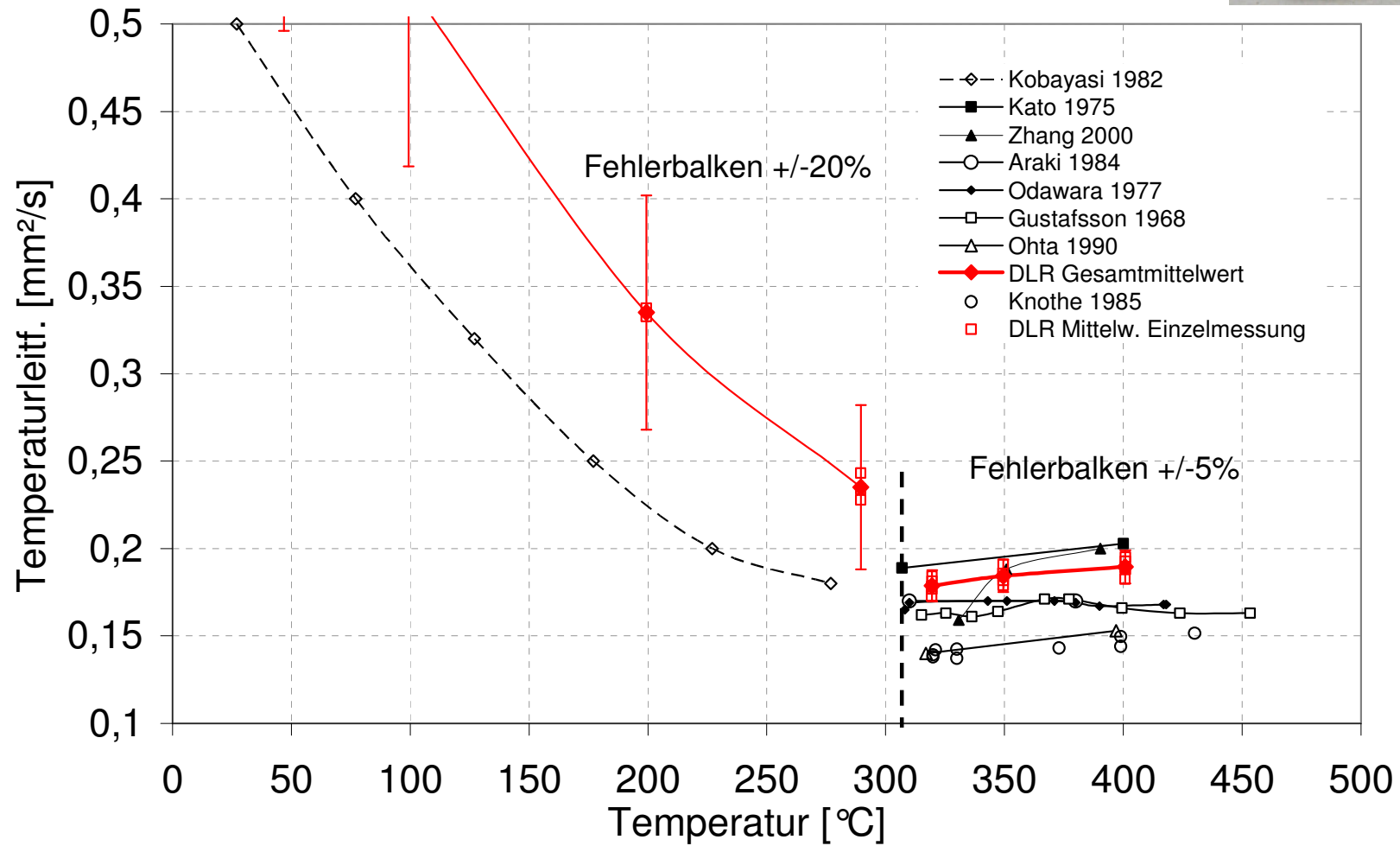
## NaNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub>(eu)

- Apparatur (Netzsch LFA457)
  - Probenaufheizung: Nd-Glaslaser
  - Temperaturmessung: InSb, N<sub>2</sub> gekühlt
- 3-Schichtmessung mit Platintiegel
  - NaNO<sub>3</sub> 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

