Diplomarbeit

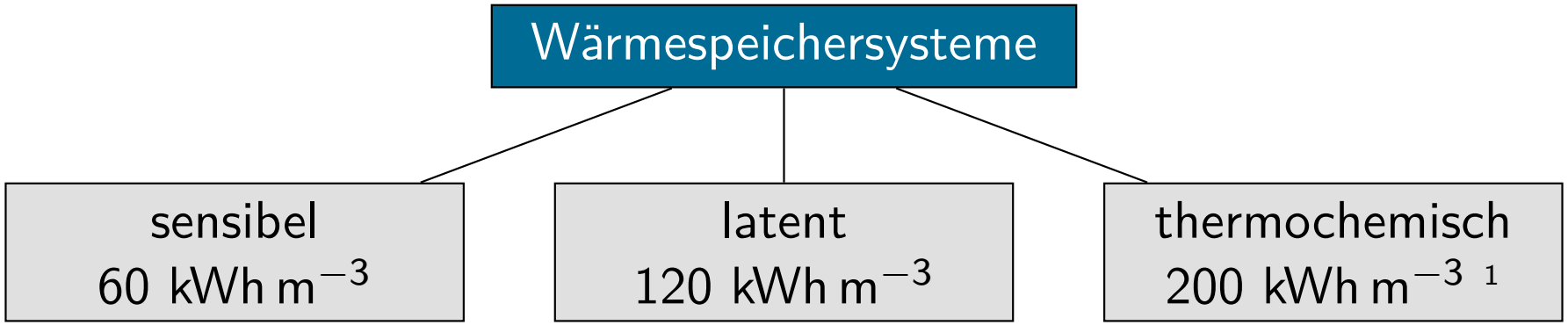
Charakterisierung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit von Kompositmaterialien auf die thermochemische Wärmespeicherung

Florian Kleiner

Bauhaus-Universität Weimar

Motivation

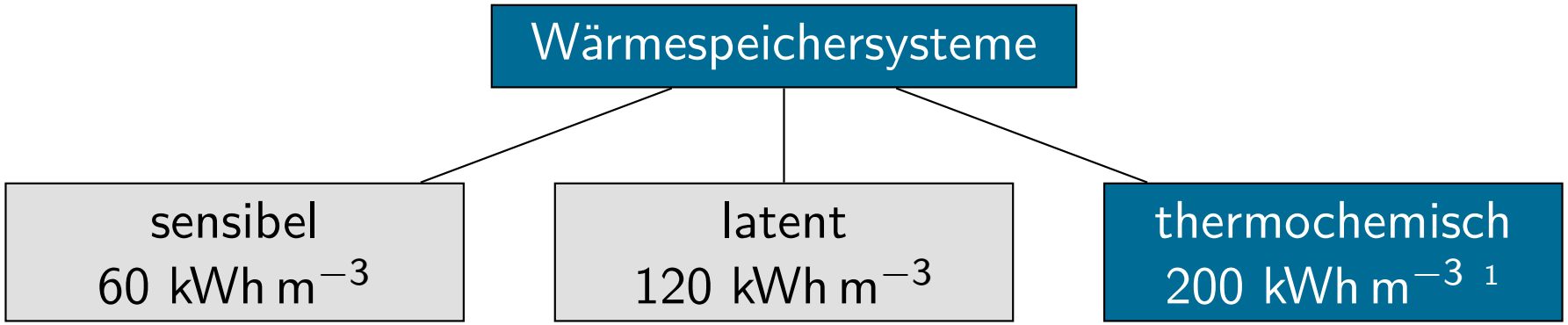
- Wärmespeicher für Solarthermie gewinnen zunehmend an Bedeutung



[1] BINE Informationsdienst, Thermochemische Speicher, **2001**

Motivation

- Wärmespeicher für Solarthermie gewinnen zunehmend an Bedeutung

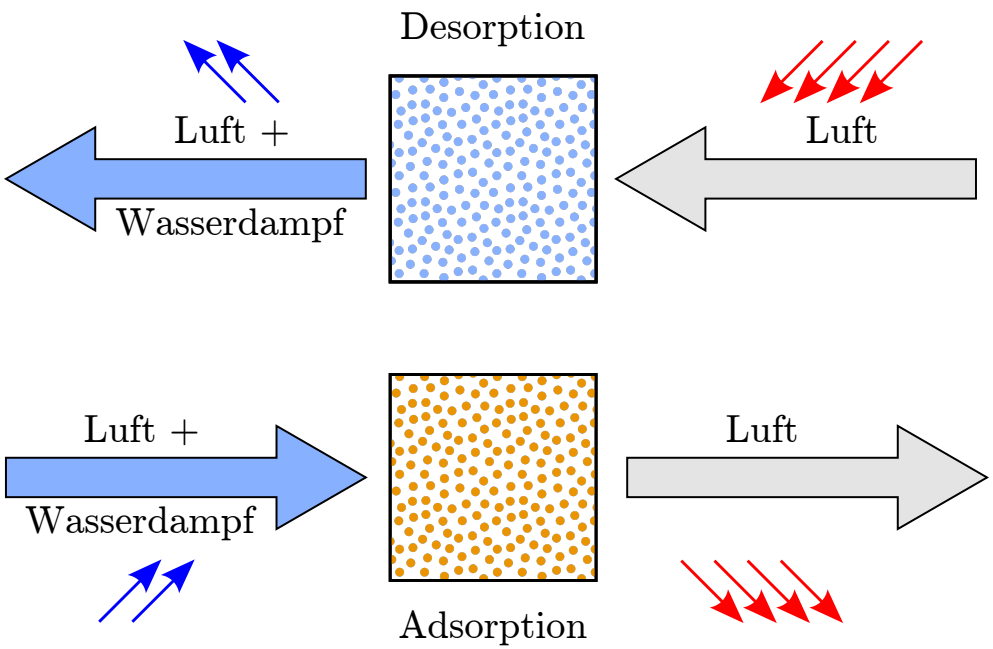


- physikalisch (Adsorption, oberflächliche Wasseranlagerung)
- chemisch (Absorption, Einlagerung des Wassers in der Kristallstruktur)

[1] BINE Informationsdienst, Thermochemische Speicher, **2001**

Thermochemische Wärmespeicherung

$$\text{Sorbens} + \text{Sorptiv} \underset{\text{Desorption}}{\overset{\text{Sorption}}{\rightleftharpoons}} \text{Sorbens} \cdot \text{Sorptiv} + Q$$



- offenes System[2]

[2] nach: K. Posern, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, **2012**

Problemstellung

- Salzhydrate verklumpen mit der Zeit
- Herstellung von Kompositmaterialien
- Trägermaterial sollte selbst einen Beitrag zur Wärmespeicherung leisten

Problemstellung

- Relevanter Temperaturbereich: 20 bis 130°C
- Thermodynamische Daten der Materialien sind zur Optimierung der Speichersysteme notwendig:
  - Spezifische Wärmekapazität c, $[\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}]$
  - Temperaturleitfähigkeit a, $[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
  - Wärmeleitfähigkeit λ, $[\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}]$

$$\lambda = \rho \cdot c \cdot a$$

Untersuchte Salzhydrate für Kompositherstellung

- Magnesiumsulfat-Hydrate
  - Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) – 84 % r.F. bei RT
  - Hexahydrit ($MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$) – 75 % r.F. bei 50°C
  - Starkeyit ($MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$) – 10 % r.F. bei 40°C

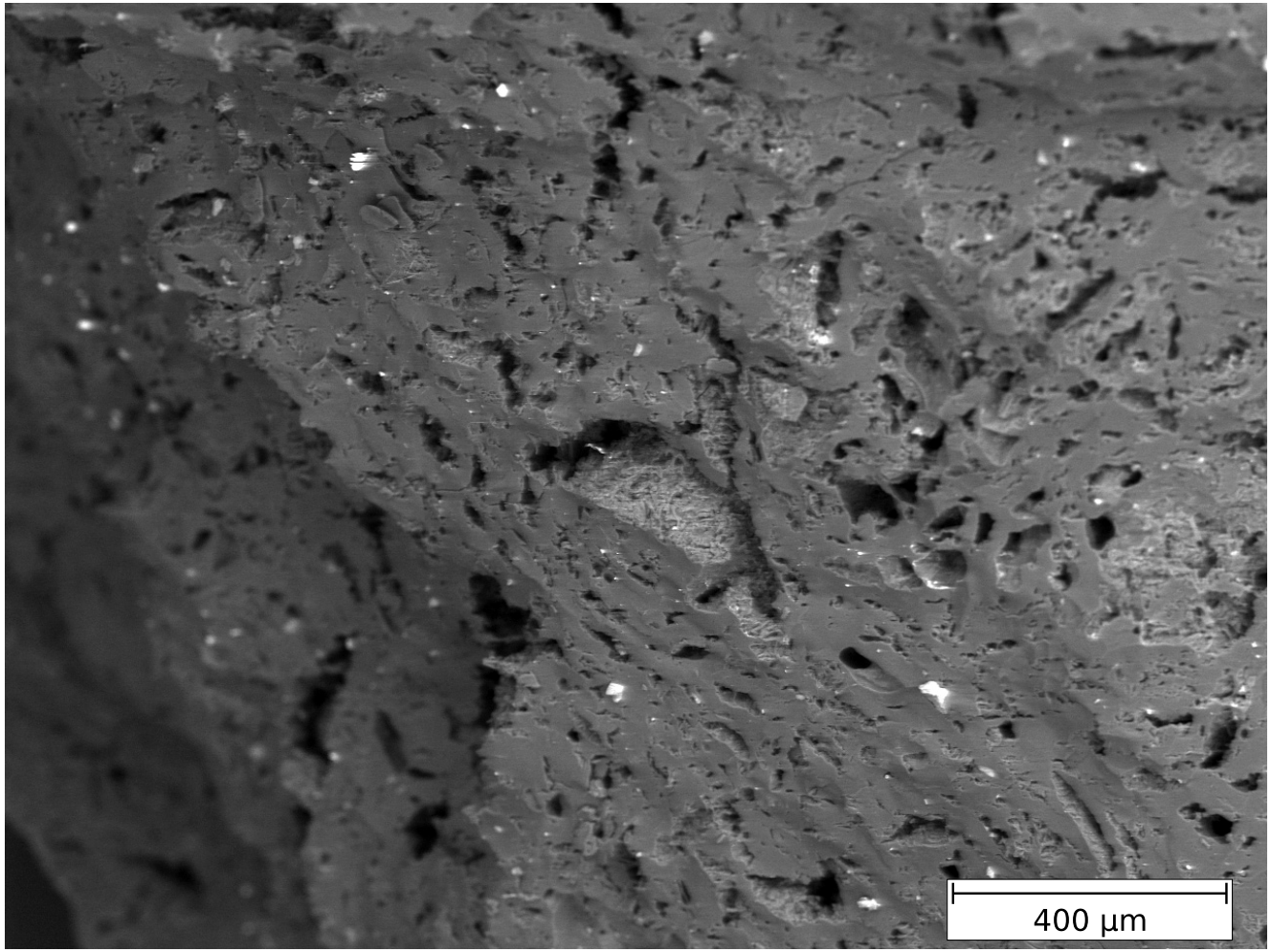
Untersuchte Salzhydrate für Kompositherstellung

- Magnesiumsulfat-Hydrate
  - Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) – 84 % r.F. bei RT
  - Hexahydrit ($MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$) – 75 % r.F. bei 50°C
  - Starkeyit ($MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$) – 10 % r.F. bei 40°C
- Zinksulfat-Hydrate
  - Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$) – 84 % r.F. bei RT
  - Gunningit ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) – 10 % r.F. bei 40°C

Untersuchte Salzhydrate für Kompositherstellung

- Magnesiumsulfat-Hydrate
  - Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) – 84 % r.F. bei RT
  - Hexahydrit ($MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$) – 75 % r.F. bei 50°C
  - Starkeyit ($MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$) – 10 % r.F. bei 40°C
- Zinksulfat-Hydrate
  - Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$) – 84 % r.F. bei RT
  - Gunningit ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) – 10 % r.F. bei 40°C
- NaCl und KCl als Referenzmaterialien

Aktivkohlegranulat



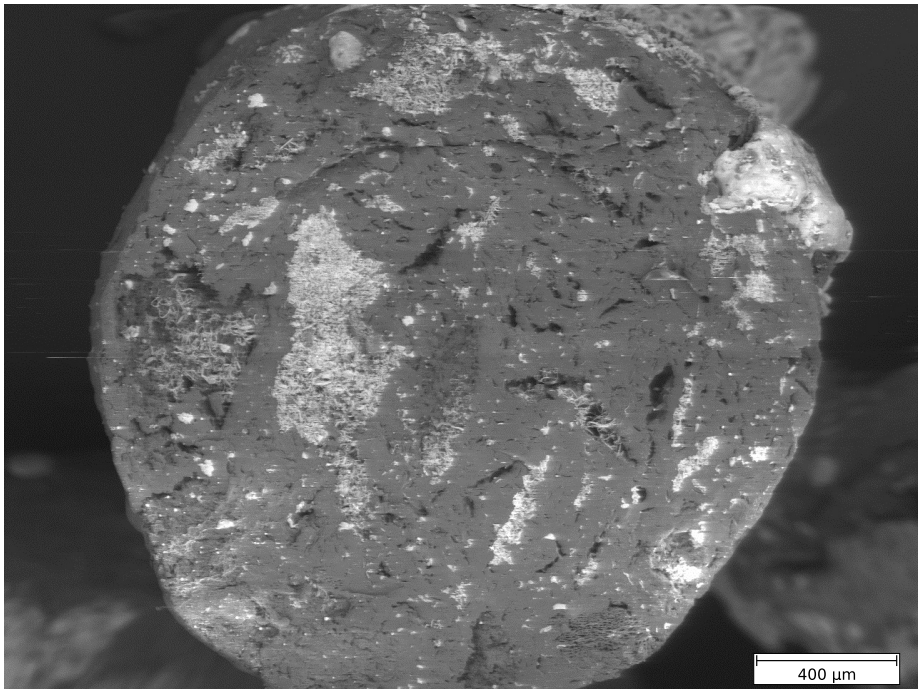
- REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Aktivkohlegranulatkorns

