

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164113 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4138/87

(51) Int.Cl.5

C 09 K 5/06

(22) Indleveringsdag: 07 aug 1987

(41) Alm. tilgængelig: 09 feb 1988

(44) Fremlagt: 11 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 08 aug 1986 US 894592

(71) Ansøger: The *Dow Chemical Company; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48460, US

(72) Opfinder: George A. *Lane; US, Harold E. *Rossow; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Hydratiseret calciumbromidholdigt materiale, der reversibelt kan ændre fase fra fast til flydende

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammenlæg:

4138-87

Reversibelt, flydende/fast-faseændringsmateriale omfattende et eutektisk materiale af $\text{CaBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4, men mindre end 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 . Materialet omfatter eventuelt additiver valgt blandt KBr og NaBr til sænkning af materialets smeltepunkt. Materialet omfatter eventuelt også et kimdannende middel valgt blandt Ba- og Sr-salte til reduktion af underafkøling af materialet til 5°C eller mindre.

Den foreliggende opfindelse angår materialer, som reversibelt kan ændre fase fra flydende til fast (reversibelt flydende/fast-faseændringsmateriale). Nærmere bestemt angår opfindelsen et eutetisk materiale af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4, men mindre end 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 .

Adskillige faseændringsmaterialer, som er i stånd til at lagre termisk energi som latent varme er anført i "Solar Heat Storage: Latent Heat Materials" Vol 1 af G.A. Lane, CRC Press, Inc., 1983. Blandt de faseændringsmaterialer, som er beskrevet, er flere uorganiske eutektika med omdannelsestemperaturer i området fra 13°C til 61°C (side 46 og 47). Eutektiske systemer er især beskrevet på siderne 69 til 72 og 76 til 78. Definitioner for faseomdannelsestemperatur, smeltevarme, densitet, underafkøling og krystalvækst er anført på siderne 42 og 43.

En definition af kimdannelse og kimdannende midler er givet på siderne 116 og 143. De førnævnte definitioner er anvendelige til den foreliggende opfindelse.

Andre publikationer, især de der angår $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -faseændringsmaterialer, er japansk publikation nr. 57-180684 (Matsushita Electric Works), hvor der beskrives et faseændringsmateriale af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hvortil der er sat forskellige barium- og/eller strontiumsalte til modvirkning af underafkøling af faseændringsmaterialet. I japansk publikation nr. 51-070193 (Mitsubishi Electric Corp.) beskrives et faseændringsmateriale, som omfatter $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indeholdende en lille mængde $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ eller $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ eller anhydridet til modvirkning af underafkøling af materialet og i japansk publikation nr. 57-076079 (Mitsubishi Electric Corp.) beskrives et faseændringsmateriale af CaCl_2 og/eller $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indeholdende en lille mængde Sr- eller Ba-oxid til modvirkning af underafkøling af faseændringsmaterialet.

Lagringsmaterialer, som undergår en ændring i fase, har været anvendt som et attraktivt alternativ til materialer, som lag-

rer termisk energi som sensibel varme, såsom f.eks. ved at hæve temperaturen af vand eller sten. I modsætning hertil absorberer et faseændringsmateriale (PCM) en stor mængde latent termisk energi under dets faseændring fra en fast til en flydende tilstand og frigiver sådan termisk energi ved en konstant temperatur ved vending af processen.

Der eksisterer flere klasser af faseændringsmaterialer bestående af hydratiserede uorganiske salte, og de kan generelt opdeles i to grupper:

(1) salthyrater, som går gennem mange fryse- og optøningscyklusser uden en væsentlig separation af deres kemiske komponenter, klassificeres som kongruent smeltende og eutektiske salthyrater, og

(2) salthyrater, som undergår en væsentlig adskillelse af deres kemiske komponenter under gentagne fryse- og optøningscyklusser, klassificeres generelt som semi-kongruent smeltende eller ikke-kongruent smeltende.

