

BAUHAUS-UNIVERSITÄT WEIMAR
FAKULTÄT BAUINGENIEURWESEN
F.A. FINGER-INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE
PROFESSUR BAUCHEMIE

Aufgabenstellung für Diplomarbeit

Name: Florian Kleiner
Mat. Nr.: 80707

Thema: Charakterisierung des Einflusses der Wärmeleitfähigkeit
von Kompositmaterialien auf die thermochemische
Wärmespeicherung

Betreuer: Dr.-Ing. K. Posern

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. A. Dimmig-Osburg
Zweitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ch. Kaps

Beginn der Arbeit: 16.09.2013
Einzureichen am: 15.03.2014

Reg.-Nr.: WWD/2013/1



Prof. Dr. Morgenthal
Vorsitzender des Prüfungsausschusses

Erläuterungen zur Diplomarbeit

Zielstellung

Mit dem stetigen Steigen des Anteils an erneuerbaren Energien wird der Einsatz von Speichern immer bedeutsamer. Neben der Speicherung elektrischer Energie ist die Speicherung anfallender solarer bzw. industrieller Wärme eine wichtige Herausforderung. Aufgrund der hohen Energiespeicherdichte kommt dabei der thermochemischen Wärmespeicherung eine entscheidende Rolle zu. Eine Klasse dieser Speichermaterialien bilden die Kompostmaterialien, die aus einer offenporigen Matrix und einem darin eingelagerten Salzhydrat bestehen.

Ausschlaggebend für eine hohe Speicherdichte ist bei dieser Materialklasse der schnelle Abtransport der durch Wasserdampfsorption entstandenen Wärme. Das entscheidende Kriterium für eine Anwendung als Speichermaterial ist somit die Wärmeleitfähigkeit des Materials. Im Rahmen der Arbeit sollen deshalb die Wärmeleitfähigkeiten dieser Kompositmaterialien mit dem vorhandenen Wärmeleitfähigkeitsmessgerät bestimmt werden und Aussagen zu einer günstigen Materialkombination aus offenporigem Trägermaterial und Salzhydrat sowie eines geeigneten Porenfüllgrades getroffen werden.

Schwerpunkte der Bearbeitung

Neben einer ausführlichen Literaturrecherche zum Stand der Wissenschaft ist ein Vergleich von vorhandenen Literaturdaten zur Wärmeleitfähigkeit eines ausgewählten Salzes mit den Werten, die mit der Messapparatur erhalten worden sind, Gegenstand der Untersuchungen. Dabei ist insbesondere die Beschaffenheit des Salzes (Festkörper bzw. Pulver/Granulat) von entscheidender Bedeutung.

Weiterhin erfolgt eine Charakterisierung der einzelnen Komponenten des Kompositmaterials, d.h. der Salzhydrate sowie der offenporigen Trägermaterialien. Daran anschließend werden verschiedene Kompositmaterialien mit den Salzen Magnesiumsulfat und Zinksulfat hergestellt und bezüglich der Wärmeleitfähigkeit untersucht. Als offenporige Trägermaterialien sollen Zeolithe und offenporige Kohlenstoff-Formen (nichtoxidische Materialien), wie Aktivkohlen verwendet werden. Entscheidende Kriterien für die Untersuchungen sind dabei die Hydratstufe des eingelagerten Salzes sowie der Porenfüllgrad. Ein abschließender Vergleich mit den Wärmeleitfähigkeiten anderer thermochemischer Wärmespeichermaterialien, wie z.B. mit Zeolithen ist weiterhin durchzuführen.

Die Charakterisierung bezüglich der Wärmeleitfähigkeit der Kompositmaterialien soll durch die kalorimetrische Bestimmung der Wärmespeicherkapazität ergänzt werden. Ausgewählte Materialien werden weiterhin im vorhandenen Versuchsspeicher untersucht.

**Charakterisierung des Einflusses
der Wärmeleitfähigkeit
von Kompositmaterialien
auf die thermochemische Wärmespeicherung**

DIPLOMARBEIT

Vorgelegt von Florian Kleiner
Geboren am 31. Juli 1987 in Leinefelde

Betreuer: Dr.-Ing. Konrad Posern,
Erstprüferin: Prof. Dr.-Ing. Andrea Dimmig-Osburg,
Zweitprüfer: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps

Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger Institut für Baustoffkunde
Professur Bauchemie

13. März 2014

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt:

- Herrn Dr. Konrad Posern für die ausgezeichnete Betreuung und Zusammenarbeit im Rahmen dieser Diplomarbeit,
- Herrn Prof. Dr. Christian Kaps für die konstruktiven Gespräche,
- Herrn Michael Böhme für die wertvolle Hilfe bei Fragen zu L^AT_EX und das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Frau Henriette Eckardt und Frau Luise Göbel für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- allen Mitarbeitern der Professur Bauchemie für die freundliche Atmosphäre und die fachlichen Diskussionen sowie
- den Mitarbeitern des REM-Labors für die stetige Bereitstellung von flüssigem Stickstoff.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meinen Mitstudenten bedanken, die mich während meines Studiums immer unterstützten und motivierten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Thermochemische Wärmespeicherung	3
2.2	Definition thermodynamischer Größen	5
2.3	Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit	6
2.4	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Salz-Luft-Gemischen	7
3	Materialauswahl	11
3.1	Allgemeine Anforderungen an Wärmespeichermaterialien	11
3.2	Hydratsalze	11
3.3	Verwendete Trägermaterialien	14
3.4	Probenvorbereitung	15
3.4.1	Tablettenherstellung	15
3.4.2	Kompositherstellung	15
4	Experimentelles	18
4.1	Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit	18
4.1.1	Probenträger	19
4.1.2	Auswertung	20
4.2	Dichtebestimmung	21
4.3	Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität	22
4.4	Bestimmung der Sorptionswärme	23
4.5	Messung im Laborversuchsspeicher	23
5	Ergebnisse und Diskussion	25
5.1	Dichtemessungen	25
5.2	Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazitätsmessungen	28
5.3	Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten	32
5.3.1	Allgemeine Bemerkungen	32
5.3.2	Natrium- und Kaliumchlorid	32
5.3.3	Magnesiumsulfathydrate	34

5.3.4	Zinksulfathydrate	38
5.3.5	Zeolith	39
5.3.6	Aktivkohle	41
5.3.7	Komposit (Aktivkohle + NaCl)	42
5.3.8	Komposit (Aktivkohlegranulat + MgSO ₄)	44
5.3.9	Komposit (Aktivkohlegranulat + ZnSO ₄)	45
5.4	Überprüfung der Wärmeleitfähigkeitsmodelle	45
5.5	Ergebnisse der Sorptionswärmemessungen	49
5.6	Untersuchungen im Versuchsspeicher	50
6	Zusammenfassung und Ausblick	53
	Literaturverzeichnis	58
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	59
A	Anhang	61
A.1	Phasendiagramme	61
A.2	c_p -Messkurven	62
A.3	Temperaturleitfähigkeit	67
A.3.1	Natriumchlorid	67
A.3.2	Kaliumchlorid	68
A.3.3	Starkeyit (MgSO ₄ · 4 H ₂ O)	69
A.3.4	Hexahydrat (MgSO ₄ · 6 H ₂ O)	70
A.3.5	Epsomit (MgSO ₄ · 7 H ₂ O)	71
A.3.6	Gunningit (ZnSO ₄ · H ₂ O)	72
A.3.7	Goslarit (ZnSO ₄ · 7 H ₂ O)	72
A.3.8	Zeolith	73
A.3.9	Aktivkohlepulver	74
A.3.10	Aktivkohlegranulat	75
A.3.11	Komposit (Aktivkohlepulver + NaCl)	76
A.3.12	Komposit (Aktivkohlegranulat + NaCl)	77
A.3.13	Komposit (Aktivkohlegranulat + MgSO ₄)	78
A.3.14	Komposit (Aktivkohlegranulat + ZnSO ₄)	79
	Selbstständigkeitserklärung	80

1 | Einleitung

Mit der dezentralen Energiegewinnung und der damit verbundenen Diskrepanz zwischen Energiebedarf und -verfügbarkeit ergibt sich zunehmend eine Notwendigkeit neuer Energiespeichersysteme. Für elektrische Energie existiert bereits eine Vielzahl dieser Systeme, wie Akkumulatoren, Power-to-Gas-Konzepte, Pump- oder Druckluftspeicherkraftwerke. Da an vielen Stellen in der Industrie noch immer große Wärmemengen ungenutzt verloren gehen, sind neue Wärmespeichersysteme erforderlich. Bei Solarthermieanlagen für den Wohnbereich besteht das Problem, dass die gewonnene Wärme nur kurz- und mittelfristig genutzt werden kann.

Wärmespeichersysteme lassen sich in drei Varianten unterteilen. Marktüblich sind derzeit sensible Wärmespeicher. Diese basieren auf der Erwärmung eines Mediums wie Wasser in isolierten Tanks. Nachteilig ist die geringe Energiedichte von etwa 60 kWh m^{-3} [1]. Zur Energiespeicherung sind daher große Volumina des Materials notwendig. Hinzu kommt eine relativ kurze Speicherdauer aufgrund der hohen Wärmeverluste.

Durch den Einsatz von PCMs (*engl.*: phase change materials) lassen sich die Speicherdichten theoretisch auf bis zu 120 kWh m^{-3} [1] erhöhen. Dieses Prinzip der latenten Wärmespeicherung beruht auf dem Wechsel des Aggregatzustandes eines Materials. Das begrenzt jedoch den jeweiligen Einsatzbereich auf die Schmelz- bzw. Siedetemperatur des Materials. Besonders Paraffin wird derzeit als PCM eingesetzt. Durch eine Verkapselung des Paraffins mit Acrylaten lässt es sich beispielsweise als Dispersion zur Fassadenkühlung oder in Baustoffen [2] einsetzen.

Besonders hohe Speicherdichten ($> 200 \text{ kWh m}^{-3}$ [1]) und nahezu unbegrenzte Speicherdauer bieten thermochemische Verfahren. Dem zugrunde liegt die physikalische bzw. chemische Sorption eines Sorbens (meist Wasser) an das Speichermaterial unter Wärmefreisetzung.

Bekannte Speichermaterialien in diesem Bereich sind verschiedenste hoch poröse Materialien wie Silicagele oder Zeolithe. Diese, oft auch als Trockenmittel verwendeten Materialien, können Wasser unter Wärmeabgabe an ihrer großen inneren Oberfläche anlagern. Die Materialien werden dafür in großen Tanks in Granulatform gelagert und entweder mit heißer, trockener Luft energetisch geladen oder mit feuchter Luft entladen.

Es existieren bereits einige Prototypen, die deren Einsatz im größeren Maßstab demonstrieren. Beispielsweise ist in München eine Schule mit einem Zeolith-Sorptionsspeicher ausgestattet. Zu Spitzenlastzeiten kann die Schule von der Fernwärme abekoppelt und nur vom Speichersystem beheizt werden [1].

Salzhydrate eignen sich ebenfalls zur thermochemischen Energiespeicherung. Möglich ist dies

über eine Änderung des Kristallwassergehaltes. Magnesium- und Zinksulfate erreichen beispielsweise Speicherdichten von 1,87 bzw. 1,76 kJ g⁻¹ [3]. Zeolithe besitzen hingegen Speicherdichten von etwa 0,6 kJ g⁻¹. Im Gegensatz zu chloridhaltigen Salzen, die bei der Erwärmung Chlorwasserstoff freisetzen und damit das Reaktorgehäuse angreifen können, sind die genannten Sulfatsalze wenig korrosiv. Eine reine Salzschüttung ist allerdings nicht einsetzbar, da das Material mit steigender Zyklenzahl agglomeriert [4]. Das zur energetischen Entladung benötigte Wasser kann nicht mehr das gesamte Material erreichen und die effektive Speicherdichte sinkt. Es ist daher sinnvoll das Salz in poröse Trägermaterialien einzulagern. Um die Speicherdichte dieses Komposites gegenüber den reinen Salzen nicht zu stark zu senken, ist es vorteilhaft Materialien wie Aktivkohle oder Zeolith einzusetzen, da diese selber einen Beitrag zur Wärmespeicherung leisten können.

Zur Optimierung der Wärmespeicher und Speichermaterialien sind thermodynamische Kennwerte der Salze, Trägermaterialien und Komposite unerlässlich. Das betrifft besonders Größen wie die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit sowie die spezifische Wärmekapazität. In der Literatur finden sich zu diesen temperaturabhängigen Größen der ausgewählten Materialien nur begrenzte oder keine Angaben. Insbesondere über den für die Solarthermie relevanten Temperaturbereich von bis zu 130°C [5] gibt es nur wenige Daten. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, fehlende Kennwerte zu ermitteln. Da die Salze über den genannten Temperaturbereich durch die Entwässerung verschiedene Hydratphasen durchlaufen, sollen die Eigenschaften der einzelnen Phasen getrennt voneinander gemessen werden.

Für thermochemische Energiespeichermaterialien ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit wünschenswert. Denn je schneller die durch Sorption entstehende Wärme vom Material abtransportiert werden kann, desto effektiver kann ein solches Speichersystem arbeiten. Die Wärmeleitfähigkeit ist unter anderem von der Dichte des Materials abhängig. Da das Material im Reaktor als Schüttgut vorliegt, ist die sonst übliche Betrachtung der Wärmeleitfähigkeit anhand eines porenfreien Reinstoffes nicht sinnvoll. Daher sollen in dieser Arbeit die relevanten Materialien in Abhängigkeit von deren Rohdichte untersucht und wenn möglich in ein passendes mathematisches Modell überführt werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die herzustellenden Kompositmaterialien in einem Versuchsspeicher auf ihre Eignung als Wärmespeichermaterial zu untersuchen.

Diese Arbeit ist Teil des Projektes THESSAPOR („Optimierung der Speicherdichte eines thermochemischen Speichers für solare Wärme unter Verwendung von Komposit-Materialien aus Salyhydraten und hierarchisch strukturierten porösen Trägermaterialien“), das durch das BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (BMBF) gefördert wird.

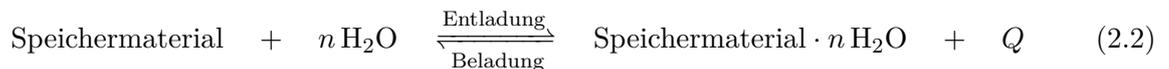
2 | Theoretische Grundlagen

2.1 Thermochemische Wärmespeicherung

Bei der thermochemischen Wärmespeicherung wird ein Sorptiv durch ein Sorptionsmittel (Sorbens, Speichermaterial) unter Freisetzung von Wärme Q sorbiert. Dieses Grundprinzip ist in Gleichung (2.1) dargestellt.



Als Sorptiv kommen je nach Sorbens Wasser oder Ammoniak in Frage. Wasser wird in Form von Wasserdampf aufgrund seiner Umweltverträglichkeit, der geringen Kosten und seiner hohen Wärmespeicherdichte bevorzugt eingesetzt. Bei der Sorption des Wassers gibt das Speichermaterial Wärme ab. Das Material wird energetisch entladen. Zur Abgabe des Wassers, der Desorption bzw. energetischen Beladung, ist demnach Wärmezufuhr nötig. In Gleichung (2.2) ist die für diese Arbeit relevante Be- bzw. Entladung dargestellt.



Die thermochemische Wärmespeicherung kann unterteilt werden in die Physisorption und die chemisch reaktive Absorption. Die Physisorption basiert auf hochporösen Materialien mit einer hohen Oberfläche, an der sich die Wassermoleküle anlagern können. Bei der chemischen Absorption wird das Sorptiv hingegen reaktiv in das Sorptionsmittels eingebaut.

Ist das Speichermaterial einmal entwässert, kann es unter Feuchtigkeitsabschluss beinahe unbegrenzte Zeit gelagert werden. Die gespeicherte Wärme kann, im Gegensatz zu sensiblen und latenten Systemen, nach Bedarf freigesetzt werden. Dies macht eine Anwendung als saisonalen Wärmespeicher interessant.

Wie andere thermodynamische Systeme kann die thermochemische Wärmespeicherung als geschlossenes und offenes System umgesetzt werden. Abbildung 2.1(a) zeigt das Prinzip einer Sorptionswärmepumpe. Es handelt sich dabei um ein geschlossenes System. Mit einem p - $1/T$ -Diagramm (Abbildung 2.1(b)) kann die Wirkungsweise dieses Systems beschrieben werden.

Der mit Wasser beladene Sorbens wird bei einer, zur Entwässerung ausreichend hohen Temperatur T_D entwässert. Der Druck im System steigt dabei von p_K auf p_V und es wird Desorptionswärme Q_D aufgenommen. Der entstehende Wasserdampf wird am Kondensator bei der Temperatur

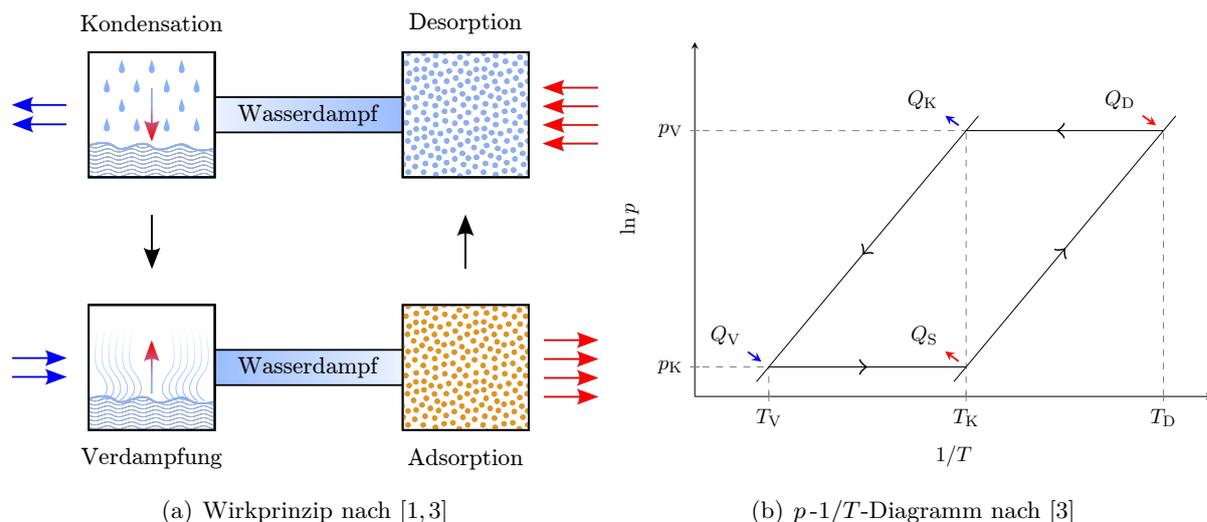


Abbildung 2.1: Prinzip einer Sorptionswärmepumpe

T_K wieder verflüssigt. Dabei wird die Kondensationswärme Q_K freigesetzt, die weiter genutzt werden kann. Während der Kondensation findet eine Druckminderung von p_V auf p_K statt [1,3]. Zur energetischen Entladung des trockenen Sorbens wird das Wasser bei Umgebungstemperatur T_V verdampft, wodurch Verdampfungswärme Q_V verbraucht wird. Der Wasserdampf wird anschließend dem Sorbens zugeführt, der das Wasser unter Abgabe der Sorptions- bzw. Hydrationswärme Q_S bei der Temperatur T_K aufnimmt. Diese Wärme kann anschließend beispielsweise zum heizen genutzt werden [1,3].

Alternativ zu geschlossenen Systemen sind auch offene Systeme verwendbar. Abbildung 2.2 zeigt das Wirkprinzip eines solchen Systems. Dabei übernimmt ein Luftstrom von außen den Wasserdampf- und Wärmetransport. Im Gegensatz zu geschlossenen Systemen ist nur das Sorbens stationär.

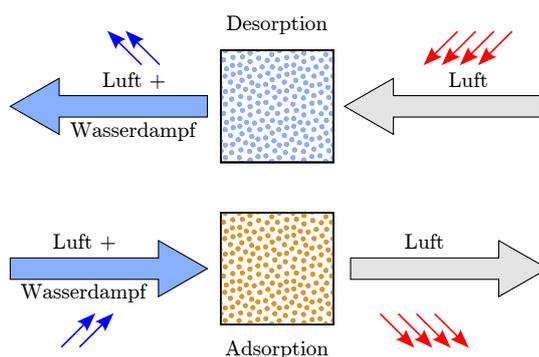


Abbildung 2.2: Offenes System nach [3]

Zur Entwässerung strömt heiße trockene Luft durch das Sorbens. Dort wird die eingebrachte Wärme für die Verdampfung des gebundenen Wassers genutzt und die kältere wasserhaltige Luft tritt aus. Um das Material energetisch zu entladen wird feuchte kalte Luft durch das

Sorbens geleitet, welches das Wasser unter Wärmeabgabe aufnimmt. Dabei wird heiße trockene Luft erzeugt, die für Heizzwecke genutzt werden kann [3].

2.2 Definition thermodynamischer Größen

Im folgenden werden die in dieser Arbeit genutzten thermodynamischen Größen kurz erläutert. Die spezifische Wärmekapazität c steht für die Energiemenge, die benötigt wird, um 1 kg eines Stoffes um 1 K zu erwärmen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (2.3) aufgeführt. Da in dieser Arbeit Feststoffe untersucht werden, gilt: $c_p = c_v \equiv c$. Die spezifische Wärmekapazität eines Materials ist temperaturabhängig.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}, \quad [\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (2.3)$$

Die Wärmestromdichte q ist definiert als Wärmestrom \dot{Q} je Fläche.

$$q = \frac{\dot{Q}}{A}, \quad [\text{W m}^{-2}] \quad (2.4)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist durch das Fouriersche Gesetz definiert (Gleichung (2.5)).