Kompositherstellung

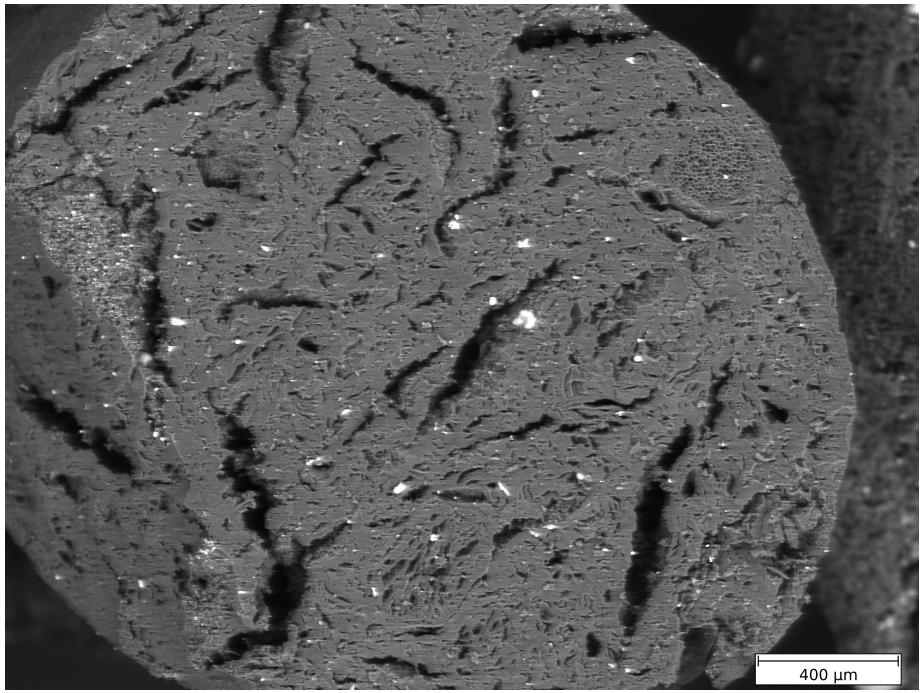
- Tränkung der Aktivkohle mit Salzlösung
- Tränkbedingungen
  - hohe Konzentration der Salzlösung
  - erhöhte Lösungstemperatur bei der Tränkung (80°C)
  - 30-minütige Lagerung bei Unterdruck
  - langsame Trocknung des Kompositmaterials (bei 40°C)
- Salzgehalt zwischen 15 und 30 % (Hydratstufe nicht feststellbar)

Komposit

Aktivkohle + NaCl

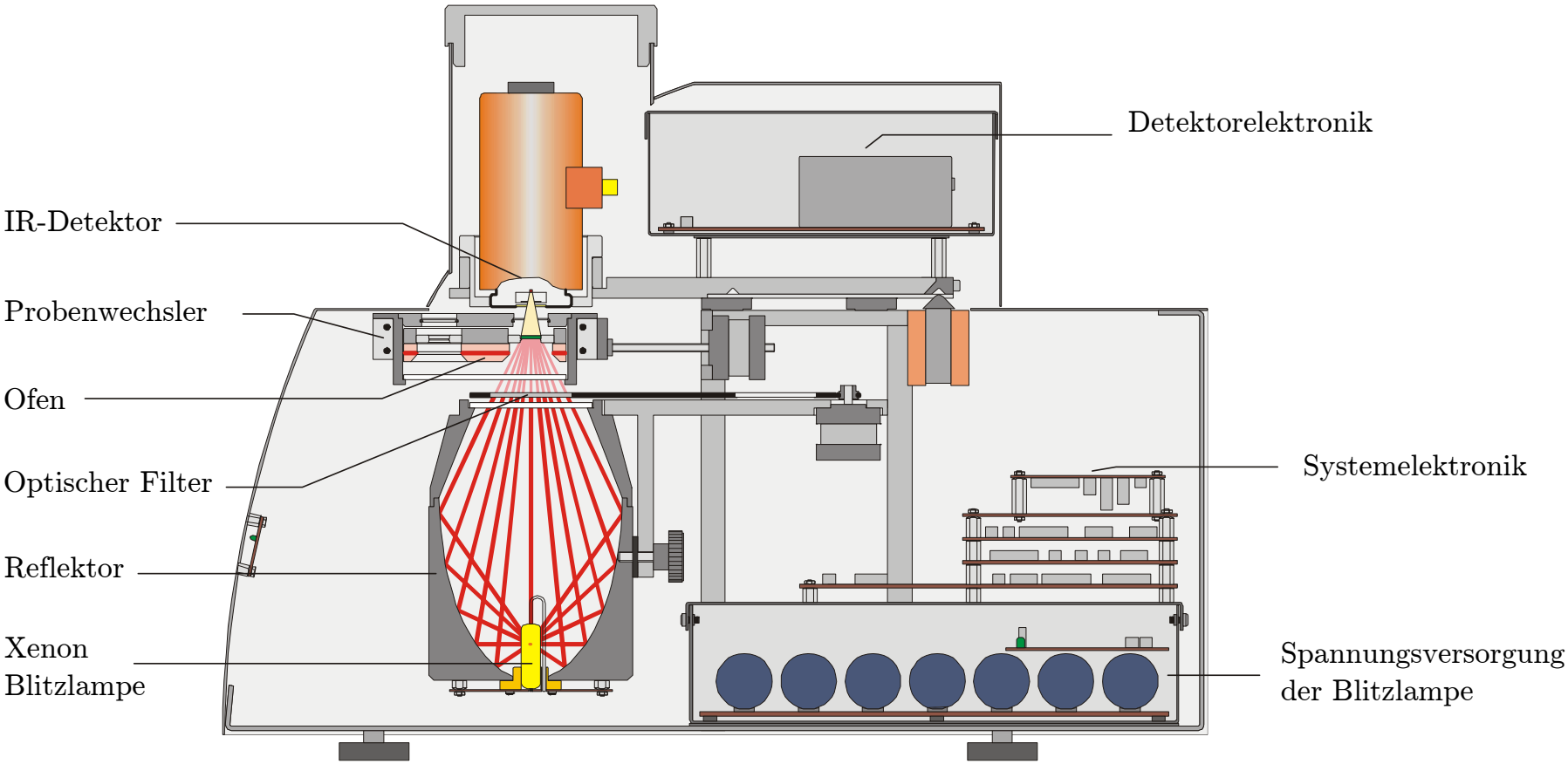


Aktivkohle + $MgSO_4$



- REM-Aufnahmen der Bruchfläche von Kompositgranulatkörnern

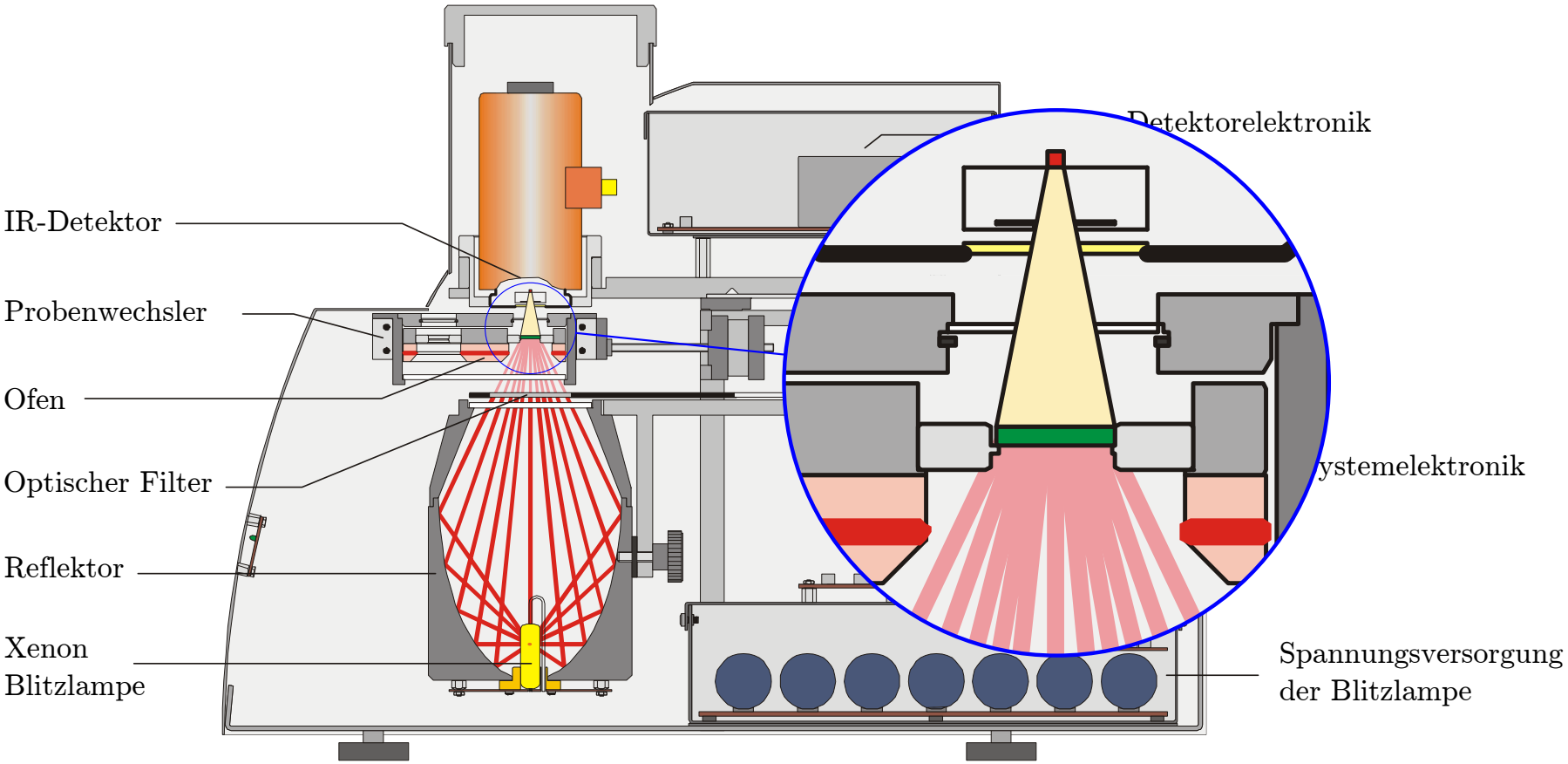
LFA 447 - Aufbau



- LFA 447 (light flash analysis)[3]

