



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161007

(51) Int. Cl.⁴ C 09 K 5/06

(21) Patentsøknad nr. 842389
(22) Inngivelsesdag 14.06.84
(24) Løpedag 14.06.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE DOW CHEMICAL COMPANY,
2030 Dow Center, Abbott Road,
Midland, MI 48640, USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreferingsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 17.12.84
(44) Utlegningsdag 13.03.89
(72) Oppfinner GEORGE A. LANE, Midland, MI,
HAROLD E. ROSSOW, Midland,
MI, USA.

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 15.06.83, US, nr. 504763.

(54) Oppfinnelsens benevnelse MATERIALE MED REVERSIBEL
FLYTENDE-FASE/FASTFASE-
FORANDRING.

(57) Sammendrag Blanding med reversibel flytende-fase/fastfase-
forandring for lagring av energi, omfattende en blanding av
hydratisert kalsiumbromid ($\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hydratisert kalsium-
klorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) og et modifieringsmiddel valgt blant
KBr, KCl eller blandinger derav, for modifiering av den
semikongruente smelteopptreden hos blandingen under reduksjon
av dannelsen av krystallinske CaBr_2 - og CaCl_2 -hydrat-faser
bortsett fra heksahydrat-fasen. Blandingen er egnet over
et temperatur-område på fra 7 til 50°C og kan anvendes for
lagring av kulde eller varme eller som buffer eller varme-
undertrykkende middel for avpassing av døgnsvingninger i
omgivelsestemperaturen.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) patent nr. 3201314 (C 09 K 5/06),
Japansk (JP) patentskrift nr. 6004580 (C 09 K 5/00).

Oppfinnelsen angår et materiale med reversibel flytende-fase/fastfase-forandring (FFM) (faseforandringsmaterialer). Mer spesielt angår oppfinnelsen faseforandringsmaterialer for lagring av energi, omfattende en blanding av hydratisert kalsiumbromid ($\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) og hydratisert kalsiumklorid ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Ifølge oppfinnelsen inngår det i materialet et modifiseringsmiddel valgt blant KBr og blandinger av KBr og KCl.

Det modifiseringsmiddel som anvendes sammen med den hydratiserte $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blanding, er spesielt effektivt til modifisering av blandingens semikongruente smelteopptreden under reduksjon av dannelsen av andre krystallinske CaBr_2 - og CaCl_2 -hydratfaser enn heksahydratfasen.

Fortrinnsvis innbefatter FFM ifølge oppfinnelsen også et kimdannende middel som er spesielt effektivt til å redusere underkjøling av FFM til mindre enn 3°C under gjenvinning av den lagrede energi ved krystallisasjon. De kimdannende midler som er blitt funnet å være effektive i FFM ifølge oppfinnelsen, er valgt blant SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaO , SrBr_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrI_2 , BaI , BaCO_3 og blandinger derav.

Faseforandringsmaterialet ifølge oppfinnelsen er egnet over et vidt temperaturområde på fra 7 til 50°C og kan således anvendes (1) for lagring av "kulde" over et temperaturområde på fra 7 til 17°C , (2) for lagring av "varme" over et temperaturområde på fra 25 til 50°C og (3) som buffer eller temperatur-utjevningmiddel ved betydelige døgnsvingninger i omgivelses-temperaturområdet fra 17 til 27°C .

Faseforandringsmaterialer hvori smeltevarmen hos forskjellige hydratiserte salter benyttes, er velkjent i litteraturen. I ASHRAE Journal for september 1974, sider 38-45, vurderte M. Telkes i en artikkel med tittelen "Solar Energy Storage" de termiske, fysiske og andre betydningsfulle egenskaper hos FFM'er på basis av økonomi, anvendbarhet, korrosjon, giftighet og tilgjengelighet for installasjoner i stor målestokk. Blant de materialer som ble vurdert, var det forskjellige salt-hydrater og deres eutektika, innbefattende eutektika av natriumsulfat-dekahydrat (Glaubers Salt - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) som smelter ved den forholdsvis lave temperatur 13°C og er egnet for lagring av "kulde". Det nevnes et eutektikum som består av

161007

2

en blanding av natriumsulfatdekahydrat med ammoniumklorid (NH_4Cl) og natriumklorid (NaCl), som reduserer det normale smeltepunkt for natriumsulfat-dekahydrat fra 32 til 13°C . Boraks anvendes som kimdannende middel, og det tilsettes et uorganisk fortykningsmiddel for forhindring av bunnfelling.