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}] \quad (2.5)$$

Für einen eindimensionalen Wärmefluss lässt sich das Fouriersche Gesetz wie folgt ausdrücken:

$$q = \lambda \frac{\Delta T}{l}. \quad (2.6)$$

Wird Gleichung (2.4) in (2.6) eingesetzt und nach λ umgestellt, ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung (2.7).

$$\lambda = \frac{\dot{Q}l}{A\Delta T} \quad (2.7)$$

Diese temperaturabhängige Stoffeigenschaft beschreibt, wie gut ein Wärmestrom einen Stab der Länge l und der Grundfläche A durchfließen kann, wobei der Stab einer konstanten Temperaturdifferenz ΔT ausgesetzt ist [6].

Existiert nur eine Wärmequelle können durch die homogene Wärmeleitungsgleichung die Unbekannten q bzw. \dot{Q} umgangen werden [6].

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

In Gleichung (2.8) ist damit die Temperaturleitfähigkeit bzw. Wärmediffusivität a eingeführt worden, wobei ρ die Dichte des Materials ist [6].

$$a = \frac{\lambda}{\rho c}, \quad [\text{mm}^2 \text{s}^{-1}] \quad (2.9)$$

Temperaturleitfähigkeit ist ein Maß dafür, wie schnell ein Material Wärme transportieren kann und beschreibt damit, im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit, instationäre Transporteffekte.

Sind die Temperaturleitfähigkeit, die Dichte und die spezifische Wärmekapazität eines Materials bekannt, lässt sich durch Umstellen von Gleichung (2.9) direkt die Wärmeleitfähigkeit errechnen.

$$\lambda = \rho c a \quad (2.10)$$

2.3 Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit stehen verschiedene Verfahren zur Auswahl. Grundsätzlich lassen sich diese in instationäre und stationäre Messverfahren unterteilen. Bei Letzteren wird ein konstanter Wärmestrom zwischen den gegenüberliegenden Oberflächen eines Materials eingestellt, indem die Oberflächen über längere Zeit einer definierten Temperaturdifferenz ausgesetzt werden.

Eine Variante ist das Plattenverfahren, von dem verschiedene genormte Ausführungen existieren. Als Referenzmethode wird häufig das *Guarded-Hot-Plate*-Verfahren eingesetzt. Es wird hauptsächlich zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Wärmedämm- und Baustoffen eingesetzt, da große Probekörper verwendet werden können. Bei Einplattengeräten ist der Probekörper zwischen einer Heiz- und einer Kühlplatte eingespannt. Bei Zweiplattengeräten liegt die Heizplatte dagegen zwischen zwei identischen Probekörpern, an deren Außenseite Kühlplatten angebracht sind. Der Wärmestrom kann durch die Messung der aufgebrachten elektrischen Leistung der Heizplatte oder mit Hilfe von Wärmestrommessgeräten zwischen Probe und Kühlplatte ermittelt werden. Diese Messverfahren benötigen viel Zeit, um einen konstanten Wärmestrom zu erreichen. Durch die langfristig anliegende Temperaturdifferenz können sich temperaturempfindliche Materialien während der Messung verändern. Da bei der Messung eine, im Vergleich zu anderen Verfahren, große Temperaturdifferenz an den Oberflächen benötigt wird, ist die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einer bestimmten Temperatur weniger genau [7].

Alternativ ist die Anwendung instationärer Verfahren möglich. Im Gegensatz zu stationären Verfahren ist die Messung weniger zeitaufwändig und die benötigte Temperaturdifferenz an den Oberflächen geringer. Dadurch lassen sich Wärmeleitfähigkeiten besser bestimmten Temperaturen zuordnen. Eine etablierte Methode ist das Heißdrahtverfahren, mit dem auch die Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Flüssigkeiten untersucht werden kann. Das Verfahren basiert dabei auf der Einbettung eines Drahtes in das Material. Dieser wird anschließend mit einer definierten elektrischen Leistung beheizt. Das umliegende Material leitet die konstant zum Draht zugeführte Wärme anschließend nach außen ab. Vom Heißdrahtverfahren existieren verschiedene Varianten, die sich hauptsächlich durch die Anordnung der Temperaturfühler im Versuchsaufbau unterscheiden. So kann sowohl der Temperaturanstieg in der Probe als auch der Temperaturanstieg am Draht gemessen werden. Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit werden bei dieser Methode einige idealisierte Annahmen getroffen. Beispielsweise wird von unendlich ausgedehnten Proben und unendlich kleinen Drahtdurchmessern ausgegangen [7].

Tanashev [8] wendete dieses Verfahren erfolgreich auf Kompositmaterialien an, die aus Silicagel und hygroskopischen Halogenidsalzen hergestellt wurden. Dafür musste das pulverförmige Komposit bei einem Druck 150 bis 200 bar in Quader gepresst werden, zwischen denen anschließend ein Draht eingelegt wurde. Der so hergestellte Probekörper entspricht nicht dem im Anwendungsfall eingesetzten Schüttgut.

Eine weitere instationäre Methode ist das *Laser-* oder auch *Light-Flash*-Verfahren. Neben Festkörpern können mit dieser Methode auch Flüssigkeiten untersucht werden. Im Gegensatz zu den

bereits beschriebenen Verfahren werden nur geringe Mengen der zu messenden Probe benötigt. Die Messung erfolgt an dünnen Schichten des zu untersuchenden Materials, wobei ein hoch-energetischer Lichtpuls auf eine Seite der Probe geschossen wird. Einzelne Messungen werden im Folgenden daher auch als Schuss bezeichnet. Die bestrahlte Seite der Probe erwärmt sich dabei in sehr kurzer Zeit. An der gegenüberliegenden Seite wird die Intensität der abgegebenen Wärmestrahlung mit Hilfe eines Infrarotsensors über die Zeit gemessen. Daraus lässt sich anschließend die Temperaturleitfähigkeit errechnen. Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit muss die Dichte und die spezifische Wärmekapazität des Materials bekannt sein. Daraus ergibt sich, im Gegensatz zu den bereits genannten Methoden, bei denen die Wärmeleitfähigkeit direkt bestimmt wird, zusätzlicher messtechnischer Aufwand. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die aufwändige Probenvorbereitung, da nur bestimmte Probengeometrien (z.B. Tabletten) gemessen werden können.

Das Verfahren besitzt jedoch entscheidende Vorteile gegenüber den bereits genannten Methoden. Beispielsweise beträgt die Messdauer, abhängig von der Probe, nur einige Sekunden. Es ist daher problemlos möglich, eine Messung in einem angemessenen Zeitrahmen mehrfach zu wiederholen. Für die Messung von Hydratsalzen ist das *Laser-Flash*-Verfahren aufgrund der sehr kurzen Temperaturbelastung während eines Schusses gut geeignet, da das Material in dieser Zeit wenig ad- bzw absorbiertes Wasser abgeben kann.

2.4 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Salz-Luft-Gemischen

Die Wärmeleitfähigkeit von Salzen ist häufig an Kristallen ohne jeglichen Lufteinschluss bestimmt worden (vgl. [9,10]). Bei praktischen Anwendungen, wie der Wärmespeicherung in einem Reaktor, liegen jedoch oft nicht ideale Materialien mit Lufteinschlüssen und Schüttungen vor. In der Literatur finden sich diverse mathematische Herangehensweisen zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten von Zweistoffsystemen. Auch wenn diese Systeme für Komposite aus Feststoffen entwickelt wurden, lassen sich diese Modelle auf poröse Materialien oder Schüttungen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, beziehen. Effekte wie Konvektion innerhalb von Poren mit einem Durchmesser von unter 5 mm sind vernachlässigbar [11].

In der Literatur werden fünf grundlegende Strukturmodelle genannt [12,13]. Abbildung 2.3 zeigt die den Modellen zugrundeliegenden Materialstrukturen. Das grau gekennzeichnete Material (Salz) besitzt im Vergleich zur zweiten Phase (Luft) eine höhere Wärmeleitfähigkeit.

Alle Modelle beziehen sich auf den Volumenanteil der einzelnen Stoffe im Stoffgemisch. Der volumenbezogene Feststoffgehalt wird im Folgenden als ν_s und der volumenbezogene Luftgehalt als ν_a bezeichnet. Zwischen den beiden Größen besteht dabei die in Gleichung (2.11) dargestellte Beziehung.

$$\nu_a = 1 - \nu_s \tag{2.11}$$

Das Parallel- und das Serienmodell basieren auf abwechselnd hintereinander folgenden Schichten. Dabei verläuft der Wärmestrom beim Parallelmodell parallel und beim Serienmodell orthogo-

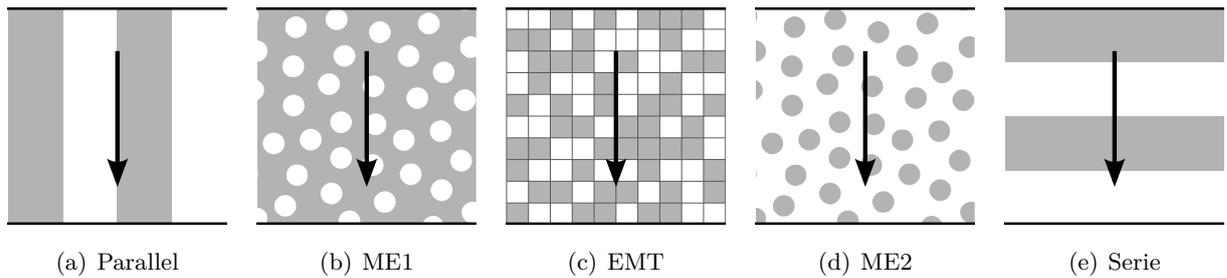


Abbildung 2.3: Materialstruktur der Modelle (nach [13]) und Richtung des Wärmeflusses

nal zu den Schichten (Vgl. Abbildungen 2.3(a) und 2.3(e), [13]). Diese Modelle begrenzen den Bereich, in dem die Wärmeleitfähigkeit eines Zweistoffgemisches liegen kann. Beide Strukturen können Schüttungen jedoch nicht ausreichend beschreiben. Daher werden diese Modelle im Folgenden nicht näher erläutert. Allerdings liefern sie die äußeren Grenzen, in denen sich alle Materialgemische beschreiben lassen.

Bessere Näherungen liefern die beiden Formen des *Maxwell-Eucken-Modells* (ME1, ME2) [14,15] sowie die *Effective-Medium-Theorie* (EMT) [16,17].

Bei ME1 ist das Material mit der höheren Wärmeleitfähigkeit das Matrixmaterial. Die Wärmeleitfähigkeit des Materialgemisches λ_{eff} ergibt sich dabei nach Gleichung (2.12) [12]. λ_s steht dabei für die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes und λ_a für die der Luft.

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{ME1}} = \lambda_s \frac{2\lambda_s + \lambda_a - 2(\lambda_s - \lambda_a)\nu_a}{2\lambda_s + \lambda_a + (\lambda_s - \lambda_a)\nu_a} \quad (2.12)$$

Das Modell ME2 beschreibt den entgegengesetzten Fall, bei dem die Luft die Matrix stellt [12].

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{ME2}} = \lambda_a \frac{2\lambda_a + \lambda_s - 2(\lambda_a - \lambda_s)\nu_s}{2\lambda_a + \lambda_s + (\lambda_a - \lambda_s)\nu_s} \quad (2.13)$$

Das EMT basiert auf einer statistischen Verteilung beider Materialien über das gesamte Volumen. Setzt man Variable f_A aus Gleichung (2.14) in Gleichung (2.15) ein, erhält man die Wärmeleitfähigkeit des Materialgemisches.

$$f_A = \lambda_a (3\nu_a - 1) + \lambda_s (3(1 - \nu_a) - 1) \quad (2.14)$$

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{EMT}} = \frac{1}{4} (f_A + \sqrt{f_A^2 + 8\lambda_a\lambda_s}) \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.4 sind die Ergebnisse der obigen Gleichungen exemplarisch für KCl gezeigt. In diesem Diagramm wurde die Wärmeleitfähigkeit auf 1 normiert, indem die effektive Wärmeleitfähigkeit durch die Wärmeleitfähigkeit des reinen Feststoffes geteilt wurde. Zur Einordnung sind bereits einige gemessene Werte eingefügt.

Es wird deutlich, dass keines der bisher genannten Modelle die Messergebnisse beschreiben kann. Da die Werte im Bereich zwischen ME1 und ME2 liegen, ist eine Kombination dieser beiden Modelle sinnvoll. Für diese Arbeit schienen die Modelle von Levy [18] und Krischer [19] nützlich zu sein.

Wie von Wang [13] festgestellt, ist Levys Modell eine Kombination der Grundmodelle ME1 und ME2. Es handelt sich makroskopisch betrachtet um eine homogene Mischung gleicher Volumenanteile der Maxwellstrukturen (Abbildungen 2.3(b) und 2.3(d)). Setzt man die Gleichungen (2.17), (2.16) und (2.18) ineinander ein, erhält man das Levymodell. Abbildung 2.5(a) zeigt das für KCl berechnete Modell nach Levy.

$$f_B = \frac{(\lambda_s - \lambda_a)^2}{(\lambda_s + \lambda_a)^2 + \lambda_s \lambda_a / 2} \quad (2.16)$$

$$f_C = \frac{2/f_B - 1 + 2\nu_a - \sqrt{(2/f_B - 1 + 2\nu_a)^2 - 8\nu_a/f_B}}{2} \quad (2.17)$$

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{Levy}} = \lambda_s \frac{2\lambda_s + \lambda_a - 2(\lambda_s - \lambda_a)f_C}{2\lambda_s + \lambda_a + (\lambda_s - \lambda_a)f_C} \quad (2.18)$$

Krischers Modell ist eine, über den Faktor f_K gewichtete, Kombination zweier Modelle. In Gleichung (2.19) sind das beispielhaft ME1 und ME2.

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{Krischer}} = \frac{1}{f_K/\lambda_{\text{eff}}^{\text{ME1}} + (1 - f_K)/\lambda_{\text{eff}}^{\text{ME2}}} \quad (2.19)$$

Abbildung 2.5(b) zeigt die berechneten Funktionsverläufe ausgewählter Krischerfaktoren.

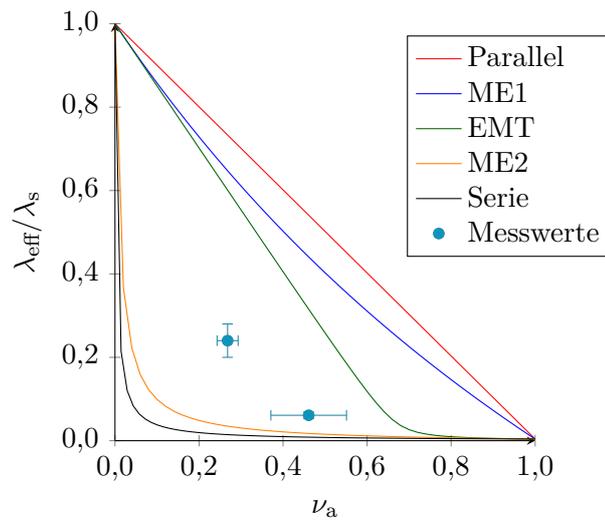
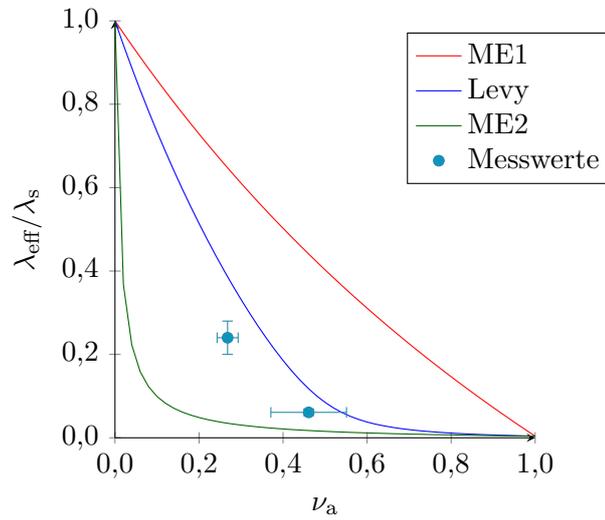
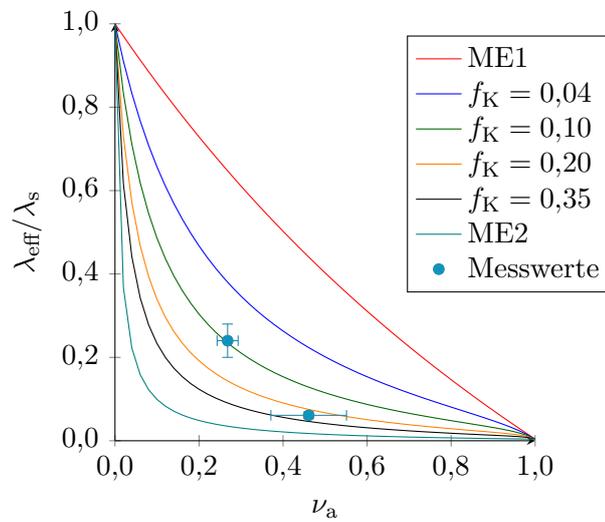


Abbildung 2.4: Für KCl berechnete Grundmodelle



(a) Modell nach Levy [18]



(b) Modell nach Krischer [19]

Abbildung 2.5: Ausgewählte Kombinationsmodelle für KCl

3 | Materialauswahl

3.1 Allgemeine Anforderungen an Wärmespeichermaterialien

Für die thermochemische Speicherung von solarthermischer Energie oder Fernwärme kommen nur Materialien in Frage, die im Niedertemperaturbereich bis etwa 130°C [5] entwässern. Wünschenswert sind unter anderem folgende Eigenschaften für diese Materialien [3]:

- hohe Speicherdichte
- hohe Zyklenstabilität
- hohe De-/Sorptionsgeschwindigkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- geringer Preis
- ökologische Unbedenklichkeit

3.2 Hydratsalze

In der Literatur findet sich eine Vielzahl verschiedener Salzhydrate, die bei relativ niedrigen Temperaturen entwässern und unter möglichst hoher Wärmefreisetzung Wasser sorbieren. Häufig erwähnt werden Chloridsalze wie CaCl_2 [8, 20] und Sulfatsalze wie MgSO_4 [3, 20, 21]. Ein Nachteil von Chloridsalzen ist die Freisetzung von Chlorwasserstoff unter Temperaturbelastung. Sulfatsalze hingegen sind weniger korrosiv und schonen daher das Wärmespeichersystem. Chloride weisen im Vergleich zu Sulfaten außerdem eine relativ niedrige Deliqueszenzfeuchte von deutlich unter 50 % auf [22] (Vgl. Abbildung 3.1).

Bei der für das jeweilige Salz charakteristischen Deliqueszenzfeuchtigkeit nimmt es so viel Wasser auf, bis es eine Lösung bildet. Steigt die Luftfeuchtigkeit über die Deliqueszenzfeuchte, verdünnt sich diese Lösung stark. Die Deliqueszenzfeuchte von Magnesiumsulfat liegt, wie in Abbildung 3.2 deutlich wird, hingegen oberhalb von 80 % [23]. Für diese Arbeit wurde daher MgSO_4 ausgewählt, da es sich durch eine hohe theoretische Speicherdichte von 340 kJ mol^{-1} bzw. $2,3 \text{ GJ m}^{-3}$ auszeichnet. Um die Wärmeleitfähigkeit eines weiteren Sulfates zu untersuchen, wurde ZnSO_4 ausgewählt.

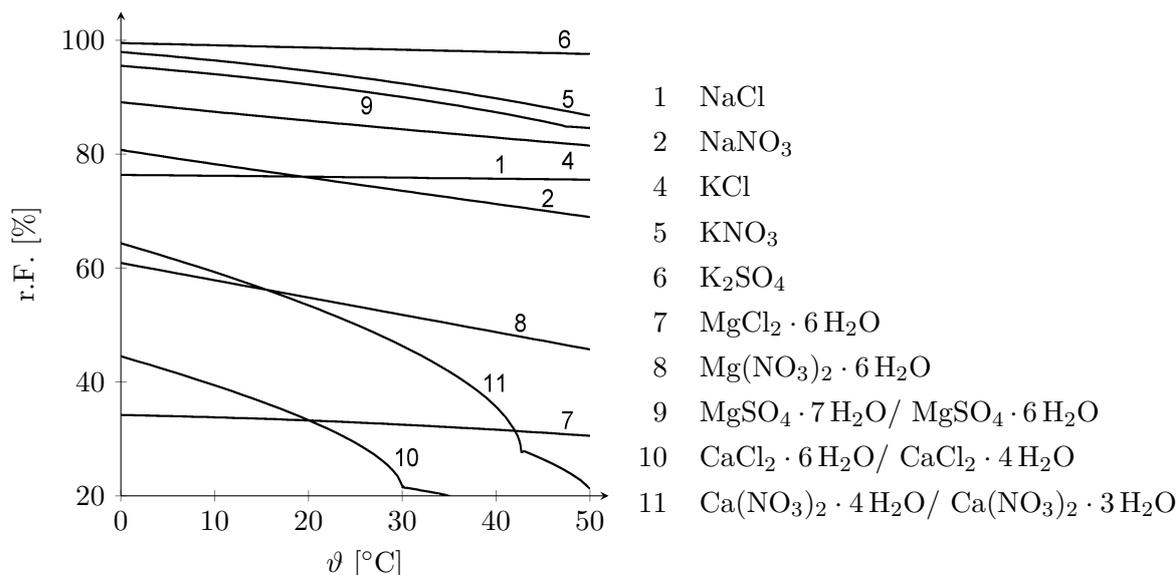


Abbildung 3.1: Deliqueszenzfeuchten verschiedener Salze [22]

Bei der Entwässerung durchlaufen die Salze verschiedene Hydratstufen. Das System MgSO₄–H₂O entwässert im relevanten Temperaturbereich von Epsomit (MgSO₄ · 7 H₂O) über Hexahydrat (MgSO₄ · 6 H₂O) und Starkeyite (MgSO₄ · 4 H₂O) zu Kieserit (vgl. Abbildung 3.2 [23]).