[3] NETZSCH GmbH, Bedienungsanleitung LFA 447, **2009**

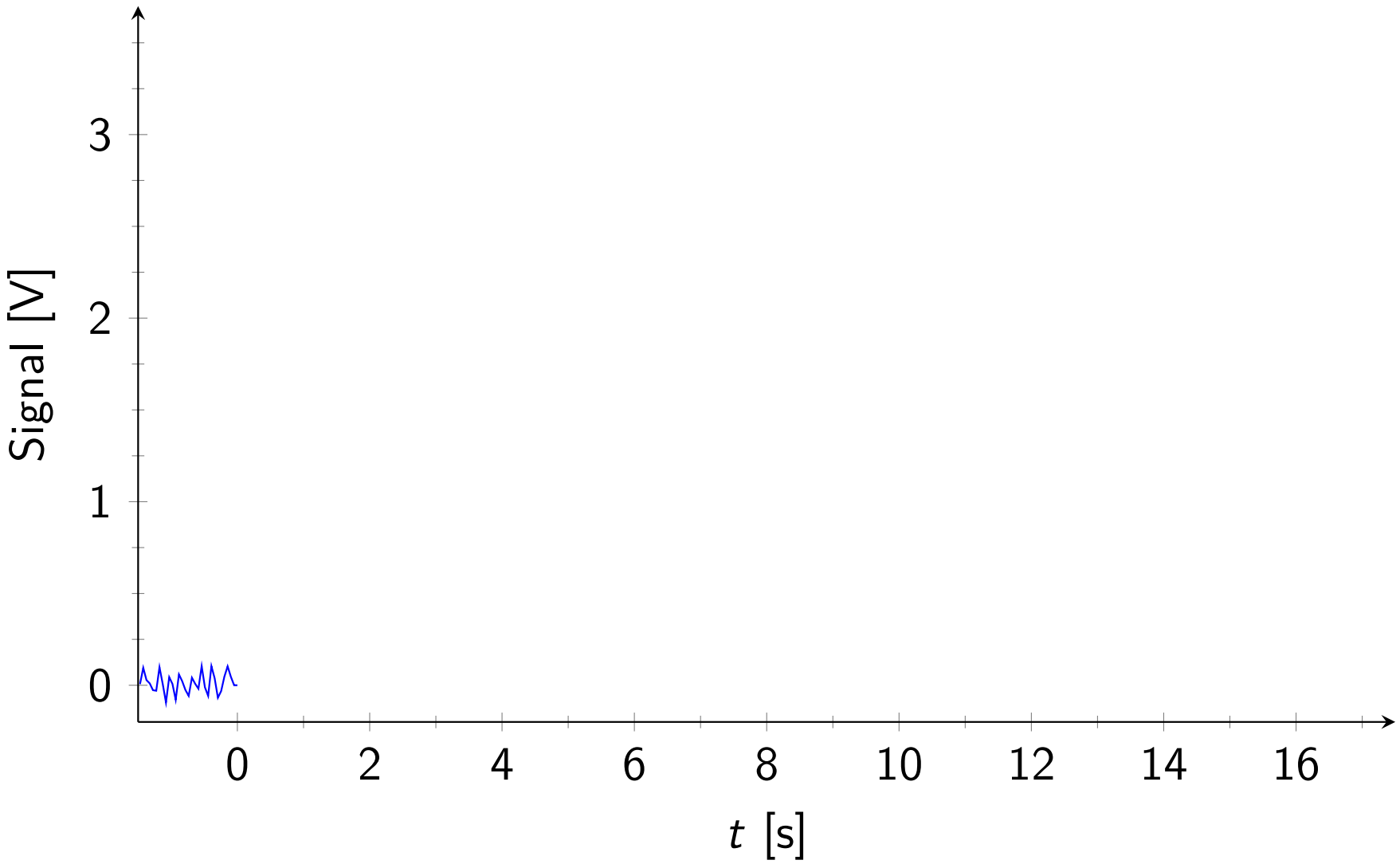
LFA 447 - Aufbau



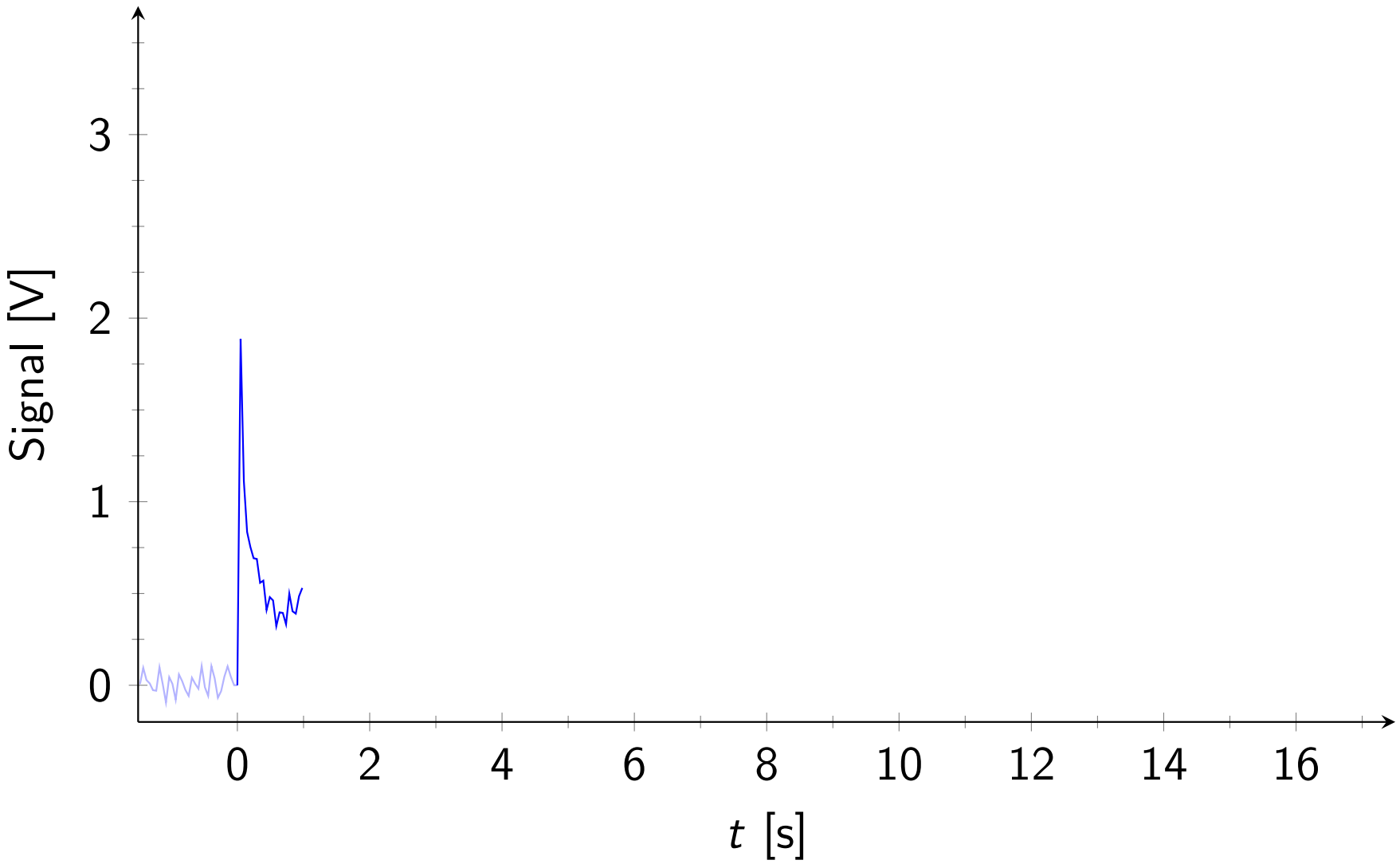
- LFA 447 (light flash analysis)[3]

[3] NETZSCH GmbH, Bedienungsanleitung LFA 447, **2009**

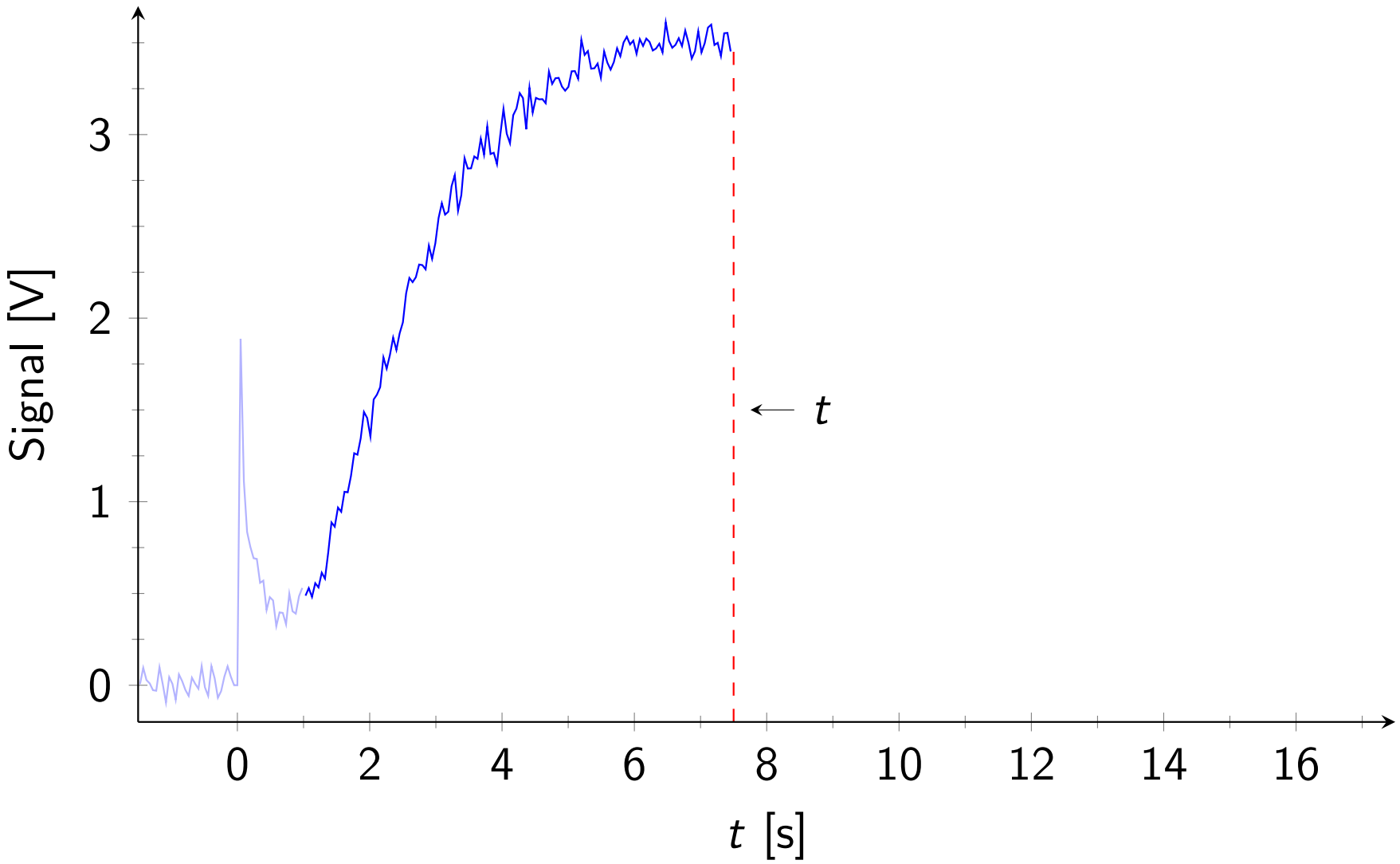
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



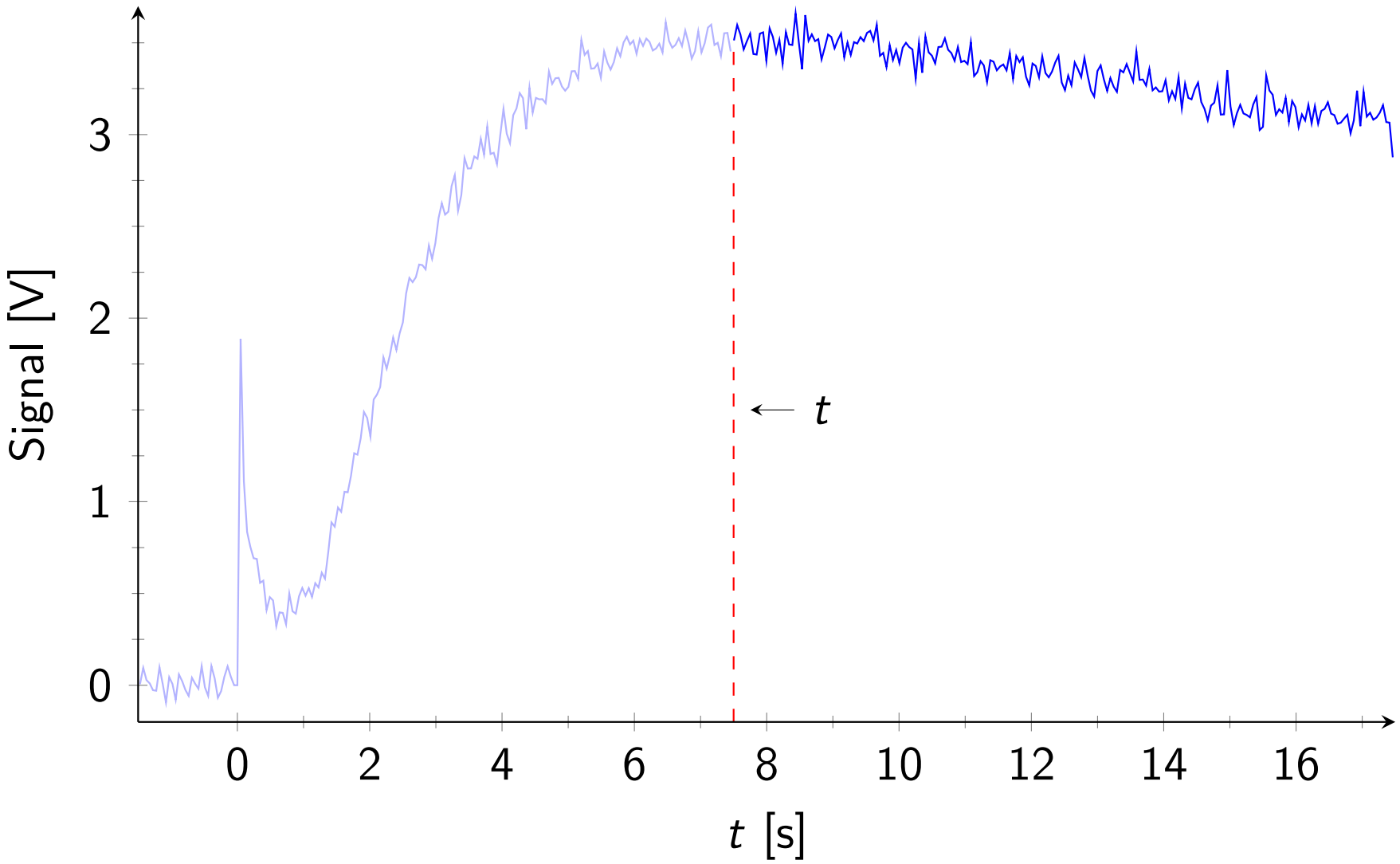
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



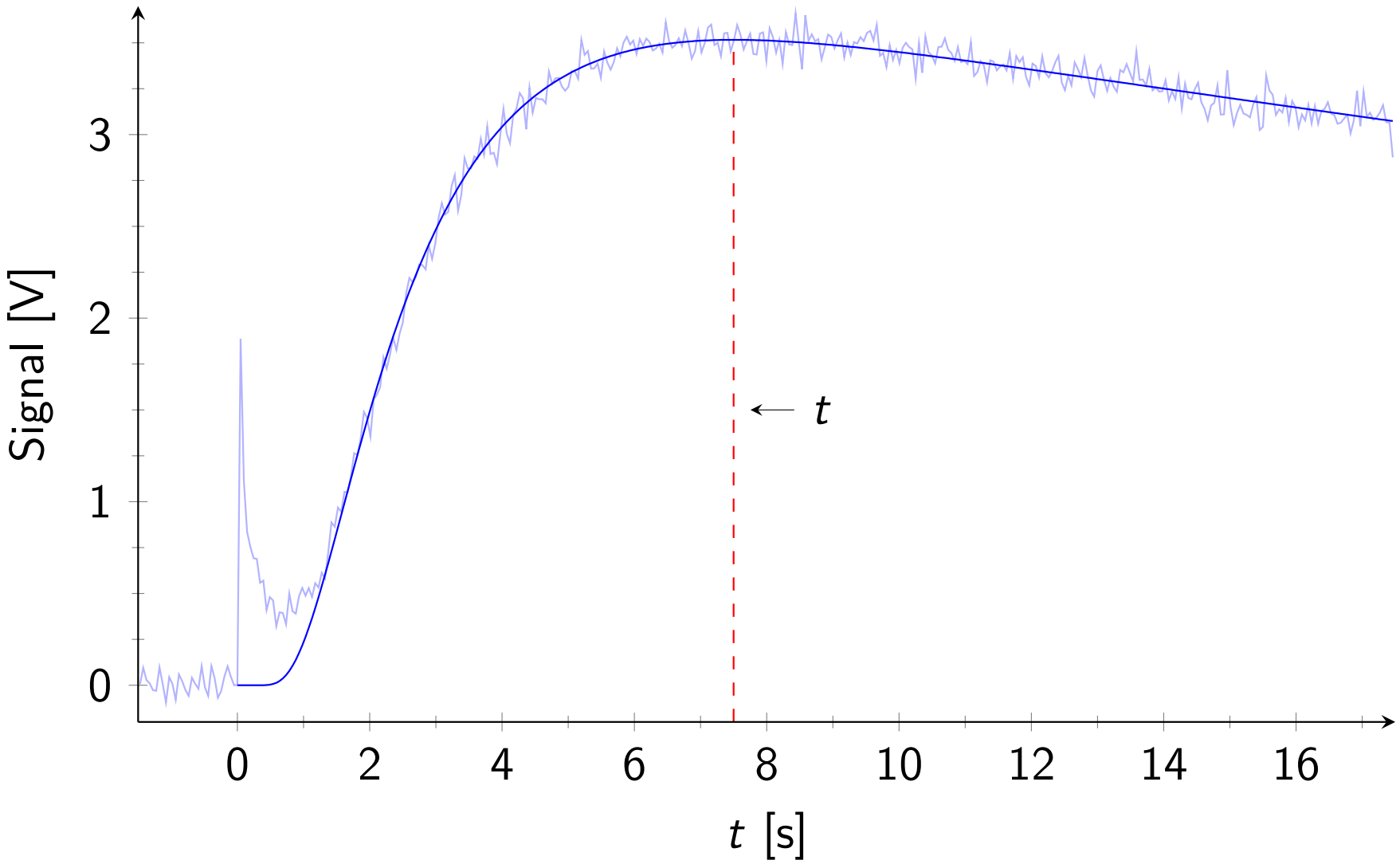
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