Formålet med å lagre "kulde", som beskrevet av M. Telkes, er å minske topp-belastnings-kraftbehov hos luftkondisjoneringsanlegg, som kan medføre ulemper på varme sommerdager. Systemet anvender en varmepumpe-luftkondisjoneringsinnretning, som drives om natten, for lagring av "kulde" i FFM ved at det fryses ved en temperatur på 13°C . Om dagen når det trenges avkjøling frigis den lagrede "kulde" ved at romluft blåses gjennom varmevekslere som er fylt med faseforandringsmaterialet. På denne måte kan toppbelastningsbehov for elektrisk kraft minskes. Materialet er flytende-gjort etter at den lagrede "kulde" er trukket ut når natten nærmer seg og toppbelastningsbehovet for elektrisitet er over. Etter ca. kl. 22 gjenopptas driften av luftkondisjoneringsinnretningen, idet FFM avkjøles igjen og det stivner fullstendig henimot de tidligere morgentimer. "Kulde"-lagringsmaterialet anvendes således om igjen hver dag, etter behov.

FFM'er for anvendelse i et temperaturområde på mellom 3 og 11°C ble også undersøkt av S.I. Friedmann og J.C. Dudley som beskrevet i rapport NSF/RANN/SE/GI 27976/TR 72/9, med tittelen "Off-Peak Air Conditioning Using Thermal Energy Storage". august 1972. Her rapporterer forfatterne at salthydratet $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ smelter inkongruent, idet saltet er delvis løselig i krystallvannet. Forfatterne rapporterer også at langvarig opprettholdelse ved temperaturer under frysepunktet resulterte i at en ytterligere mengde vann diffundererte til det uhydratiserte salt, hvorved det ble dannet ytterligere krystallinsk salthydrat. Forskning pågikk deretter angående frysing av salthydrater i et forsøk på å gjøre den teoretiske mengde av den latente smeltevarme tilgjengelig. Dette arbeid innebar anvendelse av fortykningsmidler for forhindring av separasjon av den mettede væske og utfelling.

I ASME, 1. september 1977 utprøvet J. D. Meakin et al i en artikkel med tittelen "Coolness Storage in a Sodium Sulfate

Decahydrate Mixture" en kombinasjon av salter som M. Telkes hadde gitt rapport om for anvendelse som et FFM ved en temperatur på ca. 13°C. I tre uavhengige utprøvningskonkluderte forfatterne med at saltet oppførte seg som om det uoppløste vannfrie natriumsulfat ikke var istand til å forbindes med sitt hydratasjonsvann i løpet av en 8 timers hydratasjonsprosess. Som et resultat av dette var omdanningsvarmen mindre enn ventet. Forfatterne konkluderte til slutt med at det var vedvarende vanskeligheter ved måling av saltsystemets yteevne (natriumsulfat-dekahydrat), fordi oppvarmnings- og avkjølingshastigheter hadde en betydelig virkning på yteevnen. I det alt vesentlige fant forfatterne at varmelagringskapasiteten hos natriumsulfat-materialet bare var halvparten av det som var ventet ifølge teorien om "fullstendig diffusjon". Følgelig har natriumsulfat-dekahydrat blandet med andre salter for lagring av "kulde" ikke vist seg å være økonomisk effektivt selv ved tilsetning av fortykningsmidler for bekjempelse av tendensen hos FFM til å deles i lag, og avsetning av fast natriumsulfat på bunnen av beholderen.

Britisk patent nr. 1 531 953, utstedt til D. Doomernik, 15. november 1978, beskriver en kald akkumulator omfattende en beholder fylt med en eutektisk blanding og forsynt med varmeveksler-overflater som adskiller den eutektiske blanding fra passasje-ganger for et kjølemiddel som tjener som en innretning til å lede kjølemidlet gjennom passasje-gangene for henholdsvis flytende-gjøring (smelting) og frysing av den eutektiske blanding.

Doomernik rapporterer at store industrielle anlegg såsom slakterier må tilføre en stor mengde kulde i løpet av det tidsrom når kjøtt bringes inn i slakteriet og i en viss ekstratid deretter til den ønskede lave temperatur igjen er nådd. I de fleste tilfeller er imidlertid stor kjølekapasitet bare nødvendig i løpet av arbeidstiden, vanligvis i ca. 8 timer pr. dag, mens det i løpet av resten av tiden bare er nødvendig at det tilføres en tilstrekkelig mengde "kulde" til å kompensere for tap på grunn av ufullstendig isolasjon. I slike tilfeller gjør anvendelse av en kuldeakkumulator det mulig å anvende et mye mindre kjøleapparat, som imidlertid kan arbeide kontinuerlig.

