



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 125

Int.Cl.³

3(51) F 24 D 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP F 24 D/ 223 945
(31) P2937959,7

(22) 17.09.80
(32) 20.09.79

(44) 24.02.82
(33) DE

(71) BENCKISER-KNAPSACK GMBH;DE;
(72) WASEL-NIELEN, JOACHIM,DR., DIPL.-CHEM.;MERKENICH, KARL,DR., DIPL.-CHEM.;;
GEHRIG, OSKAR,DR., DIPL.-CHEM.,verstorben;SOMMER, KLAUS,DR., DIPL.-CHEM.;DE;
(73) BENCKISER-KNAPSACK GMBH;DE;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) VERFAHREN ZUR BESCHICKUNG VON LATENTWAERMESPEICHERN

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschickung von Latentwaermespeichern mit Salzhydraten. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind es, ein Verfahren anzugeben, das die Beschickung von Latentwaermespeichern mit billigen Ausgangsmaterialien unter geringem Energieaufwand und eine automatische Regelung der Prozesse ermoeeglicht. Erfindungsgemaeß wird die Aufgabe dadurch geloest, daß in die Latentwaermespeicher eine am gewuenschten Phasenumwandlungspunkt gesaettigte Loesung eingefuehrt wird, die durch Neutralisationsreaktionen und der ggf. erforderlichen Menge Wasser gewonnen wird, wobei mindestens eine Komponente fluessig ist. Als saure Komponente werden Saeuren und/oder saure Salze mit Basen und als basische Komponente Laugen und/oder basische Salze mit Saeuren umgesetzt. Als basische Komponente werden Carbonate, Oxide oder Hydroxide eingesetzt. Den verwendeten Loesungen werden Zusaetze wie Kristallisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitoren und/oder Stratifikationshemmer beigegeben. Die Loesung werden mit leichtem Wasserrueberschuß hergestellt und eingefuehrt.

Verfahren zur Beschickung von Latentwärmespeichern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschickung von Latentwärmespeichern mit Salzhydraten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Nutzung von Wärmeenergie kommt der Speicherung - der Station zwischen dem Angebot bzw. der Erzeugung von Energie und dem Bedarf bzw. Verbrauch - eine hohe Bedeutung zu. Dies gilt in verstärktem Maße bei der Nutzung von Niedertemperaturwärme, die z. B. aus der Solarenergie oder der Umweltwärme gewonnen werden kann. Es ist offensichtlich, daß gerade in diesen Fällen eine Diskrepanz zwischen Energieangebot und -bedarf besteht.

Die Vorteile, die sich bei der Ausnutzung latenter Wärmen, z. B. Schmelzwärmen im Gegensatz zur Speicherung mit herkömmlichen Wasser- oder Füllkörperspeichern ergeben, sind insbesondere für die Anwendung in Niedertemperaturwärmesystemen in den letzten Jahren relativ breit diskutiert worden und führten zur Konzeption der Latentwärmespeicher. Als Speichermedien werden hier hauptsächlich Salzhydrate mit geeigneten Schmelzpunkten vorgeschlagen und untersucht, siehe z. B. VDI-Berichte, 288, 79 (1977).

Als Speicher sind verschiedene Systeme denkbar und in der Literatur erwähnt. Einerseits kann es sich um durch Wärmetauscher begrenzte, zur Vermeidung von Wärmetransportstörungen möglichst flache Behälter handeln. Zur Eliminierung von Stratifikationseffekten, die zur Ausfällung niederer

9. 1. 1981

58 046 13

223 945

- 2 -

Hydrate führen können, wurde die lamellenförmige Unterteilung der Behälter oder die Verpackung in flache Beutel, wie aus der DE-OS 22 23 882 hervorgeht, vorgeschlagen.