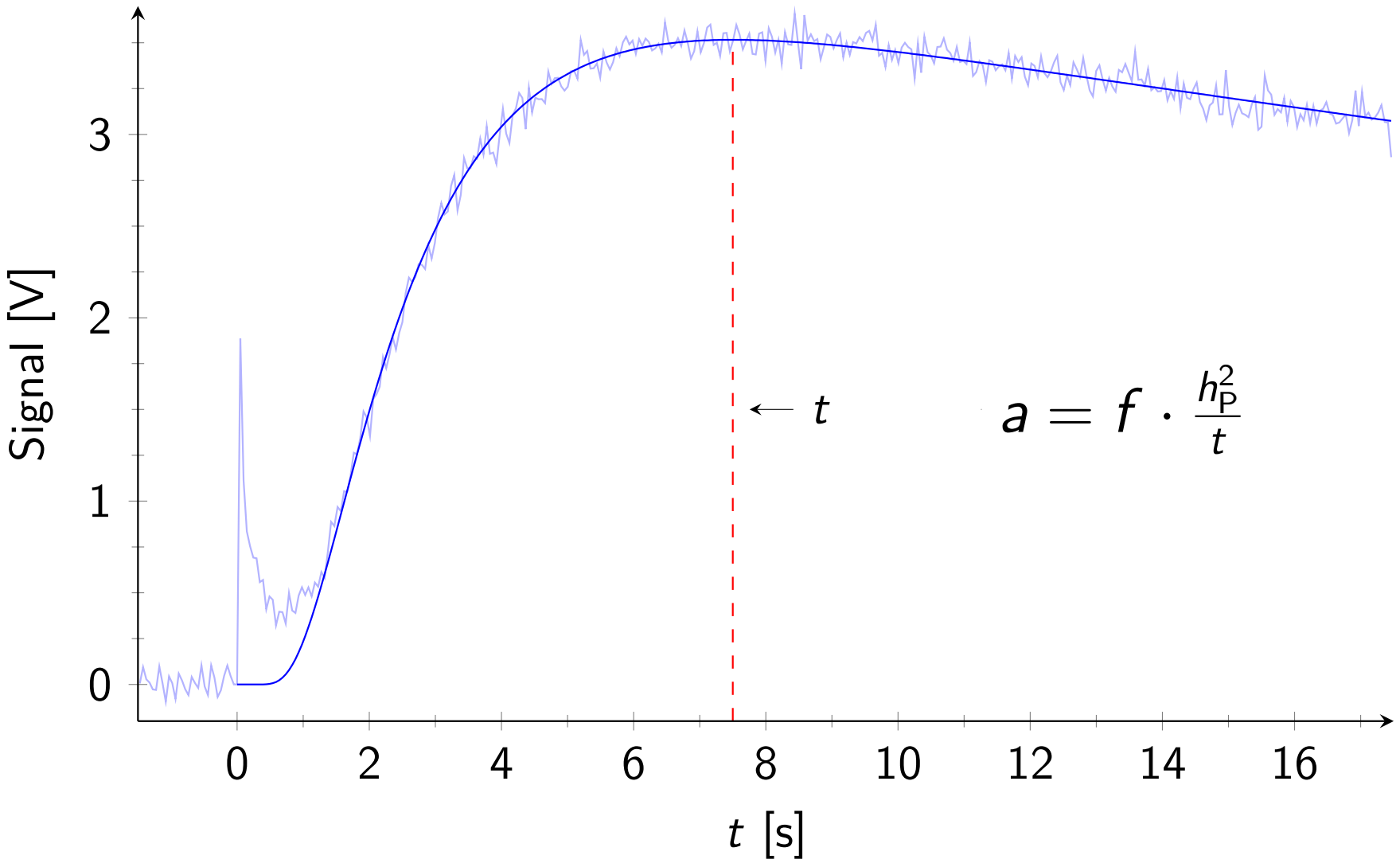
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



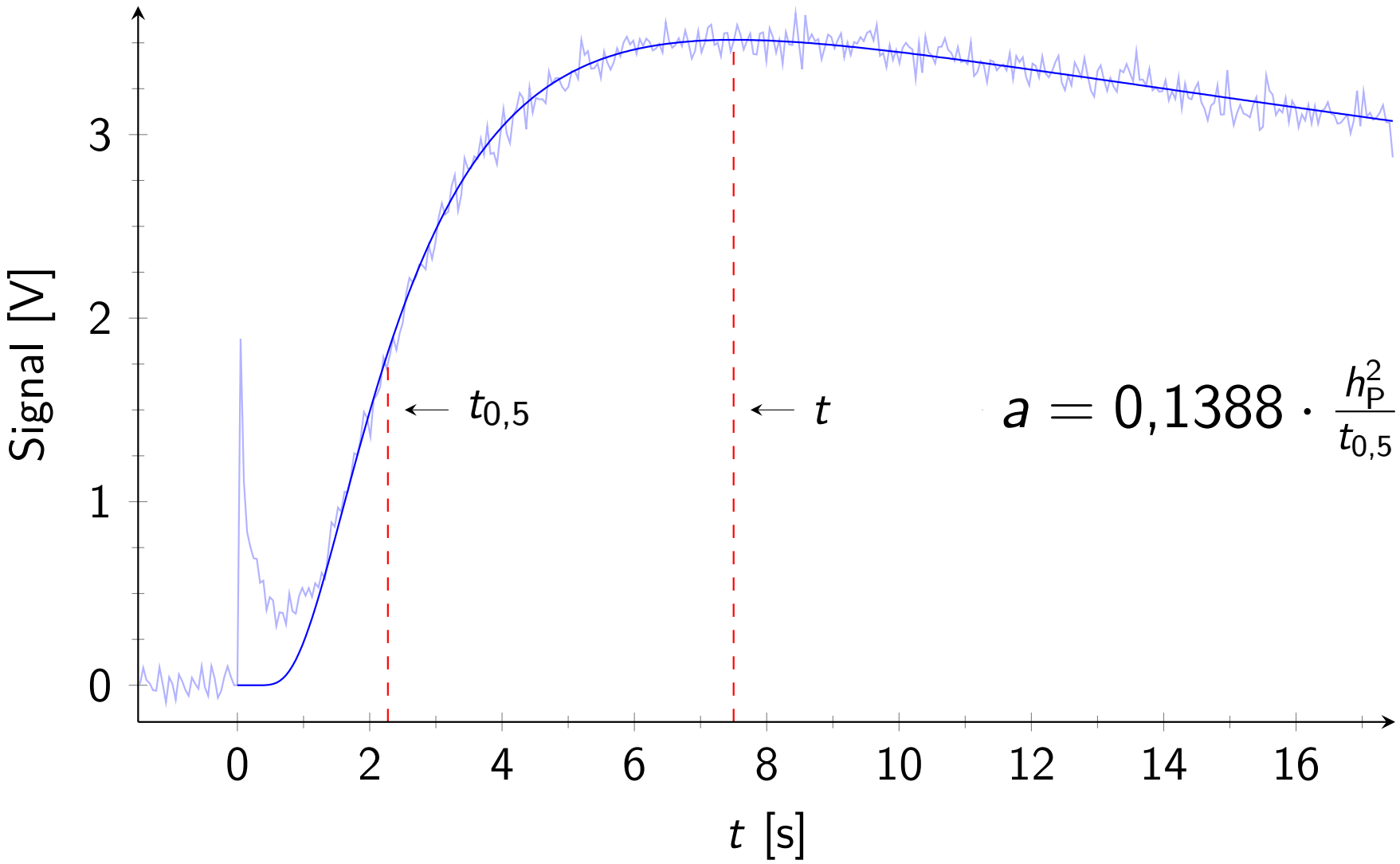
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



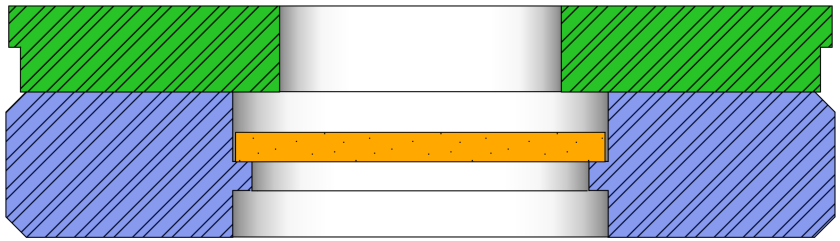
Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