Für die Experimente wurde analysenreines Epsomit (MgSO₄ · 7 H₂O, CAS: 10034-99-8) der Firma FISCHER SCIENTIFIC verwendet. Es wurde bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 84 % gelagert. Hexahydrat (MgSO₄ · 6 H₂O) wurde aus MgSO₄ · 7 H₂O synthetisiert, indem das Salz bei 50°C und 75 % r.F. gelagert wurde. Starkeyite (MgSO₄ · 4 H₂O) existiert als metastabile Phase (vgl. Abbildung 3.2), die in der Natur nur als Ausblüfung zu finden ist. Es lässt sich durch Entwässerung von Epsomit herstellen. Dafür wurde das Salz bei 40°C und 10 % r.F. im Trockenschrank gelagert.

Goslarit (ZnSO₄ · 7 H₂O) und Gunningit (ZnSO₄ · H₂O) wurden als Vertreter von Zinksulfathydraten ausgewählt. Das verwendete Goslarit stammt von der Firma MERCK (CAS: 7446-20-0). Das Heptahydrat wurde äquivalent zum Epsomit bei Raumtemperatur und 84 % r.F. gelagert. Im Gegensatz zum Magnesiumsulfat entwässert das Goslarit bei einer Lagertemperatur von 40°C und 10 % r.F. bereits zum Monohydrat. Ein vereinfachtes Phasendiagramm des Systems ZnSO₄ – H₂O findet sich in Anhang A.1 auf Seite 61.

Für alle verwendeten Hydratphasen wurde mittels Thermogravimetrie der genaue Wassergehalt ermittelt. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft die Entwässerungskurven von Starkeyit und Epsomit von 20 bis 150°C. Epsomit entwässert bereits ab etwa 85°C, während Starkeyit erst ab 100°C dehydratisiert. Erwartungsgemäß verläuft die Entwässerung von Epsomit ab 100°C beinahe deckungsgleich mit Starkeyit. Bei 150°C besitzen die Proben noch zwischen 1 und 2 Äquivalente Wasser je Formeleinheit MgSO₄.

Da für NaCl und KCl ausreichend Literaturwerte für deren Wärmeleitfähigkeit vorliegen, wurden diese zur Validierung der verwendeten Messmethode genutzt.

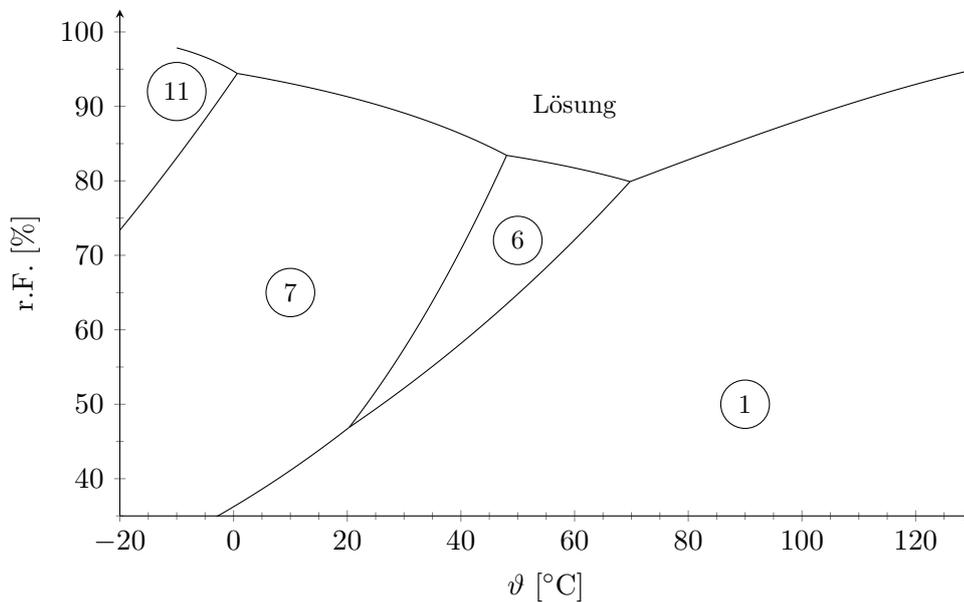


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Phasendiagramm von Magnesiumsulfat-Hydraten [23];
 1: Kieserit, 6: Hexahydrat, 7: Epsomit, 11: Meridianit

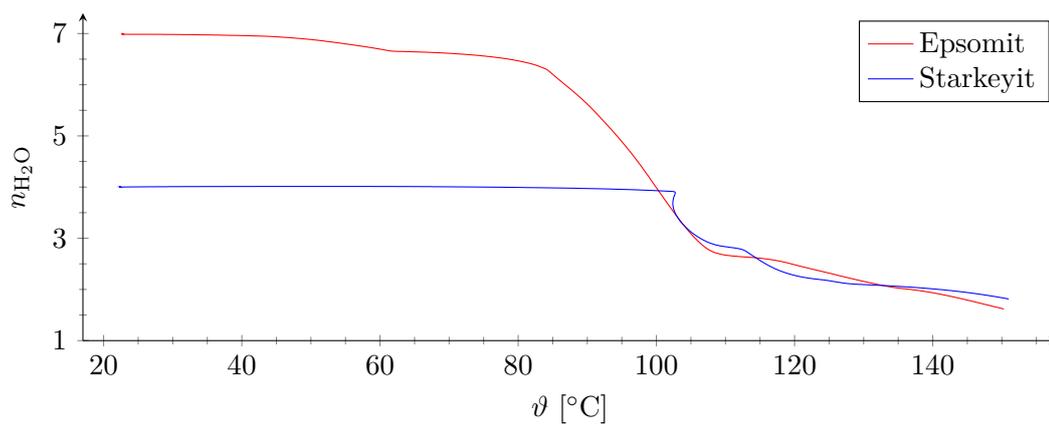


Abbildung 3.3: Entwässerungskurven, bezogen auf ein mol Salz, Aufheizrate = 1 K/min,

3.3 Verwendete Trägermaterialien

Da die Salzhydrate bei wiederholter Ab- und Desorption von Wasser zunehmend verklumpen [4] und so nur noch oberflächlich hydratisieren können, ist eine Einbettung der Salze in ein poröses Material sinnvoll. Da die Speicherdichte durch den Einsatz eines Trägermaterials deutlich gesenkt wird, sollten Materialien eingesetzt werden, die selber einen Beitrag zur Wärmespeicherung leisten können. Für diesen Zweck eignen sich Materialien mit einer großen inneren Oberfläche, an der sich Wasser adsorptiv anlagern kann. Erzeugt wird diese Oberfläche dabei hauptsächlich durch Mikroporen mit einem Durchmesser von weniger als 2 nm.

Zu Beginn der Arbeit wurde Zeolith als Trägermaterial bevorzugt, da es bereits als eigenständiges Wärmespeichermaterial eingesetzt wird [1]. Hongois [24] zeigte außerdem, dass Zeolithe als Trägermaterial für Hydratsalze geeignet sind.

Gewählt wurden die Zeolithmodifikationen 13X und 4ABF, die beide als kugelförmiges Granulat vorlagen. Zeolith 13X stand zusätzlich als Pulver zur Verfügung. Die ersten Vorversuche zeigten, dass die Wärmeleitfähigkeit von Zeolith gering ist. Es wurde daher nach alternativen Materialien gesucht, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Die Wahl fiel auf Graphit, da es eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. In der Industrie gibt es bereits Ansätze für die Verwendung von expandiertem Graphit als Trägermaterial für PCMs, um deren schlechte Wärmeleitfähigkeit auszugleichen [25]. Aufgrund der besseren Verfügbarkeit und der hohen Porosität wurde Aktivkohle eingesetzt (Abbildung 3.4). Durch die Fähigkeit von

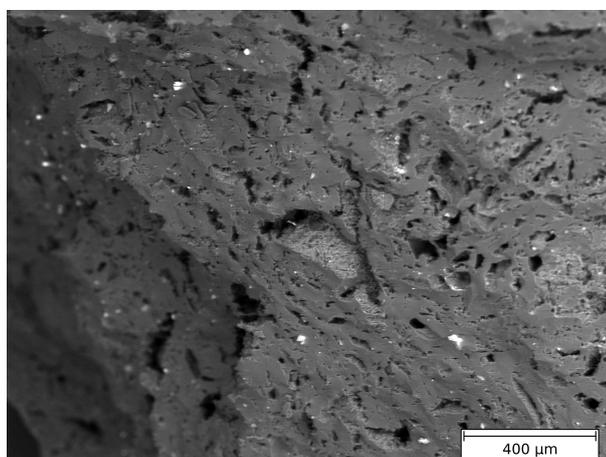


Abbildung 3.4: REM-Aufnahme der Bruchstelle eines Aktivkohlegranulatkorns (AK_g)

Aktivkohle, Wasser adsorptiv unter Wärmeabgabe aufzunehmen, kann das Material zusätzlich einen Beitrag zur thermochemischen Wärmespeicherung leisten. Es stellt daher eine Alternative zu Zeolithen dar. Aktivkohle ist desweiteren nicht korrosiv, ökologisch unbedenklich und sowohl in Pulver- als auch in Granulatform verfügbar.

Verwendet wurden zwei verschiedene Granulate und ein Aktivkohlepulver. Das feine Aktivkohlegranulat (AK_f) stammt von VK LABOR- UND FEINCHEMIKALIEN. Es ist zylinderförmig, mit einem Durchmesser von etwa 1,2 mm. Das grobe Granulat (AK_g) wurde von VEB LABORCHE-

MIE APOLDA hergestellt. Es ist ebenfalls zylinderförmig, mit einem Durchmesser von etwa 4 mm. Wegen seiner Geometrie konnte es nur im Versuchsspeicher untersucht werden. Das verwendete Aktivkohlepulver stammt von der Firma MERCK (Artikel 2186).

3.4 Probenvorbereitung

3.4.1 Tablettenherstellung

Um den Einfluss der Luft auf die Wärmeleitfähigkeit ermitteln zu können, wurden Referenzwerte porenfreier Proben benötigt. Da für die genutzte Messmethode außerdem dünne Proben notwendig sind, wurde das pulverförmige Material in Tablettenform gepresst. Um die gewünschte Höhe der Tabletten zu erreichen, wurden jeweils zwischen 0,25 und 0,50 g Material eingewogen. Verwendet wurde eine hydraulische Tablettenpresse mit evakuierbarem Presswerkzeug. Das verwendete Presswerkzeug ist für Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm bei einer Maximalbelastung von 10 t ausgelegt (Abbildung 3.5).

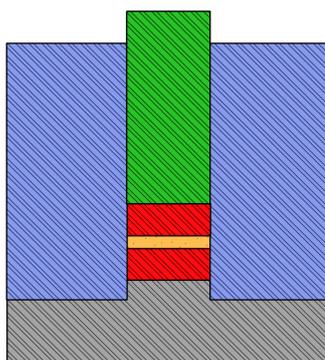


Abbildung 3.5: Presswerkzeug (Grundkörper, Stempel, Druckstücke, Probe, Pressplatte)

Salze mit hohem Kristallwassergehalt neigen unter Druck zur Entwässerung. Tabletten aus diesen Salzen wurden daher nach deren Herstellung einige Zeit bei entsprechender Temperatur und Feuchtigkeit gelagert, damit bei der Messung die gewünschte Hydratphase vorlag.

Von einigen Materialien war die Herstellung von Tabletten nicht möglich. Gunningit- und Zeolithpulver ließen sich zwar pressen, die Tabletten verkanteten jedoch und ließen sich nicht zerstörungsfrei aus dem Presswerkzeug holen. Aktivkohlepulver konnte hingegen nicht ausreichend verdichtet werden und zerfiel selbst bei Maximalbelastung zu Pulver. Auch der Einsatz von Presshilfsmitteln brachte kaum verbesserte Ergebnisse.

3.4.2 Kompositherstellung

Zur Herstellung der Komposite wurden die jeweils bei 250°C aktivierten Aktivkohlegranulate mit der einer entsprechenden Salzlösung getränkt. Die Konzentration der Salzlösung orientierte sich an der maximalen Löslichkeit ($c_{\text{salz}}^{\text{max}}$) des jeweiligen Salzes. Um den Salzgehalt im Granulat

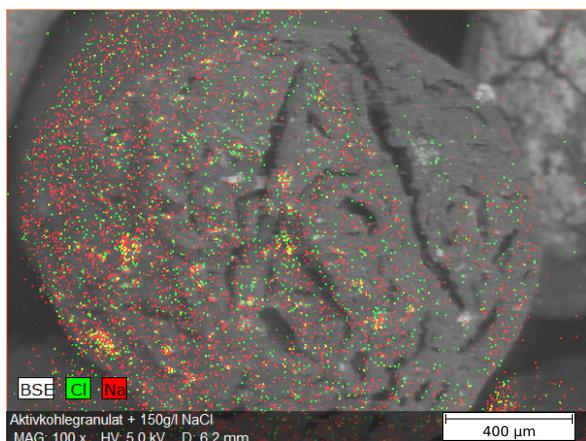
zu erhöhen, wurden hoch konzentrierte Lösungen hergestellt. Gut eignen sich Konzentrationen oberhalb von $0,5 \cdot c_{\text{salz}}^{\text{max}}$.

Die Mischung aus Granulat und Salzlösung wurde mindestens 30 Minuten mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. Anschließend wurde das Gemisch für 30 Minuten einem Unterdruck ausgesetzt, sodass die Lösung vollständig in das Granulatkorn eindringen konnte. Im Anschluss wurde die überschüssige Salzlösung abfiltriert.

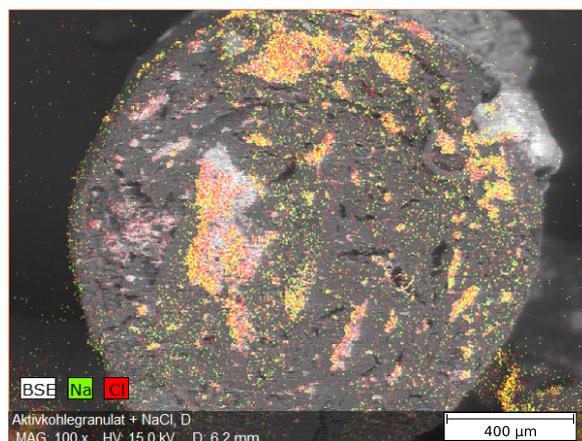
Bei dem so hergestellten Komposit musste auf eine langsame Trocknung geachtet werden, damit das Salz innerhalb der Poren des Trägermaterials verblieb. Das Material wurde daher 12 Stunden in einem Umlufttrockenschrank bei 40°C und danach für 3 Stunden bei 130°C getrocknet.

Um das Komposit als Pulver zu erhalten, wurde reines Aktivkohlepulver mit der nötigen Salzlösung versetzt.

In Vorversuchen mit NaCl zeigte sich, dass die Salzaufnahme durch Erhöhung der Temperatur der Salzlösung ϑ_1 auf ca. 80°C verbessert werden kann. Vergleicht man die Abbildungen 3.6(a) und 3.6(b) wird deutlich, dass das NaCl nicht mehr nur in der Matrix, sondern auch in den größeren Hohlräumen zu finden ist (farbig markierte Bereiche). Diese Hohlräume scheinen Trocknungsrisse zu sein, die beim Herstellungsprozess der Aktivkohle entstanden sind. Der größere Porenfüllgrad äußert sich außerdem durch den insgesamt erhöhten Salzgehalt (Vgl. Tabelle 3.1, NaCl-A und NaCl-D).



(a) NaCl-A ($\vartheta_1 = \text{RT}$)



(b) NaCl-D ($\vartheta_1 \approx 85^\circ\text{C}$)

Abbildung 3.6: Aktivkohle-NaCl-Komposite, EDX-Mapping, Einfluss der Tränktemperatur ϑ_1

Bei der Tränkung des Aktivkohlegranulates mit Magnesium- oder Zinksulfat konnten diese Hohlräume nicht gefüllt werden. Das Salz befand sich zumeist innerhalb der feinporigen Kohlenstoffmatrix (Vgl. Abbildung 3.7), selten fanden sich Salzkristalle an der Oberfläche des Granulats.

Tabelle 3.1 bietet eine Übersicht über alle hergestellten Komposite. Die angegebenen Salzgehalte beziehen sich dabei auf das Komposit. Für die Hydratsalze ergibt sich das Problem, dass die eingelagerte Hydratphase unbekannt ist. Die fett gedruckten Komposite wurden für die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und im Versuchsspeicher verwendet.

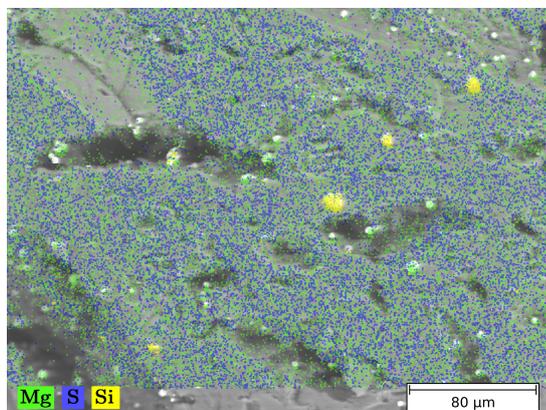


Abbildung 3.7: Bruchstelle von Magnesiumkomposit Mg-D, EDX-Mapping

Tabelle 3.1: Übersicht der hergestellten Komposite

Name	Salz	c_{salz} [mol l ⁻¹]	ϑ_1 [°C]	ϑ_t [°C]	Salzgehalt [M-%]
NaCl-A	NaCl	2,6	RT	105	12
NaCl-B	NaCl	5,1	RT	105	19
NaCl-C	NaCl	2,6	80	40	13
NaCl-D	NaCl	2,6	80	40	20
NaCl-F	NaCl	5,1	80	40	19
Mg-B	MgSO ₄	0,7	80	40	9
Mg-D	MgSO ₄	1,4	80	40	17
Zn-A	ZnSO ₄	1,4	80	40	30

4 | Experimentelles

4.1 Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit wurde das Gerät LFA 447 NANOFLASH der Firma NETZSCH eingesetzt. Es ist mit einem InSb-Infrarotdetektor ausgestattet. In Abbildung 4.1 ist eine Prinzipskizze des Gerätes dargestellt.

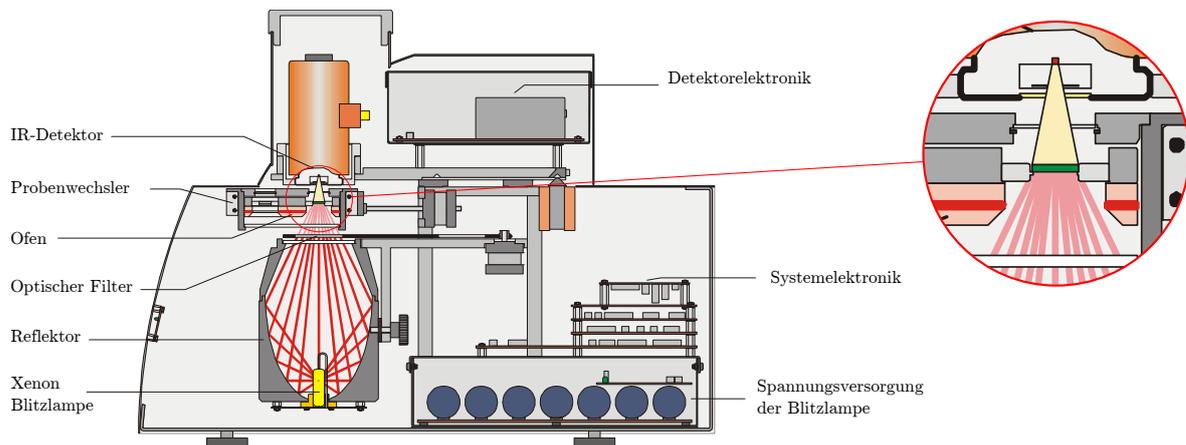


Abbildung 4.1: Schnittbild des LFA 447 [26]; rechts: Probenhalter, Probe und IR-Detektor

Bei diesem Messgerät wird der Lichtpuls von einer Xenon-Blitzlampe erzeugt, die Licht in einem kontinuierlichen Spektralbereich von 190 bis 2500 nm emittiert. In Abbildung 4.1 sind die Probe und der IR-Detektor vergrößert dargestellt. Das Licht wird durch den Reflektor auf die Probe gebündelt und erwärmt deren Unterseite. Der IR-Detektor misst dabei ständig die von der Oberseite der Probe emittierte Infrarotstrahlung. Das so aufgezeichnete Signal wird anschließend an den angeschlossenen Computer gesendet und ausgewertet.

Aufgrund des eingebauten Ofens können die Proben von Raumtemperatur bis zu 300°C aufgeheizt werden. Dies ermöglicht eine temperaturabhängige Bestimmung der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der Probe. Der eingesetzte Temperaturbereich lag zwischen 20 und 155°C. Dieser Bereich wurde anhand der üblichen Prozessparameter einer Solarthermieanlage gewählt. Trotz der vergleichsweise hohen Messgeschwindigkeit mussten die zu messenden Temperaturen begrenzt werden. Einen guten Kompromiss aus Temperaturauflösung und Messdauer stellten Temperaturabstufungen im Abstand von 15 K dar. Da das Gerät keine definierte Aufheizge-

schwindigkeit ermöglicht, wurden im Temperaturbereich zwischen 65 und 110°C weitere Messpunkte eingefügt. Dies war sinnvoll, da die zu untersuchenden Hydratsalze in diesem Temperaturbereich entwässern.

Bei jedem Temperaturmesspunkt wurden drei Messungen bzw. Schüsse durchgeführt. Die optimalen Messparameter, wie die Sensorempfindlichkeit, Beleuchtungsdauer und -intensität, ermittelte das Messprogramm automatisch.

4.1.1 Probenträger

Das Messgerät kann werksseitig mit vielfältigen Probenhaltern ausgestattet werden. Verwendet wurde der Standardprobenträger für tablettenförmige Proben. Die Tabletten wurden dafür auf die Probenauflage gelegt und mit der entsprechenden Maske abgedeckt (Vgl. Abbildung 4.2(a)).

