



# Charakterisierung von Speichermaterialien mit einer wärmetechnischen Apparatur

Thomas Bauer

*Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)  
Institut für Technische Thermodynamik*

**Arbeitskreis Thermophysik Sitzung, Berlin am 24/25. März 2011**



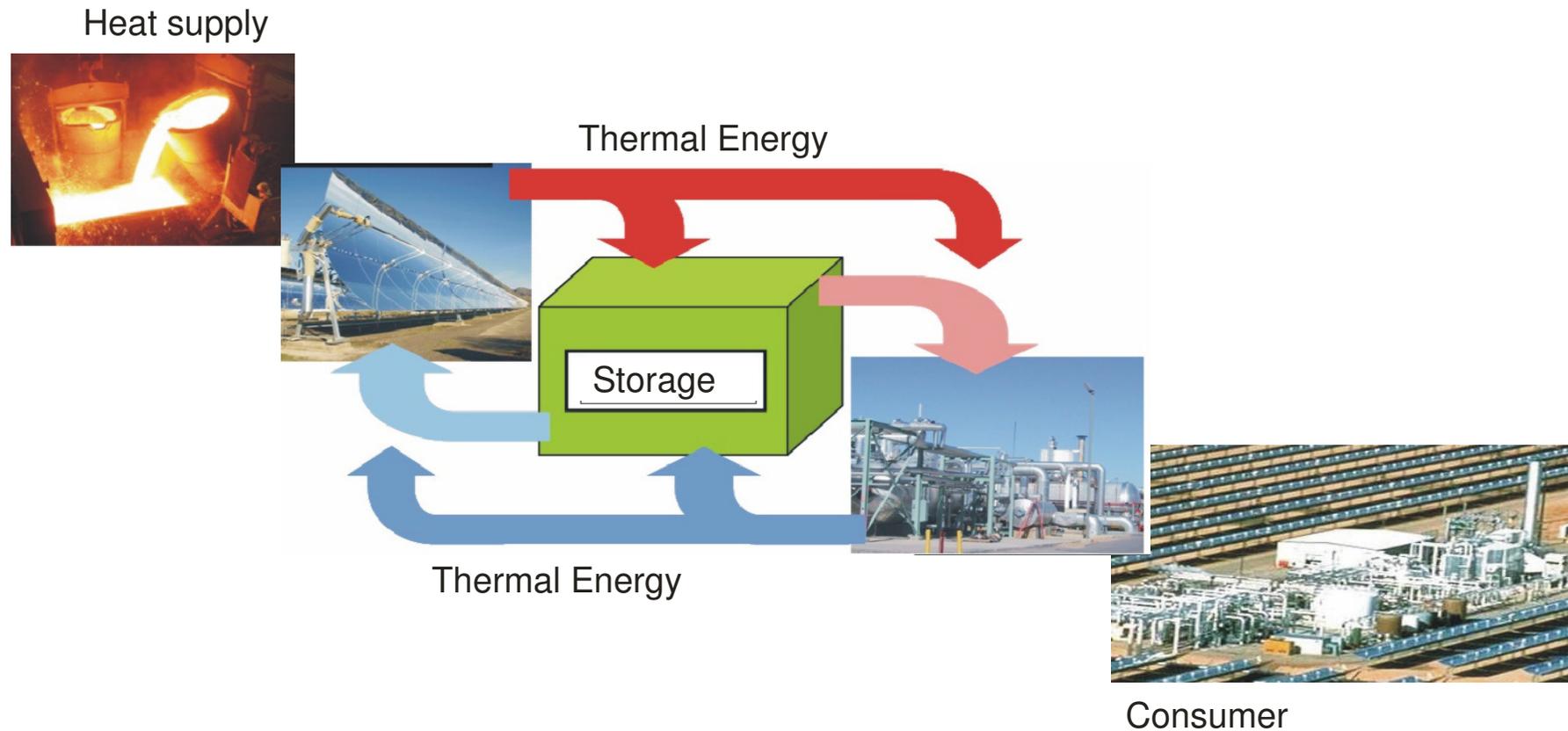
# Arbeitsgebiet Wärmespeicher





# Thermal Energy Storage

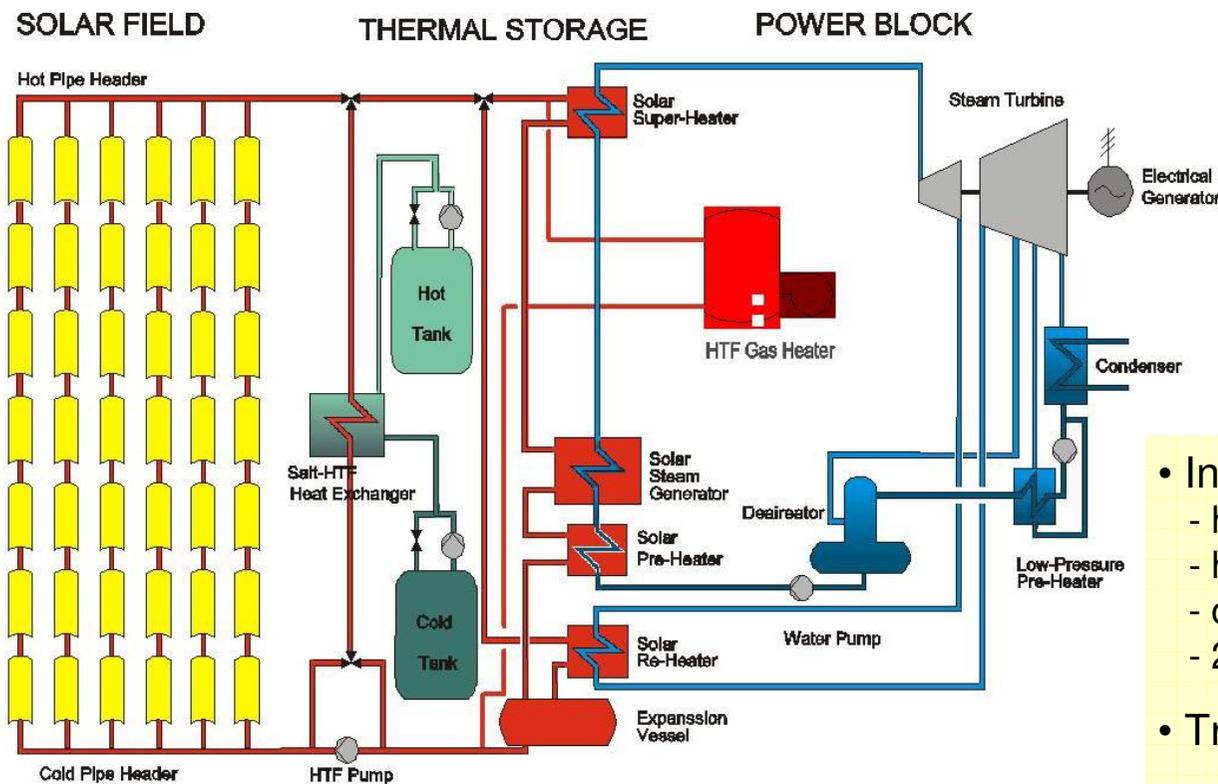