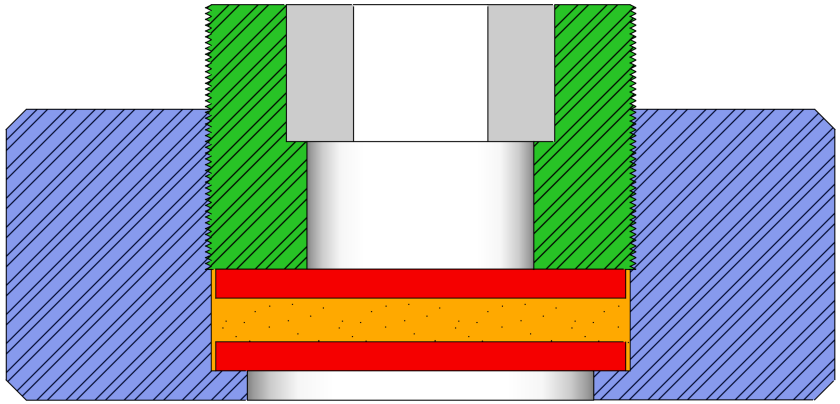


Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit



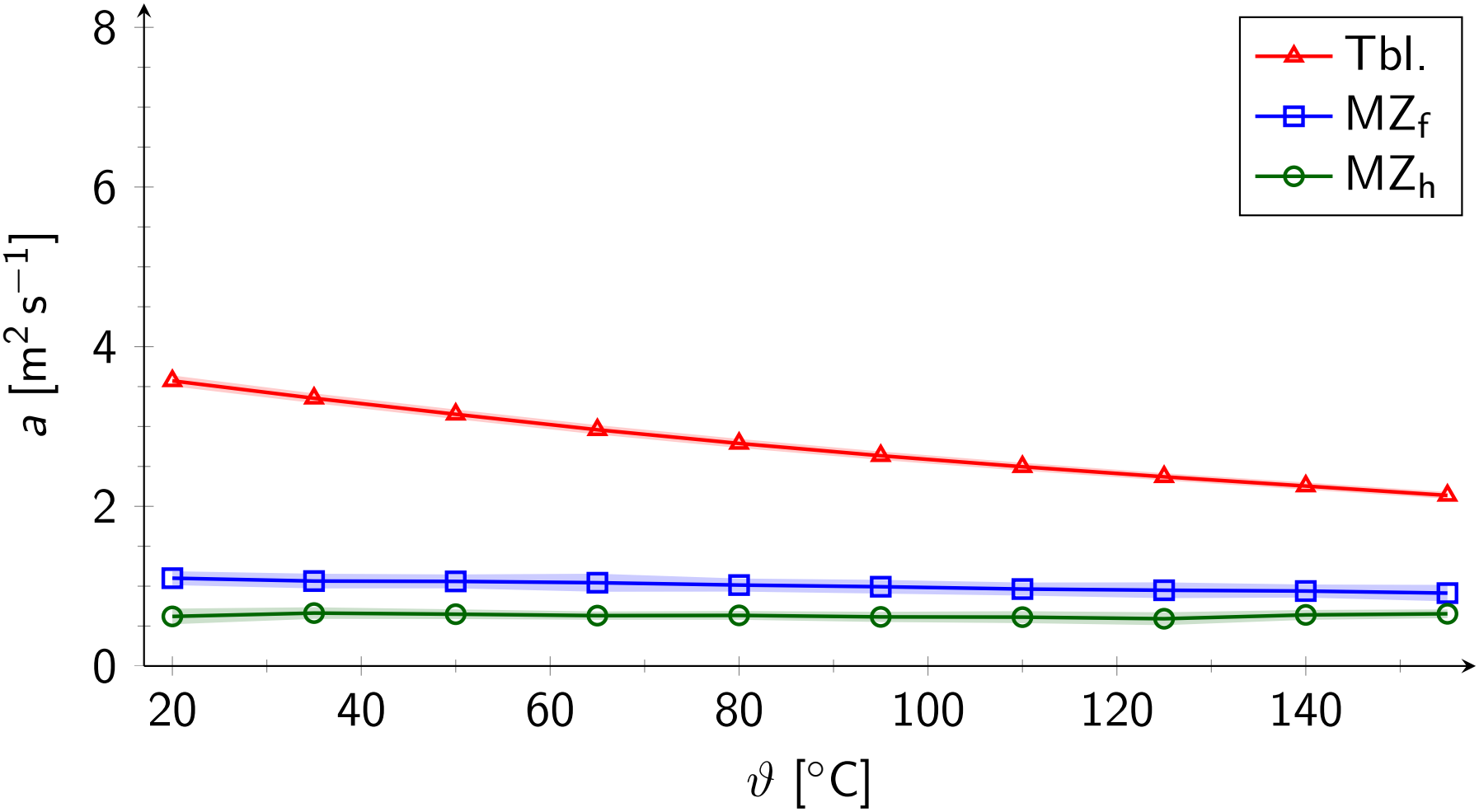
Probenvorbereitung



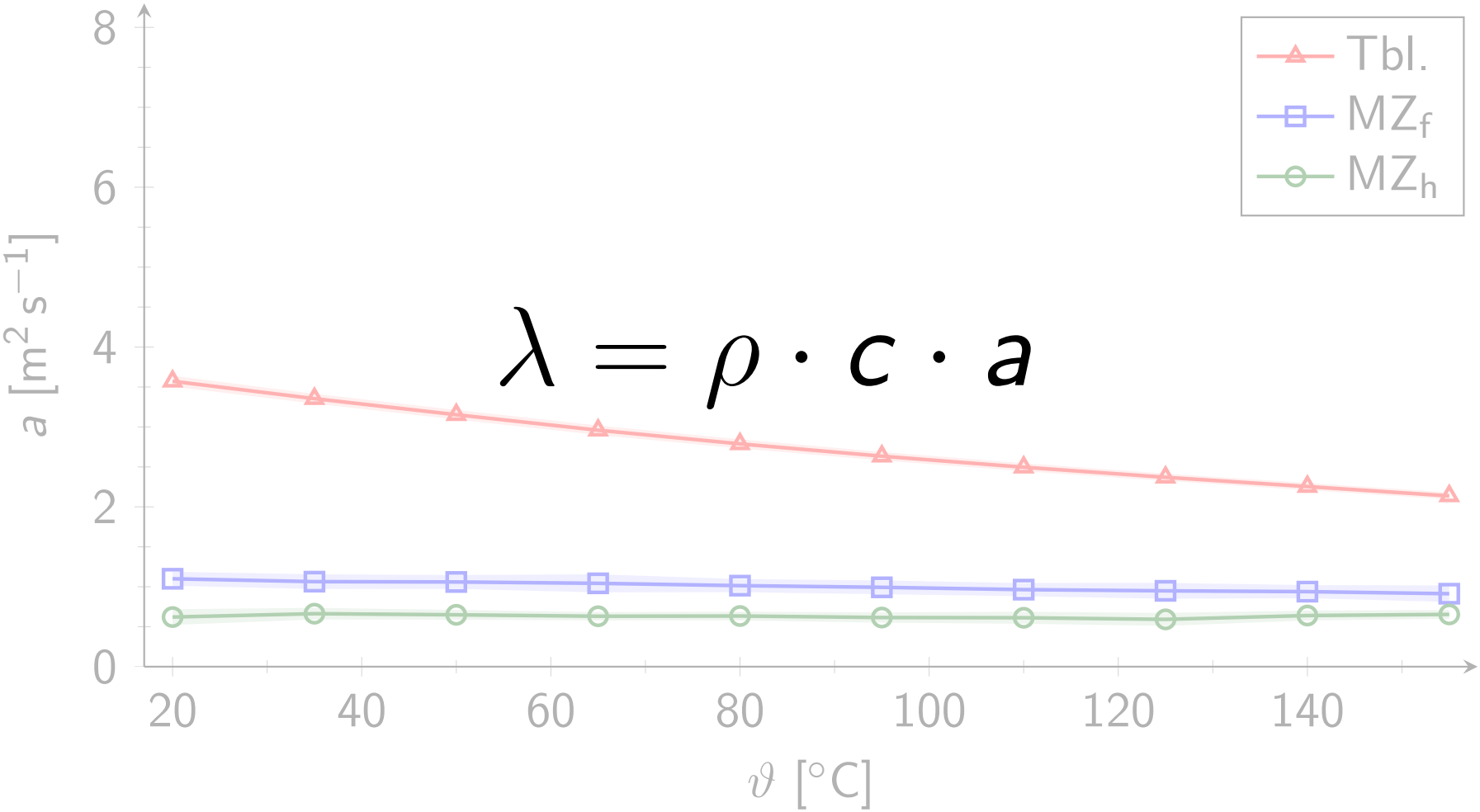


- Nicht alle Materialien ließen sich zu Tabletten pressen ($ZnSO_4 \cdot H_2O$, Zeolith, Aktivkohle)
- Abweichungen der Materialdichte in der Messzelle relativ groß
- Kristallwasserreiche Salze entwässern unter Druck
  - Tabletten wurden je nach Materialanforderung einige Tage gelagert
  - Lagerung war bei Messzellen nicht möglich

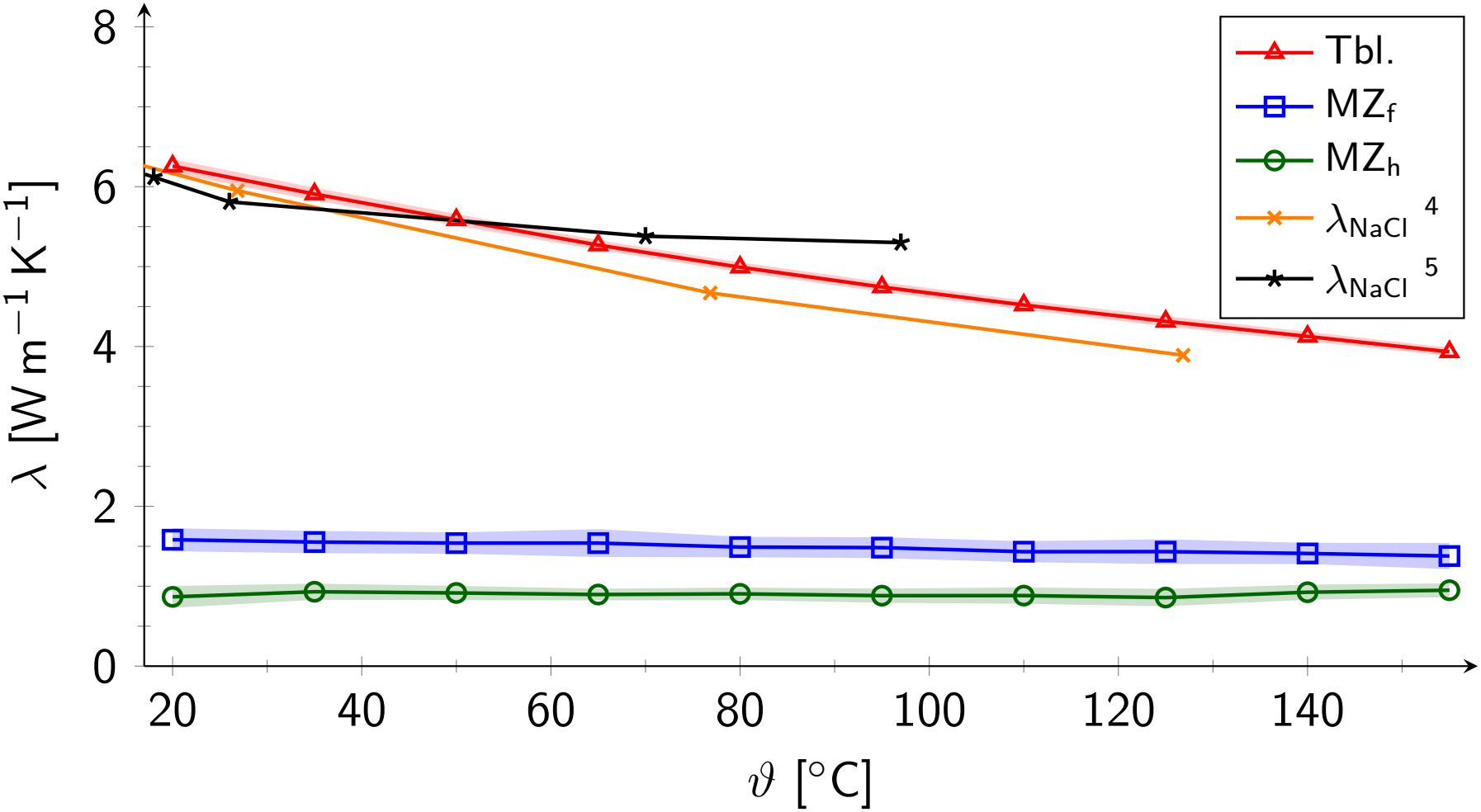
Temperaturleitfähigkeit - Natriumchlorid



Temperaturleitfähigkeit - Natriumchlorid



Wärmeleitfähigkeit - Natriumchlorid

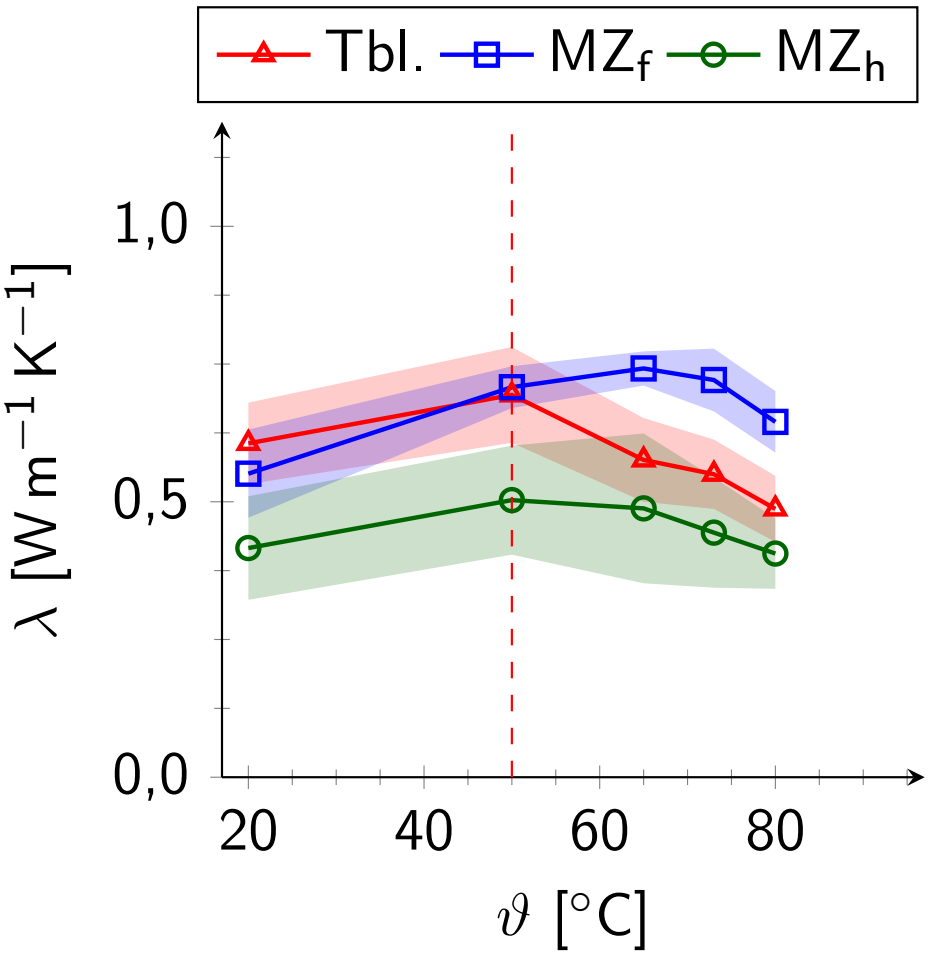


[4] B. Håkansson, P. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47* (4), 355–362

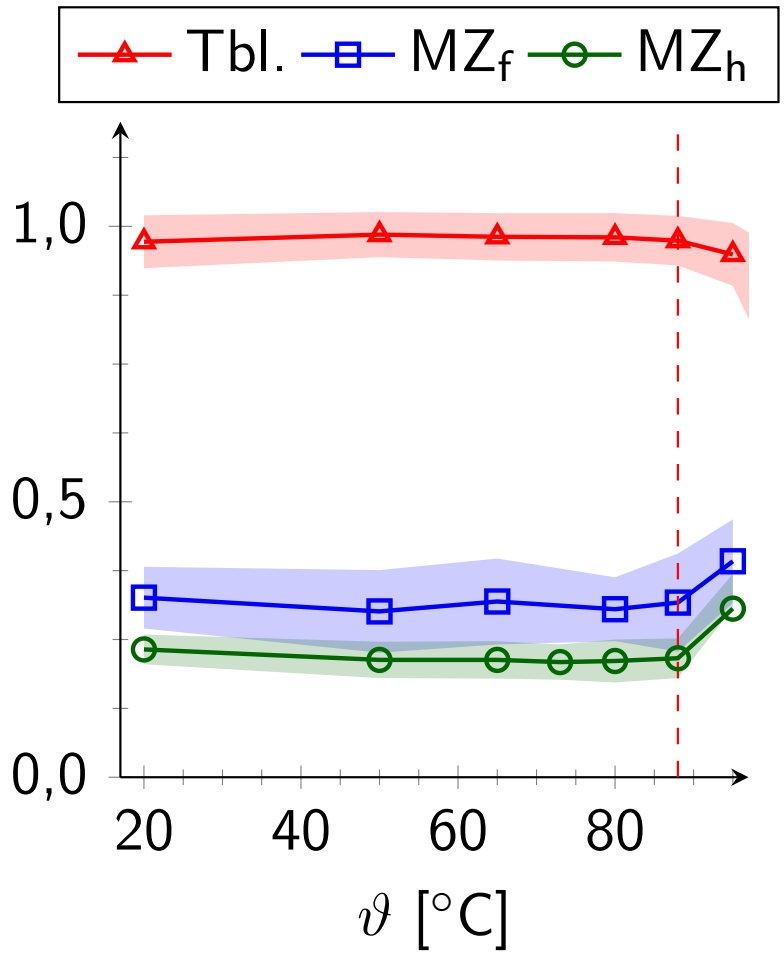
[5] K. A. McCarthy, S. S. Ballard, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31* (8), 1410-1412