Bekannt ist weiterhin die Ummantelung mit Kunststoffen gemäß DE-OS 27 41 829. Auch das Einfüllen des Speichermediums in Kunststoffkugeln oder ähnliche Behälter, wie sie für die Kühlung von Getränken verwendet werden, ist denkbar. In diesen Fällen ist eine auch in der dritten Dimension voluminösere Konzipierung der Speichertanks möglich, da hier andere Flüssigkeiten (z. B. Öl, Wasser) den Wärmetransport übernehmen. Des Weiteren wird eine ständige Durchmischung des Speichermediums im flüssigen Zustand mittels durch die Schmelze perlender, mit dieser nicht mischbarer Wärmeträgerflüssigkeit in "Tagung der Deutschen Gesellschaft für Sonnenenergie, Tagungsband III, 1977, S. 80", beschrieben.

In den DE-OS 26 58 120 und 27 20 188 werden zum Ausgleich der bei den Phasenwechseln auftretenden Volumenänderungen Behälter mit flexiblen Wänden oder expandierende Wärmetransportflüssigkeiten vorgeschlagen.

Bisher wurden zur Beschickung der Speicher aufgeschmolzene Salzhydrate eingesetzt. Dieses Verfahren ist aus mehreren Gründen ungünstig. Bei dem Aufschmelzen kristalliner pulveriger Feststoffe hat man sehr hohe Wärmetransportwiderstände auch durch eingelagerte Luft zu überwinden. Diese Verhältnisse werden durch Sinter- oder Teilschmelzvorgänge, verbunden mit Volumenänderungen, noch verschärft.

Auch bei dem Aufschmelzen von kompakteren Salzhydraten in größeren Behältern vollzieht sich der Wärmeübergang nur äußerst langsam.

9. 1. 1981

58 046 13

223945 - 3 -

Stark hydrathaltige Salze, z. B. Glaubersalz oder Dinatriumphosphat-Dodekahydrat, neigen bei der Lagerung unter Umständen sehr stark zu Verwitterungen. Dies führt einerseits zu relativ kompliziert zu erfassenden und entsprechend auszugleichenden Wasserverlusten sowie andererseits zu einem so hartnäckigen Zusammensintern des Salzes, so daß oft eine mechanische Zerkleinerung vor dem Füllen des Speichers bzw. des Aufschmelzbehälters unumgänglich ist.

Hydratwasserhaltige Salze, z. B. Dinatriumphosphat-Dodekahydrat sind produktionstechnisch aufgrund der hier ungünstigen thermodynamischen Daten und der relativ niedrigen Schmelzpunkte oft schwieriger herstellbar als niedrigere Hydrate, wie z. B. Dinatriumphosphat-Dihydrat. Dies schlägt sich natürlich auch in den Herstellungskosten nieder.

Die stark unterschiedlichen Volumina handelsüblicher Salze und der resultierenden Schmelzen machen ein mehrmaliges Nachfüllen der Schmelz- bzw. Speicherbehälter oder eine sehr großzügige Konzipierung der Aufschmelzbehälter notwendig.

Bei dem Aufschmelzen bilden sich relativ große Temperaturdifferenzen zwischen den inhomogenen Bezirken aus, die leicht zu Stratifikationseffekten und in der Folge zur Ausfällung niederer Hydrate führen. Dies macht eine Homogenisierung der Schmelze durch intensives Rühren nach dem Aufschmelzen erforderlich. Das Ende des Aufschmelzvorganges ist nur schlecht feststellbar.

Es ist unwirtschaftlich, ein Salzhydrat unter großem energetischem Aufwand aufzuschmelzen. Auch das Auflösen niederer Hydrate oder wasserfreier Salze (US-PS 2 677 367) in