Key component for sustainable energy supply



**Efficient and economic storage technology needed**  
to meet energy demand and required operation conditions of a specific process

# Molten Salt Storage

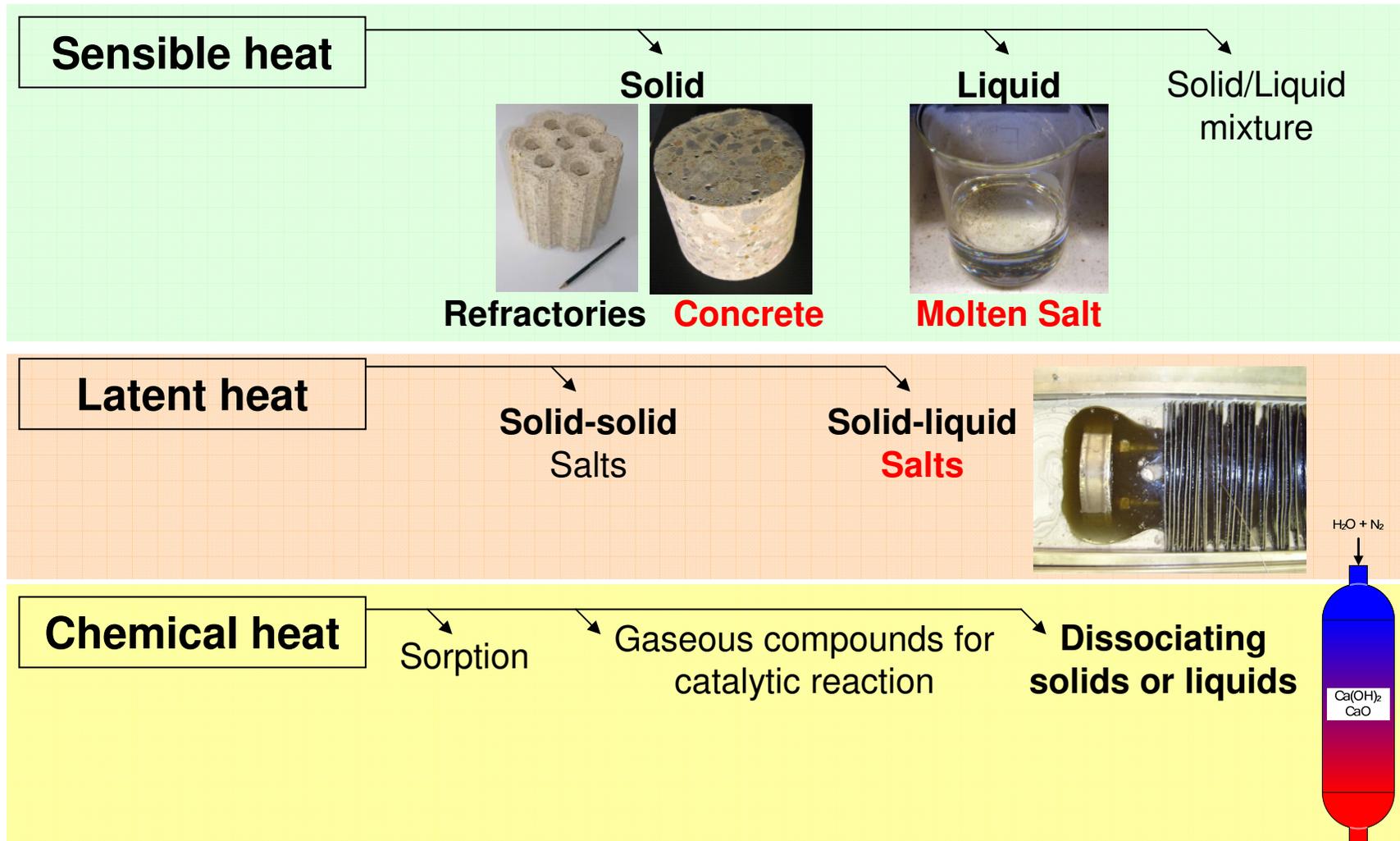
Available Storage Technology for Trough Plants with oil heat transfer fluid