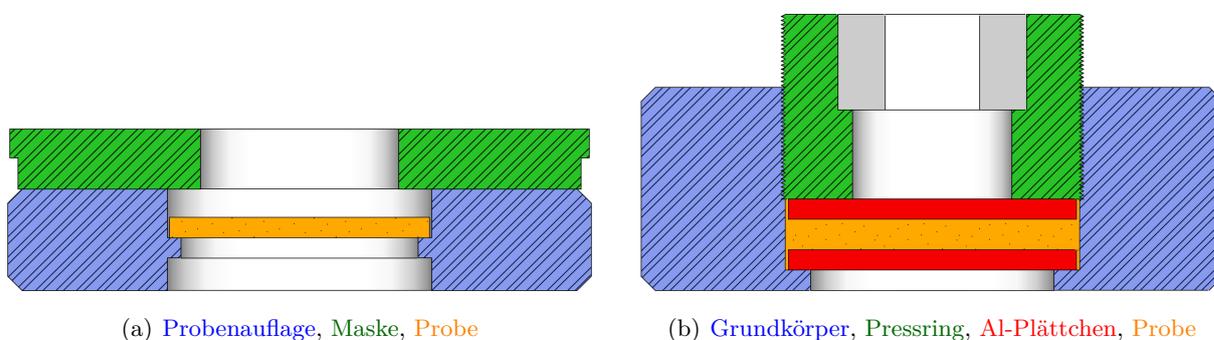


Abbildung 4.2: Querschnitte der Probenhalter

Außerdem kamen Dreischichtmesszellen zum Einsatz, die die Messung von Pulvern mit variablem Anpressdruck ermöglichen. Der Aufbau dieser Messzelle ist in Abbildung 4.2(b) dargestellt. Die Probe befindet sich dabei zwischen zwei Aluminiumplättchen im Grundkörper. Das Material kann anschließend über den Pressring mit einem Drehmoment-Schraubendreher mit variablem Anpressdruck verdichtet werden.

Um das Anzugsmoment M in den auf die Pulverprobe ausgeübten Druck p umzurechnen, kann Gleichung 4.1 angewendet werden.

$$p = \frac{M}{P \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad (4.1)$$

Verwendet wurden zwei Anzugsmomente. Zur Erzeugung einer geringen Dichte wurde die Messzelle per Hand locker angezogen ($M \approx 0 \text{ Nm}$). Eine hohe Dichte wurde über den Drehmoment-schlüssel bei einer Einstellung von 1,2 Nm erreicht. Nach Gleichung (4.1) errechnet sich ein Druck von etwa 15 N/mm^2 . Höhere Werte wurden nicht verwendet, da die Aluminiumplättchen sich verformten.

Im Folgenden werden Messzellen, die per Hand verpresst wurden, MZ_h und Messzellen mit einem hohen Anzugsmoment MZ_f genannt.

Beide Seiten der Tabletten und die offen liegenden Seiten der Aluminiumplättchen müssen für die Messung mit Graphit beschichtet werden. Dies ist notwendig, um die Absorption der Blitzlampenenergie sowie die Emission der IR-Strahlung zum Detektor zu optimieren [26].

4.1.2 Auswertung

Die Software PROTHEUS der Firma NETZSCH liefert mathematische Modelle, die die Schüsse annähern und aus den so bestimmten Funktionsparametern die Temperaturleitfähigkeit der Probe errechnen kann. In Abbildung 4.3 sind die Modellannäherungen an die Schüsse durch die dunkleren Graphen gekennzeichnet.

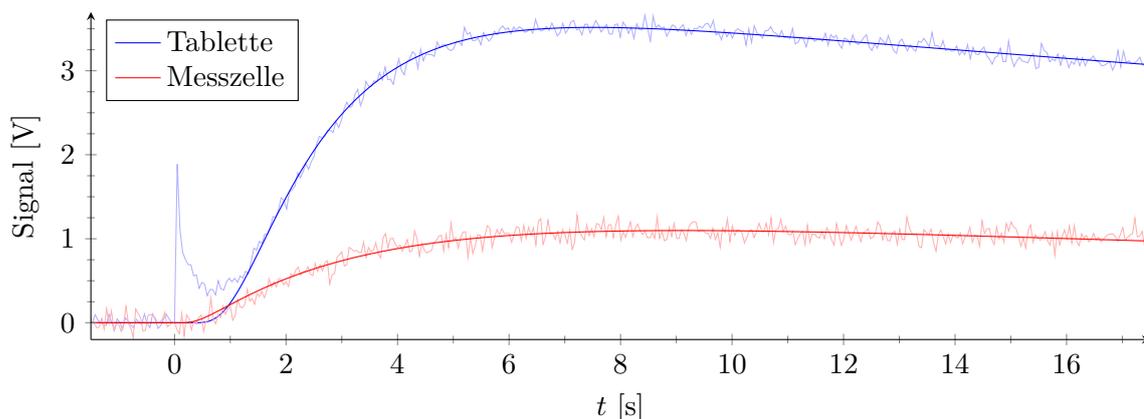


Abbildung 4.3: Beispielhafte Signalkurven von Schüssen auf eine Tablette und eine Probe in einer Dreischichtmesszelle. Messkurven sind hell, Modellannäherungen dunkel.

Für einschichtige und dreischichtige Materialanordnungen standen verschiedene Modelle zur Schussannäherung zur Auswahl. Tabletten wurden mit dem Modell nach Cowan [27] angenähert. Messungen von Proben in Dreischichtmesszellen wurden mit dem, in der Software als „Dreischicht + Wärmeverlauf“ bezeichneten, Modell berechnet. Voraussetzung für die mehrschichtige Berechnung ist, dass die Abmessungen und die Temperaturleitfähigkeit der beiden Aluminiumplättchen bekannt sind.

Bei fast allen Modellen kann eine Pulskorrektur angewendet werden. Diese ermöglichen es, den in Abbildung 4.3 für die Tablette deutlichen ersten Peak zu ignorieren. Der Peak stammt direkt von dem ausgesendeten Lichtpuls. Dieser durchdringt dabei die teilweise transparente Probe und erzeugt am Sensor ein Signal. Da bei den Messzellen kein Peak festzustellen war, wurde die Pulskorrektur ausschließlich für die Messungen mit Tabletten genutzt.

Aus den so angenäherten Signalkurven ermittelte die Software über Gleichung 4.2 die Temperaturleitfähigkeit des jeweiligen Materials.

$$a_n = f \cdot \frac{h_P^2}{t_n} \quad (4.2)$$

t_n steht für die Zeit, die benötigt wird, bis $n\%$ der maximalen Oberflächentemperatur und damit des größten Signals erreicht ist. Die Größe h_P steht für die von der Wärme zu durchdringende

Probenhöhe. Die Faktoren f und n sind abhängig vom eingesetzten Modell. Das Modell mit dem geringsten Rechenaufwand aber der geringsten Genauigkeit ist das adiabatische Modell. Es steht sowohl für ein- als auch für mehrschichtige Materialien zur Verfügung. Für dieses Modell ergibt sich die Gleichung wie folgt:

$$a_{0,5} = 0,1388 \cdot \frac{h_P^2}{t_{0,5}}. \quad (4.3)$$

Wie bei Gleichung (4.2) deutlich wird, ist die Temperaturleitfähigkeit nicht von der eingetragenen Energiemenge abhängig. Von Bedeutung sind nur die benötigte Zeit, die bis zum Erreichen von $n\%$ der Maximalintensität vergeht und die Probenhöhe.

Bei Mangel von zur Kühlung des Sensors benötigtem Stickstoff, Veränderungen der Probe oder durch ungünstig gewählte Messparameter kam es zu Signalkurven, bei denen Unstetigkeiten auftraten. Da solche Messungen nicht sinnvoll angenähert werden konnten, wurden diese manuell aus der Auswertung ausgeschlossen.

4.2 Dichtebestimmung

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten ist eine genaue Bestimmung der Dichte der Proben in Tablettenform und in der Messzelle essentiell. Um die erhaltenen Dichten einordnen zu können, wurden die Reindichten ρ_r der zu messenden Proben mit einem Helium-Gaspyknometer (ACCUPYC 1330) bestimmt.

Zur Messung des Volumens der Tabletten wurde die Tablettenhöhe h an mehreren Punkten mit einer Bügelmessschraube bestimmt. Anschließend wurde der Mittelwert dieser Messwerte gebildet. Der Durchmesser d der Tablette wurde aufgrund der Maße des Presswerkzeuges immer mit 13,0 mm angenommen. Das Volumen der Tablette resultierte anschließend aus Gleichung (4.4).

$$V = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h \quad (4.4)$$

Zur Ermittlung des Volumens der Pulverproben in der Messzelle des LFA 447 wurde Gleichung (4.5) angewandt. Im Folgenden werden die Indizes „o“ für das obere und „u“ für das untere Aluminiumplättchen verwendet. Die Durchmesser der Aluminiumplättchen d_o und d_u sowie deren Dicken h_o und h_u wurden direkt mit einer Bügelmessschraube gemessen. Der Durchmesser d_K der Probenkammer im Grundkörper wurde mit einem Messschieber ermittelt. Die Dicke der Probe h_P ergab sich aus der Höhendifferenz der leer bzw. gefüllt verpressten Messzelle.

$$V = \Pi \cdot \left(\left(\frac{d_K}{2}\right)^2 \cdot (h_P + h_o + h_u) - \left(\frac{d_o}{2}\right)^2 \cdot h_o - \left(\frac{d_u}{2}\right)^2 \cdot h_u\right) \quad (4.5)$$

Die Dichte errechnete sich anschließend nach Gleichung (4.6).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.6)$$

Aus dem für die eingesetzten Messgeräte angegebenen Messfehler lässt sich für die Probendichte der Tabletten ein Messfehler von $\pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ errechnen. Die Messgenauigkeit der Probendichte in der Messzelle ist mit $\pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ etwas schlechter.

Im betrachteten Temperaturbereich verändert sich die Dichte der Festkörper kaum. Diese werden daher im Folgenden als konstant angenommen. Ausgenommen davon ist die Dichte der Luft, deren Änderung dank genauer Literaturwerte berücksichtigt werden kann.

Im Folgenden war der Luftgehalt ν_a der einzelnen Proben von Bedeutung. Aus den ermittelten Dichten lässt sich dieser nach Gleichung (4.7) errechnen.

$$\nu_a = \frac{V_a}{V_P} = \rho_P \cdot \left(\frac{1}{\rho_P} - \frac{1}{\rho_r} \right) \quad (4.7)$$

4.3 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Um die spezifische Wärmekapazität zu ermitteln, standen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, zum einen ein C80 CALORIMETER der Firma SETARAM INSTRUMENTATION (Abbildung 4.4) und zum anderen ein LFA 447.



Abbildung 4.4: C80 CALORIMETER

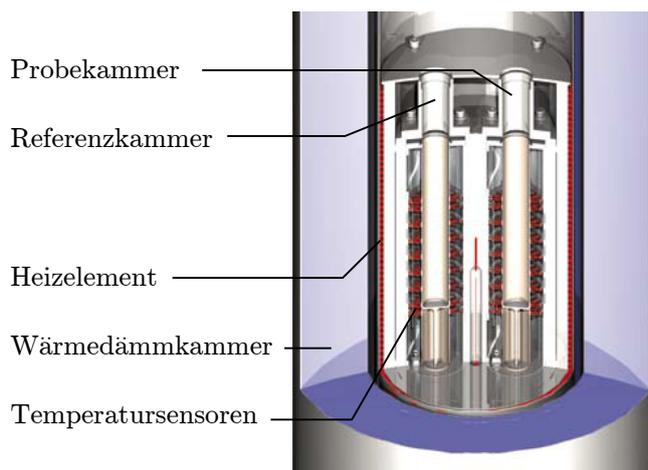


Abbildung 4.5: Schnittbild der Probekammer

Die Software des Kalorimeters ermöglichte die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Probe. Gemessen wird der Wärmestrom der Probe- und der leeren Referenzkammer, der sich durch die eingestellte Temperaturänderung ergibt. Die Anordnung der Messzellen wird in Abbildung 4.5 aus [28] deutlich. Zur Kalibrierung des Kalorimeters ist die einmalige Messung eines Referenzmaterials mit bekanntem c_p nötig. Bei der Auswertung wurde jeweils die Leermessung von den Werten der Probe und der Referenz abgezogen.

Für die in dieser Arbeit ermittelten c_p -Kurven wurden Standardmesszellen aus Edelstahl verwendet. Das Referenzmaterial war Al_2O_3 . Zur Messung wurde ein kontinuierlicher Temperaturanstieg von $0,15 \text{ K min}^{-1}$ von 25 bis 150°C gewählt.

Mit Hilfe der Software PROTEUS lassen sich aus den Messungen des LFA 447 neben der Temperaturleitfähigkeit auch spezifische Wärmekapazitäten eines Materials berechnen. Als Ausgangswert

te zur c_p -Berechnung dient die ermittelte Temperaturleitfähigkeit der Probe und deren Dichte. Desweiteren wird ein Referenzmaterial mit bekannter Dichte, spezifischer Wärmekapazität sowie Temperaturleitfähigkeit benötigt. Für diese Arbeit wurden PYROCERAM 9606 (eine Glaskeramik) und PYREX 7740 (einem Borosilikatglas der Firma CORNING INC.) als Referenzmaterialien eingesetzt. Der Messbereich wurde, wie für die Temperaturleitfähigkeit, von 20 bis 155°C gewählt. Zu dem verwendeten Algorithmus können keine Angaben gemacht werden, da in der Programmdokumentation keine hinreichenden Informationen hinterlegt wurden.

4.4 Bestimmung der Sorptionswärme

Zur Messung der Sorptionswärme der Aktivkohle und der Kompositmaterialien wurde das mit dem Wasserdampferzeuger WETSYS (SETARAM INSTRUMENTATION) gekoppelte C80 CALORIMETER eingesetzt.

Alle Materialien wurden in Vorbereitung dieser Messung bei 130°C getrocknet. Etwa 500 mg des getrockneten Materials wurden anschließend in eine Zirkulationsmesszelle (Abbildung 4.6) gegeben.

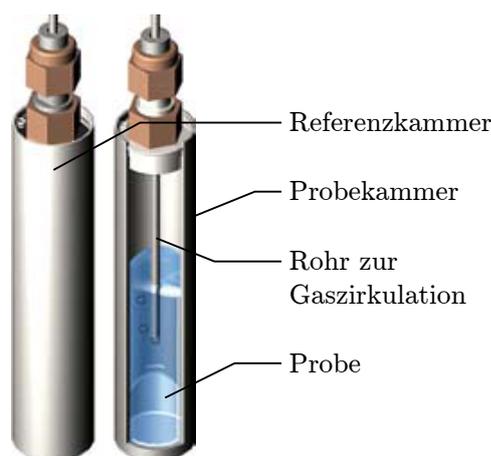


Abbildung 4.6: Gaszirkulationszelle [28]

Durch diese Messzelle wurde anschließend ein Volumenstrom von 50 ml min^{-1} Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von 85 % und einer Temperatur von 30°C geleitet. Dabei sorbierte das Material das Wasser aus der Luft und die abgegebene Sorptions- bzw. Sorptionswärme Q_S konnte ermittelt werden.

4.5 Messung im Laborversuchsspeicher

Im Rahmen des Projektes THESSAPOR wurde ein Versuchsspeicher im Labormaßstab aufgebaut. Über diese Anlage, bei der es sich um ein offenes System handelt, lässt sich sowohl die Be- als auch die Entladung verschiedener Versuchsmaterialien unter anpassbaren Bedingungen durchführen. Abbildung 4.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Speichers.

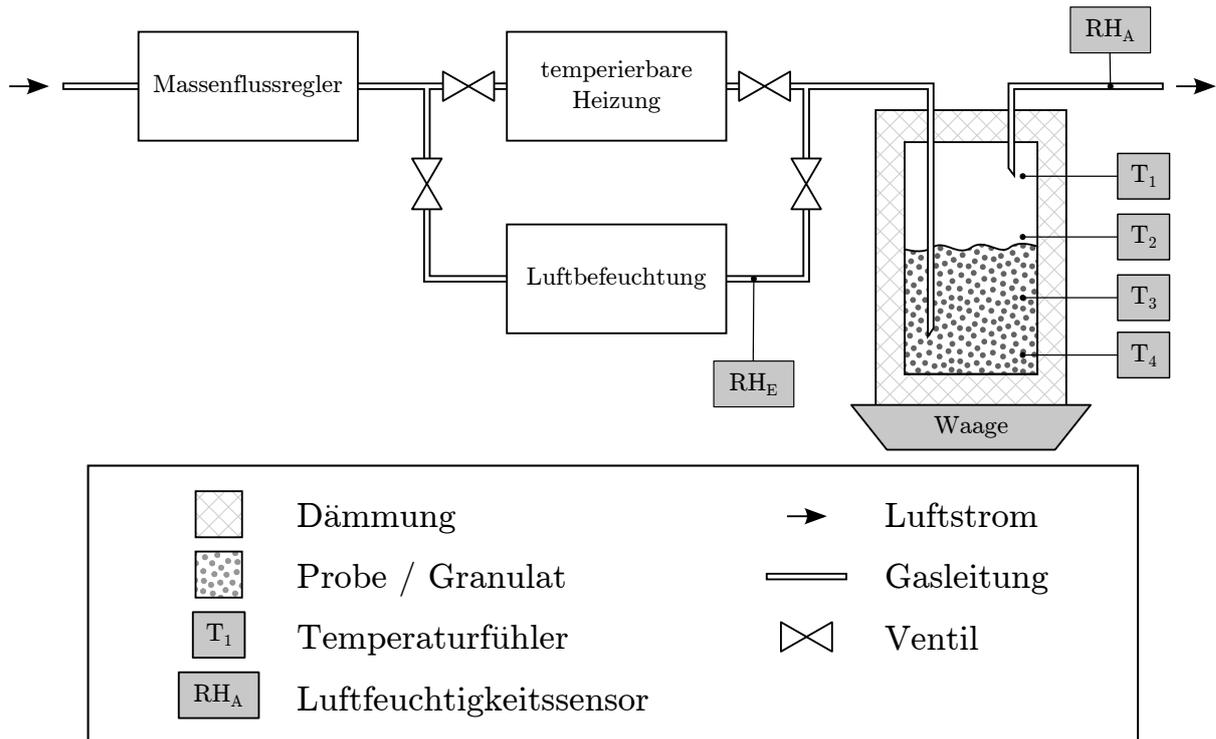


Abbildung 4.7: Prinzipskizze des Laborversuchsspeichers

An das System ist trockene Druckluft angelegt. Mit einem Masseflussregler kann dabei ein definierter Volumenstrom \dot{V}_a von bis zu 20 l min^{-1} eingestellt werden.

Bei der energetischen Beladung (Vgl. Gleichung (2.2)) des Materials wird die trockene Luft über die Heizung auf die gewünschte Entwässerungstemperatur gebracht. Für den Entladeprozess wird an Stelle der Heizung ein Luftbefeuchtungssystem zugeschaltet. In Kombination mit dem nachfolgenden Feuchtigkeitssensor lässt sich der Wassergehalt im Luftstrom einstellen. Die Heizung bleibt bei der Entladung des Materials deaktiviert.

Das gedämmte Reaktorgefäß lässt sich mit bis zu 600 ml Material füllen. Das einströmende Gas wird in den unteren Bereich des Schüttgutes geleitet und durchwandert es von unten nach oben. Im Reaktorgefäß sind vier Temperaturfühler in verschiedenen Höhen angebracht. Je nach Füllgrad befinden sich die unteren zwei Temperaturfühler im und die restlichen oberhalb des Wärmespeichermaterials. Am Auslass ist ein weiterer Feuchtesensor angebracht, um den Beladungszustand des Materials erkennen zu können.

Für die Versuche wurde zur energetischen Entladung eine relative Ausgangsluftfeuchte von etwa 85 % bei Raumtemperatur gewählt. Zur Beladung wurde die trockene Druckluft auf 130–140°C erwärmt.

5 | Ergebnisse und Diskussion

5.1 Dichtemessungen

In Tabelle 5.1 sind alle ermittelten Rein-, Roh- und Schüttdichten in g cm^{-3} aufgeführt. Die Standardabweichungen zwischen den einzelnen Messungen ist unter σ_ρ angegeben. Die Standardabweichung bei der Bestimmung der Reindichten ρ_r lag bei allen Proben deutlich unterhalb von $0,01 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabelle 5.1: Ermittelte Dichten der gemessenen Stoffe in g cm^{-3} .

Material	ρ_r	Tbl.		MZ _f		MZ _h	
		ρ	$\pm \sigma_\rho$	ρ	$\pm \sigma_\rho$	ρ	$\pm \sigma_\rho$
NaCl	2,15	2,03	0,06	1,67	0,06	1,62	0,03
KCl	2,01	1,94	0,01	1,42	0,05	1,05	0,17
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	1,69	1,66	0,01	1,34	0,07	1,14	0,12
MgSO ₄ · 6 H ₂ O	1,70	1,66	0,02	1,17	0,05	0,90	0,06
MgSO ₄ · 4 H ₂ O	2,04	1,88	0,04	1,19	0,09	1,02	0,03
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	2,03	1,93	0,01	1,49	0,06	1,19	0,08
ZnSO ₄ · H ₂ O	3,33	–	–	1,45	0,09	1,03	0,12
Zeolith	1,99	1,25	–	–	–	0,90	0,12
AK _p	2,26	0,73	0,01	0,54	0,05	0,47	0,06
AK _f	2,13	–	–	0,42	0,03	0,36	0,01
AK _f , feucht	1,64	–	–	0,52	0,04	–	–
NaCl-D, Pulver	2,12	–	–	0,62	0,04	0,52	0,03
NaCl-D, Granulat	2,12	–	–	0,47	0,04	0,40	0,04
AK _f + MgSO ₄	2,14	–	–	0,48	0,04	0,44	0,04
AK _f + MgSO ₄ , feucht	1,67	–	–	0,63	0,09	–	–
AK _f + ZnSO ₄	2,14	–	–	0,55	0,04	0,49	0,04
AK _f + ZnSO ₄ , feucht	1,81	–	–	0,82	0,11	–	–

Es wird deutlich, dass die Standardabweichung σ_ρ der Dichte bei den Messzellen höher ausfällt als bei den Tabletten. Insbesondere bei MZ_h weichen die einzelnen Messwerte relativ stark voneinander ab. Als „feucht“ gekennzeichnete Proben wurden für mindestens zwei Tage bei 85 % r.F. gelagert. Diese wurden aufgrund der geringeren Standardabweichung nur als MZ_f gemessen. Nicht gekennzeichnete Granulate wurden vor der Messung für einige Stunden bei 130°C getrocknet. Da von einigen Proben keine Tabletten gepresst werden konnten, tauchen die entsprechenden Dichten in dieser Übersicht nicht auf. Die Messungen des Zeolithpulvers bei hohem Anpressdruck wurden nicht durchgeführt, da gegenüber dem niedrigen Anpressdruck keine nennenswerte Verdichtung in der Messzelle erfolgte.