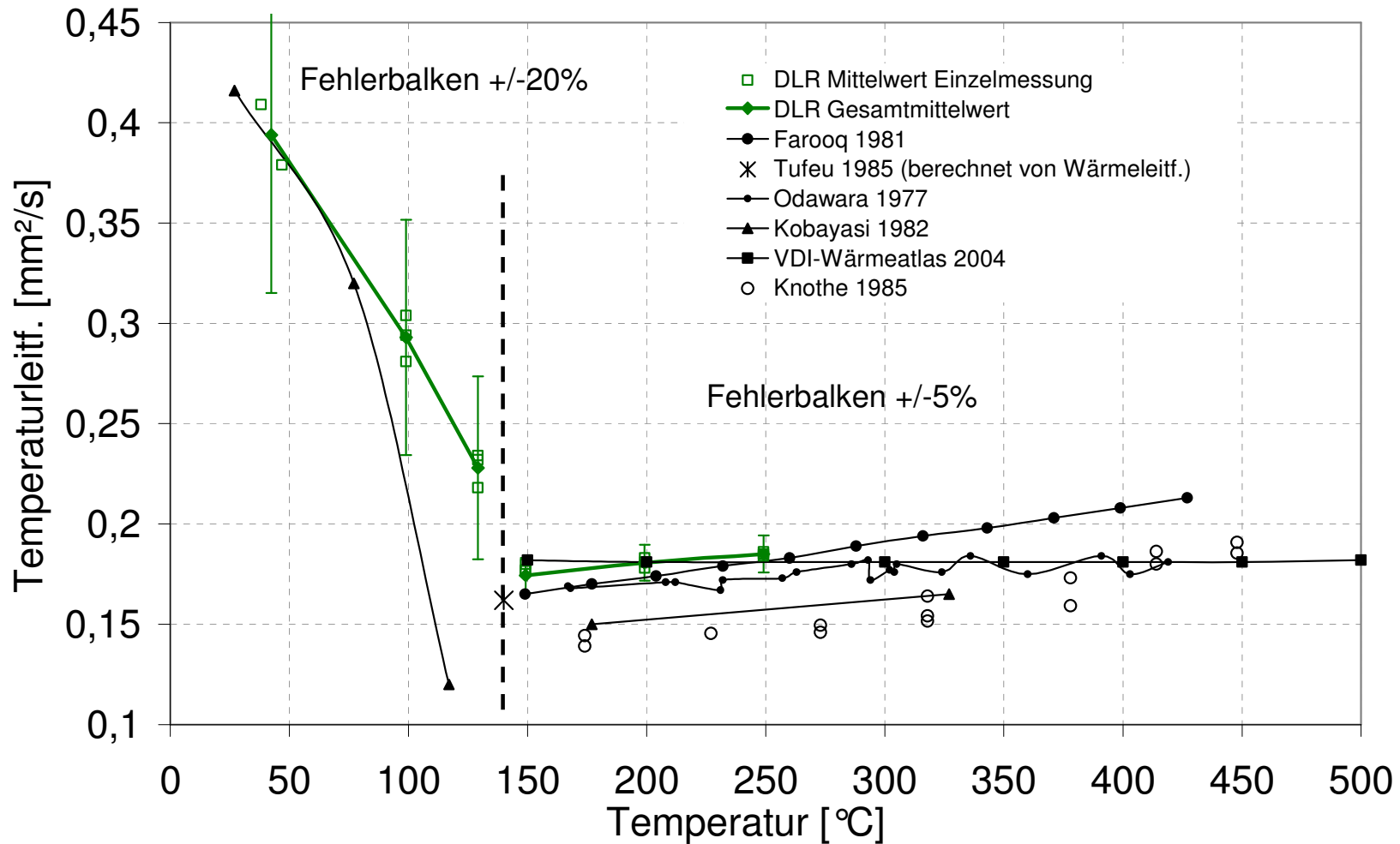




# Temperaturleitfähigkeit: Messungen $\text{NaNO}_3$



# Temperaturleitfähigkeit: Messungen $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{NaNO}_3(\text{eu})$



# Temperaturleitfähigkeit: Ergebnisse

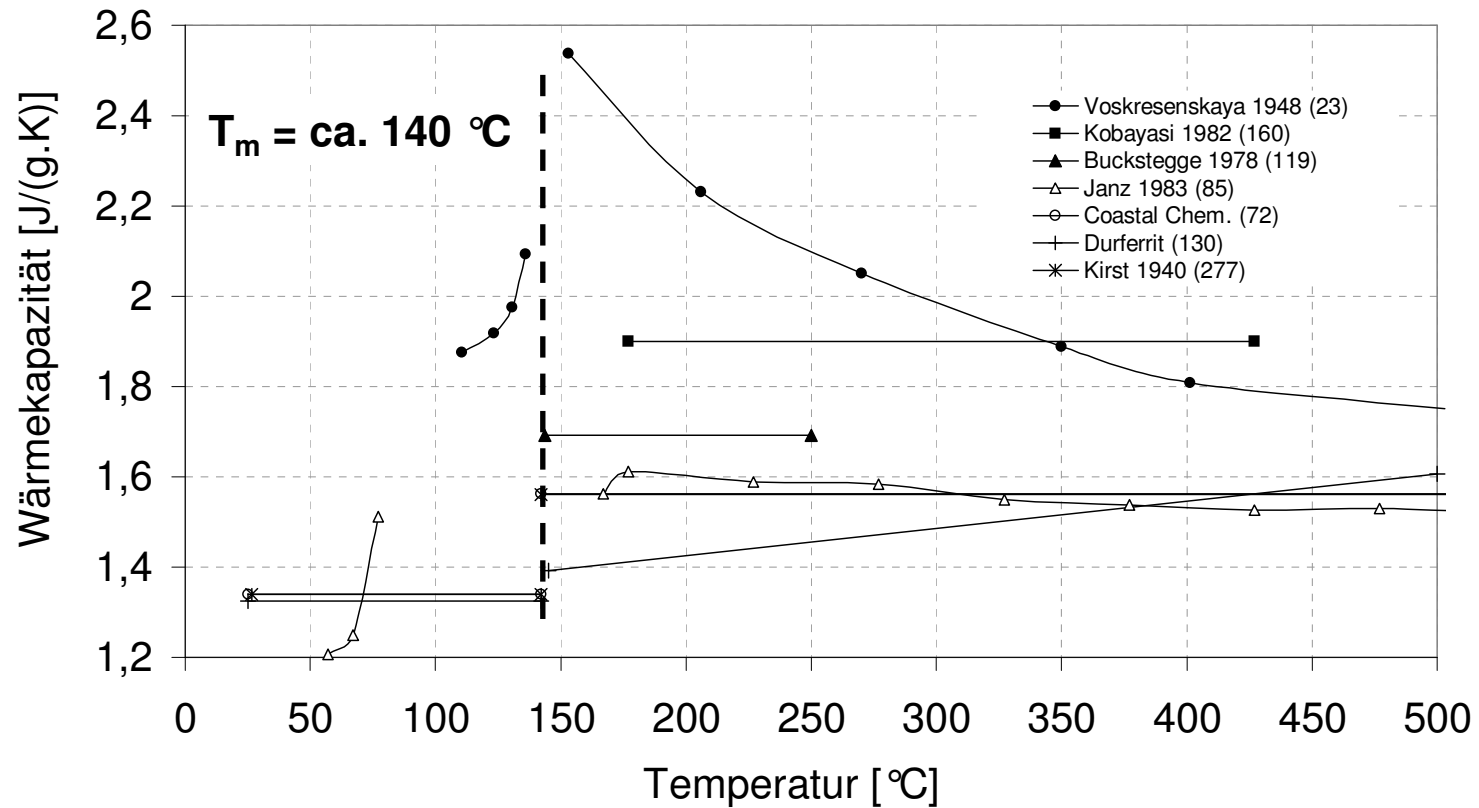
- Salzabdruck gibt Auskunft über Blasenbildung, Salzmenge und Lückenbildung zwischen Pt/Salz im Festbereich.
- Tiegelmaterial: Platin besser als Aluminium (Al-Verformung innerhalb einer Messreihe)
- Probendicke kritisch: 0,01 mm → 3% Absolutfehler (Fixierung des Deckels sinnvoll)
- Methode zeigt gute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

