



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP F 28 D / 266 128 6

(22) 09.08.84

(45) 25.06.86

(71) Bauakademie der DDR, Institut für Heizung, Lüftung und Grundlagen der Bautechnik, 1125 Berlin, Plauener Straße, DD

(72) Ahrens, Wolfgang, Dr.-Ing.; Naumann, Rüdiger, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Emons, Hans-Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dr. h. c.; Voigt, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seltmann, Udo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Noack, Thomas, Dipl.-Ing., DD

(54) Latentwärmespeicher mit nicht zersetzend schmelzenden Stoffen

(57) Die Erfindung betrifft einen Latentwärmespeicher mit nicht zersetzend schmelzenden Stoffen mit großen Wärmeein- und -ausspeicherleistungen und ohne thermische Spannungen. Diese Speicher stellen wirkungsvolle Systeme zur Entlastung oder Ergänzung konventioneller Energieerzeugersysteme und zum Ausgleich zeitlicher Schwankungen zwischen Energieanfall und Energiebedarf dar. Sie sind vorzugsweise für die Anpassung von Wärmeverbrauchssystemen an Wärmenutzungsbedingungen vorgesehen. Erfindungsgemäß wird eine aktive Speicherfüllung, bestehend aus 4 Stoffsystemen, vorgeschlagen. Stoffsystem I besteht aus einem oder mehreren Stoffen mit wärmespeichernden Eigenschaften, die keine Zersetzungerscheinungen beim Schmelzen aufweisen. Stoffsystem II wird von einem Wärmetransportmittel gebildet, das das Stoffsystem I nicht oder nur bedingt zu lösen vermag. Oberflächenaktive Stoffe beinhaltet das Stoffsystem III, während Stoffsystem IV aus einem oder mehreren Keimbildnern besteht.

Erfindungsanspruch:

1. Latentwärmespeicher mit nicht zersetzend schmelzenden Stoffen mit einer aktiven und zu vermischenden Speicherfüllung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die aktive Speicherfüllung die vier Stoffsysteme I, II, III, IV enthält, wobei diese sich in einem an sich bekannten Speicherbehälter befinden und
- das Stoffsystem I aus einem oder mehreren Stoffen besteht, die aufgrund ihrer Umwandlungswärme und ihrer spezifischen Wärmekapazität wärmespeichernde Eigenschaften besitzen, beim Schmelzen keine Zersetzungserscheinungen aufweisen, z. B. eutektisch oder kongruent schmelzen, eine homogene Schmelze bilden, wie z. B. die eutektische Mischung aus $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Anteil von 50 bis 95 Vol.-% am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung.
 - das Stoffsystem II aus einem oder mehreren Komponenten enthaltenden Flüssigkeit als Wärmetransportmittel besteht, die das Stoffsystem I nicht oder nur bedingt zu lösen vermag, die Dichte des Stoffsystems II (ρ_{II}) und die Dichte der schmelzflüssigen Phase des Stoffsystems I (ρ_{I}) der Bedingung

$$\rho_{\text{I}} \leq \rho_{\text{II}}$$

genügt, der Dampfdruck des Stoffsystems I (p_{DI}) und der Dampfdruck des Stoffsystems II (p_{DII}) die Bedingung

$$p_{\text{DI}} \leq p_{\text{DII}}$$

erfüllt und sein Anteil am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung 3 bis 50 Vol.-% beträgt,

- das Stoffsystem III aus einem oder mehreren oberflächenaktiven Stoffen besteht und sein Anteil am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung 0,01 bis 5 Vol.-% beträgt,
- das Stoffsystem IV aus einem oder mehreren Keimbildnern besteht und sein Anteil am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung 0 bis 20 Vol.-% beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Latentwärmespeicher mit nicht zersetzend schmelzenden Stoffen stellen wirkungsvolle Systeme zur Entlastung oder Ergänzung konventioneller Energieerzeugersysteme und zum Ausgleich zeitlicher Schwankungen zwischen Energieanfall und Energiebedarf dar.

Der erfindungsgemäße Latentwärmespeicher ist deshalb vorzugsweise für die Anpassung von Wärmeverbrauchssystemen an die durch die Energiequellen diktierten Wärmenutzungsbedingungen, d. h. den zeitlichen Ausgleich zwischen Wärmeanfall und Wärmebedarf, sowie zur Akkumulation von Wärme vorgesehen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Konventionelle Wärmespeicher arbeiten vornehmlich auf der Basis fühlbarer bzw. sensibler Wärme.