Den ekstra "avkjøling" som fordres i løpet av topp-belastnings-timene kan da komme fra akkumulatoren. Den eutektiske blanding i akkumulatoren gjenfryses deretter i det tidsrom når det er lite tap av kulde fra fryseinnretningene. Følgelig rapporterer Doomernik at det er mulig å dra fordel av den billige natt-tariff for tilførsel for elektrisk strøm og på samme tid unngå de tilleggsavgifter som kan bli pålagt av et elektrisitets-tilførselselskap under høye topp-belastninger.

Doomernik refererer spesielt til eutektiske blandinger av vann med $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (som smelter ved en eutektisk temperatur på $5,2^\circ\text{C}$) med KCl (med en eutektisk temperatur på $10,7^\circ\text{C}$) og NH_4Cl (med en eutektisk temperatur på $15,8^\circ\text{C}$). Det er nevnt andre eutektiske blandinger som smelter ved temperaturer på fra 21 til 55°C .

Andre forskningsrapporter ifølge teknikkens stand som spesielt angår lagring av "kulde" er for eksempel japansk patent nr. 76/76183 tilhørende Mitsubishi Electric Corporation. Patentet beskriver et "kulde"-lagringsmateriale omfattende $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ blandet med $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{Sr}(\text{OH})_2$ med en smelte-temperatur på 12°C , og japansk publikasjon nr. 75/90582 tilhørende Mitsubishi Electric Corporation utgitt 19. juli 1975, som beskriver et kulde-lagringsmateriale med et smeltepunkt på 10°C og som omfatter en blanding av $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med ett eller flere additiver valgt blant FeCl_3 , NaCl , KCl og NH_4Cl .

Ingen av de forannevnte publikasjoner er rettet mot FFM'er omfattende blandinger av CaBr_2 og CaCl_2 . Mer spesielt beskriver ingen av disse publikasjoner FFM'er omfattende blandinger av CaBr_2 og CaCl_2 hvortil det er tilsatt et modifiseringsmiddel valgt blant KBr og blandinger av KBr og KCl .

Varmelagringsmaterialer er selvfølgelig velkjent fra litteraturen og er beskrevet av David Eissenberg og Charles Wyman i Solar Age, mai, 1980, sider 12-16, i en artikkel med tittelen "What's In Store for Phase Change". På side 16 oppregner Eissenberg et al forskjellige FFM'er som har vunnet bifall i industrien og i hjemmet, for eksempel paraffin, Glaubers salt og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med additiver. Disse FFM'er er egnede som varmelagringsmaterialer og har en faseforandrings-temperatur over området fra 18 til 46°C .

En omfattende omtale av FFM'er for anvendelse som materialer for lagring av termisk energi, er gitt i Solar Heat Storage, Latent Heat Materials av G.A. Lane, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983, sider 2-48, 143-148.

Det kan også refereres til (1) japansk patent nr. 81/08483, Mitsubishi Electric Corporation, publisert 28. januar 1981, som beskriver FFM omfattende $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og/eller $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ som er blandet med en liten mengde av et middel til forhindring av underkjøling såsom BaHPO_4 og andre bariumsalter. Blandingen stivner ved en temperatur på 22°C og utvikler en smeltevarme på $68,5 \text{ kal/cm}^3$ ved 29°C ; (2) japansk patentpublikasjon nr. 76/43387, Mitsubishi Electric Corporation, publisert 14. april 1976, for et materiale omfattende en blanding av $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med et smeltepunkt på 30°C og (3) japansk patent nr. 969 909, Hitachi Ltd., innvilget 31. august 1979, for et FFM av $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inneholdende forskjellige barium- og strontium-salter som krystallisasjonskimer for forhindring av underkjøling.

Ingen av de forannevnte publikasjoner beskriver FFM'er ifølge oppfinnelsen som smelter over det vide temperaturområde på fra 7 til 50°C og som består av blandinger av $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hvortil det er tilsatt et modifiseringsmiddel valgt fra KBr og blandinger av KBr og KCl for modifisering av den semikongruente smelteopptreden hos den hydratiserte $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blanding under reduksjon av dannelsen av andre krystallinske hydrat-faser enn $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -fasen.

Som nevnt ovenfor kan materialet ifølge oppfinnelsen også anvendes som termisk "buffer" for utjevning av døgn-variasjoner i temperaturen i området fra 17 til 27°C . Slike buffere eller varmeutjevningssmidler er spesielt egnet i passivt soloppvarmede bygninger eller konstruksjoner såsom veksthus eller drivhus. Overskudd av solenergi som er mottatt i løpet av dagen, anvendes til smelting eller delvis smelting av FFM. Om natten gjenvinnes denne energi ved at FFM fryses, og transporteres eller får stråle ut til annet temperert rom i bygningen for heving av temperaturen, dvs. for oppvarming av bygningen eller rommet.