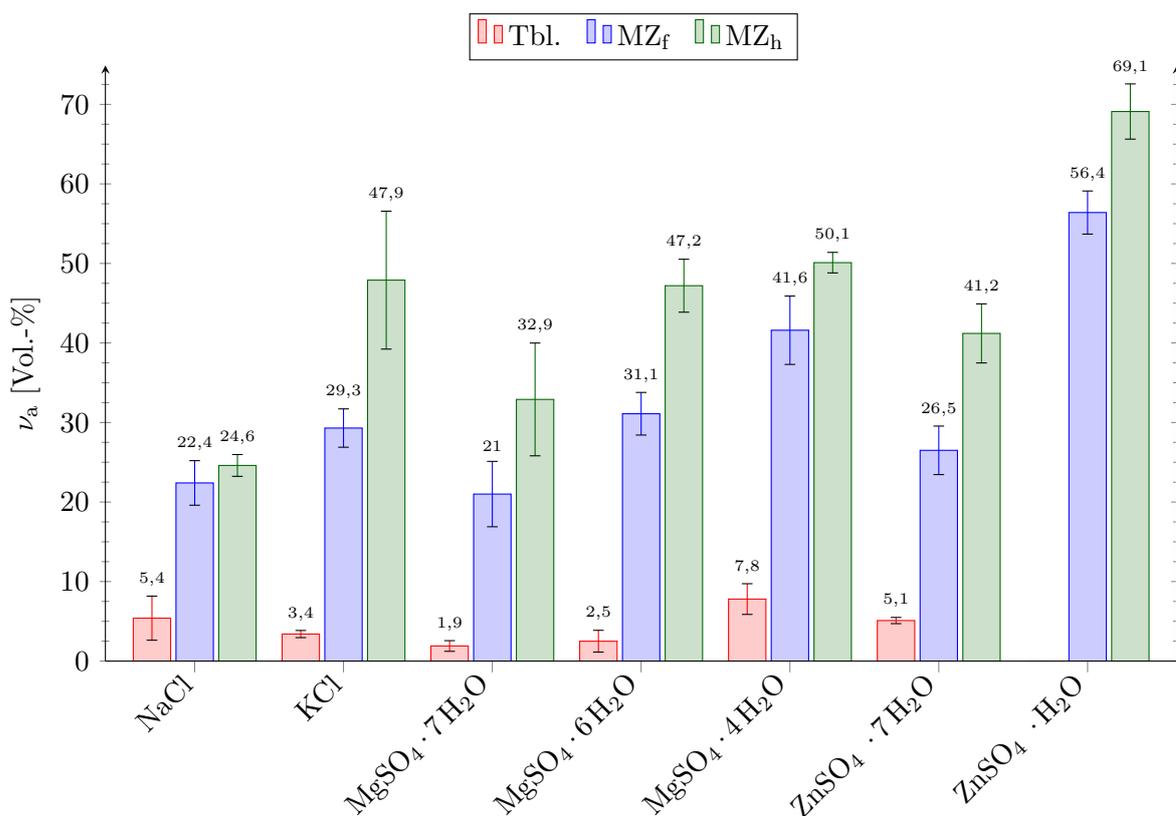


Abbildung 5.1: Luftgehalt ν_a der gemessenen Salze in Vol.-%

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die aus den angegebenen Dichten errechneten Luftgehalte dargestellt. Der steigende Luftgehalt der Proben mit sinkendem Anpressdruck wird bei dieser Darstellung sichtbar. Die gemessenen Tabletten weisen Luftgehalte unter 10 % auf. Der Unterschied im Luftgehalt zwischen MZ_h und MZ_f liegt bei Salzen etwa bei 10 %. Dieser Unterschied fällt bei Aktivkohlegranulaten mit etwa 5 % geringer aus. Die Luftgehalte der Granulatproben sind größer als die der pulverförmigen Salze. Aktivkohlepulver liegt dagegen im Bereich der Granulate. Feucht gelagerte Granulate weisen aufgrund des in den Poren eingelagerten Wassers niedrigere Luftgehalte auf.

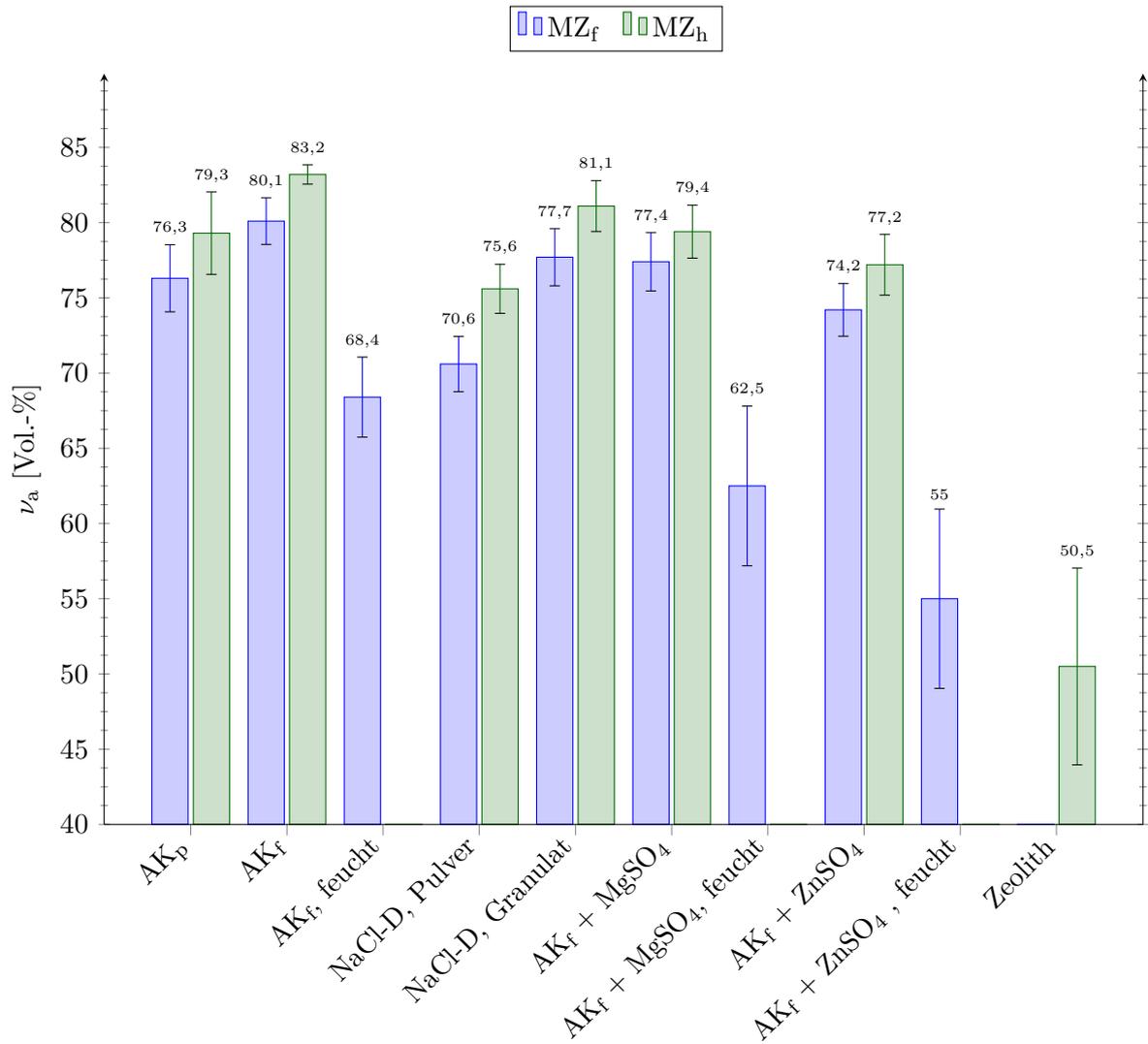


Abbildung 5.2: Luftgehalt ν_a der gemessenen Aktivkohle und Komposite in Vol.-%

5.2 Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazitätsmessungen

Um die am besten geeignete Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wurden die für NaCl verfügbaren Literaturwerte [29–31] mit den Messwerten verglichen. In Abbildung 5.3 sind diese einander gegenübergestellt. Sowohl die Literatur- als auch die Messwerte des C80 CALORIMETER konnten mit Hilfe von Regressionsgeraden angenähert werden. Es wird deutlich, dass die mit dem C80 CALORIMETER bestimmten Werte gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die mit der PROTEUS-Software errechneten Werte weichen stärker ab. Hinzu kommt, dass je nach genutztem Referenzmaterial andere c -Werte errechnet werden. Die so erhaltenen Ergebnisse können daher nur als grobe Orientierung dienen. Für die weitere Auswertung wurden deshalb lediglich die mit dem C80 CALORIMETER gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten genutzt.

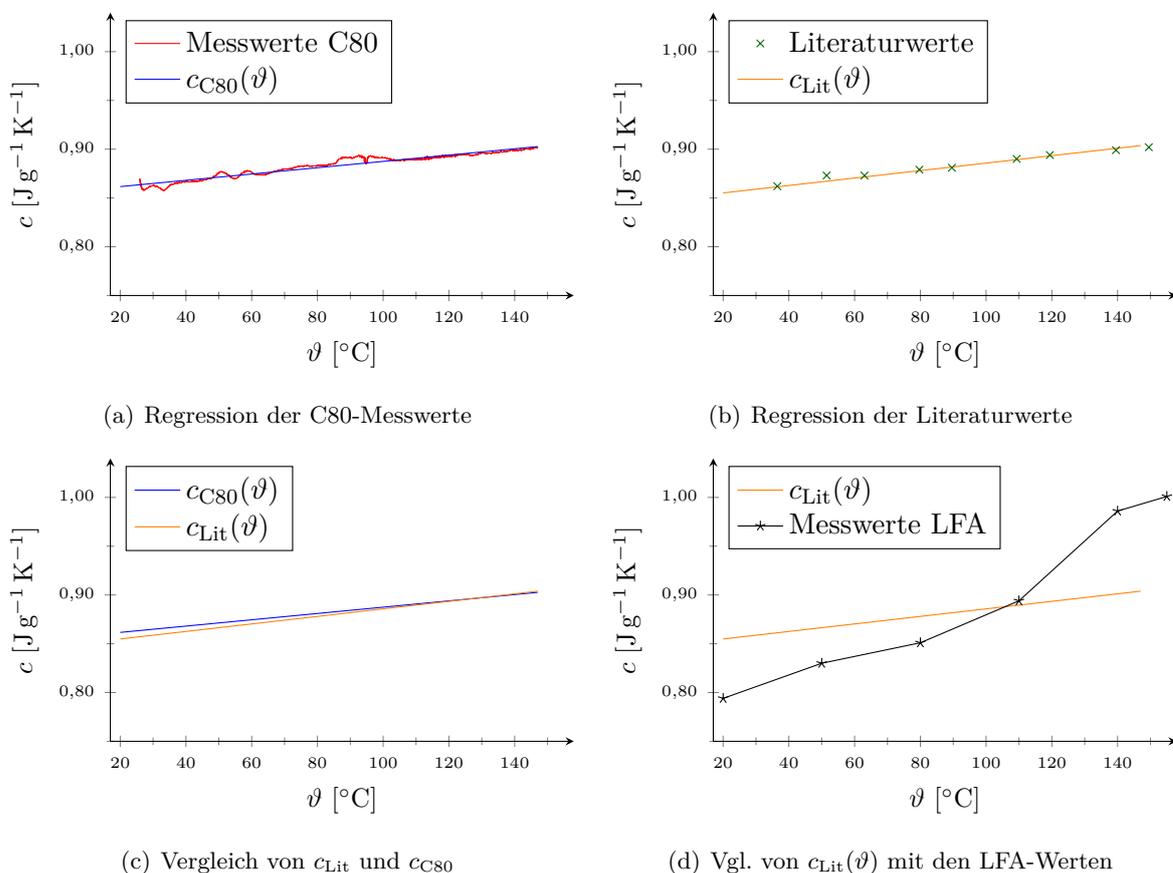


Abbildung 5.3: c von NaCl, Literaturwerte nach [29–31]

In Abbildung 5.4 ist beispielhaft die Messung von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die mit dem C80 CALORIMETER erstellt wurde, dargestellt. Auffällig sind die deutlichen Peaks bei 105 und 120 °C. Vergleicht man diese Ergebnisse mit der thermogravimetrischen Messung (TG) wird ersichtlich, dass das Salz bei diesen Temperaturen entwässert. Teile des Wassers verblieben anschließend in der abgeschlossenen Messzelle, was die Messergebnisse nach der Salzentwässerung verfälscht.

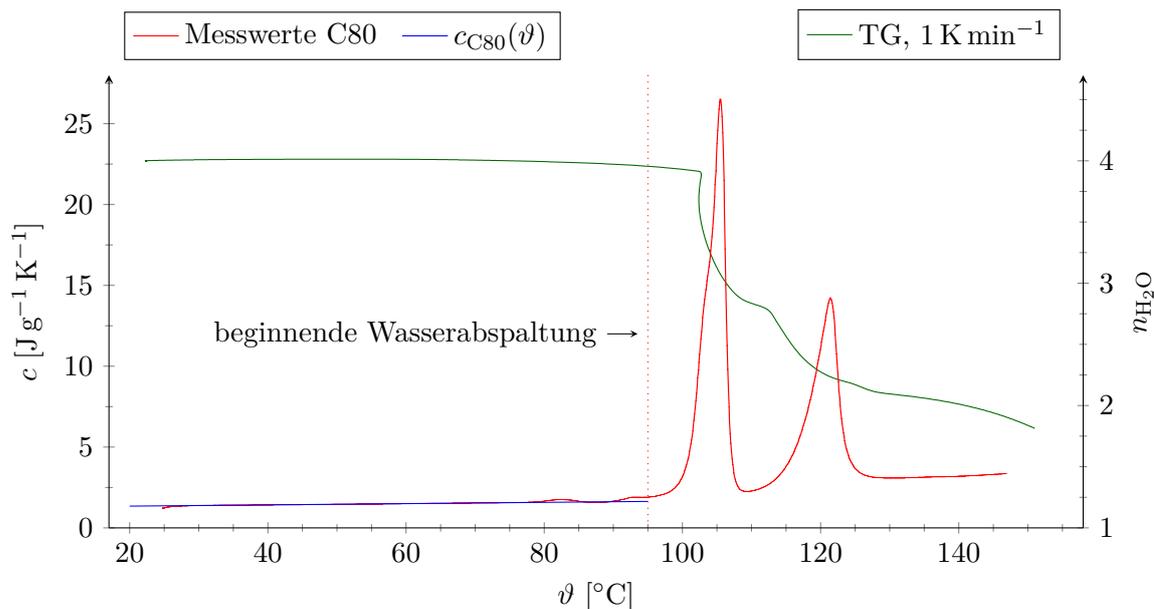


Abbildung 5.4: c und Masseverlust von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit steigender Temperatur

Aufgrund von technisch bedingten Beschränkungen des Kalorimeters konnten die spezifische Wärmekapazitäten nicht im gesamten Temperaturbereich ermittelt werden. Werte unterhalb der Raumtemperatur ließen sich beispielsweise nicht ermitteln, da das vorhandene Gerät nicht gekühlt werden konnte.

Im Bereich von 25 und 95 °C lassen sich die gemessenen Werte von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch eine Regressionsgerade annähern, um die fehlenden Werte zwischen 20 und 25 °C zu interpolieren. Die Wärmekapazität von Aktivkohle zeigt im gemessenen Temperaturbereich keinen durch eine lineare Funktion beschreibbaren Verlauf. Durch Anwendung eines Polynoms dritten Grades (Gleichung (5.1)) lässt sich eine ausreichend genaue Annäherung der gemessenen Werte erreichen.

$$c_p(\vartheta) = f_E \cdot \vartheta^3 + f_F \cdot \vartheta^2 + f_G \cdot \vartheta + f_H \quad (5.1)$$

Die für das Polynom benötigten Faktoren f_E bis f_H und deren gültiger Temperaturbereich sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Bei sich zersetzenden Materialien wurde nur das Datenmaterial verwendet, das vor der ersten Wasserabspaltung lag. In Abbildung 5.4 ist diese Temperatur durch die gepunktete rote Linie gekennzeichnet. Die Messkurven aller anderen Materialien sowie die angenäherten Polynome sind im Anhang A.2 ab Seite 62 zu finden.

Für $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,90 \text{H}_2\text{O}$ liegen die Literaturwerte nach Grønvold [32] bei $1,46 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 34°C an. Diese Angabe liegt etwas unterhalb der für diese Arbeit gemessenen Werte ($1,58 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 34°C). Bei Temperaturen oberhalb von 37°C zeigte sich bei Grønvold ein starker Anstieg der spezifischen Wärmekapazität. Dieser Anstieg ergibt sich aus der beginnenden Dehydratisierung des Materials und konnte bei der für diese Arbeit erstellten c -Messung oberhalb von 38°C ebenfalls festgestellt werden. Bei der thermogravimetrischen Untersuchung war es nicht möglich den Beginn der Entwässerung des Materials genau festzustellen.

Tabelle 5.2: Konstanten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität ausgewählter Materialien (anwendbar im Temperaturbereich von 20°C bis ϑ_{\max})

Material	ϑ_{\max} [°C]	f_E ·10 ⁻⁷	f_F ·10 ⁻⁵	f_G ·10 ⁻⁴	f_H
NaCl, [29–31]	150	–	–	3,82	0,847
NaCl	150	–	–	3,23	0,855
KCl	150	–	–	1,66	0,701
MgSO ₄ · 4H ₂ O	95	–	–	38,9	1,267
MgSO ₄ · 6H ₂ O	80	–	–	59,8	1,327
MgSO ₄ · 7H ₂ O	48	–	–	80,4	1,298
ZnSO ₄ · H ₂ O	127	–	–	13,2	0,761
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	38	–	–	210	0,873
Zeolith 13X	150	–	–	15,3	0,929
AK _p	150	-2,06	2,43	36,3	0,770
AK _f	150	-5,84	8,78	16,4	0,763
AK _f + NaCl	150	-7,28	15,3	-51,9	0,912
AK _f + MgSO ₄	150	-5,65	11,0	-22,3	0,889
AK _f + ZnSO ₄	150	-9,64	20,3	-83,1	0,951

Qiu [33] ermittelte für Zeolith 4A ein c von $0,948 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 38°C. Dieser Wert stimmt mit dem in der Arbeit gemessenen Wert von $0,975 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 40°C für Zeolith 13X überein. Auch wenn es sich um verschiedene Zeolithmodifikationen handelt, ist anzunehmen, dass deren thermophysikalische Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Bei den Messungen der feucht gelagerten Aktivkohle und Komposite AK_f + MgSO₄ und AK_f + ZnSO₄ (Abbildung 5.5) ließen sich, im Gegensatz zu den reinen Salzen, keine genaue Entwässerungstemperaturen erkennen. Die Materialien entwässerten über große Temperaturbereiche ungleichmäßig. Eine mögliche Erklärung ist die Speicherung des Wassers innerhalb der verschiedenen großen Poren des Materials. Für die Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit wurde daher die spezifische Wärmekapazität der jeweils entwässerten Materialien verwendet.

Vergleicht man die c -Kurven der verschiedenen Hydratstufen des Magnesiumhydrats, wird deutlich, dass diese bei unterschiedlichen Temperaturen entwässern. In Abbildung 5.6 sind die Messungen der Hydratstufen vergleichend aufgetragen.

Die Salze befanden sich während der Messung in einer nahezu gasdichten Messzelle. Es ist davon auszugehen, dass der Wasserdampfpartialdruck in der Messzelle beim Entwässern der Salze deutlich anstieg. Eine Erhöhung des Drucks verändert jedoch auch die Temperaturen für die nachfolgenden Entwässerungsstufen. Entsprechend sind die Peaks, die die Entwässerung anzeigen, mit steigendem Gesamtwasseranteil in höhere Temperaturbereiche verschoben.