### NaNO<sub>3</sub>/Tiegel Benetzbarkeit bei 350°C



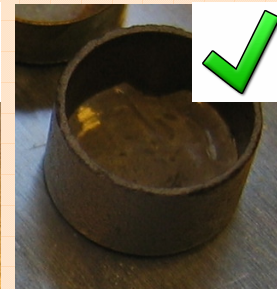
Platin/Rhodium



Edelstahl



Aluminiumoxid



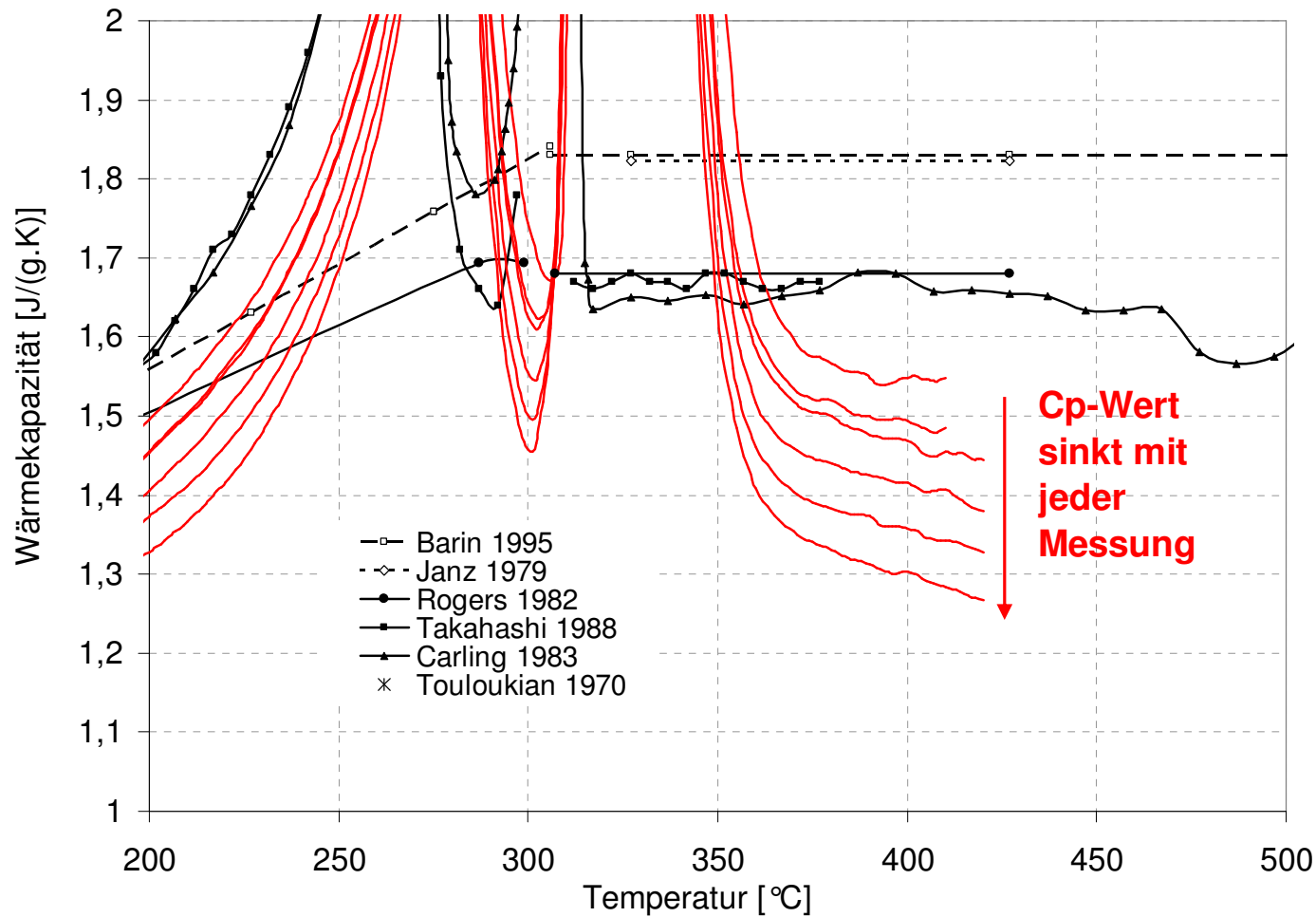
Graphit



Aluminium



## Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO<sub>3</sub> – Pt/Rh-Tiegel