Emnet termisk bufring og herfor egnede materialer er omtalt av Schneider et al. i meddelelsene i Journées

161007

6

Internationales d' Etude sur le Chauffage Solaire dans le Batiment, i Liege, Belgia, 12-14 september 1977, melding nr. 40.

Den foreliggende oppfinnelse angår et materiale med reversibel flytende-fase/fastfase-forandring med en smelte-temperatur på fra 5°C til 50°C, karakterisert ved at det omfatter en hydratisert blanding av 20-67 vekt% CaBr_2 , fra over null til 38 vekt% CaCl_2 , fra 28 til 50 vekt% vann, og et modifieringsmiddel valgt fra gruppen bestående av KBr og blandinger av KBr og KCl, hvilket modifieringsmiddel foreligger i en mengde som er større enn null og mindre enn 10 vekt% og tilstrekkelig til å modifisere den semikongruente smelteopptreden hos $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blandingen, hvorved dannelsen av krystallinske CaBr_2 - og CaCl_2 -hydrat-faser som ikke er heksahydrat-fasen, reduseres under størkning av materialet, og eventuelt ett eller flere kjernedannende midler i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere underkjøling av materialet til mindre enn 3°C under gjenvinning av den lagrede energi ved krystallisasjon.

I materialet ifølge den foreliggende oppfinnelse inngår det fortrinnsvis ett eller flere kjerne- eller kimdannende midler i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere underkjøling av materialet til mindre enn 3°C under krystallisasjonen. Fortrinnsvis tilsettes det kimdannende middel i en mengde som er større enn 0, men ikke over 5,0 vekt%. Mer foretrukket tilsettes det kimdannende middel i en mengde på fra 0,50 til 2,0 vekt%. Skjønt mengder som er større enn 5,0 vekt% kan være til stede i materialet uten at det ugunstig påvirker materialets funksjon, viser kimdannende midler i mengder større enn 5,0 vekt% i alminnelighet ingen ytterligere fordeler for reduksjon av underkjøling.

Betegnelsen "entalpi" som anvendt i det foreliggende definerer en termodynamisk funksjon for et system svarende til den indre energi pluss produktet av trykk og volum. Entalpi måles ved varmeinnholdet pr. masseenhed, for eksempel i kcal pr. kg.

Betegnelsen "kongruent smelting" som anvendt i det foreliggende kjennetegner en blanding av bestanddeler basert på hydratisert $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ hvor faste og flytende faser er i stabil likevekt ved smeltepunktet, dvs. at den faste fase

inneholder intet hydratisert CaBr_2 eller CaCl_2 bortsett fra heksahydratet eller faste oppløsninger derav, og den flytende fase inneholder, for hvert mol CaBr_2 og CaCl_2 , 6 mol vann pluss tilstrekkelig vann til dannelsen av det stabile hydrat av alle tilleggsmaterialer i oppløsningen.

"Semikongruent smelting" oppstår når et faseforandringsmateriale har to eller flere hydrat-former med forskjellige sammensetninger og smeltepunkter. Materialet kan omdannes til andre hydratformer før det skjer enten fullstendig smelting eller frysing, hvilket resulterer i et utvidet smeltepunktsområde. Dessuten er det et midlertidig tap i termisk lagringskapasitet. Kalsiumklorid-heksahydrat er et eksempel på et semikongruent smeltende faseforandringsmateriale.

"Inkongruent smeltende" faseforandringsmaterialer gir to adskilte faser ved smelting, dvs. en mettet oppløsning og en utfelling av et uløselig vannfritt salt. Hvis utfellingen bunnfelles fra oppløsningen, vil det vannfrie salt ikke hydratiseres fullstendig ved avkjøling og en del termisk lagringskapasitet vil tapes ved hver fryse/smelte-syklus. Inkongruent smelting, som observert for eksempel for natriumsulfat-dekahydrat, er et alvorligere problem fordi det kan resultere i kontinuerlig tap av latent varmelagringskapasitet.

Betegnelsen "underkjøling" henviser til en uoverensstemmelse mellom den temperatur ved hvilken frysing starter og smeltetemperaturen for et gitt flytende-fase/fastfaseforandringsmateriale når det avkjøles og oppvarmes under rolige betingelser.

Betegnelsen "eutektikum" eller "eutektisk blanding" betegner en blanding av to eller flere bestanddeler blandet i et slikt forhold at smeltepunktet for blandingen er lavere enn for hvert salt, og hele blandingen går over fra fast til flytende form og omvendt ved én og samme temperatur.