Wärmeleitfähigkeit - Magnesiumsulfathydrate

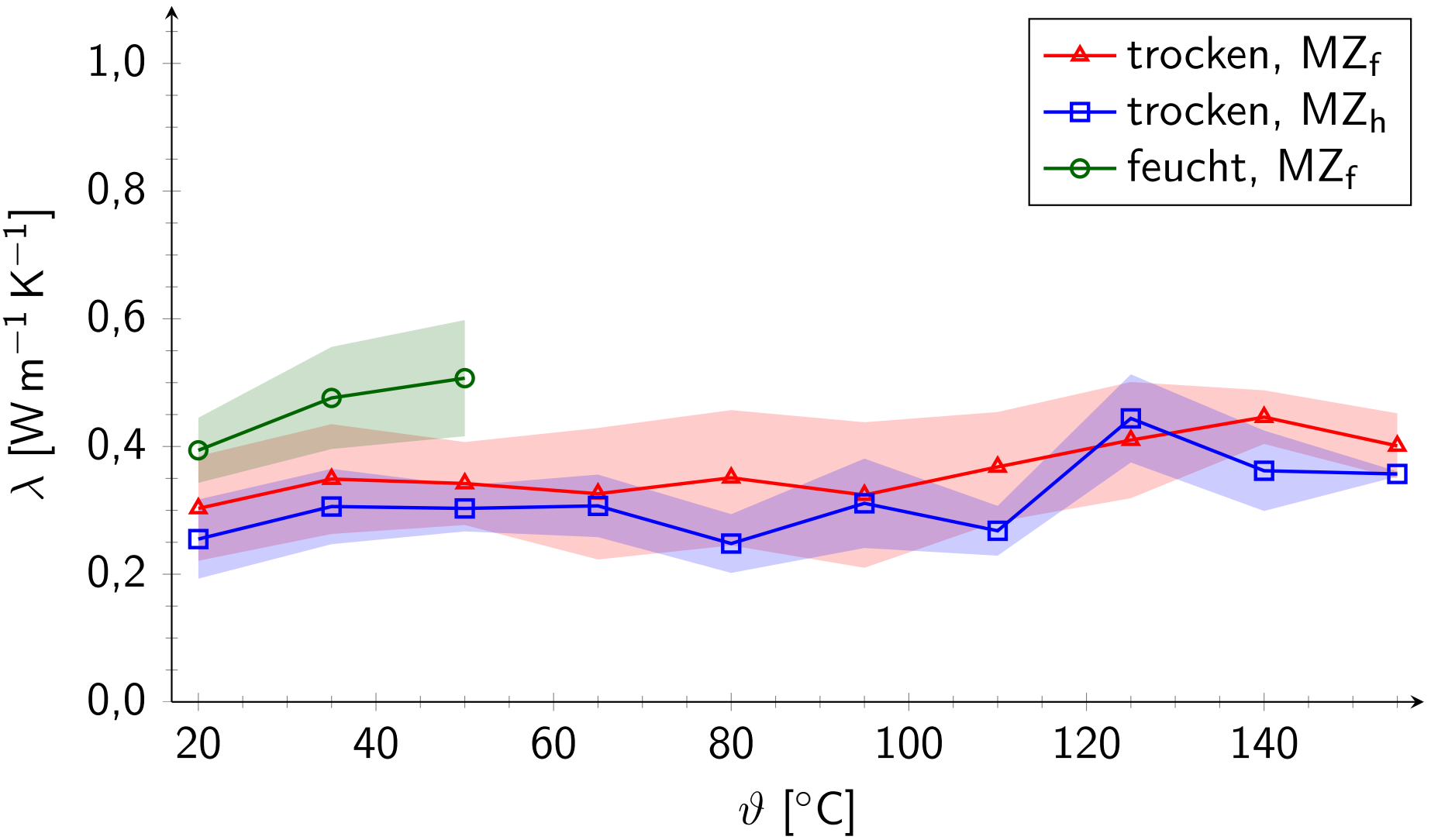
Epsomit ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$)



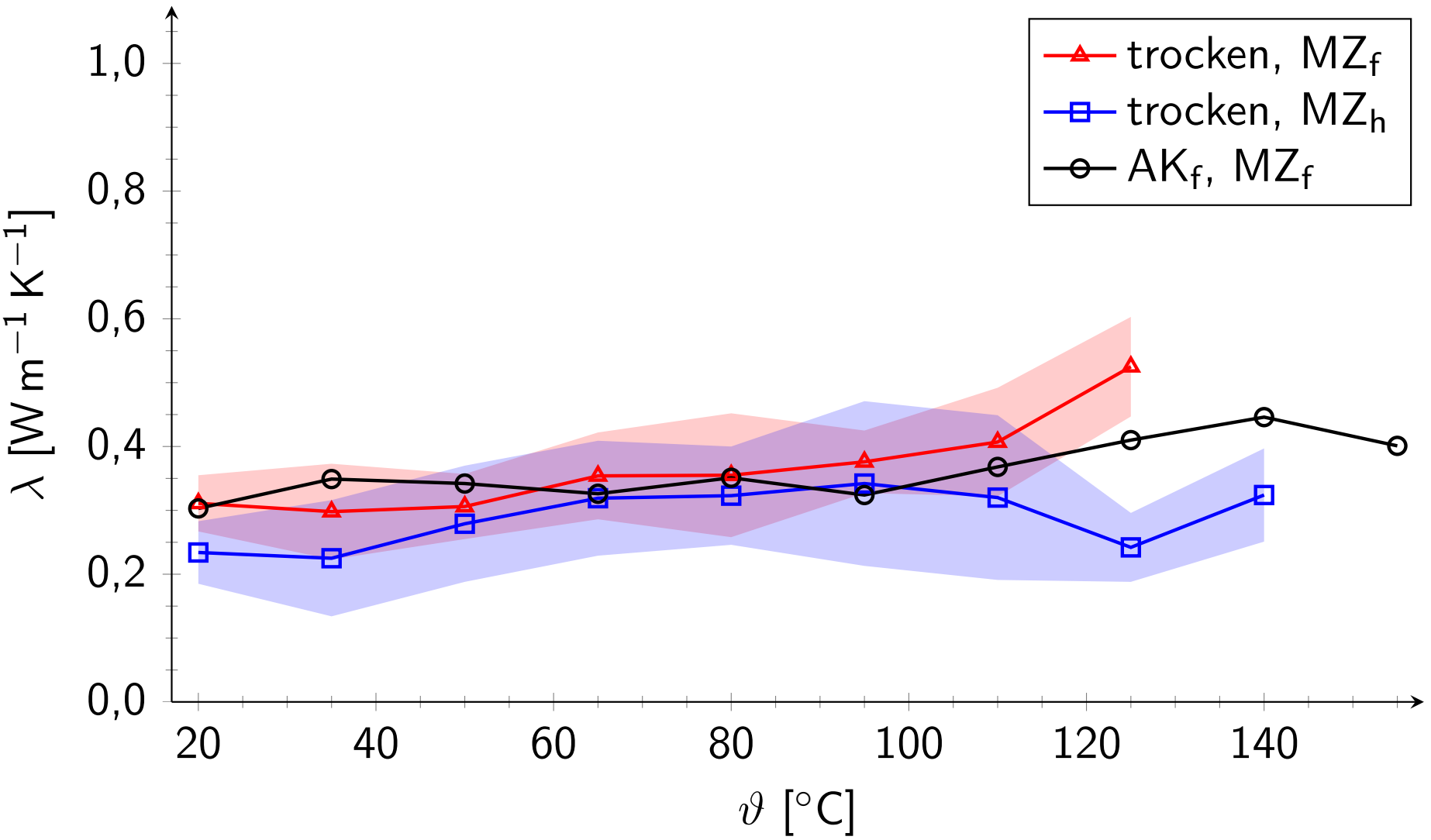
Starkeyit ($MgSO_4 \cdot 4\,H_2O$)



Wärmeleitfähigkeit - Aktivkohlegranulat



Wärmeleitfähigkeit - Komposit (AK + $MgSO_4$)



Zusammenfassung

- Salzhydrate besitzen eine hohe Speicherdichte, verklumpen jedoch
- Einbettung in aktive Trägermaterialien wie Aktivkohle oder Zeolithe
- Thermodynamische Daten der Materialien waren im relevanten Temperaturbereich (20 - 130°C) nicht verfügbar
- Das light-flash-Verfahren ist grundsätzlich zur Bestimmung der Temperatur- / Wärmeleitfäigkeit von (Hydrat-)Salzen geeignet

Zusammenfassung

- Magnesiumsufat $\lambda = 1{,}0$ ($\cdot 4\,H_2O$) bzw. $0{,}6\,W\,m^{-1}\,K^{-1}$ ($\cdot 7\,H_2O$) bei 20°C
- Aktivkohlegranulat und die Komposite erreichen aufgrund des hohen Lufgehaltes 0,2 bis $0{,}4\,W\,m^{-1}\,K^{-1}$
- Insgesamt niedrige Wärmeleitfähigkeiten

Ausblick

- Verbesserung des Tränkverfahrens, Ziele:
  - hoher Porenfüllgrad
  - Salzeinlagerung hauptsächlich in Makroporen
  - höhere Speicherdichte und Wärmeleitfähigkeit
- Herstellung von Trägermaterialien mit optimierter Porengrößenverteilung
- Erhöhung der Schüttdichte des Komposits durch verbesserte Korngrößenverteilung
- Untersuchung Zyklenstabilität der Komposite in einem Versuchsspeicher

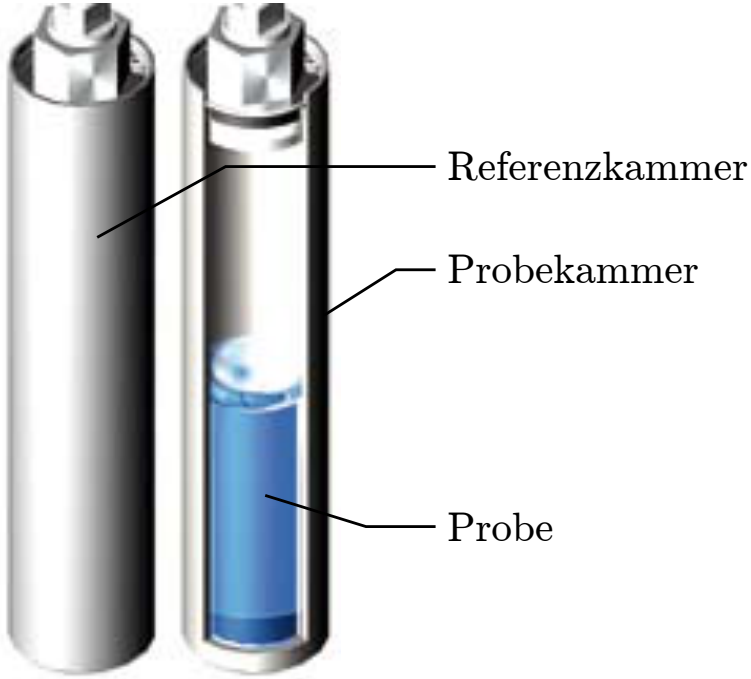
Danksagung

- Prof. Dr.-Ing. Andrea Dimmig-Osburg
- Prof. Dr. Christian Kaps
- Dr.-Ing. Konrad Posern
- Michael Böhme, Henriette Eckardt und Frau Luise Göbel
- und allen Mitarbeiten der Professur Bauchemie und des REM-Labors!

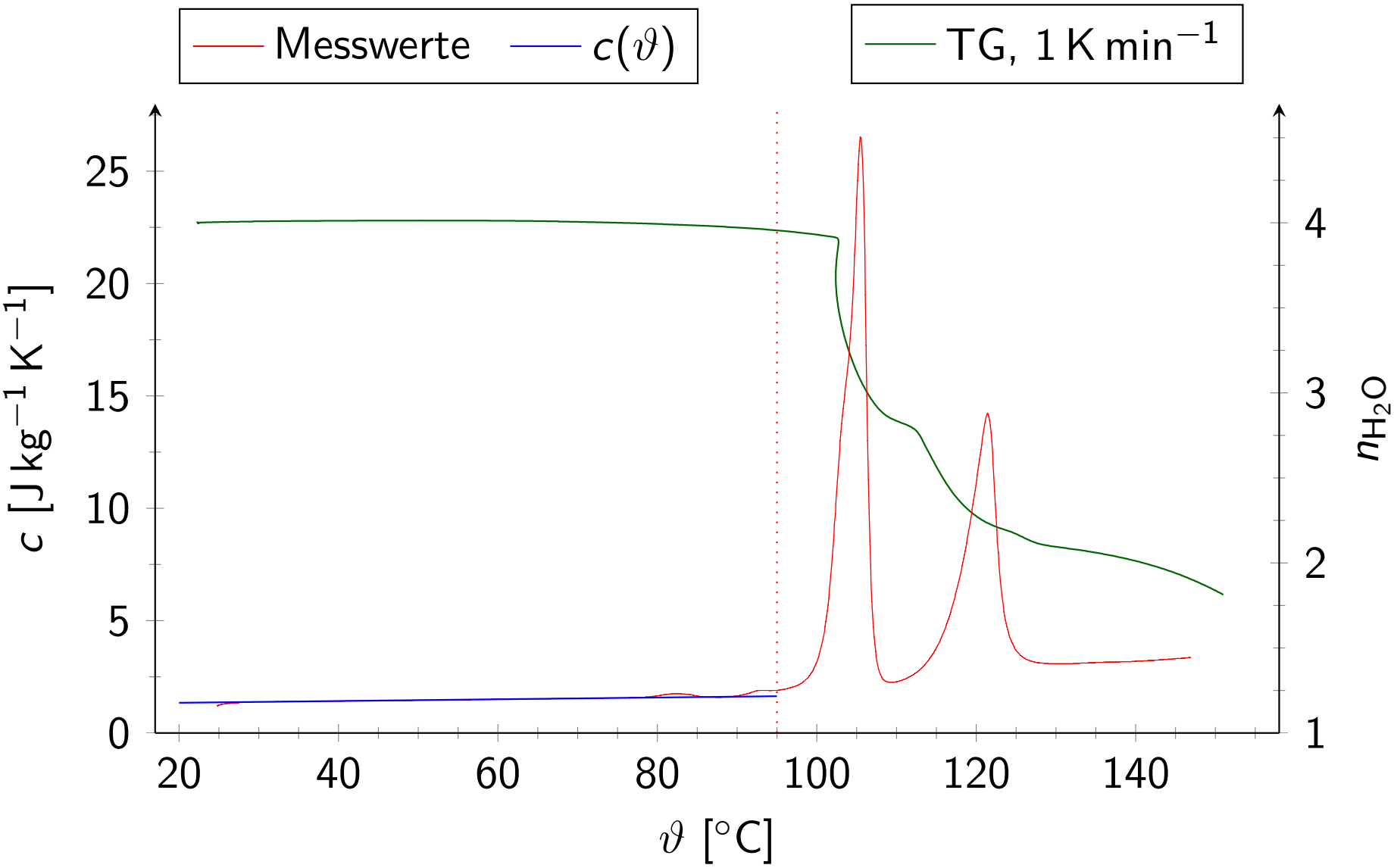
Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