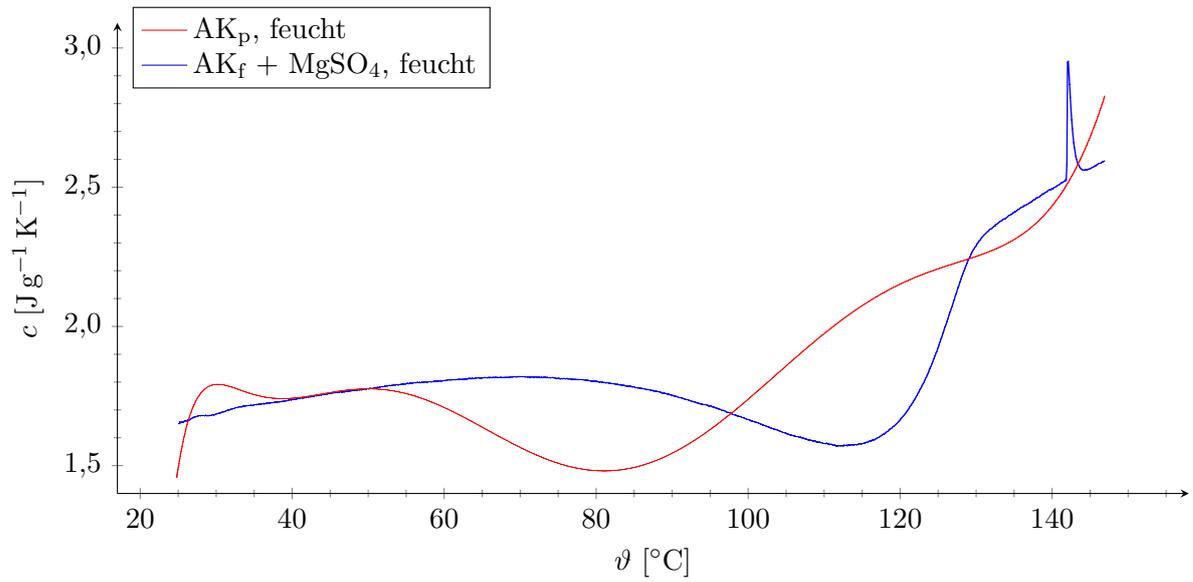


Abbildung 5.5: c von Aktivkohle und Komposit AK_f + MgSO₄, gelagert bei 85% r.F.

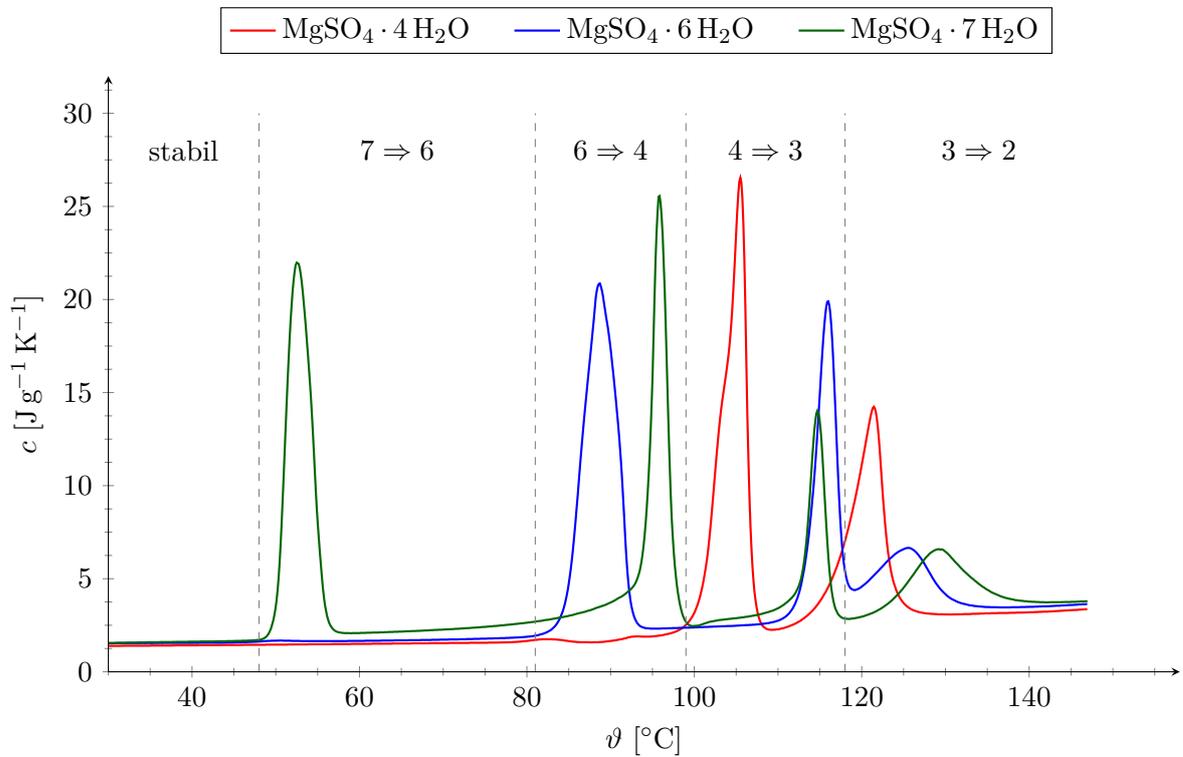


Abbildung 5.6: Verschiebung der Entwässerungstemperaturen

5.3 Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten

5.3.1 Allgemeine Bemerkungen

Zum Verständnis der Werte und Abbildungen in diesem Abschnitt folgen einige kurze Bemerkungen. Für jeden Schuss wurde die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit einzeln berechnet. Die Standardabweichung σ der beiden Größen wurde aus den einzelnen Messwerten einer Temperaturstufe ermittelt. In den Abbildungen wird die Standardabweichung durch farbige Flächen um die Mittelwerte aller Einzelmessungen dargestellt.

5.3.2 Natrium- und Kaliumchlorid

Zur Validierung der, mit dem LFA 447 gemessenen, Werte wurden NaCl und KCl als Referenzmaterialien gewählt. Abbildung 5.7 zeigt die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten von NaCl mit verschiedenen Rohdichten. Da es sich, besonders bei den Pulverproben, um eine Mischung aus Feststoff und Luft handelt, wurde zum Vergleich die Temperaturleitfähigkeit von trockener Luft [34] aufgetragen.

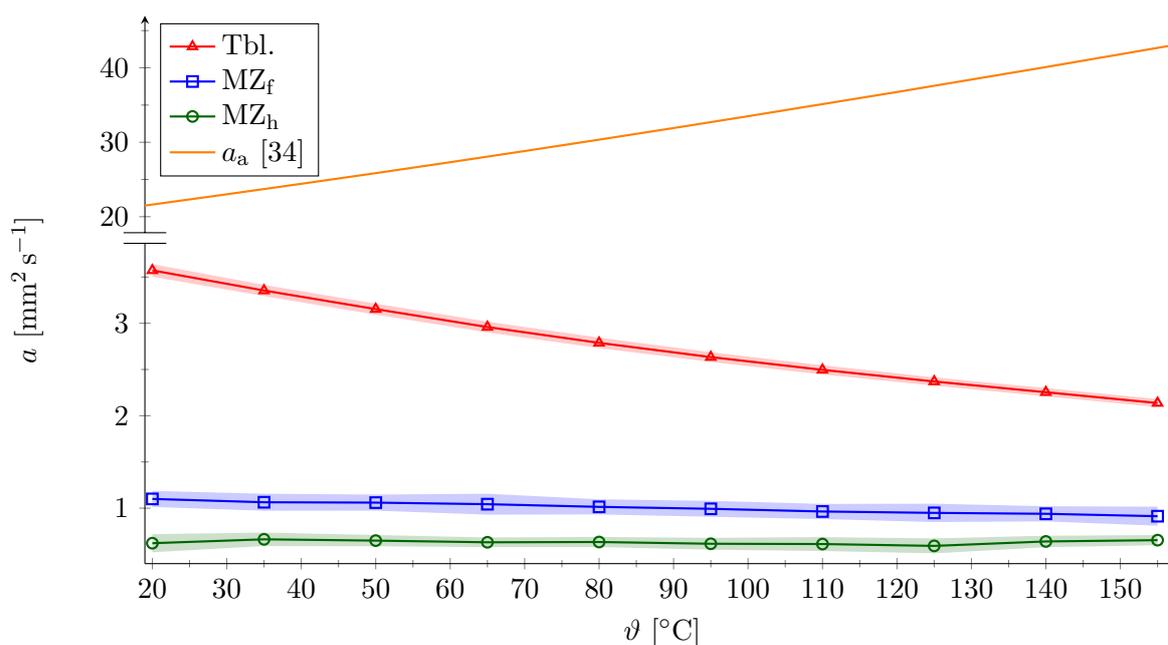


Abbildung 5.7: a von NaCl im Vergleich zu Luft

Es zeigt sich, dass mit steigender Rohdichte, also einem geringeren Luftgehalt, die Temperaturleitfähigkeit der Proben zunimmt. Wird die Temperaturleitfähigkeit trockener Luft betrachtet, wäre ein Anstieg der Temperaturleitfähigkeit mit steigendem Luftgehalt zu erwarten gewesen. Ein Vergleich der Temperaturleitfähigkeiten ohne Berücksichtigung der Rohdichte eines Materials ist daher nicht aussagekräftig.

Abbildung 5.8 zeigt die aus der Temperaturleitfähigkeit und Dichte errechneten Wärmeleitfähigkeiten von NaCl in Tabletten- und Pulverform.

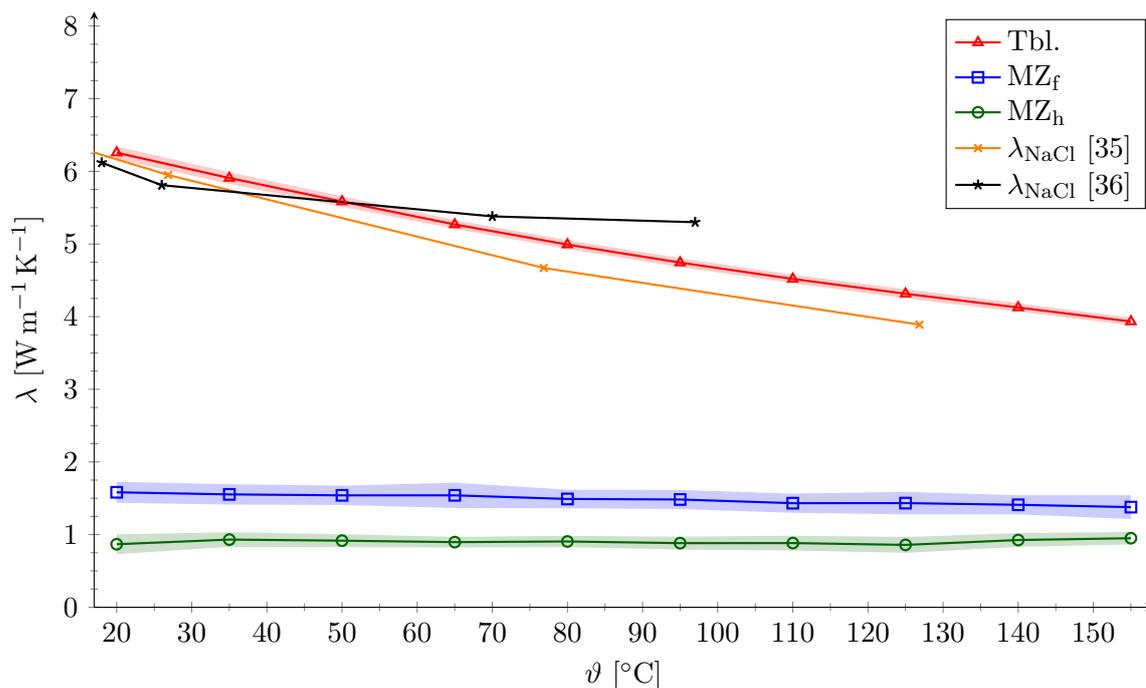


Abbildung 5.8: λ von NaCl in Tabletten- und Pulverform

Wie die Temperaturleitfähigkeit nimmt auch die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dichte zu. Dies ergibt sich auch im Vergleich mit der Wärmeleitfähigkeit von Luft (ca. $0,03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [34]). Da sich die Wärmekapazität mit steigender Temperatur bei Salzproben nur marginal erhöht und die Dichten als konstant angenommen werden, werden im Folgenden nur die Wärmeleitfähigkeiten betrachtet. Die Mittelwerte gemessener Temperaturleitfähigkeiten einzelner Proben sind im Anhang A.3 ab Seite 67 aufgeführt.

Werden die Literaturwerte für NaCl aus [35] und [36] mit den Ergebnissen der Tabletten verglichen, zeigen sich mit steigender Temperatur einige Abweichungen. Diese liegen allerdings noch in vertretbaren Größenordnungen.

Kaliumchlorid weist im Vergleich zu Natriumchlorid eine insgesamt höhere Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit auf. Beide verhalten sich bei steigender Temperatur und geringeren Schüttdichten jedoch ähnlich (Vgl. Abbildung 5.8 und 5.9).

In der Literatur finden sich wenige Vergleichswerte für Kaliumchlorid. Die Messwerte von McCarthy [36] liegen leicht oberhalb der für diese Arbeit gemessenen Werte der Tabletten und weichen mit zunehmender Temperatur immer stärker ab. Eine mögliche Erklärung kann bei den unterschiedlichen Messmethoden liegen. McCarthy setzt auf die Plattenmethode, wobei die gesamte Apparatur evakuiert und Quarz als Referenzmaterial gewählt wurde. Desweiteren bestimmte er die Wärmeleitfähigkeiten an Einkristallen und nicht an polykristallinen Tabletten.

Abbildung 5.10 zeigt die Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit von der Dichte anhand der Messwerte einzelner KCl-Proben. Dadurch wird der sich langsam verändernde, funktionale Zusammenhang zwischen Temperatur und Temperaturleitfähigkeit bei steigender Dichte deutlich.

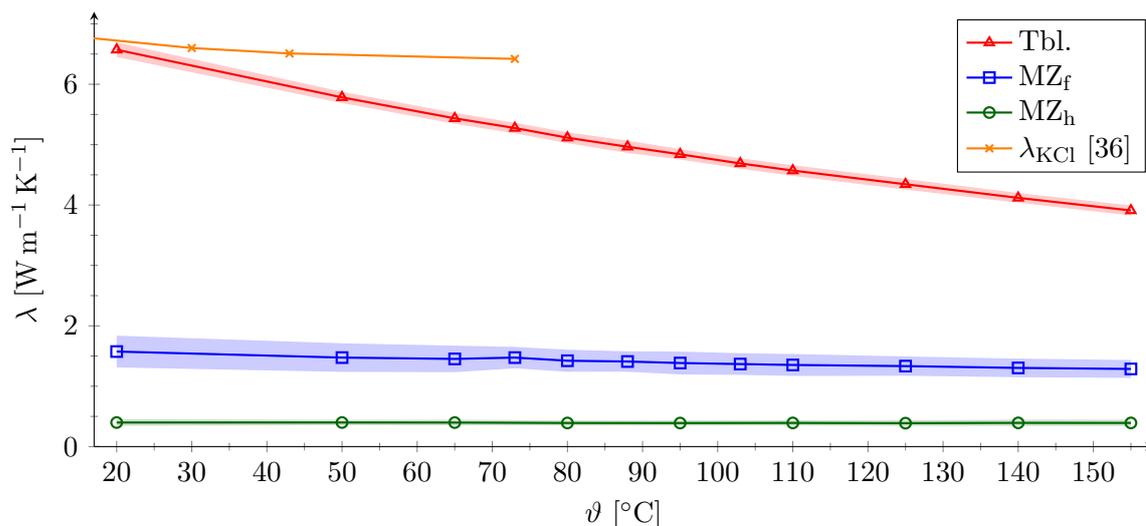


Abbildung 5.9: Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit von KCl mit unterschiedlicher Dichte

So ist Letztere im gemessenen Temperaturbereich für Schüttdichten zwischen $0,9$ und $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ nahezu konstant. Bei höheren Dichten nimmt die Temperaturleitfähigkeit jedoch mit steigender Temperatur immer weiter ab.

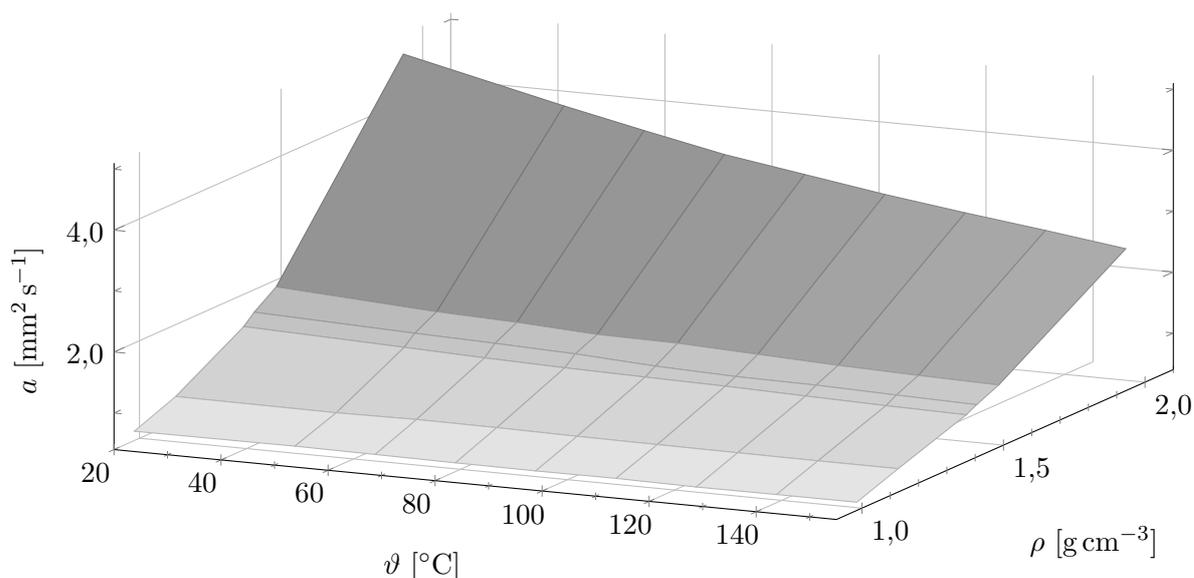


Abbildung 5.10: a von KCl in Abhängigkeit von ϑ und ρ

5.3.3 Magnesiumsulfathydrate

Die gemessenen Magnesiumsulfathydrate entwässerten erwartungsgemäß im Laufe der Messung durch die Temperaturerhöhung. Tabletten aus Salzen mit hohen Kristallwassergehalten wurden durch die Entwässerung verformt oder sogar zerstört. An fast allen Tabletten zeigten sich, auch vor der eigentlichen Dehydratisierung, Abplatzungen der Graphitbeschichtung. Da bei einem

Schuss die Probe schnell und stark erwärmt wird, ist anzunehmen, dass das Kristallwasser an der Oberfläche schlagartig ausgetrieben wird. Dadurch wird das aufgetragene Graphit abgesprengt. Dies verändert die Absorption des Lichtes sowie die Geometrie des Probekörpers und hat daher Einfluss auf die Messungen.

In den Ergebnissen zeigt sich die Entwässerung der Tabletten durch einen Abfall der Temperaturfähigkeit mit Beginn der Entwässerung. Abbildung 5.11 zeigt außerdem, dass die Dehydratisierung mit steigendem Wassergehalt bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Dies liegt an der schwächer werdenden Bindung des Wassers in der Kristallstruktur.

Die Masse des Materials nimmt durch die Wasserabgabe während der Messung ab. Daraus folgt, dass der Luftgehalt der Probe zu- und die Rohdichte abnahm. Diese Änderungen konnten wegen der Veränderungen der Proben weder während, noch nach der Messung bestimmt werden. Da die Dichte für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit jedoch notwendig ist, wurde diese nur bis zur ersten Temperaturstufe nach der Dehydratisierung betrachtet.

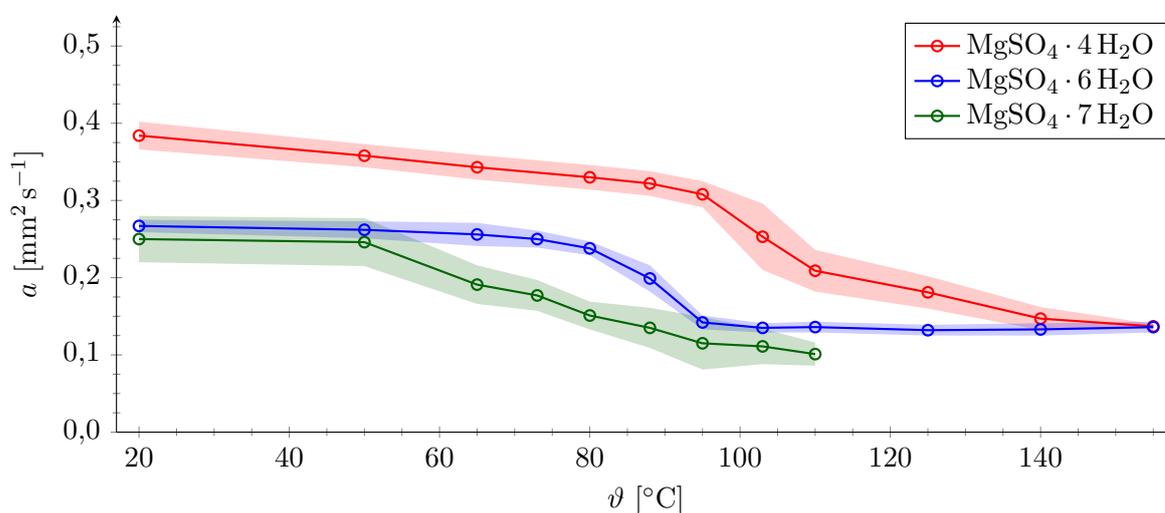


Abbildung 5.11: a von Magnesiumsulfathydraten in Tablettenform

Bei beiden Diagrammen zeigt sich, dass Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Kristallwasseranteil sinken. Wasser besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 20°C [34] und liegt damit im Bereich des hier gemessenen $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Der Einfluss von MgSO_4 auf die Wärmeleitfähigkeit verringert sich demnach mit steigendem Wassergehalt.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ besitzen beinahe identische Wärmeleitfähigkeiten. Der Fehlerbereich von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ist allerdings deutlich größer als bei $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Dies liegt vermutlich an den beschriebenen Veränderungen der Tabletten während der Messung, die mit steigendem Wassergehalt entsprechend stärker ausfallen.