Betegnelsen "modifiseringsmiddel" innbefatter, i tillegg til KBr eller blandinger av KBr og KCl, forløpere for slike modifiseringsmidler som ikke ugunstig påvirker funksjonen av materialet ifølge oppfinnelsen. Mer spesielt er de modifiseringsmidler som det er referert til i det foreliggende, enten vannfrie eller hydratiserte kaliumsaltforløpere som vil

danne kaliumsaltet ved at de blir tilsatt til den hydratiserte $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blanding.

Det er blitt funnet at materialet ifølge oppfinnelsen også forbedres ved tilsetning av en liten mengde NaCl og/eller NaBr , som senker materialets frysepunkt.

Forurensninger kan også være tilstede i FFM ifølge oppfinnelsen i små mengder, dvs. ca. 3,0 vekt% eller mindre, forutsatt at slike forurensninger ikke ugunstig påvirker funksjonen av den hydratiserte $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blanding. Forurensninger kan for eksempel innbefatte LiCl , MgCl_2 eller kaliumsalter såsom CaCO_3 eller CaSO_4 .

For luftkondisjonering bør et FFM fortrinnsvis smelte ved en temperatur som er minst 5°C under temperaturen i et værelse eller rom slik at det kan oppnås effektiv varmeveksling mellom værelsesluften og kulde-lagringsmaterialet. Følgelig er det maksimale egnede FFM-smeltepunkt ved en værelsestemperatur på ca. 22°C , ca. 17°C . Etter som FFM's frysepunkt blir lavere, dvs. lavere enn ca. 5°C , øker det kjøleutstyr som anvendes for ladning av kuldelaagringen i størrelse og ytelse. Følgelig er et praktisk FFM-frysepunkt ikke under 7°C .

En utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse angår et materiale som er godt egnet for lagring av "kulde" hvilket smelter ved en temperatur påfra 7 til 17°C og mer spesielt et materiale som er hovedsakelig kongruent-smeltende. Det er blitt oppdaget at et FFM basert på en minimumssmeltingsblanding av $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ smelter ved en temperatur på ca. 16°C . Denne blanding er imidlertid ikke fullstendig kongruent-smeltende, siden det kan dannes noen tetrahydrat-krystaller under frysingen, hvorved FFM's lagringskapasitet reduseres. Denne mangel ble overvunnet ved at man tilsatte et egnet kaliumsalt, nemlig KBr eller en blanding av KBr og KCl til hovedmaterialet.

Eksempler på FFM som er spesielt godt egnet for lagring av "kulde" og som smelter i temperaturområdet fra 7 til 17°C , er de følgende, ordnet i rekkefølge etter som de er foretrukket, idet eksempel 3A er den mest foretrukkede sammensetning.

Eksempel 1A

CaBr_2 - fra 28 til 43 vekt%,
 CaCl_2 - fra 14 til 31 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - i en mengde på mer enn 0 og mindre enn 10 vekt%,
 H_2O - resten opp til 100 vekt%.

Eksempel 2A

CaBr_2 - fra 30 til 41 vekt%,
 CaCl_2 - fra 18 til 26 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 2 til 5 vekt%,
 H_2O - resten opp til 100 vekt%.

Eksempel 3A

CaBr_2 - fra 32 til 37 vekt%,
 CaCl_2 - fra 20 til 24 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 3 til 4 vekt%,
 H_2O - resten opp til 100 vekt%.

Eksempler på FFM'er som er spesielt godt tilpasset som varmelagringsmaterialer som smelter i området fra 25 opp til 50°C, er de følgende, ordnet i rekkefølge etter som de er foretrukket, idet eksempel 3B er den mest foretrukkede sammensetning.

Eksempel 1B

CaBr_2 - fra 47 til 67 vekt%,
 CaCl_2 - mer enn 0 men mindre enn 10 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - i en mengde på mer enn 0 og mindre enn 10 vekt%,
 H_2O - fra 29 til 43 vekt%.

Eksempel 2B

CaBr_2 - fra 50 til 66 vekt%,
 CaCl_2 - mer enn 0 men mindre enn 10 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 2 til 5 vekt%,
 H_2O - fra 29 til 43 vekt%.

161007

10

Eksempel 3B

CaBr₂ - fra 52 til 65 vekt%,
CaCl₂ - mer enn 0 men mindre enn 10 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 3 til 4 vekt%,
H₂O - fra 33 til 36 vekt%.

Eksempler på FFM'er som er spesielt godt tilpasset som temperatur-buffere eller varmeutjevningssmidler i passivt solenergi-oppvarmede konstruksjoner, og som smelter i temperaturområdet fra 17 til 27°C er de følgende, ordnet i rekkefølge etter som foretrekkes, idet eksempel 3C er den mest foretrukkede sammensetning.