9. 1. 1981

58 046 13

223 945

- 4 -

Wasser erfordert Zufuhr von Wärme, um die Phasenumwandlungstemperatur zu erreichen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, das die Beschickung von Latentwärmespeichern mit billigen Ausgangsmaterialien unter geringem Energieaufwand und eine automatische Regelung der Prozesse ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, ein Verfahren anzugeben, das die Beschickung von Latentwärmespeichern mit Ausgangsstoffen ermöglicht, die ein Aufschmelzen und Nachhomogenisieren nicht erfordern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in die Latentwärmespeicher eine am gewünschten Phasenumwandlungspunkt gesättigte Lösung eingefüllt wird, die durch Neutralisationsreaktionen und der ggf. erforderlichen Menge Wasser gewonnen wird, wobei mindestens eine Komponente flüssig ist. Als saure Komponente werden Säuren und/oder saure Salze mit Basen und als basische Komponente Laugen und/oder basische Salze mit Säuren umgesetzt. Als basische Komponente werden Carbonate, Oxide oder Hydroxide eingesetzt.

Den verwendeten Lösungen werden Zusätze, wie Kristallisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitoren und/oder Stratifikationshemmer, beigegeben. Die Lösungen werden mit leichtem Wasserüberschuß hergestellt und eingefüllt.

9. 1.1981

58 046 13

223945

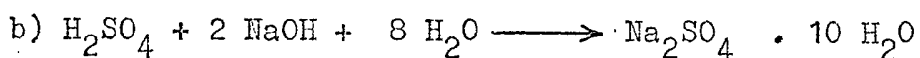
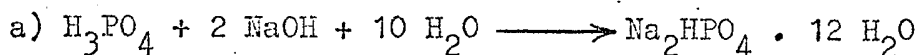
- 5 -

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

I. Neutralisation von Säuren und Laugen

Eine Möglichkeit zur Herstellung einer solchen gesättigten Lösung, die als Latentwärmespeicher verwendet werden soll, besteht in der Neutralisation von z. B. Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure und Natronlauge. Die Konzentration der Säure und Lauge muß so gewählt sein, daß so viel Wasser vorhanden ist, um die gewünschte Hydratstufe zu erreichen. Dies wird dadurch erzielt, daß man konzentrierte Säure und Lauge verwendet und die entsprechende Menge Wasser vorlegt. Man kann aber auch von entsprechend verdünnteren Säuren und Laugen ausgehen. Rein schematisch läßt sich dieser Vorgang durch folgende Reaktionsgleichungen verdeutlichen:



In diesen Fällen wird bei der Verwendung konzentrierterer, insbesondere starker Laugen und Säuren sowohl Verdünnungs- als auch die beträchtliche Neutralisationswärme frei.

Die hierbei frei werdende Wärmemenge kann höher sein als die Temperatur, die notwendig ist, um zu der gesättigten Lösung zu gelangen, so daß unter Umständen zur Gewährleistung eines raschen Reaktionsablaufes eine Kühlung vorzusehen ist. Die so abgeführte Wärme kann anderweitig

9. 1. 1981

58 046 13

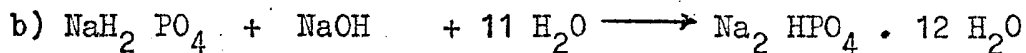
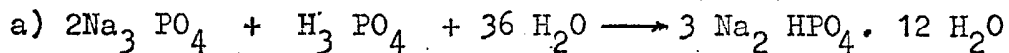
223 945

- 6 -

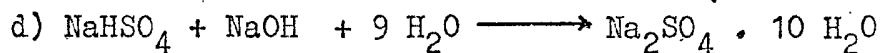
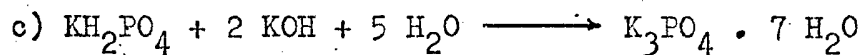
genutzt werden, z. B. zur thermischen Beladung entladener Speicher oder in Kombination mit den nachfolgend beschriebenen Varianten.