Bei den Messungen in den Messzellen zeigte sich bei allen untersuchten Sulfathydraten mit hohem Kristallwassergehalt bei der Entwässerung ein deutlicher Anstieg der Temperaturleitfähigkeit. Dieser, zu den Werten der Tabletten im Widerspruch stehende Anstieg, resultiert aus der

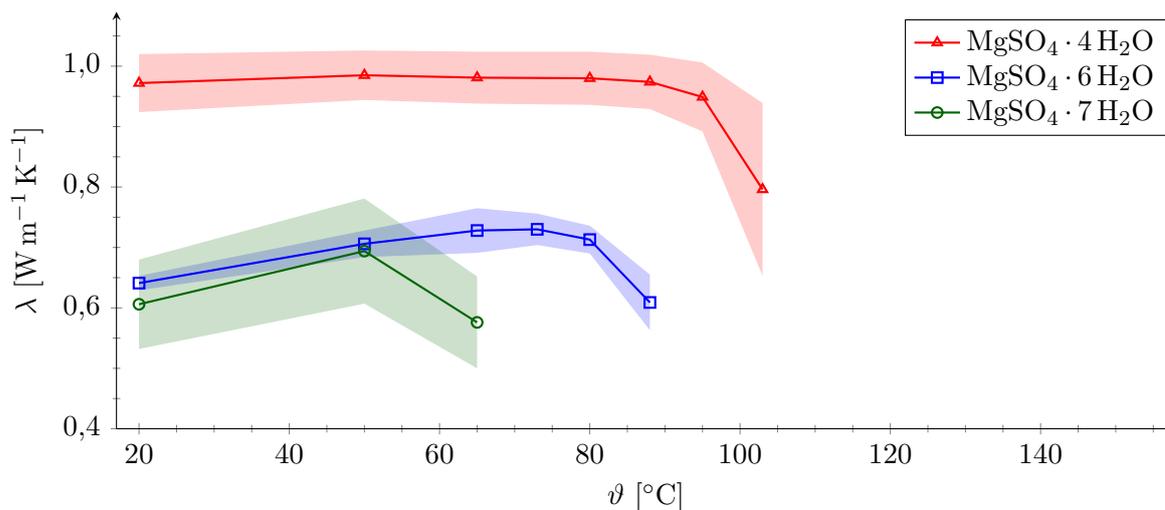
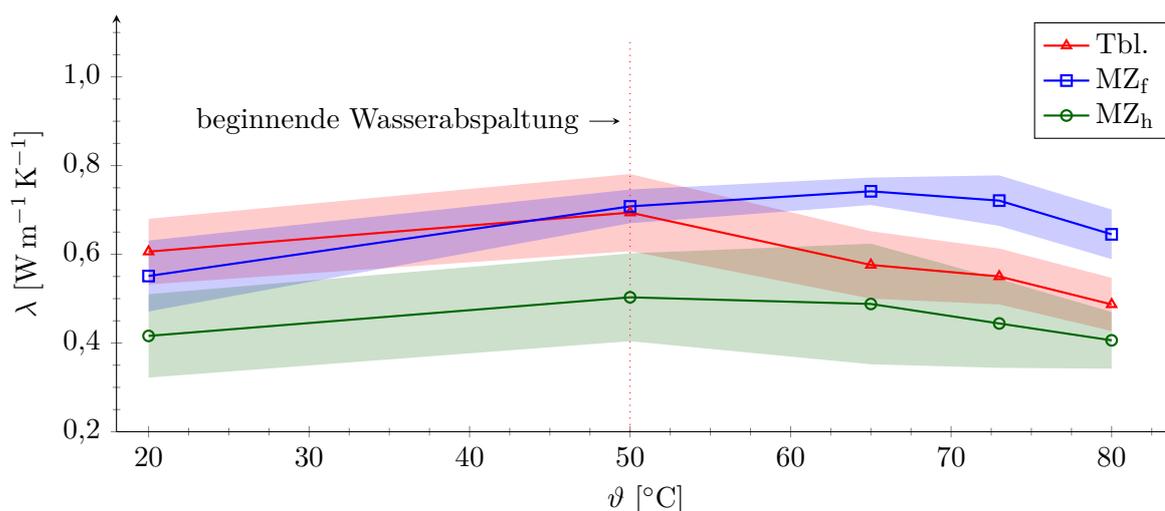


Abbildung 5.12: λ von Magnesiumsulfathydraten in Tablettenform

Versuchsanordnung. An der über der Probe liegenden Glasoberfläche war ab diesen Temperaturen kondensiertes Wasser festzustellen. Außerdem war sowohl beim $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ als auch beim $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten, dass Salz aus der Messzelle ausgetrieben wurde. So beeinflusste Messwerte wurden daher in den zusammenfassenden Diagrammen nicht berücksichtigt.

Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

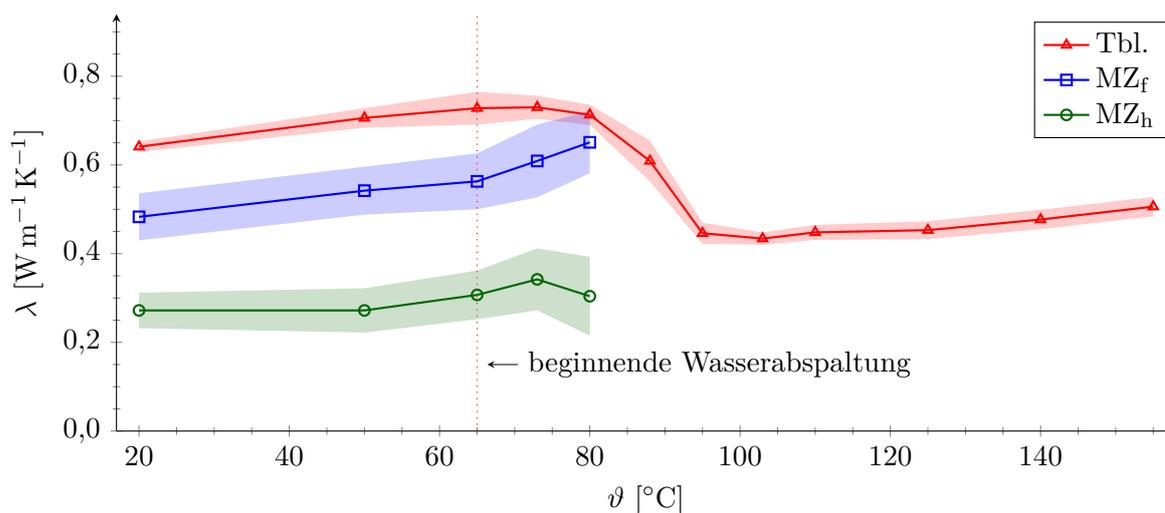
Für Epsomit wird in der Literatur [37] eine Wärmeleitfähigkeit von etwa $0,48 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 20°C angegeben. Die Messung von Epsomit war wegen seines hohen Wassergehaltes von 7 mol je mol Formeleinheit sehr fehlerbehaftet. Durch den hohen Wassergehalt ließ sich das Salz zwar gut pressen, aber es entwässerte leicht unter Druck. Die Tabletten wurden daher noch einige Tage bei 84% Luftfeuchte gelagert. Es ist anzunehmen, dass das Material auch innerhalb der Messzelle durch den ausgeübten Druck entwässerte. Eine Lagerung der Messzellen unter den genannten Bedingungen war jedoch nicht möglich. Daher ist anzunehmen, dass die Messergebnisse zu höheren Werten hin verfälscht wurden. Bei der Wärmeleitfähigkeit wird dies durch die niedrigere Dichte wieder ausgeglichen, sodass die Werte der Tablette und der mit 1,2 Nm angezogenen Messzelle beinahe identisch sind (Abbildung 5.13).


 Abbildung 5.13: λ von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Tabletten- und Pulverform

Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

Auch bei $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ war nach der Tablettenherstellung ein Wasserfilm am Presswerkzeug und auf der Tablettenoberfläche zu erkennen. Innerhalb der Messzellen ist daher auch mit einer druckbedingten Entwässerung des Salzes zu rechnen. Wegen des größeren Dichteunterschiedes und des geringeren Kristallwassergehaltes sind bei der Wärmeleitfähigkeit deutliche Differenzen zwischen Tabletten und den in der Messzelle präparierten Pulverproben zu erkennen (Abbildung 5.14).

Im Gegensatz zu Epsomit zeigt sich deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Schüttdichte abnimmt.


 Abbildung 5.14: λ von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Tabletten- und Pulverform

Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

Bei $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ war aufgrund des geringen Kristallwassergehaltes während der Tablettenherstellung kein Wasseraustritt zu beobachten. Das Material lies sich daher schlechter verdichten, was zu Luftgehalten von etwa 8% in den Tabletten führte.

Die Wärmeleitfähigkeiten von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - und $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -Tabletten liegen etwa ein Drittel unterhalb der Werte von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Tabletten. Die Messwerte von MZ_f verhalten sich jedoch umgekehrt. Der Grund dafür zeigt sich bei einem Vergleich der Luftgehalte der drei Materialien in MZ_f . So weist $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ etwa die Hälfte des Luftgehaltes von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auf, wodurch sich für $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ höhere Wärmeleitfähigkeiten ergeben.

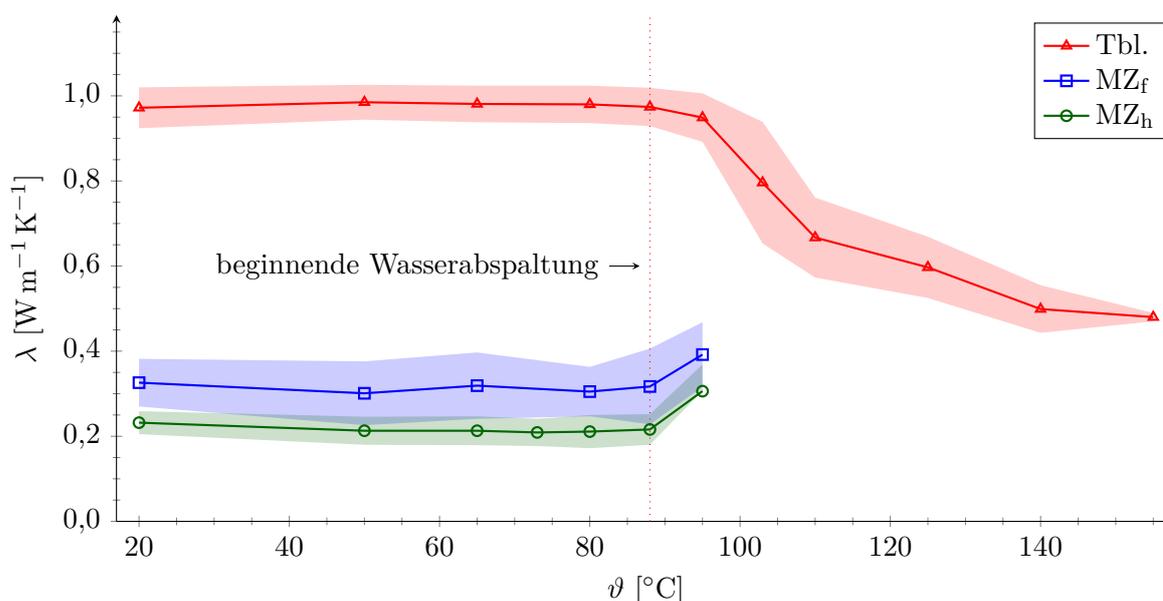


Abbildung 5.15: Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Tabletten- und Pulverform (mit hohem und niedrigem Anpressdruck)

5.3.4 Zinksulfathydrate

Goslarit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ neigte unter Druck stärker zur Entwässerung als Magnesiumsulfat. Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Die Entwässerung des Materials zeigte sich bei der Messung der Temperaturleitfähigkeit erst oberhalb von 50°C . Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität konnte aufgrund der geringeren Aufheizrate die Entwässerung bereits ab 38°C beobachtet werden. Während die Temperaturleitfähigkeiten von Epsomit und Goslarit nahezu identisch sind, ist die Wärmeleitfähigkeit von Goslarit aufgrund seiner höheren Dichte oberhalb von 35°C größer als von Epsomit.

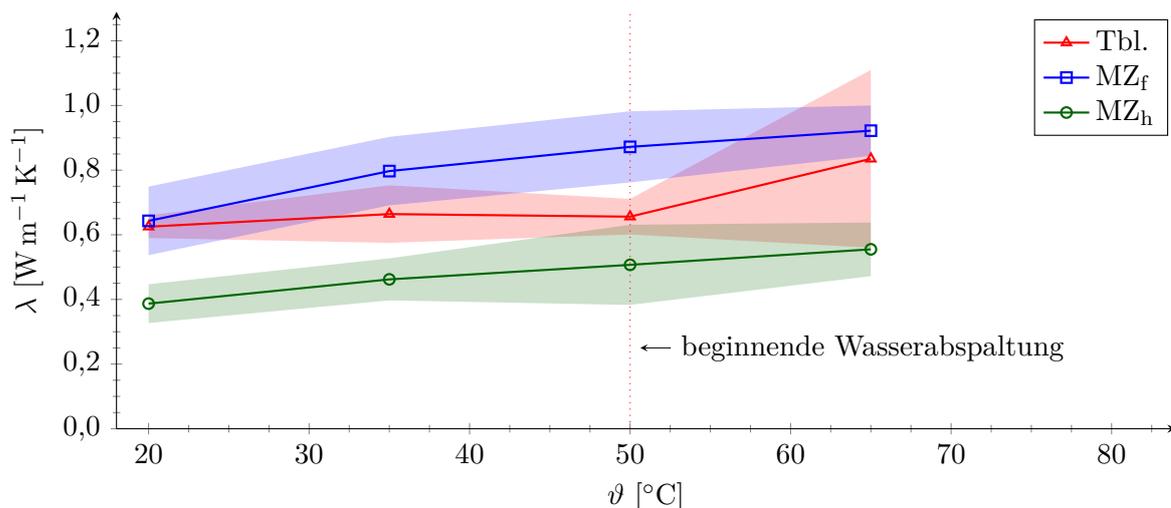


Abbildung 5.16: λ von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Tabletten- und Pulverform

Gunningit ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ließen sich, wie bereits erwähnt, keine Tabletten pressen. Daher sind hier nur die Ergebnisse von Pulverproben dargestellt.

Da das Material im gemessenen Temperaturbereich nicht weiter entwässert, zeigt es über den gesamten Temperaturbereich eine konstante Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit der Pulverproben ist im Vergleich zu Goslarit bei etwa gleicher Dichte niedriger, allerdings ist der Luftgehalt der Gunningitproben aufgrund der höheren Reindichte von $3,3 \text{ g cm}^{-3}$ größer.

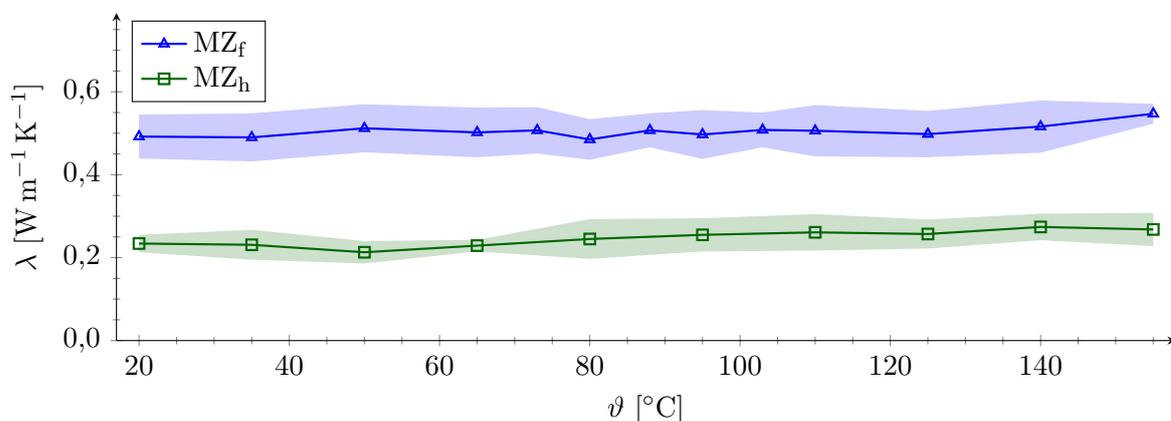


Abbildung 5.17: λ von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Tabletten- und Pulverform

5.3.5 Zeolith

Untersucht wurden die Zeolithe in den Modifikationen 13X und 4ABF. Sie lagen als kugelförmige Granulate vor und wurden für die Pulveruntersuchungen aufgemahlen.

Aus getrockneten Zeolithpulver Tabletten zu pressen war, wie bei $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nicht möglich. In der Messzelle wurde das Zeolithpulver nur handfest angezogen, da bei höheren Drehmo-

menten die Rohdichte kaum erhöht werden könnte. Abbildung 5.18 zeigt die an diesen Proben gemessenen Wärmeleitfähigkeiten.

Die Wärmeleitfähigkeit von Zeolith nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei den Messzellenversuchen verdoppeln sich die Werte innerhalb des hier gemessenen Temperaturbereiches. Zeolith 13X weist im Vergleich zu 4ABF bessere Leitfähigkeiten auf. Dennoch ist die Wärmeleitfähigkeit mit $0,15$ bis $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sehr niedrig. Die Modifikation 4ABF erreicht Wärmeleitfähigkeiten zwischen $0,1$ und $0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei ein leichter Anstieg ab etwa 65 °C zu beobachten ist. Aufgrund der niedrigen Probenzahl und der geringen Abweichung der Wärmeleitfähigkeit bei 65 °C gegenüber den Nachbarwerten ist ein zufälliger Fehler denkbar.

Die Granulate der beiden Zeolithe wurden lediglich bei 20 °C gemessen. Bei einem Anzugsmoment von $1,2 \text{ Nm}$ wurden Temperaturleitfähigkeiten von $0,32 \pm 0,02$ für 13X ($\rho = 0,62 \text{ g cm}^{-3}$) bzw. $0,34 \pm 0,04 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ für 4ABF ($\rho = 0,65 \text{ g cm}^{-3}$) erreicht. Dies entspricht Wärmeleitfähigkeiten von $0,19$ bzw. $0,21 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, die damit oberhalb der Pulvermessungen liegen.

Murashov [38] bestimmte die Wärmeleitfähigkeit von Zeolith 4A-Pulver. Mit $0,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 40 °C passt dieser Wert gut zu den hier ermittelten Ergebnissen.

Die gemessene Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit bei steigender Temperatur ist ein möglicher Hinweis darauf, dass das Material bei der Messung nicht vollständig entwässert war. Da die Wärmeleitfähigkeiten der Zeolithe für die weiteren Untersuchungen zu niedrig waren, wurde dies nicht näher untersucht.

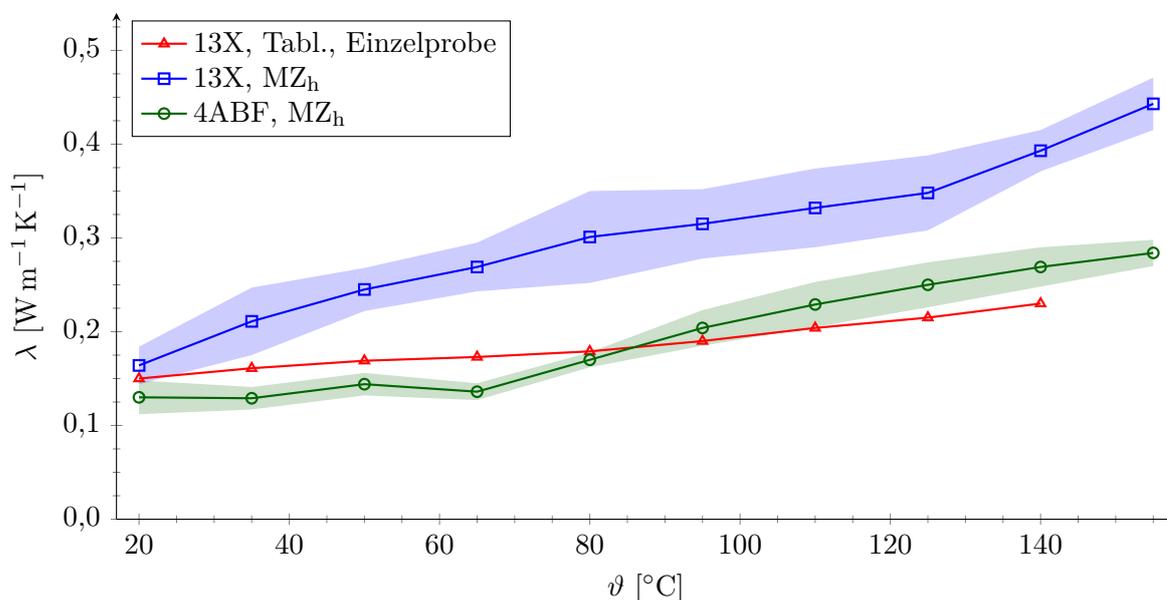


Abbildung 5.18: Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit von Zeolithen

5.3.6 Aktivkohle

Pulver

Kohlenstoff weist, in Abhängigkeit der Modifikation, sehr unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten auf. Die Angaben für Graphit sind aufgrund seines Schichtaufbaus sehr unterschiedlich. Eine Quelle [39] gibt für Graphitflocken Werte von $3\text{--}10\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ rechtwinklig und $140\text{--}500\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ parallel zu den Schichten an. Für industriell hergestellten, polikristallinen Graphit finden sich in der Literatur [40] Werte zwischen 60 und $120\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Aufgrund der hohen Porosität und der geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft ist die Wärmeleitfähigkeit des Aktivkohlepulvers entsprechend niedriger. Dies zeigt sich auch bei den durchgeführten Versuchen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.19 dargestellt sind.