Salthyrater fra gruppe (1), som er "kongruent smeltende", er hydratiserede materialer, såsom f.eks. $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hvor den faste fase ved smeltepunktet med faste og flydende faser i stabil ligevægt ikke indeholder noget hydratiseret CaBr_2 andet end hexahydratet, og den flydende fase indeholder 6 mol vand for hvert mol CaBr_2 samt tilstrækkelig vand til dannelse af det stabile hydrat af eventuelle additivmaterialer i opløsning.

Eutektiske salthyrater er blandinger af to eller flere komponenter, som er blandet i et sådant forhold, at blandings smeltepunkt er lavere end smeltepunktet for en hvilken som helst komponent, og hele blandingen passerer ved en og samme temperatur fra en fast form (frossen) til en flydende form og visa versa. Et eksempel på et eutektisk salthyrat er et, som omfatter 58,7 vægt% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 41,3 vægt% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Salthydratet af den type, der heri er under betragtning, er et eutektisk salthydrat.

5 Blandinger af komponenter, som danner et eutektikum forskellig fra det eutektiske materiale defineret ovenfor, er indbefattet inden for den foreliggende opfindelses omfang og er klassificeret som enten "hyper-eutektiske" eller "hypo-eutektiske" hydratiserede saltblandinger. Hyper-eutektikaerne indeholder mere og hypo-eutektikaerne indeholder mindre af hovedkomponenten
10 end det eutektiske materiale.

Calciumbromidhexahydrat $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ indeholder 64,90 vægt% CaBr_2 og smelter ved en temperatur på $34,3^\circ\text{C}$. Hexahydratet er kongruentsmeltende og danner et eutektikum med tetrahydratet
15 indeholdende 66,95 vægt% CaBr_2 , som smelter ved en temperatur på $33,8^\circ\text{C}$ med en 5,57 hydratiseringsgrad. Mens smeltevarmen for $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er lavere end for nogle andre salthydrater, er en væsentlig egenskab dens meget høje densitet. På en volumetrisk basis er smeltevarmen på 226 J/cm^3 høj sammenlignet
20 med mange andre hydratiserede uorganiske salte. På vægtbasis er smeltevarmen for $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $115,5 \text{ J/g}$. For anvendelser, hvor plads er vigtig, er $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ således et meget ønskeligt faseændringsmateriale.

25 Udtrykket "underafkøling" refererer heri til en uoverensstemmelse mellem temperaturen, ved hvilken frysning påbegynder og smeltetemperaturen for et givet hydratiseret salt, når afkølet og opvarmet under rolige betingelser.

30 Udtrykkene "kimdanner" og "kimdannende midler" refererer til små "pode"-krystaller, som initierer krystallisation. For at der kan forekomme nogen som helst kimdannelse og krystalvækst, skal det smeltede faseændringsmateriale være overmættet eller underkølet. Hvis faseændringsmaterialet er under dets smeltepunkt, har tilsætningen af kimdannende krystaller en tendens
35 til at påbegynde krystallisation.

Et eutektisk faseændringsmateriale fryser til en polykrystal-
linsk blanding af de enkelte komponenter i eutektikummet. Kim-
dannelse er mulig ved at initiere frysning af en af disse fa-
ser. Hvis kun en fase begynder at fryse forhøjer reduktion i
5 materialets tilbageværende væske liquidustemperaturen af den
anden fase, indtil der opnås kritisk underafkøling. På dette
punkt kimdanner den anden fase og begynder at fryse.

Udtrykket "additiv" omfatter udover kimdannere eller kimdannende midler KBr og/eller NaBr til fremkaldelse af et fald i
10 faseændringsmaterialelets smeltepunkt.

Faseændringsmaterialer emballeres ideelt i individuelle indkapslingsmidler til anvendelse sammen med solvarmesystemer til
15 erhvervsmæssige bygninger eller beboelsesejendomme, til anvendelse i varmeudvekslingssystemer, hvor varmeudvekslingsrør eller -plader er anbragt i bulkbeholdere indeholdende faseændringsmaterialet, og lignende. Eksempler på egnede kendte indkapslingsmidler til varmeopbevaringsmaterialer kan også indbefatte vanduigennemtrængelige film eller folier af plast/metal-
20 laminater. Andre egnede indkapslingsmidler er beton-, metal- eller plastbeholdere, rør og lignende.