- Indirect sensible heat storage
  - heat transfer fluid: oil
  - heat storage medium: molten salt
  - oil/salt heat exchanger
  - 2-tank concept
- Transfer of SolarTwo experience
- 1<sup>st</sup> commercial system at ANDASOL plant



# Thermal Energy Storage: Classification





# High-temperature thermal energy storage activities



Focus at DLR: Large-scale storage units from 120 – 1000 °C

# Developmental Steps for PCM Storage Systems

628	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	8.1	158.0	910
629	BaNO <sub>2</sub> -CaNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub>	33.0-11.5-49.1	158.0	1237
630	K <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Li <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44-31-25	158.0	1145
631	CaCl <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	2090	
632	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	3015	
633	KBrCl <sub>3</sub> -LiNO <sub>2</sub>	100	3042	
634	RbCl <sub>3</sub> -LiNO <sub>2</sub>	100	3109	
635	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	70.5	160.0	2525
636	AlCl <sub>3</sub> -TiCl <sub>4</sub>	70.5	160.0	1157
637	Ca <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	80	160.0	2203
638	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	20	160.0	1242
639	LiCl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57	160.0	1146
640	Al <sub>2</sub> -Ca <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	40.0-21.0-31.0	160.0	2715
641	CaNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub> -KOH	22-53-25	160.0	3054
642	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	77.5	160.0	8056
643	AgCl-AgNO <sub>3</sub>	100.0	160.0	1168
644	AgCl-AgNO <sub>3</sub>	100.0	160.0	1168
645	KNO <sub>3</sub> -KOH	100.0	160.0	1168
646	LiNO <sub>2</sub> -LiOH-NaNO <sub>2</sub>	25-37-15	160.0	1071
647	LiBr <sub>2</sub> -TiBr <sub>4</sub>	NA	161.0	3076
648	BaNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub>	21.2-42.4-36.4	162.0	2122
649	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	25	162.0	1148
650	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	29.5	162.0	1227
651	CaNO <sub>2</sub> -KNO <sub>3</sub>	70.5	162.0	235
652	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	22	162.0	1293
653	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	38-32-30	162.0	1218
654	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	60-26-14	162.0	1218
655	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	69	162.0	1218
656	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	19.5-37	162.0	1218
657	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	75	162.0	1218
658	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	162.5	2181
659	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	163.0	2994
660	AgNO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	163.0	2994
661	HgBr <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	163.0	2994
662	Al <sub>2</sub> -Ca <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub>	100	163.0	2994
663	NaNO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.0	1211
664	NaNO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.2	1942
665	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
666	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
667	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
668	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
669	AlCl <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
670	BaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
671	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
672	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
673	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
674	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
675	CaNO <sub>2</sub> -TiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
676	KNO <sub>3</sub> -LiNO <sub>2</sub>	100	164.4	1159
677	BiCl <sub>3</sub> -TiCl <sub>4</sub>	100	164.4	1159