Da die Wärmekapazität aller dafür verwendeten Speichermaterialien wie Wasser, Öl, Steine, Gußeisen, Magnesit, Erdreich u. ä. nur gering ist, führt der Einsatz solcher Speichersysteme insbesondere bei der Akkumulation großer Wärmemengen zu übergroßen Speichervolumina und zu unökonomischen Aufwandsverhältnissen. Aus praktischer Sicht besitzen die konventionellen Speichersysteme folgende wesentliche Nachteile:

- Das Laden oder Entladen des Speichers ist mit einer Erhöhung oder Erniedrigung der Speichertemperatur verbunden, die ein stetes — in der Praxis sehr nachteiliges — Gleiten der Speichertemperatur und der Wärmeübertragungsleistungen beim Laden und Entladen des Speichers und einen erhöhten Aufwand an einzusetzender Regelungstechnik nach sich zieht.
- Aufgrund der bei den Speichermaterialien allgemein vorhandenen niedrigen spezifischen Wärmekapazitäten ist das Masse-/Leistungsverhältnis im Vergleich mit dem nachfolgend beschriebenen Latentwärmespeicher sehr ungünstig.
- Die Speicherung großer Wärmemengen ist an große Speichervolumina gebunden, die technisch häufig nicht oder nur aufwendig realisierbar sind (Bau von zusätzlichen Umhausungen) oder die Kostenverhältnisse sehr nachteilig beeinflussen.
- Zur Reduzierung der Speichervolumina auf technisch beherrschbare Größenordnungen müssen große Temperaturdifferenzen zwischen Lade- und Entladezustand zugelassen und die dabei notwendige Erhöhung der Ladetemperatur über die erforderliche Vorlauftemperatur des Wärmeverbrauchssystems, sowie die Vernichtung der energetischen Qualität der Wärmequelle (Exergiegehalt) in Kauf genommen werden.
- Bei der Verwendung von Wasser, als dem am häufigsten genutzten Speichermaterial, wird die Speicherung großer Energiemengen besonders dann problematisch, wenn die für die technische Nutzung erforderliche Speichertemperatur an der oberen Temperaturgrenze des Wassers (drucklos bei ca. 90°C), wie z. B. für Heizungsanlagen 90/70°C, liegt. Eine Erhöhung der Speichereffektivität durch Erhöhung der Wassertemperatur ist drucklos nicht möglich und führt zu einem erheblichen technischen und apparativen Mehraufwand, der die ohnehin nachteiligen Kostenverhältnisse noch zusätzlich verschlechtert.

Eine Möglichkeit zur Überwindung dieser Nachteile bieten Speicher, die weniger auf der Basis fühlbarer Wärmen, sondern mehr auf der Basis latenter Wärmen, wie Schmelz- und Erstarrungswärmen, Verdampfungs- und Kondensationswärmen, Reaktionswärmen, Hydratisationswärmen, Lösungswärmen, Kristallisationswärmen u. ä. arbeiten.

Speicher dieser Art werden in der Literatur als „Latentwärmespeicher“ bezeichnet.

Diese Speicher haben gegenüber konventionellen Speichern folgende Vorteile:

- Beim Laden und Entladen bleibt die Speichertemperatur während der Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe in einem engen Bereich konstant.
- Die Wärmeübertragungsleistungen bleiben — in Abhängigkeit von der jeweiligen technischen Lösung — ebenfalls in einem engen Bereich konstant.
- Im Vergleich mit konventionellen Speichern ist das Wärmeaufnahmevermögen je nach verwendetem Speichermaterial und je nach der Breite des Gesamttemperaturbereiches innerhalb welchem sich die Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe vollzieht, zwischen 2 und 40mal größer.

Die augenscheinlichsten Verbesserungen stellen insbesondere solche Latentwärmespeicher dar, die auf der Grundlage von Schmelz- und Erstarrungswärmen arbeiten.

Für solche Speicher gibt es eine Reihe von Lösungen, welche im wesentlichen die mit schmelzbaren Materialien einher gehenden und bekannten wärmephysikalischen und physikalisch-chemischen Probleme beseitigen.

Hierzu gehören DE 2648678, DD-AP 154.125, OS 1928694, OS 2523234, OS 2517920 und OS 2517921, sowie WP C 09K/243619, die Verbesserungen hinsichtlich der stofflichen Aufbereitung der Speichermaterialien, der Unterbindung von Unterkühlungen, Stratifikationen u. ä. erbracht haben.