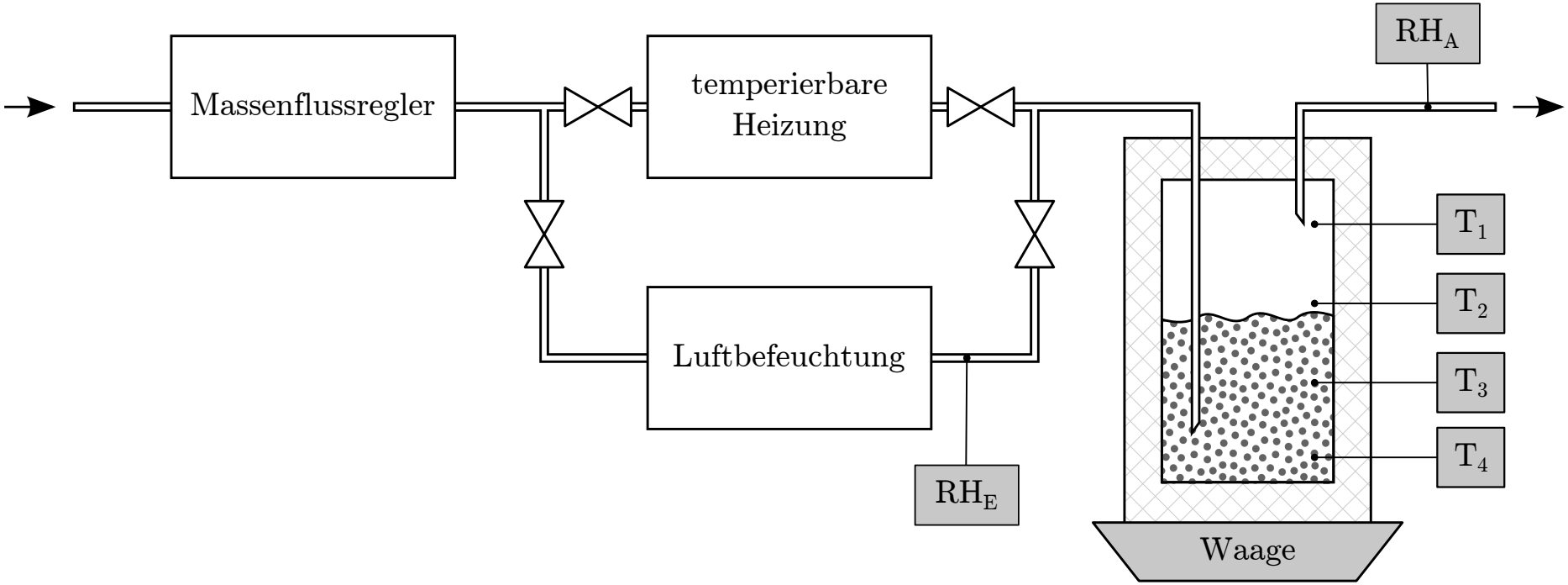
Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

- C80 Calorimeter
- Referenzmaterial: Al_2O_3
- 25 bis 150°C
- Aufheizrate von 0,15 $K\,min^{-1}$



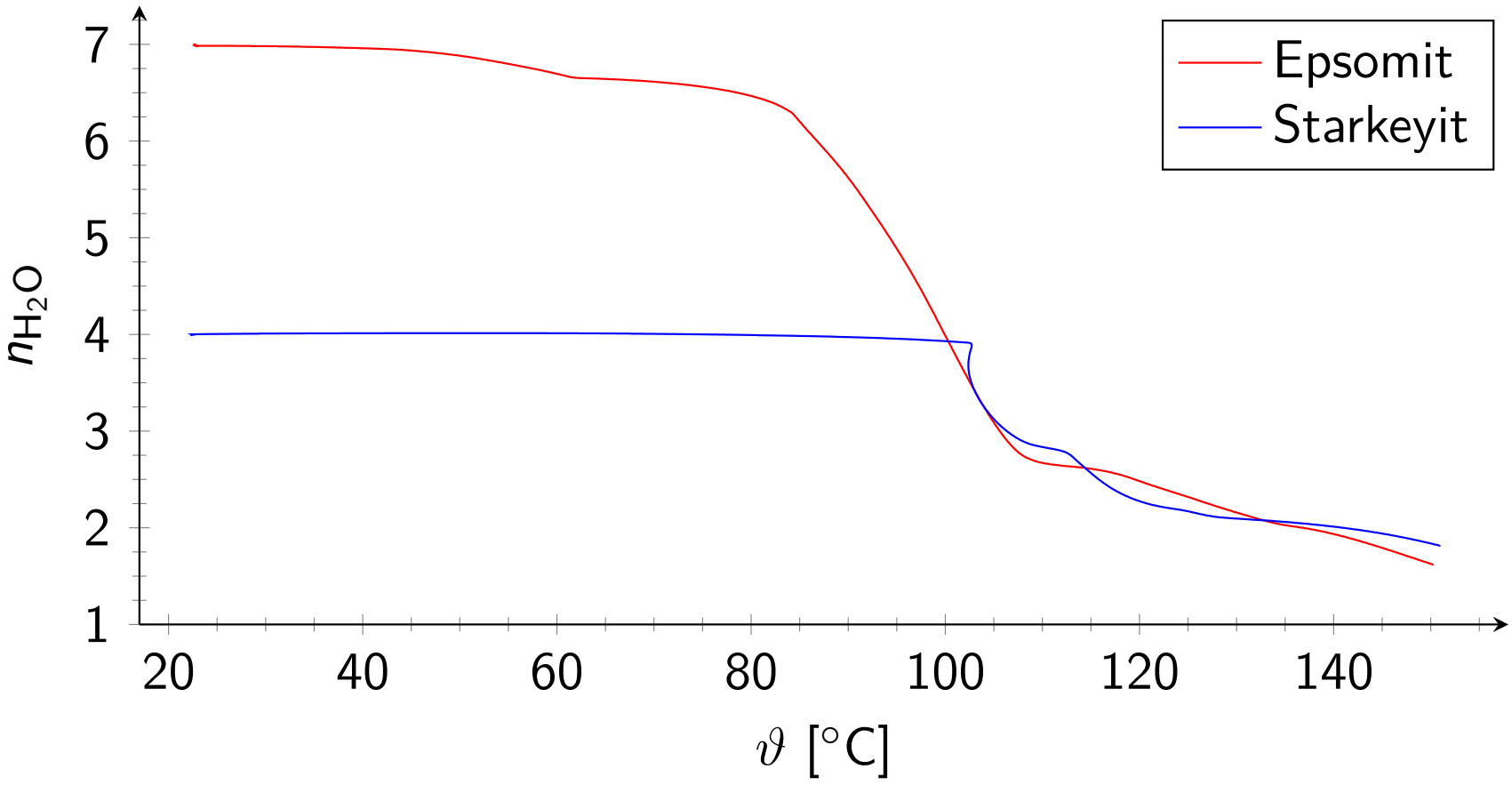
Spezifische Wärmekapazität




Massenflussregler
temperierbare Heizung
Luftbefeuchtung
RH_A
T_1
T_2
T_3
T_4
RH_E
Waage

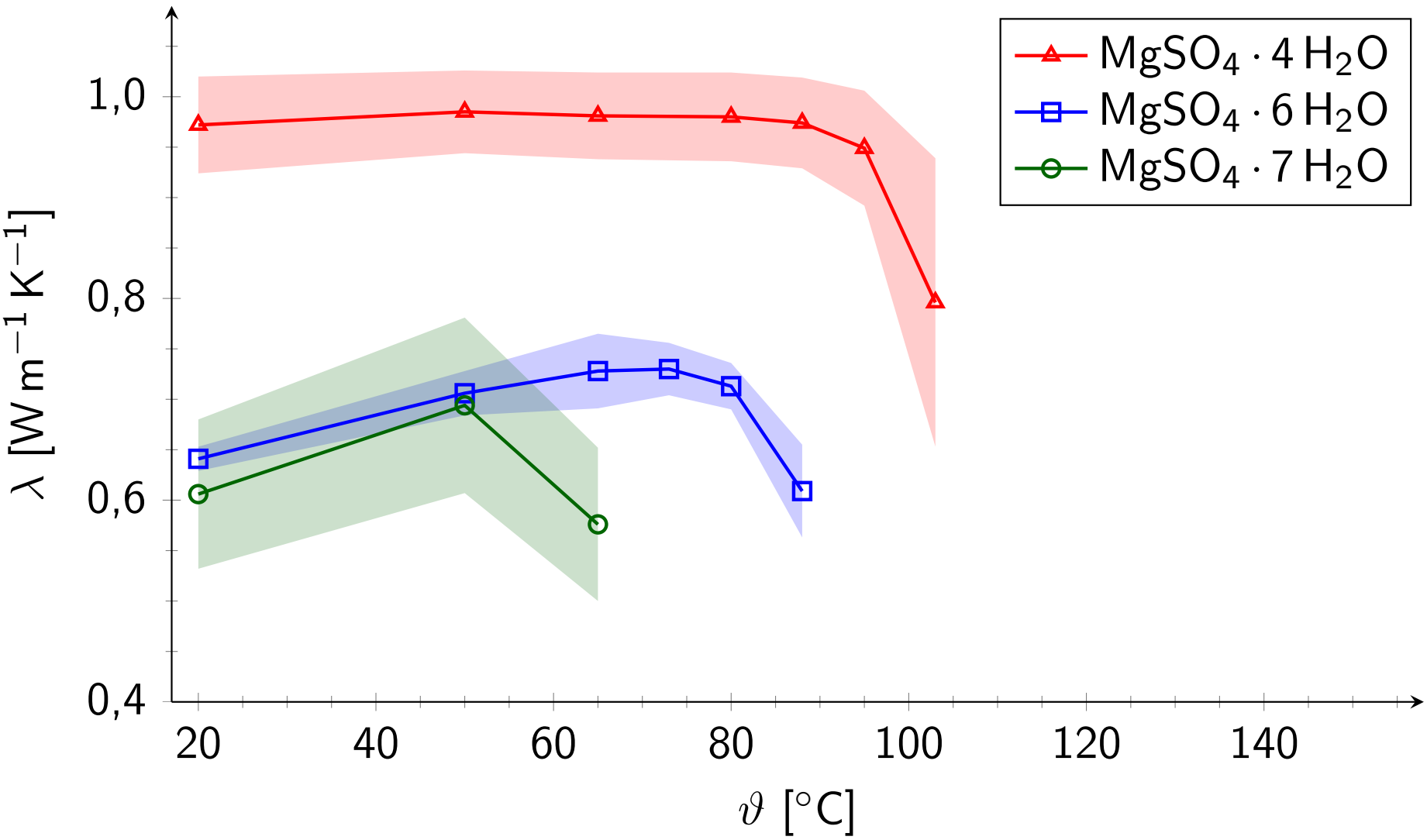
Dämmung
Probe / Granulat
T_1
Temperaturfühler
RH_A
Luftfeuchtigkeitssensor
Luftstrom
Gasleitung
Ventil