Den foreliggende opfindelse angår især et reversibelt flydende/fast-faseændringsmateriale, som omfatter et eutektikum af
25 $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4 men mindre end 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 .

Opfindelsen angår også en varmelagringsindretning omfattende
30 et indkapslingmiddel, hvori et reversibelt flydende/fast-faseændringsmateriale hermetisk er lukket inde i indkapslingsmidlet for at modvirke vandfordampning fra materialet, hvilket materiale omfatter et eutektikum af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4 men mindre end 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 .

35

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til lagring af varme omfattende trinnene bestående af fremstilling af et re-

versibelt flydende/fast-faseændringsmateriale ved blanding af CaBr_2 og vand til dannelse af et eutektikum med mere end 5,4 men mindre end 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 , indføring af materialet i et indkapslingsmiddel og hermetisk lukning af indkapslingsmidlet for at modvirke vandfordampning fra materialet.

Fortrinsvis omfatter materialet et nærmere angivet kimdannende middel eller en blanding af sådanne kimdannende midler for effektivt at reducere underafkøling af det hydratiserede eutektiske materiale.

Eventuelt omfatter faseændringsmaterialet ifølge opfindelsen også som et additiv KBr og/eller NaBr i en mængde, som er effektiv til at formindske materialets smeltepunkt.

Den foreliggende opfindelse repræsenterer en signifikant forbedring i udviklingen af et eutektisk materiale af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, som smelter og fryser fuldstændigt og reversibelt ved en temperatur på $33,4^\circ\text{C}$, og til hvilket vand i forskellige mængder kan tilsættes uden at forårsage en adskillelse af hexahydrat- og tetrahydratfaserne. Selv med forskellige mængder af vand i materialet smelter og fryser materialet stadig næsten isotermt, dvs. ved en konstant temperatur. Den isoterme fryseproces, som finder sted, refereres somme tider som en "fasereaktion", hvor den flydende fase forsvinder, mens det eutektiske materiales to faste faser vokser. Det skal bemærkes, at adskillelse af materialet dannet ved fasereaktionen under frysning eller ved den modsatte reaktion under smeltning sandsynligvis ikke vil finde sted. Da begge faste stoffer dannes sammen vil de forblive intimt blandet.

I et kongruent smeltende faseændringsmateriale, såsom $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adskilles faseændringsmaterialet ikke under smeltning og frysning. Materialet lagrer varme isotermt, fuldstændigt smeltende ved en temperatur på $34,3^\circ\text{C}$ og reversibelt frysende ved den samme temperatur (ved ligevægt). I fremstillingsindustri i industriel målestok, hvor faseændringsmateria-

ler anvendes i stor mængde, kan det imidlertid nødvendiggøre megen forsigtighed og omhyggelig kontrol af procesparametre for at sikre, at CaBr_2 -saltet indeholder præcis 6,0 mol H_2O per mol CaBr_2 . Eventuel overskydende H_2O , som kan være til stede i materialet, er meget skadende, fordi der under frysning dannes krystallinsk $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ efterladende en mættet opløsning af CaBr_2 i det overskydende H_2O . Hvis temperaturen sænkes, krystalliserer yderligere hexahydrat, men fuldstændig frysning opnås ikke før det kryohydratiske punkt (temperaturen ved hvilket et kryohydrat krystalliserer fra en frossen blanding) nås ved en temperatur godt under 0°C .

Et eutektisk materiale ifølge den foreliggende opfindelse har den fordel, at eventuelt ekstra vand, som kan være til stede i forskellige mængder, stadig vil fryse og smelte materialet næsten isotermt. Materialets smelteområde forbliver inden for et temperaturområde på kun 0,4 til $0,8^\circ\text{C}$.