II. Neutralisation basischer oder saurer Salze

Zur Herstellung gesättigter Lösungen von Dinatriumphosphat-Dodekahydrat kann von folgenden Reaktionen ausgegangen werden:



Durch die Verwendung entsprechend verdünnter Laugen bzw. Säuren sowie durch die geschickte Ausnutzung der Neutralisations- und Verdünnungswärme gelingt es, die gesättigte Lösung des gewünschten Salzhydrates ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung herzustellen. Es sind lediglich relativ exakte Dosiervorrichtungen und ein Rühraggregat erforderlich. Dasselbe gilt auch für die nachstehenden Beispiele:



Die Vielfalt der Möglichkeiten hängt auch von der Art des gewünschten Salzhydrates und der korrespondierenden Säure ab.

So ist im Falle von Trikaliumphosphat-Heptahydrat nur eine Neutralisation mit Basen möglich, wobei als Aus-

9. 1. 1981

58 046 13

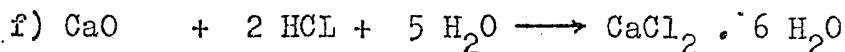
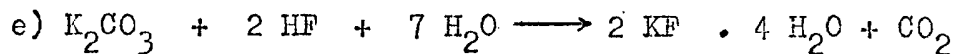
223945

- 7 -

gangsstoffe das Monokaliumdihydrogenphosphat und das Dikaliumhydrogenphosphat bzw. entsprechende Hydrate möglich sind.

Zur Herstellung von Salzen zweiwertiger Säuren, z. B. der Schwefelsäure, wird die Wahl der Möglichkeiten eingeschränkt. Es ist nur eine Neutralisationsreaktion mit entweder einer Lauge oder einer Säure möglich.

Zur Herstellung von gesättigten Lösungen solcher Hydrate, deren Säuren einwertig sind, wie Kaliumfluorid-Tetrahydrat, kommt als Ausgangsstoff ein mehr oder minder neutralisiertes Salz der gleichen Säure nicht in Frage. Als Ausgangsprodukte sind hier Oxide oder Carbonate nach folgendem Reaktionsschema einsetzbar:



Es ist selbstverständlich, daß nach diesem Prinzip auch gesättigte Lösungen von Salzen mehrwertiger Säuren gewonnen werden können.

Für den erfindungsgemäßen Zweck sind nur gesättigte Lösungen solcher Salze verwendbar, deren Phasenumwandlungspunkt größer ist als die Wärmekapazität von Wasser bei der entsprechenden Temperatur und die mindestens 3 Kristallwasser mehr enthalten als das nächst niedrigere Hydrat bzw. wasserfreie Salz.

Bei der Herstellung solcher gesättigten Lösungen, die sich als Latentwärmespeichermedien eignen und die durch Vorlage

9. 1. 1981

58 046 13

223 945

- 8 -

einer flüssigen Phase (Wasser, Säure, Lauge oder Lösung) und bei der Ausnutzung der Verdünnungs- und/oder Neutralisationswärme gewonnen werden, lassen sich nicht nur die vorstehend genannten Nachteile, die sich bei dem Aufschmelzen der handelsüblichen festen Salzhydrate ergeben, vermeiden, sondern es werden auch noch folgende Vorteile erzielt:

Die Herstellung läßt sich viel rascher durchführen und erfordert geringere Energieaufwendungen, da z. B. Wärmetransportstörungen vermieden werden.

Exakt definierte Ansätze und Produkte sind bequem herstellbar.

Die Verwendung industriell schwierig kristallin darzustellender und dadurch bedingt relativ teurer Salzhydrate wird umgangen.

Die automatische Regelung der Prozesse ist leicht möglich.

Die Homogenität ist in jedem Moment durch Rühren gewährleistet. Lange andauernde Nachhomogenisierung durch Auflösen niederer Hydrate entfällt damit.

Additive, wie Kristallisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitoren, Überschußwasser zum Ausgleich von Wasserverlusten usw. sind bequem einzubringen.

Durch den Einsatz von leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien wie Säuren und Laugen oder Carbonaten sind völlig neue wirtschaftliche Aspekte gegenüber der bisherigen Verwendung von Salzhydraten gegeben.