**Screening**

**Phase change properties**

**Stability, compatibility, corrosion**

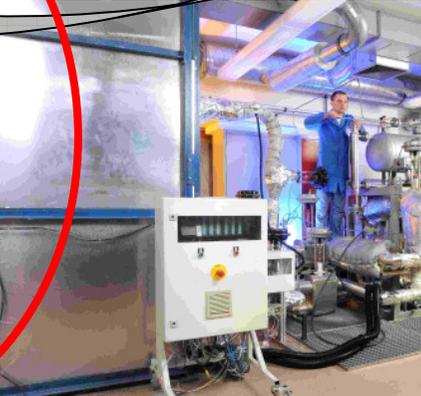
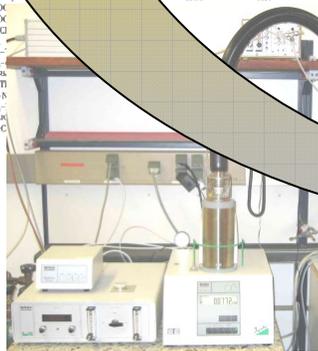
**Heat transfer enhancement**

**Technical salts quality**

**Thermo-mechanical design**

**Thermophysical properties**

**System integration**





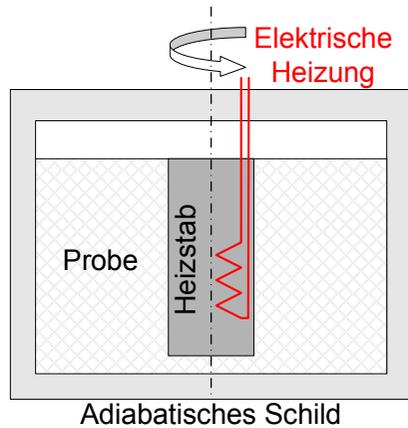
# Wärmetechnische Apparatur





# Messprinzip der wärmetechnischen Apparatur #1

Betriebsart I  
(ohne Druckluft)



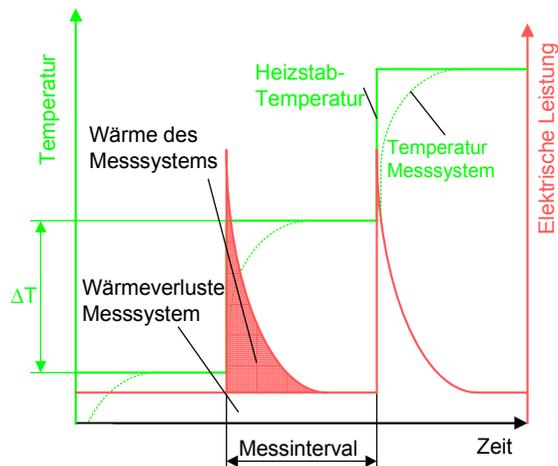
Probenmasse  
(Größenordnung kg)

Zeitliche  
Leistungs-  
messung

Vorgabe des  
Temperatursprungs  
(z.B. 50 K)