I faseændringsmaterialet ifølge opfindelsen er $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ til stede i materialet i en mængde, der er større end 0 vægt%, men mindre end 30 vægt%, og $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er til stede i en mængde, der er mindre end 100 vægt%, men større end 70 vægt%. Hvis materialet indeholder mere end 5,4 mol vand per mol CaBr_2 , er $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nærmere bestemt til stede i materialet i en mængde mindre end 30 vægt%, mens $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er til stede i materialet i en mængde større end 70 vægt%. Når materialet indeholder 5,6 mol H_2O per mol CaBr_2 , indeholder materialet 20 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og 80 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ved 5,8 mol H_2O per mol CaBr_2 indeholder materialet 10 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og 90 vægt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Når materialet indeholder mindre end 6,0 mol vand per mol CaBr_2 , er $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ til stede i materialet i en mængde større end 0 vægt%, mens $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er til stede i materialet i en mængde mindre end 100 vægt%. Fortrinsvis indeholder det eutektiske materiale fra 5,5 til 5,8 mol H_2O per mol CaBr_2 . Mest foretrukket indeholder materialet ca. 5,6 mol H_2O per mol CaBr_2 .

Materialet omfatter fortrinsvis et kimdannende middel valgt blandt BaO , Ba(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 , BaSO_4 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr_2 , $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO , Sr(OH)_2 , SrCO_3 , SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , FeF_2 og blandinger deraf. Foretrukne kimdannende midler er BaO , Ba(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 og $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og blandinger deraf.

Et kimdannende middel sættes til materialet i en mængde, som er effektiv til at undertrykke underkølingsegenskaber hos den hydratiserede flydende CaBr_2 -fase. Effektive mængder af et udvalgt kimdannende middel for det hydratiserede CaBr_2 -salt ifølge opfindelsen bestemmes ved undersøgelse af et givet materiale over gentagne faseændringscyklusser på en måde der ligner fremgangsmåden, der anvendes i US patentskrift nr. 4.613.444.

Et kimdannende middel i en mængde udover ca. 2,0 vægt% af materialets vægt er generelt ikke skadende for faseændringsmaterialets præstation og giver af samme grund ingen forøgelse af fordele. I overensstemmelse hermed er det kimdannende middel fortrinsvis til stede i en mængde på fra 0,005 til 2,0 vægt% baseret på den samlede vægt af materialet.

Materialet ifølge den foreliggende opfindelse omfatter eventuelt også KBr og/eller NaBr , som virker som et modifikationsmiddel til at ændre basisfaseændringsmaterialets frysepunkt. Modifikationsmidlet er til stede i materialet i en mængde større end 0 vægt% op til ca. 5,0 vægt% baseret på den samlede vægt af materialet. En større mængde end ca. 5,0 vægt% er generelt ikke skadelig for faseændringsmaterialets præstation og giver af samme grund ingen forøgelse i fordel med hensyn til ændring af materialets frysepunkt. Virkningen af tilsætning af KBr og/eller NaBr til materialet er at sænke materialets frysepunkt med så meget som 3°C .

Urenheder kan også være til stede i faseændringsmaterialet i små mængder på mindre end ca. 3,0 vægt%, og forudsat at sådan-

ne urenheder ikke har nogen skadelig virkning på funktionen af basismaterialet ifølge opfindelsen, som kan omfatte de ovenfor beskrevne kimdannende midler og modifikationsadditiver. Urenheder kan f.eks. omfatte LiBr, MgBr₂, CaCl₂, CaI₂ og blandinger deraf.

De følgende eksempler illustrerer effektiviteten af det eutektiske materiale ifølge opfindelsen, hvori ekstra vand i forskellige mængder indføres i det hydratiserede calciumbromidmateriale, som stadig smelter og fryser næsten isotermt og inden for et område af 0,4 til 0,8°C.

Sammenligningseksempel 1

CaBr₂·6H₂O fremstilles ved at blande vand og hydratiseret CaBr₂. Blandingen bringes til ligevægt ved smeltepunktet, således at både fast og flydende CaBr₂·6H₂O er til stede. Hexahydratet indeholder 64,90 vægt% CaBr₂ og har et smeltepunkt på 34,3°C. Ved ligevægt fryser materialet fuldstændigt ved denne temperatur til dannelse af 100 mol% CaBr₂·6H₂O.