9. 1. 1981

58 046 13

223 945

- 9 -

Welcher von den oben angeführten Wegen bei der Beschickung von Latentwärmespeichern am günstigsten ist, hängt von der gewählten gesättigten Lösung und von den jeweils gegebenen Verhältnissen im Herstellerwerk des Speichers ab.

Die Variante II erfordert keine leistungsfähigen Kühl- oder Heizanlagen. Es braucht entweder nur Säure oder Lauge verwendet zu werden.

Gemäß Variante I geht man von den wirtschaftlich günstigsten Ausgangsstoffen aus. Außerdem läßt sich dieses Verfahren unter Energiegewinn durchführen. Allerdings ist als Lösevorrichtung ein etwas aufwendigerer, möglichst automatisch steuerbarer Reaktor und dessen qualifizierte Bedienung sinnvoll.

Die Herstellung der gesättigten Lösungen ist nicht an den Standort des Speichers gebunden. Es wird sogar in vielen Fällen günstig sein, die Lösung in bereits vorhandenen Anlagen mit der Problematik vertrauter Betriebe herzustellen und die fertige Lösung in geeigneten Behältern oder Kesselwagen zum Ort der Füllung zu transportieren. So ist z. B. die Herstellung einer gesättigten Dinatriumphosphat-Lösung in den Kristallisationsanlagen von Phosphatherstellern leicht zu handhaben. Der Transport von 60 bis 70 °C warmen Lösungen ist unproblematisch.

Das Wesen der vorliegenden Erfindung liegt also in der Verwendung der am gewünschten Umwandlungspunkt gesättigten Lösungen zur Beschickung von Latentwärmespeichern unter Nutzbarmachung der genannten Vorteile gegenüber den bisher bekannten Verfahren des Aufschmelzens bzw. Lösens handelsüblicher Salze.

9. 1. 1981

58 046 13

223945 - 10 -

Es ist auch ohne weiteres möglich, die gesättigten Lösungen auf poröses oder mikroporöses Trägermaterial aufzubringen, das zur Bildung einer Matrix, eines Kornbettes usw. verwendet werden kann, um das Wärmespeichermedium zu fixieren bzw. den Wärmeübergang Speichermedium/Transportmedium zu verbessern. Des Weiteren ist es auch möglich, die gesättigten Lösungen in Wärmebatterien oder Wärmepuffern einzusetzen, wobei dasselbe Prinzip zur Anwendung kommt.

Beispiel 1 - Vergleichsbeispiel

Ansatz: 5 kg handelsübliches Dinatriumphosphat-Dodekahydrat
(P_2O_5 -Gehalt: ca. 20 %), 25 g Wasser

Das Phosphat wurde in einer geschlossenen Polyethylenflasche in einem Trockenschrank aufgeschmolzen, nachdem zuvor zum Ausgleich des Verwitterungswassers 0,5 % Wasser zugegeben war. Der Schmelzvorgang dauerte bei 60 °C über 48 Stunden. In dem verwendeten Gefäß verringerte sich das ursprüngliche Schüttvolumen um mehr als die Hälfte (Schmelzvolumen).

Es resultierte oberhalb der Schmelztemperatur eine klare Lösung über ca. 10 % ausgefälltem Dinatriumphosphat-Heptahydrat und -Dihydrat. Erst intensives und längeres Rühren führte zur Auflösung der Niederschläge und der Homogenisierung der Schmelze.

Beispiel 2

(Variante I, a)

Ansatz: 2230 g 50 %ige Natronlauge
1650 g 83 %ige Phosphorsäure
1120 g Wasser

entsprechend 5 kg Dinatriumphosphat-Dodekahydrat

9. 1. 1981

58 046 13

223 945

- 11 -

In einem geschlossenen 5-l-Polyethylengefäß, das mit einem Tropftrichter, einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet war, wurde das Wasser vorgelegt und die Phosphorsäure zugegeben. Die Temperatur stieg auf ca. 45 °C. Die Zugabegeschwindigkeit der 50 %igen Natronlauge wurde mittels des Tropftrichters so geregelt, daß eine Temperatur von 85 °C nicht überschritten wurde. Bei gleichzeitiger intensiver Wasseraußenkühlung war so eine Präparationszeit von etwa einer halben Stunde nötig.