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

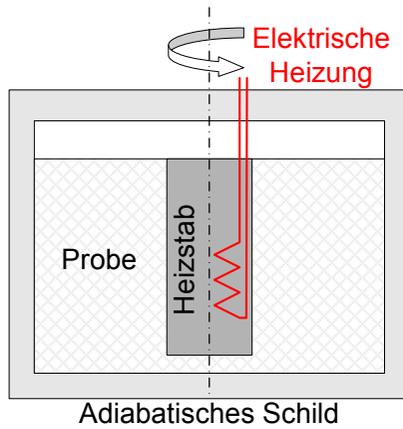
Berechnung der  
Wärmekapazität



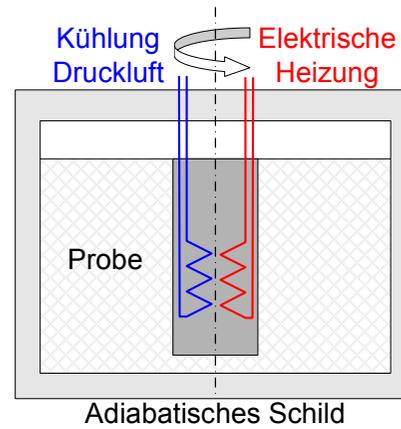


# Messprinzip der wärmetechnischen Apparatur #2

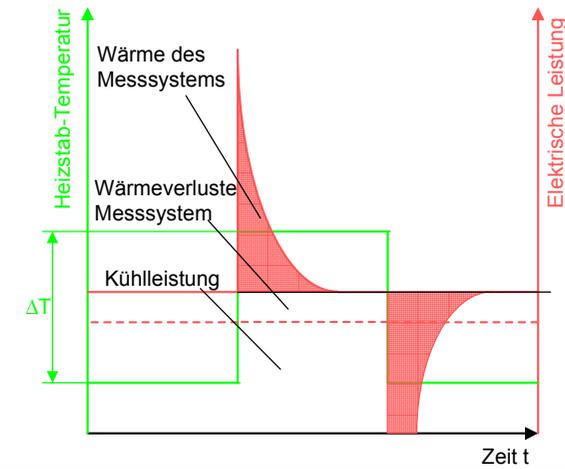
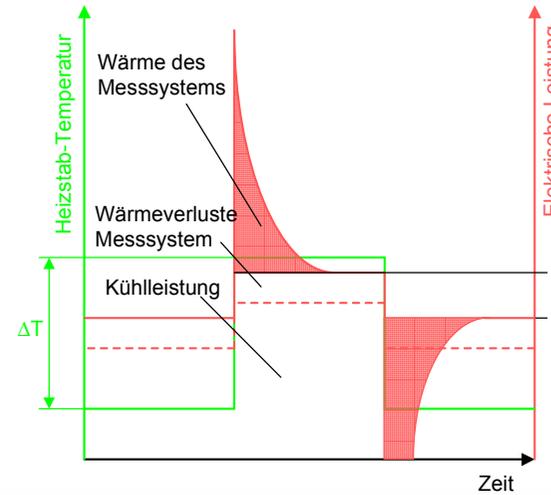
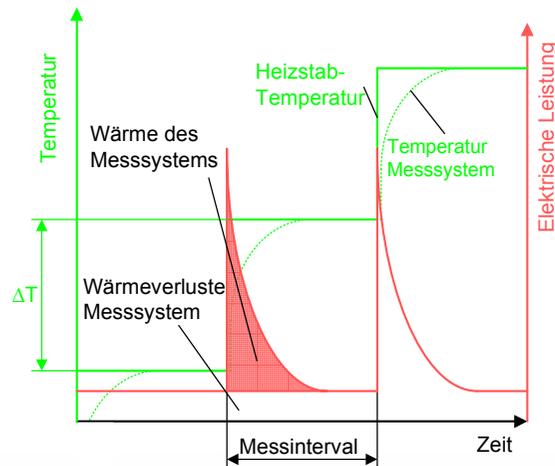
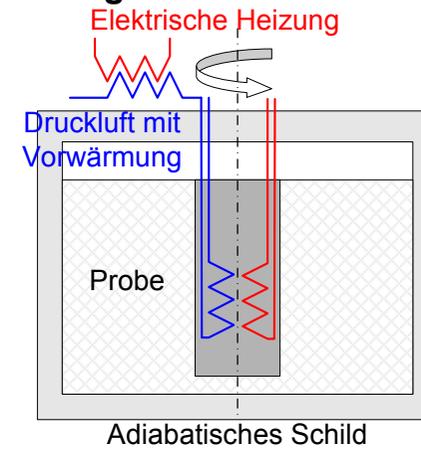
**Betriebsart I  
(ohne Druckluft)**



**Betriebsart II  
(mit Druckluft)**



**Betriebsart III  
(mit vorgewärmter Druckluft)**





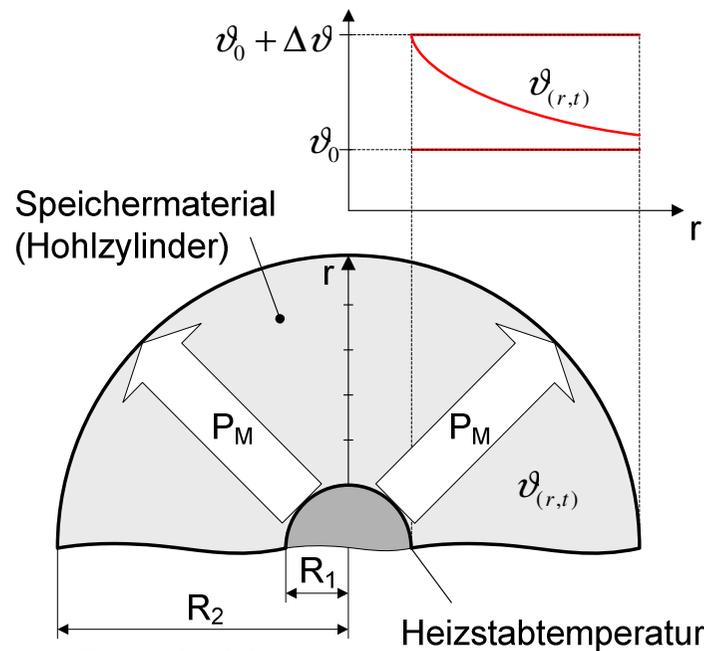
# Kalorimeter-Klassifizierung

- **Ruhende** oder bewegliche Probe (z.B. Fallkalorimeter)
- **Einfach-** oder Zwillingsskalorimeter (z.B. Differenzial-Scanning-Kalorimeter)
- Kompensation des thermischen Effektes (z.B. Peltier, elektrischer Heizer)
  