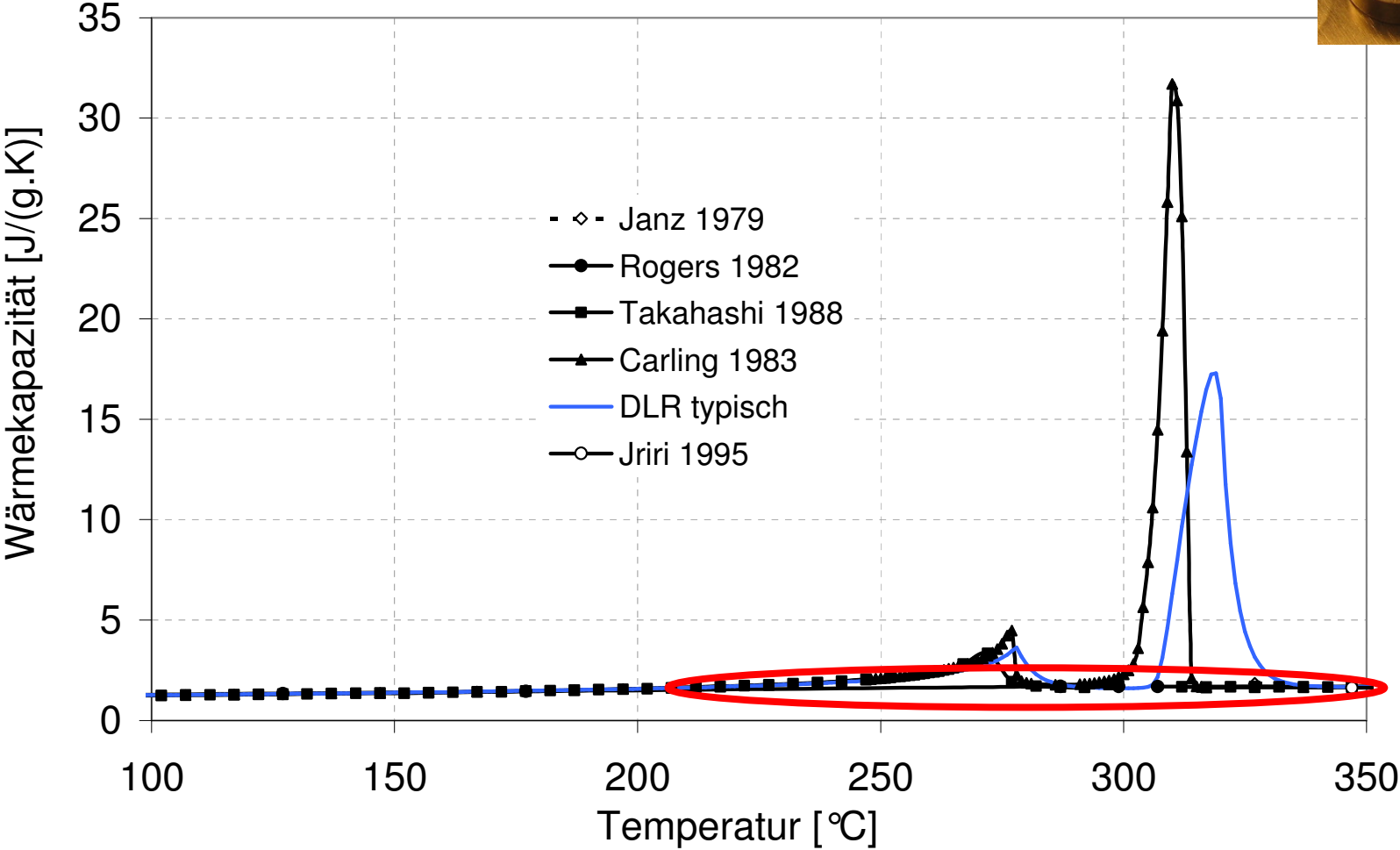


**Pt/Rh-Tiegel  
6 aufeinander  
folgende  
Messungen**



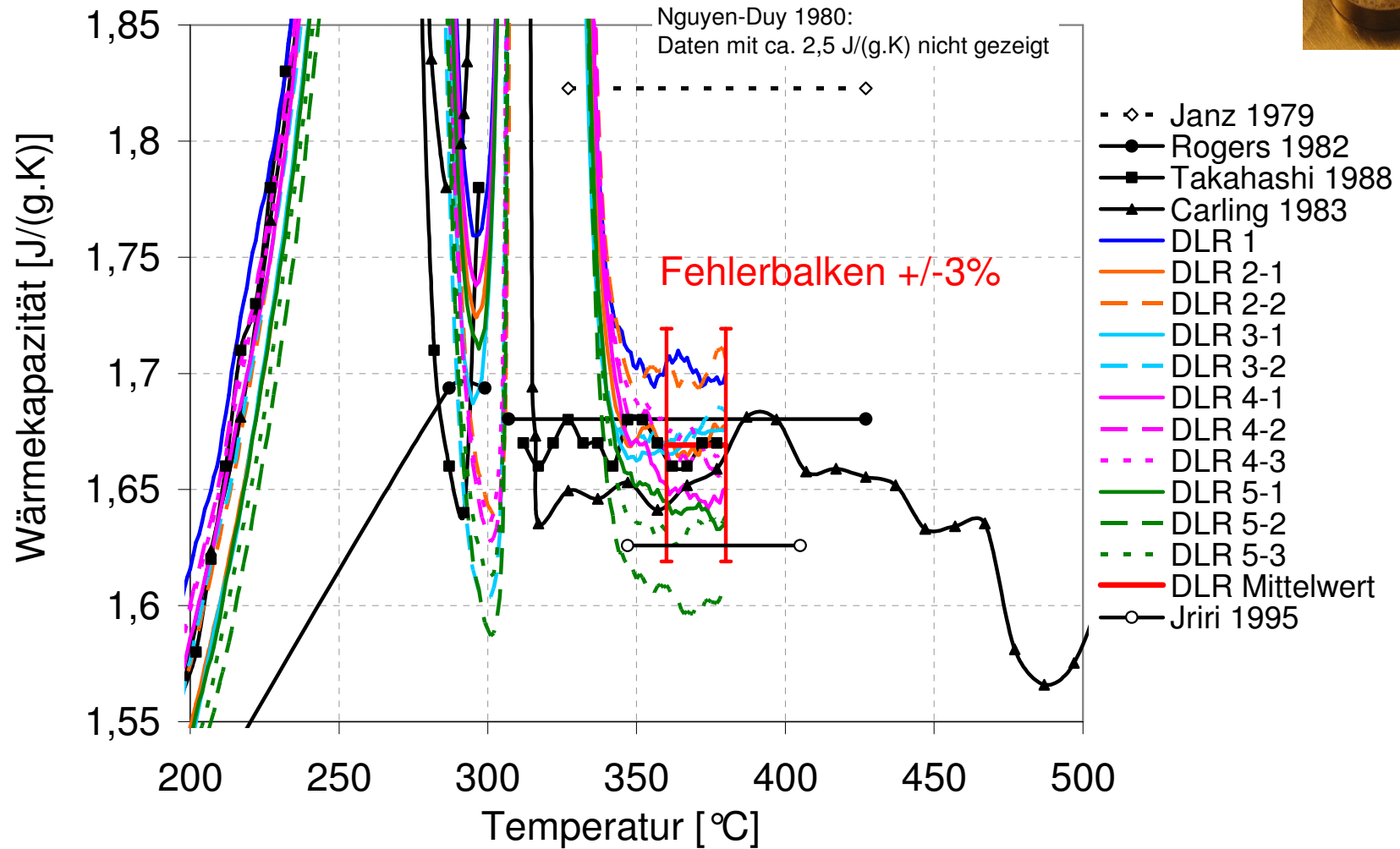


# Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO3 in Al-Tiegel #1





# Wärmekapazität: Ergebnisse NaNO<sub>3</sub> in Al-Tiegel #2





# Wärmekapazität Ergebnisse NaNO<sub>3</sub> - Tiegelwahl

- Hermetisch verschlossene Tiegel
  - **Offene Tiegel**
    - Sichtbares Kriechen an der Tiegelwand (z.B. für Platin)
      - Minimierung durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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) Thermochemica 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<sub>m</sub> 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