Eksempel 1C

CaBr₂ - fra 38 til 55 vekt%,
CaCl₂ - fra 10 til 25 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - i en mengde på mer enn 0 og mindre enn 10 vekt%,
H₂O - fra 29 til 43 vekt%.

Eksempel 2C

CaBr₂ - fra 42 til 55 vekt%,
CaCl₂ - fra 10 til 17 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 2 til 5 vekt%,
H₂O - fra 36 til 40 vekt%.

Eksempel 3C

CaBr₂ - fra 46 til 52 vekt%,
CaCl₂ - fra 10 til 15 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 2 til 5 vekt%,
H₂O - fra 37 til 39 vekt%

Eksempler på FFM'er som er spesielt godt tilpasset som temperatur-buffere eller varmeutjevningssmidler i passivt solenergi-oppvarmede konstruksjoner, og som smelter i temperaturområdet fra 17 til 27°C, er de følgende, ordnet i rekkefølge etter som de er foretrukket, idet eksempel 6C er den mest foretrukkede sammensetning.

Eksempel 4C

CaBr₂ - fra 20 til 28 vekt%,
CaCl₂ - fra 21 til 38 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - i en mengde på mer enn 0 og mindre enn 10 vekt%,
H₂O - resten opp til 100 vekt%.

Eksempel 5C

CaBr₂ - fra 20 til 28 vekt%,
CaCl₂ - fra 25 til 36 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 2 til 5 vekt%,
H₂O - resten opp til 100 vekt%.

Eksempel 6C

CaBr₂ - fra 20 til 28 vekt%,
CaCl₂ - fra 28 til 35 vekt%,
KBr eller KBr/KCl - fra 3 til 4 vekt%,
H₂O - resten opp til 100 vekt%.

Skjønt mengden av KBr eller KBr + KCl som er til stede i ovennevnte materialer er angitt å være større enn 0 vekt%, skal den være tilstrekkelig til å forbedre FFM's fryseopptreden. Det er blitt funnet at en mengde på mer enn 10 vekt% i alminnelighet ikke har noen tilleggsfordel for FFM's fryseopptreden.

Unngåelsen av underkjøling under krystallisasjonen av hydratiserte FFM'er ved tilsetning av forskjellige kimdannende midler, er rent generelt kjent i litteraturen. I tillegg til publikasjoner som tidligere er anført, vises det her til japansk patent 76-70 193 (Mitsubishi Electric Corporation) og svensk patent nr. 410 004, utstedt 3. januar 1980. De lagringsmaterialer som er beskrevet i disse publikasjoner, er basert på et CaCl₂·6H₂O-materiale. Det vises også til søkerens US-patentsøknader nr. 364 159, inngitt 31. mars 1982 og nr. 417 275, inngitt 13. september 1982, begge søknader av G. A. Lane, et al.

Kjernedannende midler som er blitt funnet å være effektive i FFM ifølge oppfinnelsen, er barium- og strontium-salter eller

161007

12

blandinger derav. Egnede kjernedannende midler er SrCl_2 , Ba(OH)_2 , BaO , SrBr_2 , Sr(OH)_2 , SrI_2 , BaI_2 , BaCO_3 , SrCO_3 og blandinger derav.

De følgende eksempler illustrerer effektiviteten av materiale med reversibel flytende-fase/fastfase-forandring ifølge oppfinnelsen for lagring av energi basert på blandinger av hydratisert CaBr_2 og CaCl_2 .

Eksempel 7

Dette eksempel er ikke et eksempel på oppfinnelsen, men er medtatt for å vise hvordan en minimums-smeltingsblanding av $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ble identifisert. En beholder med smeltet $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ble avkjølt inntil det var blitt dannet en vesentlig mengde krystaller og det var blitt etablert en likevekt. Smeltet $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ble deretter tilsatt i porsjoner, idet likevekt fikk etableres etter hver tilsetning. Ved likevektstilstanden ble likevektstemperaturen i den flytende fase bestemt, og dens sammensetning ble bestemt ved kjemisk og instrument-analyse. Minimumssmeltningsmaterialet ble funnet ved en temperatur på $15,8^\circ\text{C}$ og inneholdt 54,0 vekt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og 46,0 vekt% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Eksempel 8