- Umgebungs- und Betriebsbedingungen (Grad der thermischen Anbindung):

Thermisches Verhalten: Umgebung U ↔ Messsystem M			
Betriebsart:	Anbindung	Wärmewiderstand $R_j$ :	Temperaturen:
Isotherm		$0 < R_{\text{isoth.}} \ll R_{\text{Wärmefluss}}$	$T_U \approx T_M \approx \text{konst.}$
Wärmefluss		$R_{\text{Wärmefluss}} < R_{\text{isoper.}}$	$T_U(t) > T_M(t)$ (→ endotherm)
Isoperibol		$R_{\text{isoper.}} \ll R_{\text{adiabat.}}$	$T_U = \text{konst.}; T_M(t) \neq T_U$
Adiabatisch		$R_{\text{adiabat.}} \rightarrow \infty$	$T_U(t) = T_M(t)$

Quelle: Sorai, M. (2004) Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis, Wiley.  
 Hemminger, W., Höhne, G., (1979) Grundlagen der Kalorimetrie, Weinheim: Verlag Chemie.

# Theorie instationäre Wärmeleitung in Hohlzylinder



$P_m$ : Wärmestrom ins Speichermaterial

$R_1$ : Außenradius des Heizstabs

$R_2$ : Außenradius des Speichermaterials

$r$ : Radius innerhalb des Speichermaterials

mit:  $R_1 \leq r \leq R_2$

$v_{(r,t)}$  Temperatur im Speichermaterial

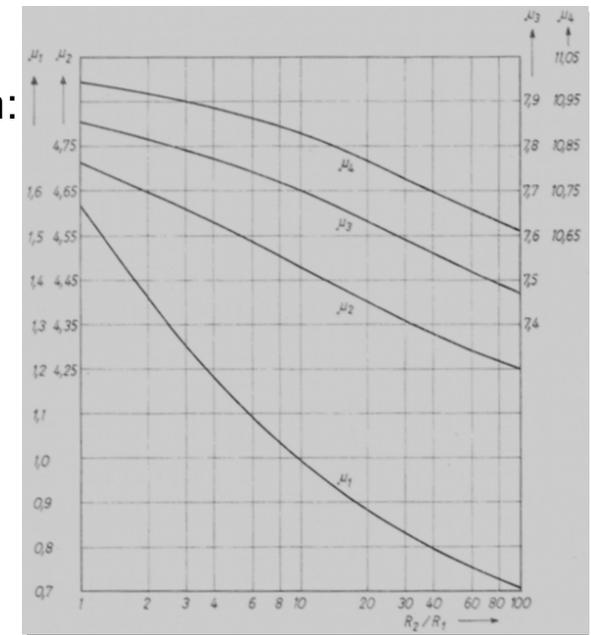
$$v(r,t) = v_0 + \Delta v \left[ 1 - \pi \sum_{m=1}^{\infty} A(\alpha_m) \cdot e^{-\frac{\mu_m^2 \cdot a \cdot t}{(R_2 - R_1)^2}} \right]$$

$$A(\alpha_i) = \frac{(J_1(\alpha_2))^2}{(J_1(\alpha_2))^2 - (J_0(\alpha_1))^2} (J_0(\alpha_0) \cdot N_0(\alpha_1) - J_0(\alpha_1) \cdot N_0(\alpha_0))$$

$$\alpha_0 = \frac{\mu_m \cdot r}{R_2 - R_1} \quad \alpha_1 = \frac{\mu_m \cdot R_1}{R_2 - R_1} \quad \alpha_2 = \frac{\mu_m \cdot R_2}{R_2 - R_1}$$

$\mu_m$  sind die Nullstellen von:

$$J_1(\alpha_2) \cdot N_0(\alpha_1) - J_0(\alpha_1) \cdot N_1(\alpha_2) = 0$$

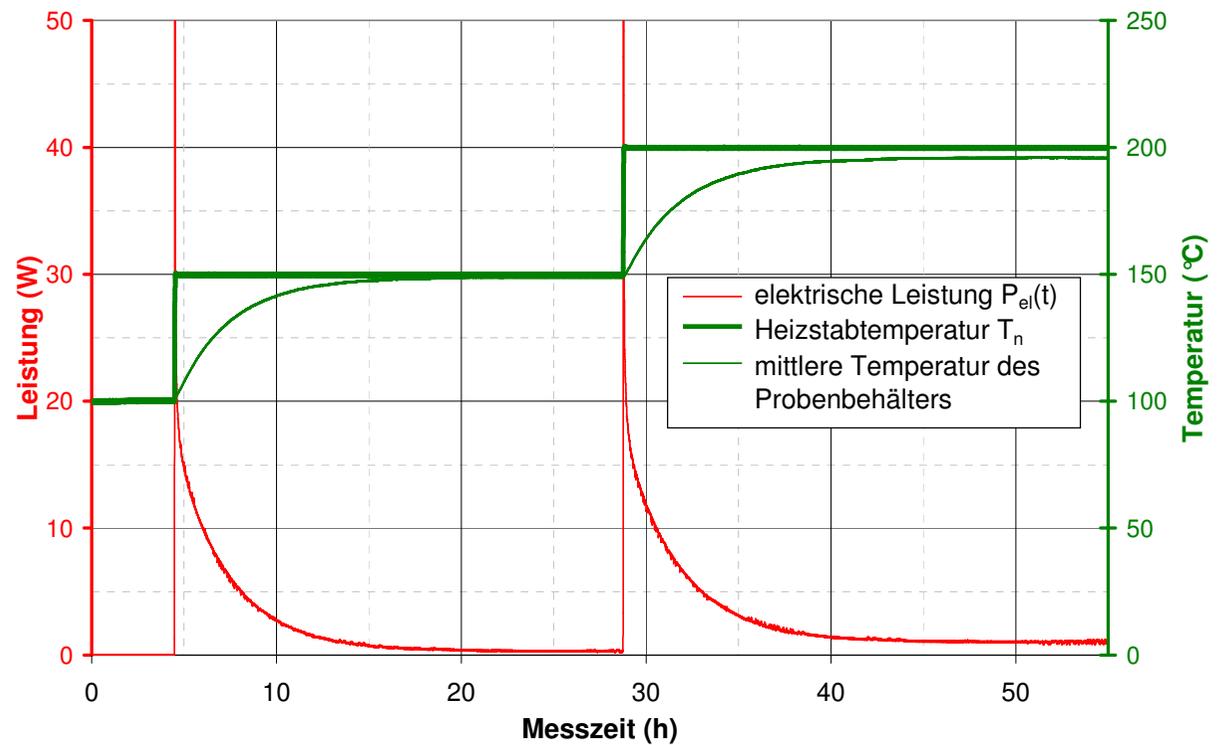


Quelle: Tautz, H. (1971) Wärmeleitung und Temperaturengleich, Akademie Verlag.  
Carslaw, H.S.; Jaeger, J.C. (1959) Conduction of heat in solids, Clarendon Press.



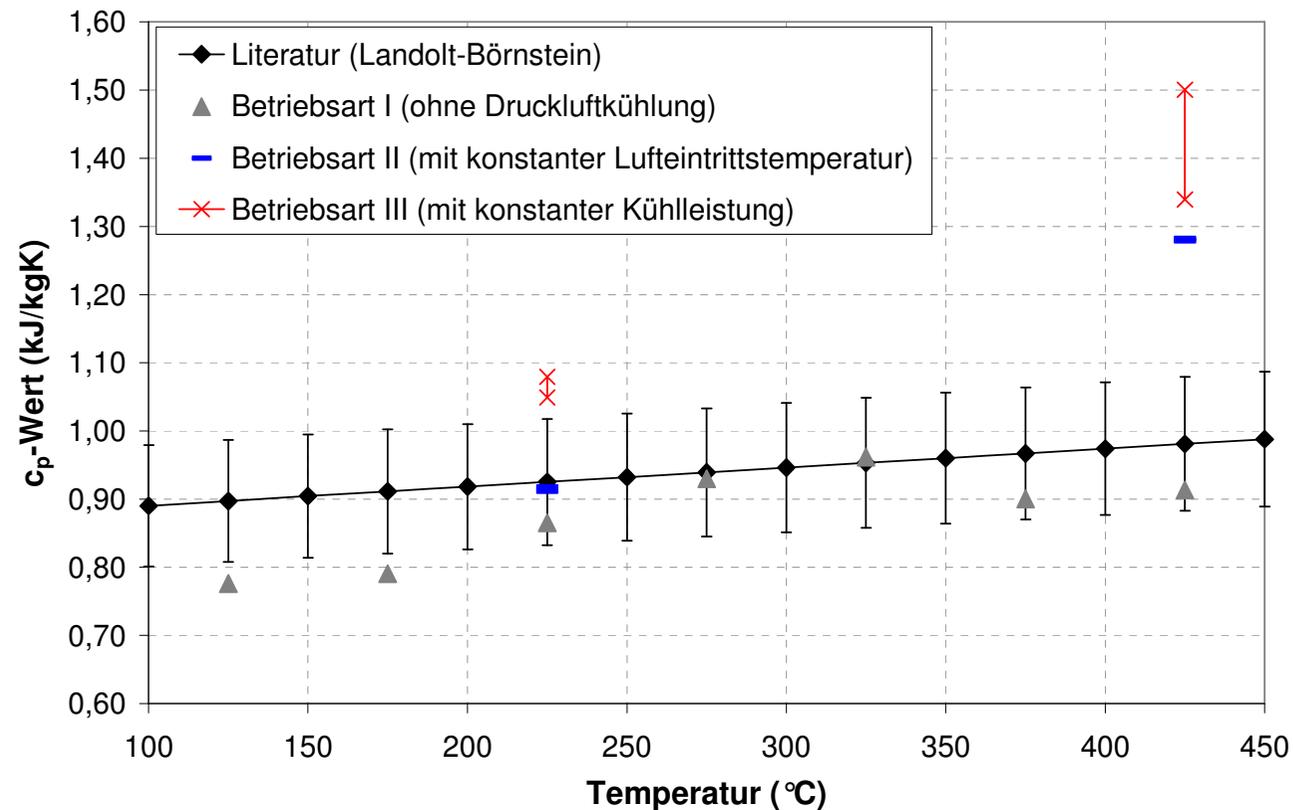
# Referenzmessung: Natriumchlorid-Schüttung #1 (Betriebsarten I, 100-200 °C)