Es resultierte eine vollständig homogene, klare Dinatriumphosphat-Lösung, deren Überführung in einen Versuchsspeicher nach Abkühlung auf ca. 50 °C bequem möglich war.

Beispiel 3

(Variante II, -a, e)

Ansatz: 1605 g handelsübliches Trinatriumphosphathalhydrat (P_2O_5 -Gehalt ca. 40 %, produktionsbedingt 3 % Na_2CO_3 enthaltend,

585 g 83 %ige Phosphorsäure

2830 g Wasser

entsprechend 5 kg Dinatriumphosphat-Dodekahydrat

In einem mit einem Magnetrührer ausgerüsteten 5-l-Behälterglas wurde das Wasser vorgelegt und die Phosphorsäure zugegeben. Die Verdünnungswärme führte zur Temperaturerhöhung von ca. 2 °C. Die recht zügige Zugabe des Trinatriumphosphates erhöhte die Temperatur der Reaktionslösung auf ca. 60 °C. Diese Temperatur wurde während der Präparation in dem verwendeten Reaktionsgefäß, das weder geheizt noch gekühlt wurde, nicht wesentlich über- und unterschritten. Die

9. 1. 1981

58 046 -13

223 945

- 12 -

CO₂-Entwicklung war nicht störend und führte zu einem zusätzlichen Mischeffekt. Die vollständige Reaktion war etwa nach einer Viertelstunde abgeschlossen. Es resultierte eine klare, homogene Dinatriumphosphat-Lösung, die problemlos in Versuchsspeicher gefüllt werden konnte.

Beispiel 4

(Variante II, b)

Ansatz: 1675 g handelsübliches Mononatriumdihydrogen-
phosphat, wasserfrei
1120 g 50 %ige Natronlauge
2205 g Wasser

entsprechend 5 kg Dinatriumphosphat-Dodekahydrat

In einem mit einem Magnetprüher ausgerüsteten 5-l-Becherglas wurde Wasser vorgelegt und die 50 %ige Natronlauge zugegeben. Die Temperatur der Lösung stieg dabei von 25 auf ca. 50 °C. In relativ zügigem Tempo wurde das Mononatriumphosphatpulver eingebracht, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur 70 °C nicht überstieg. Nach ca. einer halben Stunde wurde eine vollständig klare Lösung erhalten.

Die in die Versuchsspeicher gefüllten Lösungen, gewonnen nach den Beispielen 2 bis 4, erstarrten unterhalb 35 °C unter Abgabe der latenten Wärme. Das Aufschmelzen führt zu rückstandslosen Flüssigkeiten.

9. 1. 1981
58 046 13

223 945

- 13 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Beschickung von Latentwärmespeichern mit Salzhydraten, deren Phasenumwandlungswärme größer ist als die Wärmekapazität des Wassers bei entsprechender Temperatur, gekennzeichnet dadurch, daß man in die Latentwärmespeicher eine am gewünschten Phasenumwandlungspunkt gesättigte Lösung einfüllt, die man durch Neutralisationsreaktionen und der ggf. erforderlichen Menge Wasser gewinnt, wobei mindestens eine Komponente flüssig ist.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als saure Komponente Säuren und/oder saure Salze mit Basen und als basische Komponente Laugen und/oder basische Salze mit Säuren umgesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß als basische Komponente Carbonate, Oxide oder Hydroxide eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man Lösungen einsetzt, die mit Zusätzen, wie Kristallisationsbeschleunigern, Korrosionsinhibitoren und/oder Stratifikationshemmern, versetzt sind.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man Lösungen mit leichtem Wasserüberschuß herstellt und einfüllt.