Dette eksempel er heller ikke et eksempel på oppfinnelsen, men viser at minimumssmeltningsmaterialet ifølge eksempel 7 er semikongruent-smeltende, dvs. at ved likevekt krystalliserer tetrahydrat-stoffet i begynnelsen før heksahydrat-krystaller begynner å dannes. En beholder med den følgende smeltede saltblanding omfattende 32,0 vekt% CaBr_2 , 21,0 vekt% CaCl_2 og 47,0 vekt% H_2O ble laget og avkjølt inntil det var dannet en vesentlig mengde krystaller og likevekt var blitt etablert. Et smeltet materiale med en sammensetning på 38,0 vekt% CaBr_2 , 25,3 vekt% CaCl_2 og 36,7 vekt% H_2O ble deretter tilsatt inkrementelt, idet likevekt fikk innstilles etter hver tilsetning og likevektstemperaturen og væskesammensetningen ble bestemt. Ut fra de data som således ble fremskaffet ble heksahydrat- og tetrahydrat-likvidi oppnådd, og deres skjæringspunkt, det peritektiske punkt, ble funnet å være ved $16,3^\circ\text{C}$, og materialet

ble ved analyse funnet å inneholde 6,27 mol vann pr. gram-atom kalsium. Ved et forhold på 6,00 mol vann pr. gram-atom kalsium ble tetrahydrat-likvidus funnet å være ved en temperatur på 19,3°C. Således må heksahydrat-materialet avkjøles med ca. 3,0°C, under dannelse av tetrahydrat-krystaller ved likevekt, før heksahydrat-krystallene kan begynne å dannes. Denne segregering av materialet forårsaker redusert varmelagringskapasitet hos FFM.

Eksempel 9

Dette forsøk er et eksempel på oppfinnelsen og ble utført på samme måte som eksempel 7, bortsett fra at utgangsmaterialet var $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mettet med KBr og det materiale som ble tilsatt inkrementelt, var $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mettet med KCl. Minimumssmeltningsmaterialet ble funnet ved en temperatur på 14,6°C, og materialet inneholdt 53,9 vekt% $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 42,9 vekt% $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,9 % KBr og 1,3 % KCl.

Eksempel 10

Dette forsøk er et eksempel på oppfinnelsen og ble utført på samme måte som eksempel 8, bortsett fra at utgangsmaterialet hadde den følgende sammensetning: 32,9 vekt% CaBr_2 , 19,7 vekt% CaCl_2 , 41,4 vekt% H_2O , 3,0 vekt% KBr og 3,0 vekt% KCl. En blanding med den følgende sammensetning ble tilsatt inkrementelt: 37,5 vekt% CaBr_2 , 22,5 vekt% CaCl_2 , 33,9 vekt% H_2O , 3,0 vekt% KBr og 3,0 vekt% KCl. I dette eksempel ble imidlertid heksahydrat- og tetrahydrat-likvidi funnet å skjære hverandre ved et eutektisk (snarere enn peritektisk) punkt ved en temperatur på 14,7°C. Forholdet mellom vann og kalsium var ca. 5,9 mol vann pr. gram-atom kalsium. Videre ble heksahydrat-likvidus ved et forhold på 6,00 mol vann pr. gram-atom kalsium funnet å være en temperatur på 14,7°C, hvilket anga et kongruent-smeltende system uten noen tetrahydrat-dannelse ved likevekt.

Eksempel 11

Dette forsøk er et eksempel på oppfinnelsen og ble utført på samme måte som eksempel 8, bortsett fra at utgangsmaterialet hadde følgende sammensetning: 43,4 % CaBr_2 , 13,3 % CaCl_2 ,

161007

14

39,7 % H_2O , 2,7 % KBr , 0,9 % KCl , og det materialet som ble tilsatt inkrementelt, hadde følgende sammensetning: 46,0 % CaBr_2 , 13,6 % CaCl_2 , 36,7 % H_2O , 2,7 % KBr og 0,9 % KCl . Heksa-hydrat- og tetrahydrat-likvidi ble funnet å skjære hverandre ved en temperatur på $19,7^\circ\text{C}$ og ved ca. 6,09 mol vann pr. gram-atom kalsium, hvilket anga et system hvori det dannes meget lite tetrahydrat.

Eksempel 12

Dette forsøk er et eksempel på oppfinnelsen og ble utført på samme måte som eksempel 8, bortsett fra at utgangsmaterialet hadde følgende sammensetning: 48,0 vekt% CaBr_2 , 9,6 vekt% CaCl_2 , 38,4 vekt% H_2O , 3,3 vekt% KBr og 0,8 vekt% KCl , og det materiale som ble tilsatt inkrementelt, hadde sammensetningen: 51,1 vekt% CaBr_2 , 10,2 vekt% CaCl_2 , 35,1 vekt% H_2O , 2,9 vekt% KBr og 0,7 vekt% KCl . Heksa-hydrat- og tetrahydrat-likvidi ble funnet å skjære hverandre ved en temperatur på 24°C og ved ca. 5,8 mol vann pr. gram-atom kalsium, hvilket anga et system hvori det ikke vil dannes noe tetrahydrat ved likevekt.