- Probenmasse 3098,5 g
- 1,25 g/cm<sup>3</sup> Schüttdichte
- Sprunghöhe 50 K
- Messzeit 24 h





## Referenzmessung: Natriumchlorid-Schüttung #2 (Betriebsarten I, II und III)

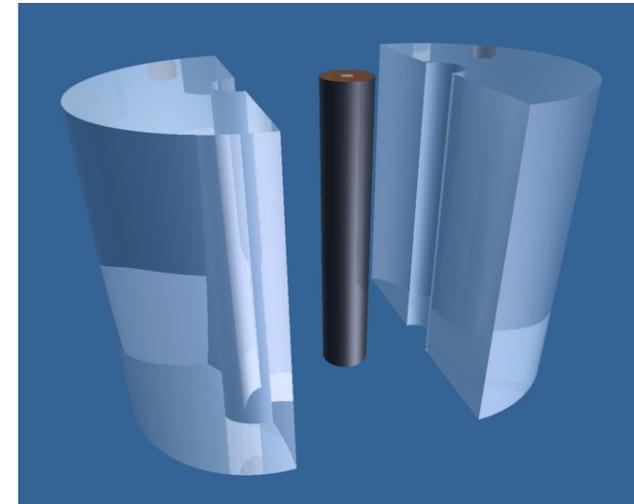


→ Messwerte der Betriebsart I weichen um weniger als 10 % von Literaturwerten ab (für 200-450 °C)



# Referenzmessung: Quarzglaskörper (Betriebsart I) 150-200 °C

	gespeicherte Wärme	rel. Abweichung zum theoretischen Wert
Literaturwert	162 850 J	
Experimentell:		
<b>vollständiger Kontakt</b>	163 083 J	0,14 %
<b>Spalt 0,2 mm</b>	166 146 J	2,02 %
<b>Spalt 0,5 mm</b>	165 820 J	1,82 %



## Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten

- Messparameter: flüssige und feste Proben mit 0,5-3 Liter von 100-500 °C
- Apparatur erfolgreich eingesetzt für Wärmespeichermaterial mit Rohrregister:
  - Kontaktwiderstand Rohr-Speichermaterial
  - Zyklenstabilität des Speichermaterials
  - Wärmetransportvorgänge von berippte Rohren im Speichermaterial
- Bilanzierung zeigt Möglichkeit der Wärmekapazitätsmessung auf





## “Lessons Learned” und Potential der Messmethode

### ➤ “Lessons Learned”

- Geeignet großes Probenvolumen erforderlich
- Minimale Temperaturgradienten im Schild und Probenumfang erforderlich
- Betriebsart I für  $c_p$ -Messungen sinnvoll (ohne Luftkühlung)
- Klare Definition des Bilanzierungsraum wichtig
- Geeignete Regelungstechnik für adiabatisches Schild erforderlich
- Temperaturleitfähigkeit der Probe wirkt auf Schild-Regelungstechnik

### ➤ **Potential** der Apparatur für Messungen der Wärmekapazität:

- Hygroskopie (z.B. Hydratbildende Proben)
- Kriechen (z.B. Salze)
- Druckbeaufschlagung (z.B. Thermalöl)
- Heterogenität (z.B. Hochtemperaturbeton, Gestein)

➔ **Adiabatische Kalorimeter könnten für bestimmte Wärmekapazitätsmessungen besser geeignet sein als klassische DSC-Messungen**