Noch nicht gelöst ist folgendes Problem:

Die Neigung verschiedener nicht zersetzend schmelzender, z. B. kongruent und eutektisch schmelzender Materialien, zu Verwachsungen der bei der Erstarrung entstehenden Kristalle zu großvolumigen Agglomeraten, welche sowohl beim Wärmeein- als auch beim Wärmeartrag zu stark verringerten Wärmeübertragungsleistungen, sowie zur Verkrustung, Undurchlässigkeit für die Schmelze, zu thermischen Spannungen und überhöhten Drücken im Speicherinneren führen. Darüber hinaus ist aus der Literatur bekannt, daß durch Zugabe von Fluor enthaltenden oberflächenaktiven Stoffen die Größe der bei der Erstarrung von inkongruent schmelzendem Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) entstehenden Kristalle vermindert werden kann. Ein entsprechendes Patent liegt mit US 4267879 vor.

Konkrete Lösungen für die Verringerung der Kristallgröße von nicht zersetzend (z. B. kongruent) schmelzenden Latentspeichermaterialien sind dagegen nicht bekannt.

Die Übertragung auf kongruent schmelzende Materialien, wie z.B. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ haben zu keinem Erfolg geführt.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, einen Latentwärmespeicher mit nicht zersetzend schmelzenden Stoffen mit großen Wärmeein- und -ausspeicherleistungen und ohne thermische Spannungen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Neigung verschiedener nicht zersetzend schmelzender, z. B. kongruent und eutektisch schmelzender Materialien zu Verwachsungen der bei der Erstarrung entstehenden Kristalle zu großvolumigen Agglomeraten als Ursache für geringe Wärmeein- und -austragsleistungen, sowie thermische Spannungen im Speicherinneren wird erfindungsgemäß durch eine aktive Speicherfüllung, bestehend aus 4 Stoffsystemen, unterbunden.

Stoffsystem I

Bestehend aus einem oder mehreren Stoffen, die aufgrund ihrer Schmelzwärme (oder allgemein Umwandlungswärme) und ihrer spezifischen Wärmekapazität Wärmespeichereigenschaften aufweisen, nicht zersetzend schmelzen und als Wärmespeichermaterial einsetzbar sind.

Der Anteil des Stoffsystems I am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung beträgt erfindungsgemäß 50 bis 95 Vol.-%.

Stoffsystem II

Bestehend aus einem oder aus mehreren Komponenten zusammengesetzten flüssigen Wärmetransportmedium, in dem das Stoffsystem I nicht oder nur bedingt lösbar ist. Dabei erfüllen die Dichte des Stoffsystems II (ρ_{II}) und die Dichte der schmelzflüssigen Phase des Stoffsystems I (ρ_I) erfindungsgemäß die Bedingung

$$\rho_I \leq \rho_{II}, \text{ z.B. } 0,8\rho_I,$$

wobei der Dampfdruck des Stoffsystems I (p_{DI}) und der Dampfdruck des Stoffsystems II (p_{DII}) erfindungsgemäß der Bedingung

$$p_{DI} \ll p_{DII}$$

genügen. Der Anteil des Stoffsystems II beträgt am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung des Speichers 3 bis 50 Vol.-%.

Stoffsystem III

Bestehend aus einem oder mehreren oberflächenaktiven Stoffen. Der Anteil des Stoffsystems III am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung des Latentwärmespeichers beträgt 0,01 bis 5 Vol.-%. Das Stoffsystem III hat die Aufgabe, beim Erstarren des Stoffsystems I kleine Kristalle zu bilden und Verwachsungen und/oder Verkrustungen zu verhindern.

Stoffsystem IV

Bestehend aus einem oder mehreren Keimbildnern, die aufgrund ihrer Gitterstruktur den Keimbildungsvorgang bewirken oder heterogene Keimbildung auslösen.

Erfindungsgemäß beträgt der Anteil des Stoffsystems IV am Gesamtvolumen der aktiven Speicherfüllung des Latentwärmespeichers 0 bis 20 Vol.-%.

Falls das Stoffsystem I nicht oder nur geringfügig unterkühlt, entfällt der Anteil des Stoffsystems IV an der aktiven Speicherfüllung.

Ausführungsbeispiel

Der erfindungsgemäße Latentwärmespeicher soll in seiner aktiven Speicherfüllung anhand des nachstehenden Beispiels vorgestellt werden:

Stoffsystem I: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als eutektisches Gemisch mit 70 Vol.-%

Stoffsystem II: Chlorbrommethan CH_2ClBr mit 28 Vol.-%

Stoffsystem III: Cordesin W mit 1 Vol.-%

Stoffsystem IV: Aktivkohle mit 1 Vol.-%

Das Wirken dieser Stoffsysteme soll anhand eines Latentwärmespeichers mit einem prinzipiellen Aufbau gemäß Abb. 1 erläutert werden.