Dette eksempel viser, at det kongruent smeltende faseændringsmateriale af CaBr₂·6H₂O er meget tilfredsstillende og ikke adskilles under smeltning og frysning. Materialet lagrer termisk energi isotermt og smelter fuldstændigt ved en temperatur på 34,3°C og fryser reversibelt ved den samme temperatur ved ligevægt. Selvom materialet virker meget tilfredsstillende må der udvises stor omhyggelighed og nær kontrol med procesparametre ved anvendelse af dette materiale i en industrifremstillingsvirksomhed for at sikre at faseændringsmaterialet indeholder præcis 6,0 mol H₂O per mol CaBr₂.

Sammenligningseksempel 2

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 fremstilles et hydratiseret CaBr₂-faseændringsmateriale, bortset fra at der anvendes et overskud af vand til fremstilling af et materiale med

6,4 mol vand per mol CaBr_2 . Dette faseændringsmateriale har en smeltetemperatur under $32,6^\circ\text{C}$. Materialet smelter fuldstændigt ved $32,6^\circ\text{C}$, men frysning forekommer over et temperaturinterval og er ikke absolut fuldstændigt før materialet når en temperatur godt under 0°C .

Dette eksempel viser virkningen af at have et overskud af vand, dvs. 6,4 mol i materialet. Under frysning dannes krystallinsk $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hvilket efterlader en mættet opløsning af CaBr_2 i det overskydende vand. Hvis temperaturen sænkes opnås at mere hexahydrat krystalliseres, men fuldstændig frysning opnås ikke før det kryohydratiske punkt nås (temperaturen ved hvilket et kryohydrat krystalliseres fra en frossen blanding) godt under 0°C .

EKSEMPEL 3

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 fremstilles et faseændringsmateriale indeholdende 5,6 mol vand per mol CaBr_2 . Det eutektiske materiale har et smeltepunkt på $33,4^\circ\text{C}$. Materialet fryser fuldstændigt ved $33,4^\circ\text{C}$ og danner en intim blanding af 80 mol% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /20 mol% $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med ingen væske tilbage i materialet.

Disse eksempler beskriver et eutektisk materiale ifølge opfindelsen indeholdende 5,6 mol vand, som smelter og fryser fuldstændigt og reversibelt ved ligevægt, dvs. ved en temperatur på $33,4^\circ\text{C}$.

EKSEMPEL 4

Der fremstilles tre prøver på samme måde som beskrevet i eksempel 1, bortset fra at de eutektiske materialer indeholder 5,7, 5,8 og 5,9 mol vand per mol CaBr_2 . De tre materialer har et smelteområde på henholdsvis $33,4^\circ\text{C}$ til $33,8^\circ\text{C}$ fra $33,4^\circ\text{C}$ til $34,0^\circ\text{C}$ og fra $33,4^\circ\text{C}$ til $34,2^\circ\text{C}$. Hver af disse prøver fryser fuldstændigt ved en temperatur på $33,4^\circ\text{C}$ til dannelse af

en intim blanding indeholdende en mængde større end 80 mol% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og mindre end 20 mol $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Hver af materialerne fryser og smelter næsten isotermt, idet
5 smelteområdet er inden for det snævre temperaturområde på fra 0,4 til 0,8°C.

EKSEMPEL 5

10 En prøve fremstilles på tilsvarende som beskrevet i eksempel 3, bortset fra at det hydratiserede materiale mættes med 2,6 vægt% kaliumbromid. Det eutektiske materiale indeholder 5,5 mol vand per mol CaBr_2 og har et smeltepunkt på 31,9°C. Materiale
15 t fryser fuldstændigt ved denne temperatur. Dette eksempel illustrerer, at det er muligt at ændre frysepunktet af det eutektiske materiale ved at tilsætte KBr til sænkning af smeltepunktet med 2,4°C.