Entwässerungskurven von Magnesiumsulfat-Hydraten

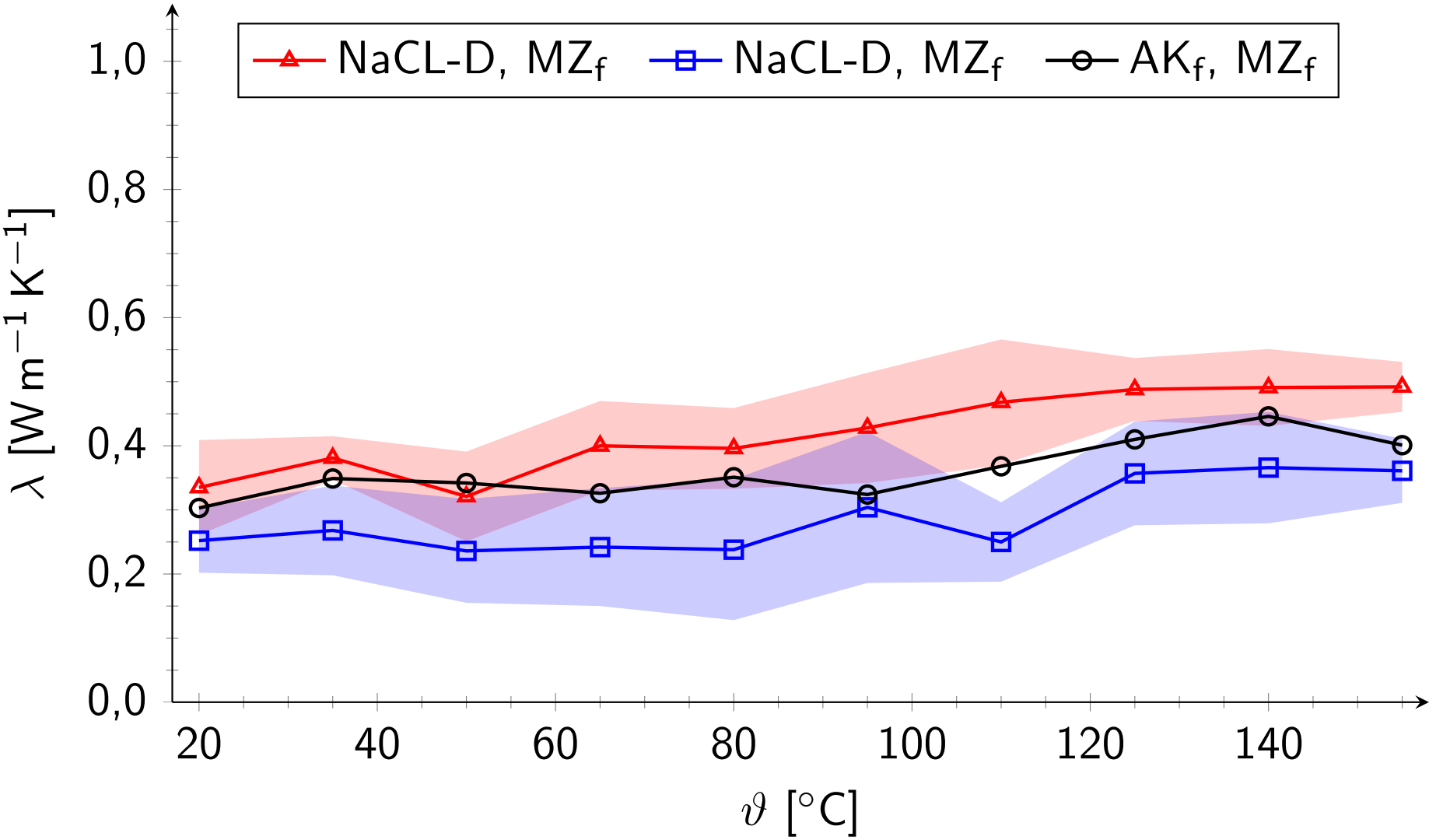


- Aufheizrate $= 1\,\mathrm{K\,min^{-1}}$

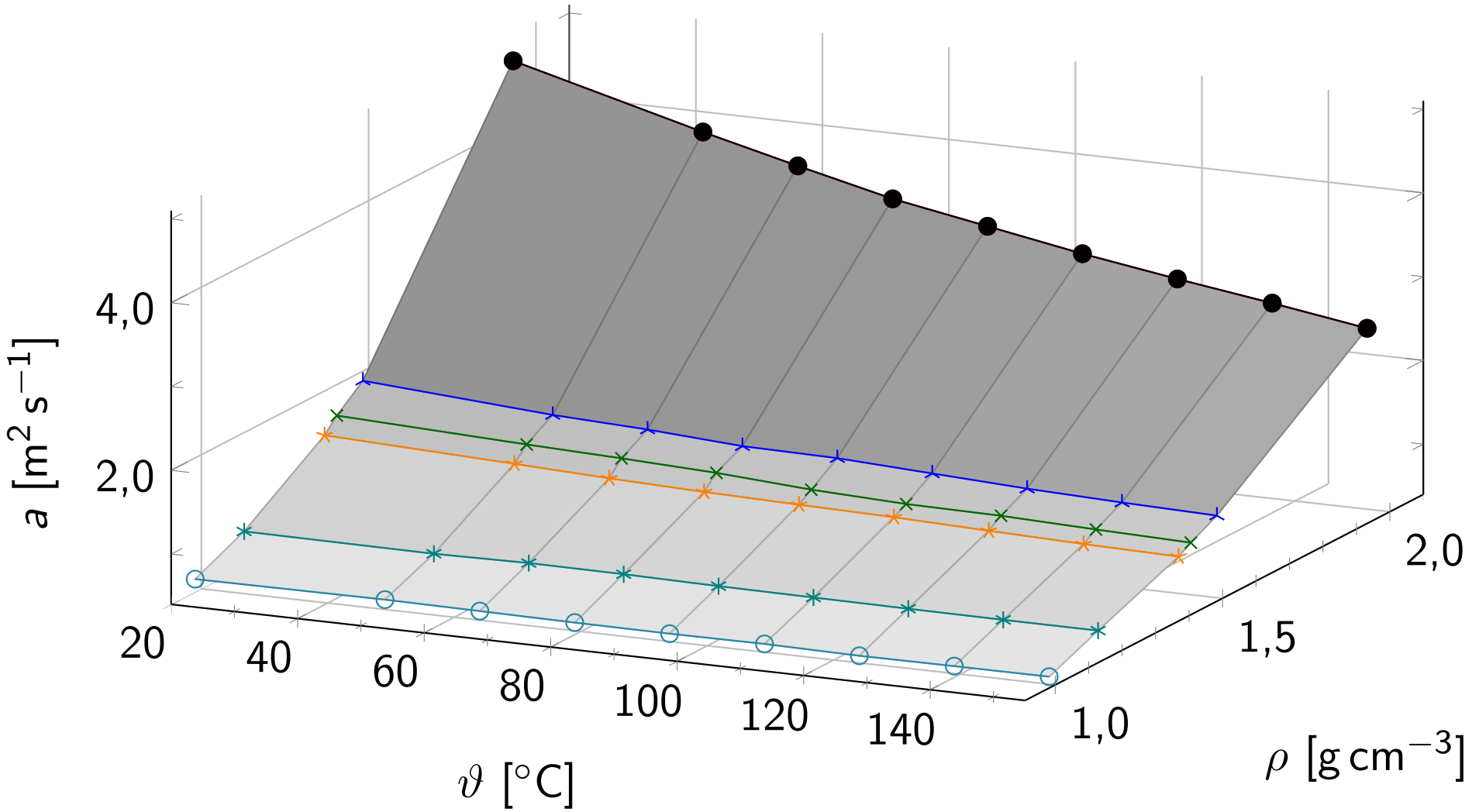
Wärmeleitfähigkeit - Magnesiumsulfathydrate



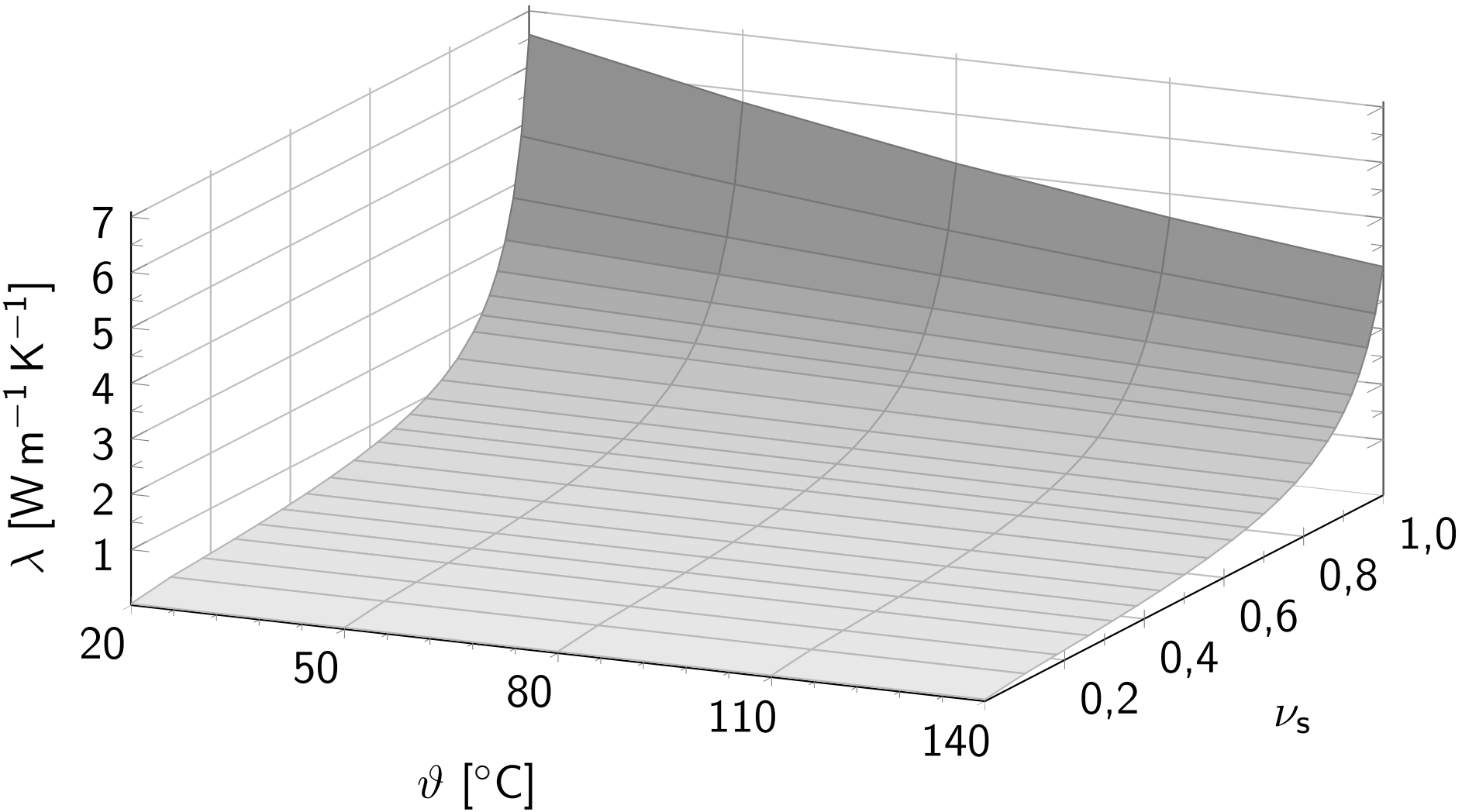
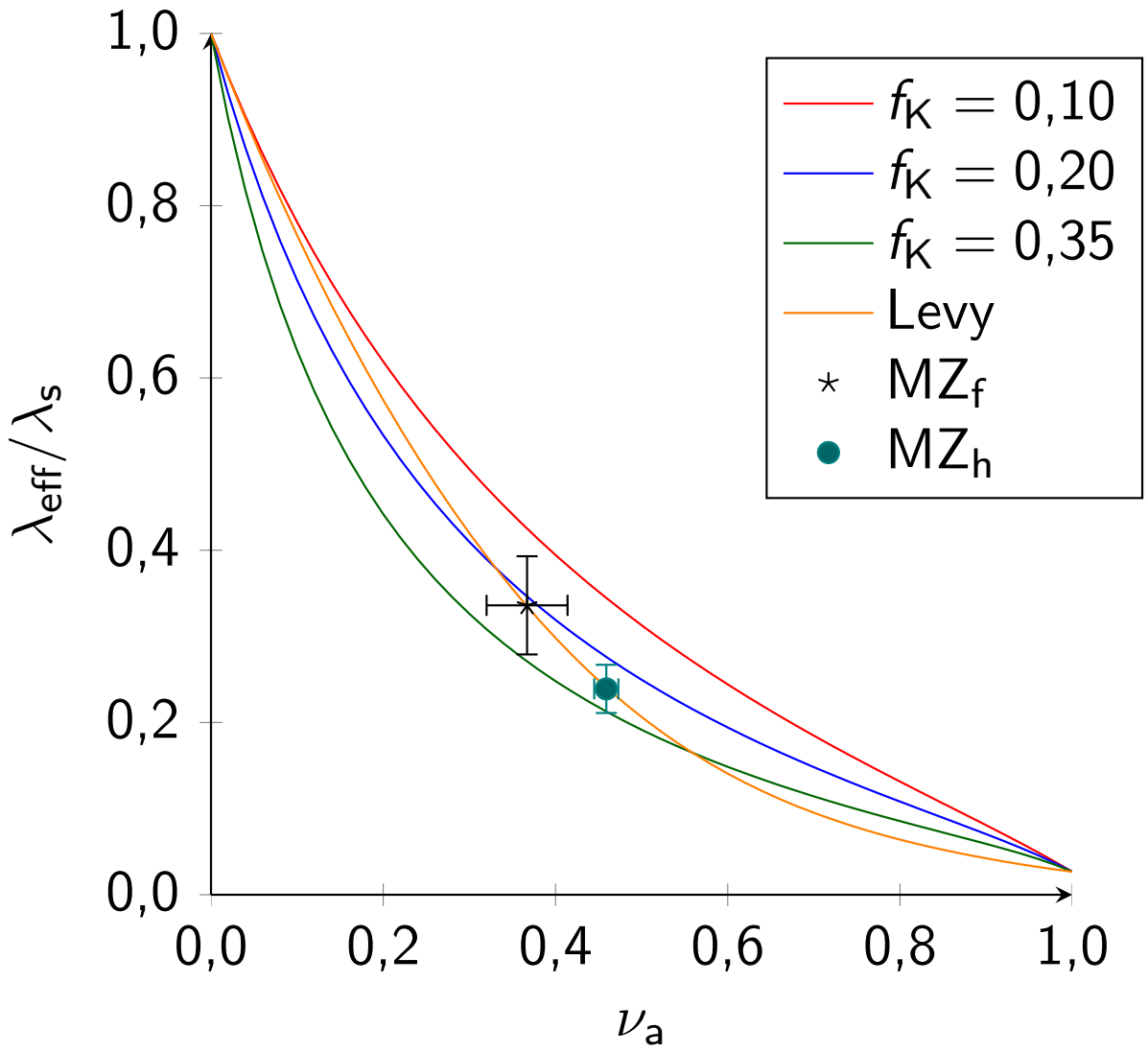
Wärmeleitfähigkeit - Komposit (AK + NaCl)



TLF von KCl in Abhängigkeit von ϑ und ρ



WLF von KCl in Abhängigkeit von ϑ und ν_s



Modellannäherung Starkeyit