Die 4 Stoffsysteme sind eingefüllt in einen druckdichten und wärmeisolierten Behälter 1, in Form einer Mischung als aktive Speicherfüllung, ein weiterer Wärmeübertrager 4 in einem nur vom Dampf des Stoffsystems II umgebenen Hohlraum 5.

Die Wärmezufuhr erfolgt über den von der Speicherfüllung umschlossenen Wärmeübertrager 3, der Wärmeentzug über den vom Wärmetransportmitteldampf umgebenen Wärmeübertrager 4.

Wärmezufuhr und Wärmeentzug laufen unter dreifachem Phasenwechsel ab.

Bei einer Wärmezufuhr oberhalb der Schmelztemperatur wird das Stoffsystem II verdampft. Beim Zusammentreffen mit noch nicht geschmolzenem Material des Stoffsystems I wird dieses kondensiert und das Stoffsystem I geschmolzen. Die vom Stoffsystem II abgegebene Kondensationswärme wird vom Stoffsystem I als Schmelzwärme aufgenommen.

Beim Wärmeentzug unterhalb der Schmelztemperatur wird wiederum Material des Stoffsystems II verdampft, in diesem Falle bei einem niedrigeren Druck als bei der Wärmezufuhr.

Die dazu erforderliche Verdampfungswärme wird dem Speichermaterial (Stoffsystem I) entzogen, welches dabei erstarrt. Der Dampf des Stoffsystems II wird am Wärmeübertrager 4 kondensiert und die frei werdende Kondensationswärme vom Wärmeübertrager aufgenommen.

Die Wärmeübertragung läuft in beiden Fällen unter intensiver Blasenbildung mit starker Durchmischung der Speicherfüllung ab, wodurch sich eine über das gesamte Speichermaterial gleichmäßig verteilte Wärmeaufnahme bzw. Wärmeabgabe ausbildet.

Dieser an sich bekannte Prozeß läuft bei nicht zersetzend schmelzenden Stoffen bei Abwesenheit des Stoffsystems III unter Bildung großvolumiger Agglomerate, Verwachsungen und Verkrustungen ab.

Durch Zugabe des Stoffsystems III werden diese vermieden. Es entstehen je nach Intensität der Blasenbildung und Menge des Stoffsystems III kleinvolumige Kristalle, die eine lockere und durchlässige Schüttung im Speicherinneren bilden.

Das Stoffsystem IV ist erforderlich, um beim Wärmeaustrag die Kristallbildung auszulösen und Unterkühlungen zu vermeiden.

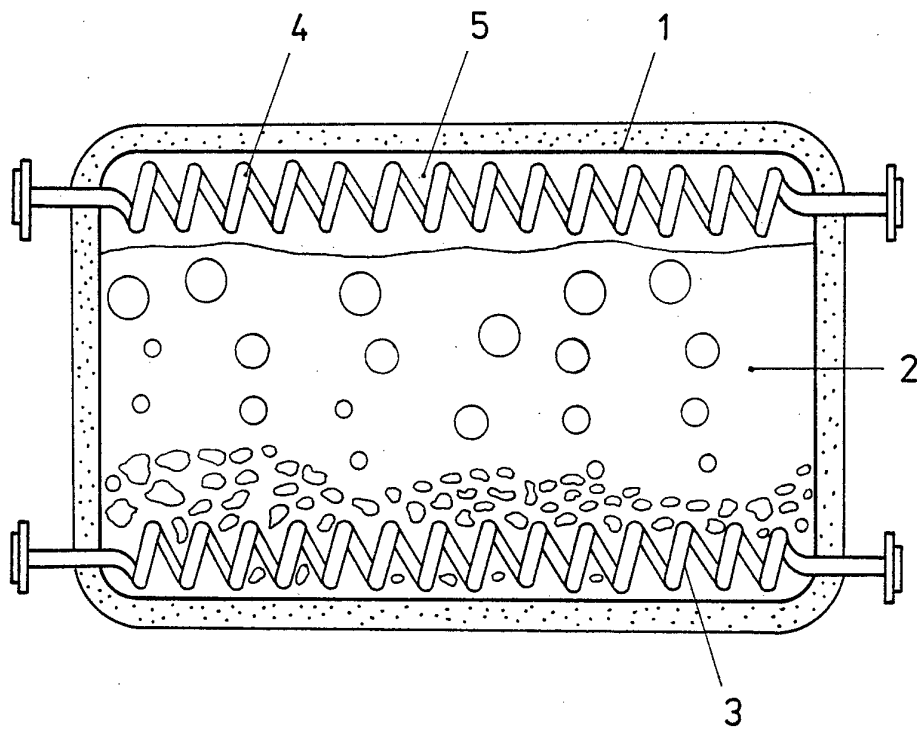


Abb.1