EKSEMPEL 6

20 En prøve fremstilles som i eksempel 5, bortset fra at NaBr sættes til det eutektiske materiale i stedet for KBr. Det eutektiske materiale indeholder 5,6 mol vand per mol CaBr_2 og 0,4 vægt% NaBr. Materialet har et smeltepunkt på 33,1°C og
25 fryser fuldstændigt ved denne temperatur. Eksempel 6 viser, at det er muligt at ændre frysepunktet for materialet med 1,2°C ved tilsætning af NaBr.

EKSEMPEL 7

30 En prøve af et faseændringsmateriale fremstilles ud fra 64,9 vægt% CaBr_2 og 35,1 vægt% vand. Fryse-optøningsforsøg udføres under anvendelse af portioner af CaBr_2 -materialet, som hver har en vægt på 65 g. Ti på hinanden følgende fryse-optønings-
35 cyklusser udføres ved skiftevis at fryse hver portion i et vandbad ved en temperatur på ca. 10°C og derefter smelte portionen i en ovn ved en temperatur på 40°C. I ni gange ud af ti

på hinanden følgende fryse-optøningscyklusser mislykkes krystallisation af CaBr_2 -materialet, og det er nødvendigt at det podes med frossen CaBr_2 -hexahydrat for at krystallisere. Ved den tredje cyklus fryser materialet spontant ved en temperatur på 22°C med 12°C underafkøling. Dette eksempel viser behovet for tilsætning af et kimdannende middel for at opnå mindre underafkøling af CaBr_2 -materialet.

EKSEMPEL 8

10

Til en anden portion af det samme CaBr_2 -materiale som i eksempel 7 tilsættes en tilstrækkelig mængde $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ som et kimdannende middel til tilvejebringelse af et faseændringsmateriale indeholdende 0,5 vægt% BaCl_2 . Under den samme fremgangsmåde med fryse-optøningscyklus som i eksempel 7 fryser prøven spontant ti gange ud af ti med en gennemsnitlig underafkøling på 8°C . Dette eksempel viser, at BaCl_2 er effektiv som et kimdannende middel i CaBr_2 -materialet ifølge opfindelsen. I dette eksempel er en større mængde af det kimdannende middel imidlertid ønskeligt, dvs. over 0,5 vægt% for at regulere underafkøling af materialet til mindre end ca. 5°C .

20

Når 0,5 vægt% BaCl_2 erstattes med BaO som kimdannende middel, fryser prøven spontant ti ud af ti cyklusser med en gennemsnitlig underafkøling på 1°C . Dette eksempel viser, at BaO er et fremragende kimdannende middel for CaBr_2 -faseændringsmaterialet ifølge opfindelsen.

25

EKSEMPEL 9

30

Yderligere forsøg udføres med 50 g portioner af faseændringsmaterialet ifølge eksempel 7. Portionerne underkastes igen ti cyklusser med frysning ved stuetemperatur og smeltning i en ovn ved en temperatur på 50°C . Med tre kimdannende midler valgt blandt BaI_2 (fra hexahydratet), $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (fra octahydratet) og SrBr_2 (fra hexahydratet) fryser ti ud af ti prøver spontant med en gennemsnitlig underafkøling på henholdsvis

35

7°C, 4°C og 10°C. Disse forsøg viser, at de tre kimdannende midler er effektive. For at regulere underafkølingen til mindre end 5°C, især i tilfældet med BaI_2 og SrBr_2 , foretrækkes imidlertid en yderligere mængde af det kimdannende middel, dvs. over 0,5 vægt%.

Flere andre kimdannende midler udviser kimdannelsesaktivitet, men er i nogen grad mindre effektive med det kimdannende middel frysende spontant under nogen cyklusser og ikke-frysende under andre cyklusser, indtil prøven placeres i et isbad. Til-

10 sætning af $\text{Sr}(\text{OH})_2$ som et kimdannende middel forårsager spontan frysning i tre ud af ti cyklusser. Tilsætningen af SrI_2 til faseændringsmaterialet forårsager frysning af materialet i to ud af ti cyklusser. Tilsætning af bariumsulfat som et kim-

15 dannende middel til materialet forårsager frysning af materialet i fire ud af ti cyklusser. Eksperimenterne viser en gennemsnitlig underafkøling på henholdsvis 7°C, 2°C og 11°C for de kimdannende midler $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrI_2 og bariumsulfat. En større mængde af de kimdannende midler, dvs. større end 0,5 vægt%

20 ville være nødvendig i hvert tilfælde for at reducere underafkøling til 5°C.