Eksempel 13

Dette eksempel er et eksempel på oppfinnelsen og ble utført på samme måte som eksempel 7, bortsett fra at utgangsmaterialet var $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mettet med KBr og NaBr , og det materiale som ble tilsatt inkrementelt, var $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mettet med KCl og NaCl . Minimumssmeltingsmaterialet ble funnet ved en temperatur på $14,2^\circ\text{C}$ og materialet inneholdt 24,7 vekt% CaBr_2 , 30,4 vekt% CaCl_2 , 2,0 vekt% KBr , 2,5 vekt% KCl , 0,2 vekt% NaBr , 0,2 vekt% NaCl og 40,0 vekt% H_2O . Dette materiale er forbedret i forhold til materialet ifølge eksempel 9 ved at tilsetning av NaBr og/eller NaCl har nedsatt smeltetemperaturen.

Eksempel 14

Dette forsøk er et eksempel på oppfinnelsen, hvor en prøve som inneholdt 34,57 vekt% CaBr_2 , 21,98 vekt% CaCl_2 , 40,19 vekt% H_2O , 1,90 vekt% KBr og 1,36 vekt% KCl ble delt i flere porsjoner og smelte/fryse-forsøket ble utført. En av porsjonene ble utprøvet uten noen additiver, men forskjellige kimdannende

midler ble tilsatt til de andre porsjoner ved et nivå på 0,5 vekt% for bestemmelse av effektiviteten av slike kimdannende midler i blandingen. I hvert tilfelle ble det indusert 10 fryse-tine-sykluser ved at en glassbeholder med 80 g av materialet vekselvis ble neddykket i isvann og romtemperatur. Temperaturen i prøven ble bestemt ved hjelp av et termoelement anbrakt i midten av prøven. For hver fryse-syklus ble graden av underkjøling (kjøling under smeltepunktet før krystallisasjon fant sted) notert, og gjennomsnittet av disse verdier for de 10 sykluser ble beregnet. Tabell I oppsummerer de data som ble oppnådd ved tilsetning av utvalgte kimdannende midler.

TABELL I

Virkning av kimdannende midler på underkjøling

<u>Kimdannende middel</u>	<u>Smeltepunkt, °C</u>	<u>Underkjøling, °C</u>
Ingen	13-15	3,4
SrCl ₂	13-15	1,0
Ba(OH) ₂	12-15	1,1
BaO	12-15	1,2
SrBr ₂	13-16	1,4
Sr(OH) ₂	13-15	2,1
SrI ₂	12-15	2,6
BaI ₂	13-14,5	2,8
BaCO ₃	14-15	2,9

Alle de kimdannende additiver som er oppregnet i tabell I, ble funnet å være effektive til å redusere underkjøling av FFM ifølge den foreliggende oppfinnelse.

161007

16

P a t e n t k r a v :

1. Materiale med reversibel flytende-fase/fastfase-forandring med en smeltetemperatur på fra 5°C til 50°C, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter en hydratisert blanding av 20-67 vekt% CaBr_2 , fra over null til 38 vekt% CaCl_2 , fra 28 til 50 vekt% vann, og et modifiseringsmiddel valgt fra gruppen bestående av KBr og blandinger av KBr og KCl, hvilket modifiseringsmiddel foreligger i en mengde som er større enn null og mindre enn 10 vekt% og tilstrekkelig til å modifisere den semikongruente smelteopptreden hos $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ -blandingen, hvorved dannelsen av krystallinske CaBr_2 - og CaCl_2 -hydrat-faser som ikke er heksahydrat-fasen, reduseres under størkning av materialet, og eventuelt ett eller flere kjerne-dannende midler i en mengde som er tilstrekkelig til å redusere underkjøling av materialet til mindre enn 3°C under gjenvinning av den lagrede energi ved krystallisasjon.
2. Materiale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kjernedannende middel er tilsatt i en mengde som er større enn null, men ikke over 5,0 vekt%.
3. Materiale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kjernedannende middel er valgt fra gruppen bestående av SrCl_2 , Ba(OH)_2 , SrBr_2 , Sr(OH)_2 , SrI_2 , BaI_2 , BaO , BaCO_3 og blandinger derav.
4. Materiale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at vann foreligger i en mengde mellom 28 vekt% og 6,0 mol vann pr. mol kalsiumsalt eller i en mengde mellom 6,14 mol vann pr. mol kalsiumsalt og 50 vekt% vann.