Fra eksemplerne 8 og 9 kan det konkluderes, at de foretrukne kimdannende midler i rækkefølge med hensyn til effektivitet

25 er BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 og $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

P a t e n t k r a v .

30

1. Reversibelt flydende/fast-faseændringsmateriale, k e n -
d e t e g n e t ved, at det omfatter et eutektisk materiale
af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4 men mindre end
6,0 mol vand per mol CaBr_2 .

35

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
det omfatter fra 5,5 til 5,8 mol vand per mol CaBr_2 .

3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ er til stede i det eutektiske materiale i en mængde større end 0 vægt%, men mindre end 30 vægt%, og at nævnte $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ er til stede i en mindre mængde end 100 vægt%, men større end 70 vægt%.

4. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et modifikationsadditiv valgt blandt KBr og NaBr, idet additivet er til stede i en mængde på fra 0,5 til 8,0 vægt%, til sænkning af det eutektiske materiales smeltepunkt.

5. Materiale ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et kimdannende middel i en mængde på fra 0,005 til 2,0 vægt% til reduktion af det eutektiske materiales underafkøling til 5°C eller lavere under genvinding af lagret termisk energi ved krystallisation af det eutektiske materiale, og at det kimdannende middel er valgt blandt BaO , Ba(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 , BaSO_4 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr_2 , $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO , Sr(OH)_2 , SrCO_3 , SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , FeF_2 og blandinger deraf.

6. Varmelagringsindretning omfattende et indkapslingsmiddel, hvori et reversibelt flydende/fast-faseændringsmateriale er hermetisk lukket inde i indkapslingsmidlet for at modvirke vandfordampning fra materialet, k e n d e t e g n e t ved, at materialet omfatter et eutektisk materiale af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4 men mindre end 6,0 mol vand per mol CaBr_2 .

7. Lagringsindretning ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det eutektiske materiale omfatter fra 0,5 til 8,0 vægt% af et modifikationsmiddel valgt blandt KBr og NaBr til sænkning af materialets smeltepunkt med mindre end 3°C .

8. Lagringsindretning ifølge krav 6 eller 7, k e n d e t e g n e t ved, at det eutektiske materiale omfatter et kim-

dannende middel i en mængde fra 0,005 til 2,0 vægt%, og at det kimdannende middel vælges fra BaO , Ba(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 , BaSO_4 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr_2 , $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO , Sr(OH)_2 , SrCO_3 , SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , FeF_2 og blandinger deraf.

9. Fremgangsmåde til lagring af termisk energi, kendes ved, at den omfatter trinnene fremstilling af et reversibelt, flydende/fast-faseændringsmateriale ved blanding af CaBr_2 og vand til dannelse af et eutektisk materiale af $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ med mere end 5,4 men mindre end 6,0 mol vand per mol CaBr_2 , indføring af materialet i et indkapslingsmiddel til anvendelse som en varmelagringsindretning og hermetisk lukning af indkapslingsmidlet til hindring af vandfordampning fra materialet.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, kendes ved, at den omfatter trinnet af tilsætning fra 0,5 til 5,0 vægt% af et modifikationsmiddel til sænkning af materialets smeltepunkt, idet modifikationsmidlet vælges blandt KBr og NaBr og tilsætning af et kimdannende middel i en mængde på fra 0,005 til 2,0 vægt%, idet det kimdannende middel vælges blandt BaO , Ba(OH)_2 , $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BaCO_3 , BaSO_4 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr_2 , $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrO , Sr(OH)_2 , SrCO_3 , SrSO_4 , SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , FeF_2 og blandinger deraf.

30

35