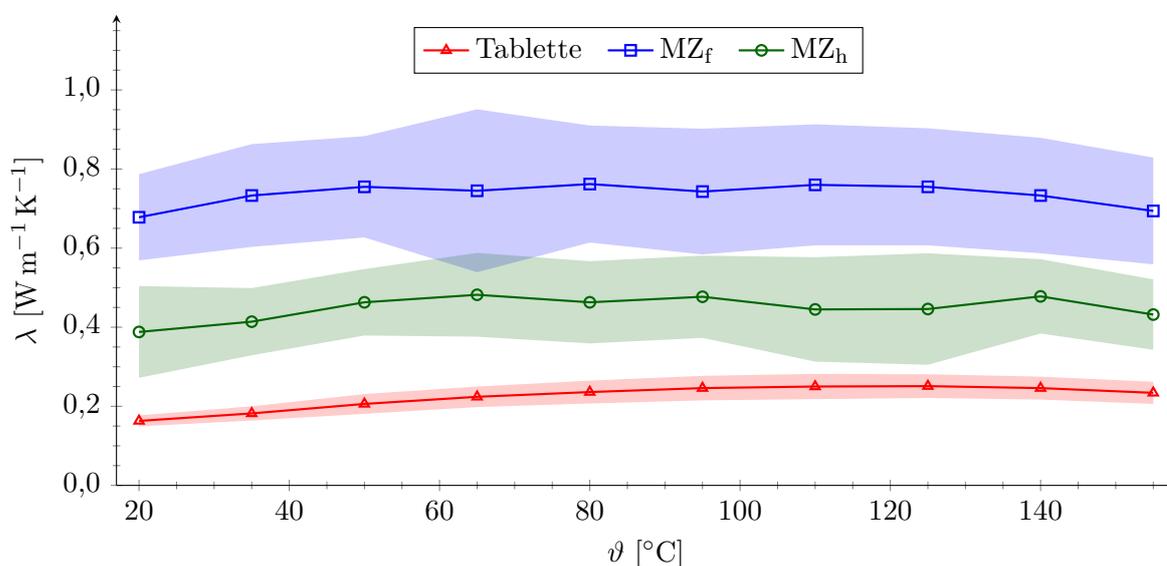


Abbildung 5.19: λ von AK_p

Aktivkohlepulver (AK_p) ließ sich nicht direkt in Tablettenform pressen. Zwischen den einzelnen Aktivkohlekörnern konnte selbst bei der Maximalbelastung des Presswerkzeuges von 10 t keine ausreichende Bindung erreicht werden, sodass die Tabletten immer wieder zerfielen. Mit dem Zusatz von Polyvinylacetat (PVA) konnten zwei Tabletten hergestellt werden. Dazu wurden 2 g Aktivkohlepulver mit 2 ml 4%-iger PVA-Lösung vermischt und die Tablette feucht gepresst. Die Tabletten mussten anschließend getrocknet werden. Die Tabletten ließen sich durch leichten Druck auf die Oberfläche verformen. Das lässt auf horizontale Ablösungen innerhalb der Tablette schließen. Dies führt zu einer fehlerbehafteten Dichtebestimmung und beeinflusst sowohl die Temperatur- als auch die Wärmeleitfähigkeit stark. Die Tabletten weisen entsprechend nur etwa ein Drittel der Wärmeleitfähigkeit von Aktivkohlepulver in MZ_f auf. Eine weitere Fehlerquelle sind neben dem eingesetzten PVA die durch die Trocknung entstandenen Poren.

Das Pulver besitzt in etwa die Wärmeleitfähigkeit der $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Tabletten. Im gemessenen Temperaturbereich war die Wärmeleitfähigkeit weitgehend konstant.

Granulat

Für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurde lediglich das feine Aktivkohlegranulat (AK_f) eingesetzt. Das Granulat wurde getrocknet in MZ_h und MZ_f sowie nach einer Lagerung bei 85 % r.F. bei MZ_f gemessen (Abbildung 5.20).

Da sich das Granulat schlecht verdichten ließ, fiel auch der Unterschied zwischen MZ_h und MZ_f gering aus. Daher wurde von der Messung in MZ_h beim feuchten Granulat abgesehen. Auch die Wärmeleitfähigkeit des bei 130°C getrockneten Granulats ist über den gemessenen Temperaturbereich weitgehend konstant.

Das feuchte Granulat zeigt durch den zusätzlichen Wasser- und damit reduzierten Luftanteil eine leicht gesteigerte Leitfähigkeit. Wie bei den stark wasserhaltigen Hydratsalzen war eine deutliche Steigerung ab etwa 50°C festzustellen. Auch hier war eine Kondensatbildung innerhalb der Messanordnung zu verzeichnen.

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität von feuchter Aktivkohle wurde ebenfalls von dem austretenden Wasserdampf aus dem Material beeinflusst.

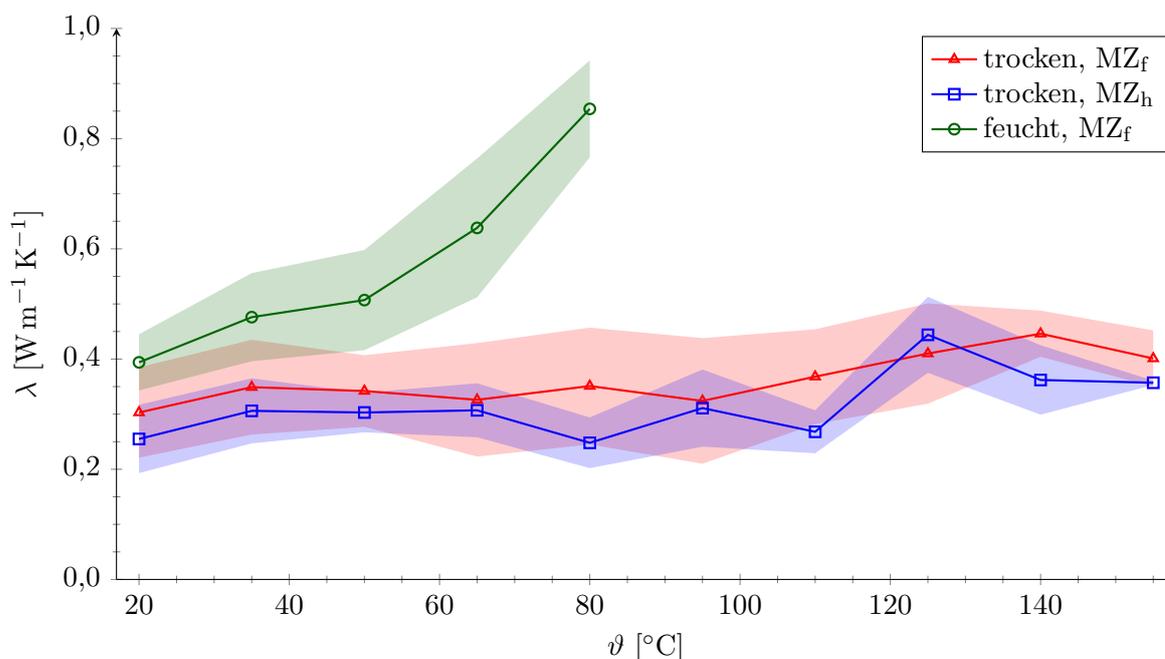


Abbildung 5.20: λ von AK_f , getrocknet und gelagert bei 85 % r.F.

5.3.7 Komposit (Aktivkohle + NaCl)

Pulver

Um den Einfluss eines eingelagerten, hydratfreien Salzes auf die Wärmeleitfähigkeit von Aktivkohle zu ermitteln, wurde das in Vorversuchen hergestellte Kompositmaterial NaCl-D gemessen. Dieses besteht aus 20 M-% NaCl und 80 M-% Aktivkohle.

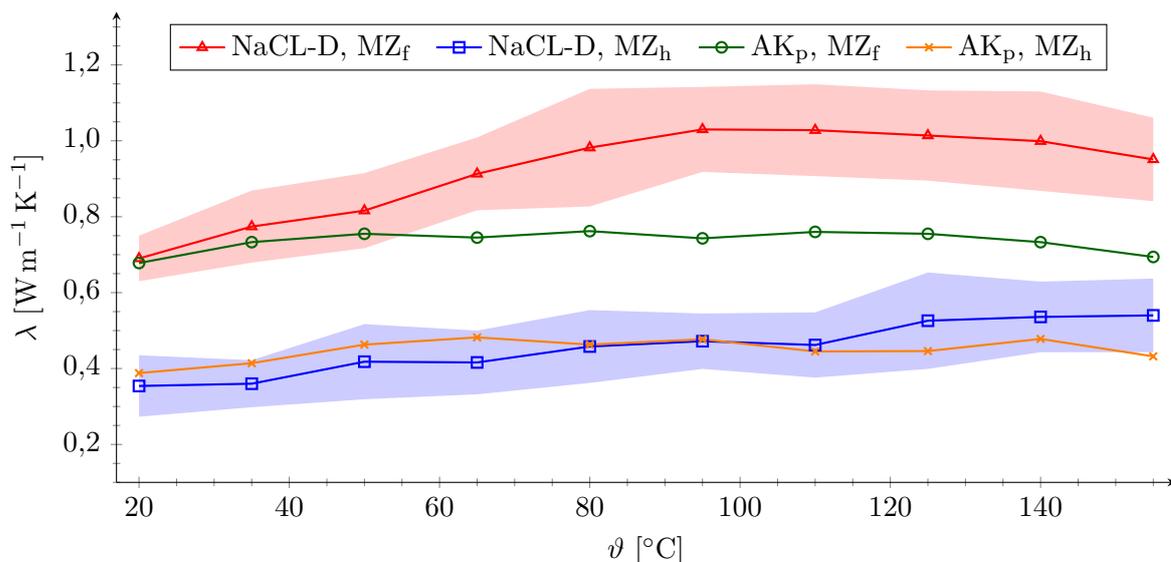


Abbildung 5.21: λ von NaCl-D (Pulver) im Vergleich zu reinem AK_p

Im niedrigeren Temperaturbereich bis etwa 50°C verhält sich die Wärmeleitfähigkeit des Komposits wie reines Aktivkohlepulver und liegt, abhängig vom Anpressdruck, ebenfalls bei etwa 0,35 bzw. 0,70 W m⁻¹ K⁻¹. Bei MZ_f steigt oberhalb von 50°C die Wärmeleitfähigkeit gegenüber reinem Aktivkohlepulver an, bis sie bei 95°C knapp oberhalb von 1,0 W m⁻¹ K⁻¹ liegt. Sowohl die Temperaturleitfähigkeit als auch die spezifische Wärmekapazität zeigen im Temperaturbereich unterhalb von 100°C einen ähnlichen Verlauf. Da bei NaCl sogar ein deutlicher Abfall der Wärmeleitfähigkeit im genannten Bereich zu verzeichnen ist, ist anzunehmen, dass das Kompositmaterial bei der Messung nicht mehr vollständig wasserfrei war.

Auch bei MZ_h zeigt sich ein leichter Anstieg auf etwa 0,55 W m⁻¹ K⁻¹ bei 150°C. Im Vergleich zu reinem Aktivkohlepulver ist jedoch kein signifikanter Unterschied erkennbar.

Granulat

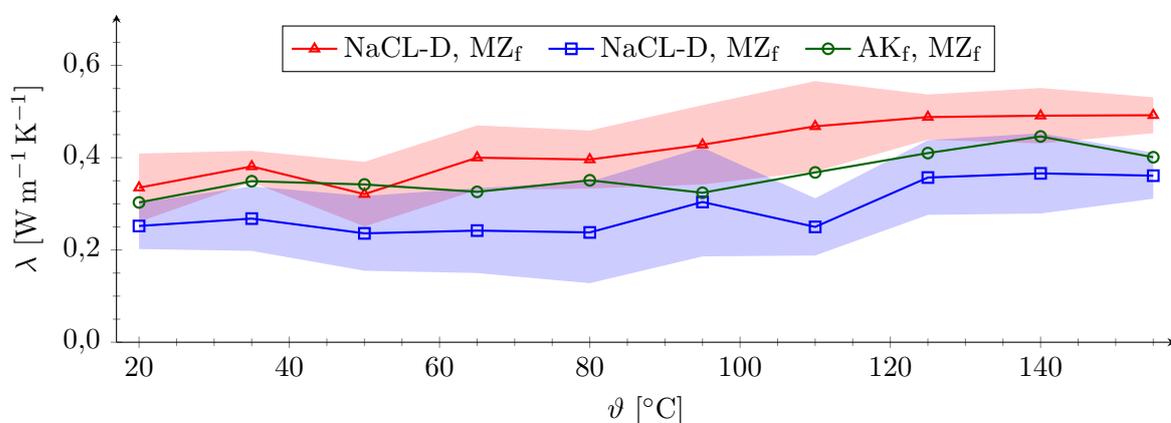


Abbildung 5.22: λ von NaCl-D (Granulat) im Vergleich zu AK_f

Wie beim reinen Aktivkohlegranulat liegen die Werte, die für die unterschiedlichen Anpressdrücke erreicht wurden, sehr nah beieinander. Insgesamt ähneln sich die Ergebnisse des Komposites und der reinen Aktivkohle. Der erwartete positive Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit durch die Verringerung des Porenraumes im Granulat ist nur leicht bei MZ_f festzustellen. Es ist daher anzunehmen, dass die Poren nicht vollständig mit NaCl gefüllt wurden.

Für MZ_h des pulverförmigen NaCl-D und MZ_f des Granulates wurden mit $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ ähnliche Dichten erreicht. Dies zeigt sich auch an den beinahe identischen Wärmeleitfähigkeiten der beiden Proben.

5.3.8 Komposit (Aktivkohlegranulat + MgSO_4)

Eine genaue Bestimmung der Salzhydratphase innerhalb des Aktivkohlegranulates war nicht möglich. In der thermogravimetrischen Analyse zeigte sich, dass sich die Aktivkohle selbst unter Argon bei höheren Temperaturen zersetzte. Der durch Abdampfung des Wassers entstehende Masseverlust war daher nicht zu bestimmen. Da das Material als Granulat vorlag und durch Aufmahlung der Wassergehalt in der Probe verändert werden würde, war auch keine röntgenographische Analyse möglich. Es war daher auch nicht möglich, ein Kompositpulver durch Tränkung herzustellen, das den gleichen Salzgehalt wie das Kompositgranulat aufweist. Die Gewinnung von Pulver aus dem Granulat war nicht sinnvoll, da eine Mahlung des Komposites die Zerstörung des Porenraumes zur Folge gehabt hätte.

Die in Abbildung 5.23 dargestellten Wärmeleitfähigkeiten der Proben in MZ_f und MZ_h unterscheiden sich kaum voneinander. Die Standardabweichung von MZ_h ist allerdings größer.

Im Vergleich zur reinen Aktivkohle und zum Komposit aus NaCl und Aktivkohle liegen die Wärmeleitfähigkeiten minimal niedriger. Beim feuchtgelagerten Magnesiumsulfat-Komposit ist ein starker Anstieg zwischen 50 und 65°C zu erkennen, der auf das Austreiben des eingelagerten Wassers schließen lässt. Bis 50°C ist kein signifikanter Unterschied zwischen trockenem und feuchtem Granulat festzustellen.

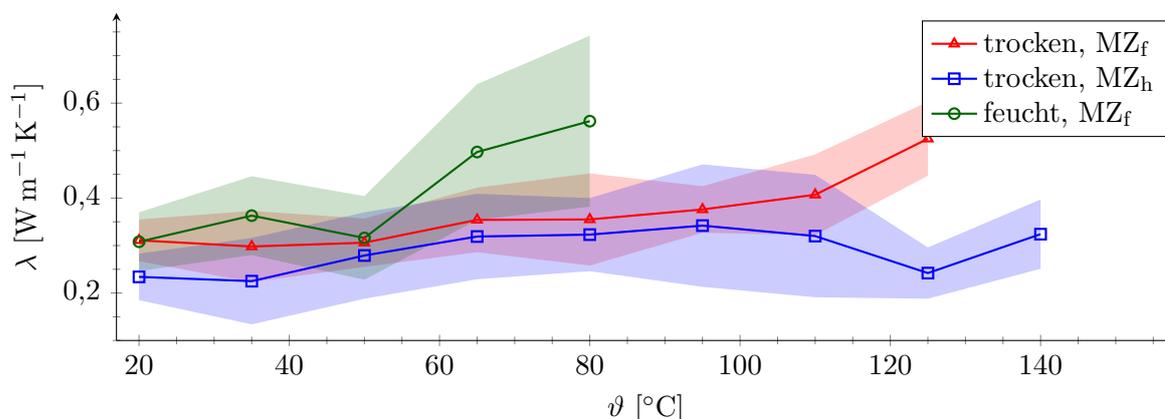


Abbildung 5.23: λ des Kompositmaterials MgSO_4 -D (Granulat)

5.3.9 Komposit (Aktivkohlegranulat + ZnSO_4)

Auch beim Zinksulfat-Komposit war es nicht möglich, die genaue Salzhydratphase innerhalb des Aktivkohlegranulatträgers zu bestimmen. Daher wurde auch hier von der Herstellung des Kompositpulvers abgesehen.

Wie bei allen Granulatmessungen sind auch beim Zinksulfatgranulat die Unterschiede zwischen MZ_f und MZ_h eher gering. Zwischen 65 und 130°C zeigt sich jedoch ein Anstieg der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit des Materials, der weder auf Gunningit noch auf die Aktivkohle zurückzuführen ist.

Der Anstieg der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit der bei einer Luftfeuchtigkeit von 85 % r.F. gelagerten Probe lässt sich, wie bei Aktivkohle und dem Magnesiumsulfat-Komposit, durch die Entwässerung des Materials erklären. Es weist eine leicht erhöhte Wärmeleitfähigkeit auf. Diese ergibt sich aus dem erhöhten Porenfüllgrad, der aus dem zusätzlich eingelagertem Wasser resultiert.

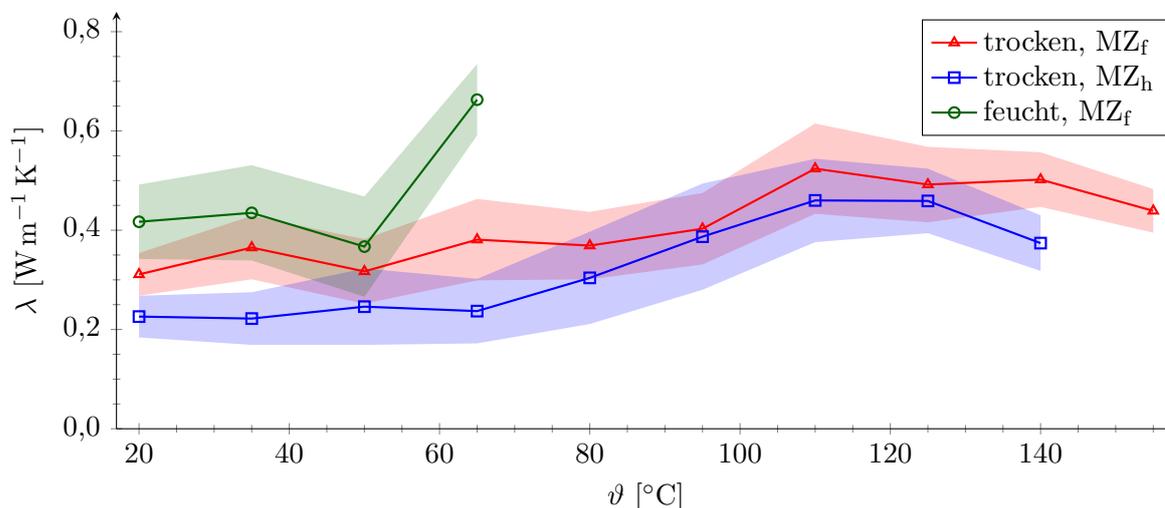
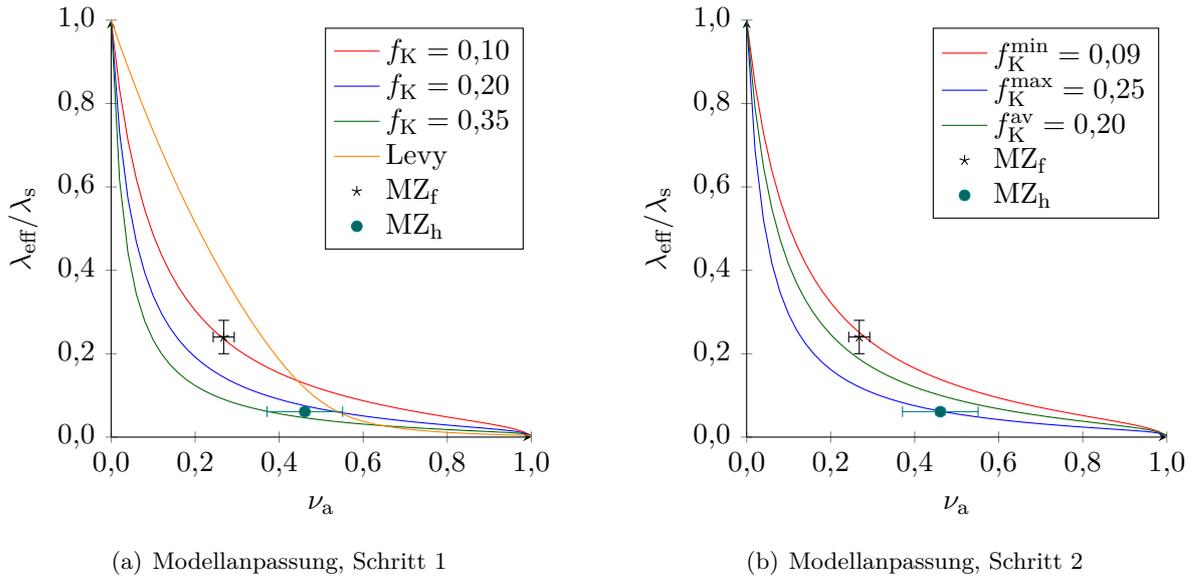


Abbildung 5.24: λ des Kompositmaterials ZnSO_4 -A (Granulat)

5.4 Überprüfung der Wärmeleitfähigkeitsmodelle

Am Beispiel von KCl wird die Anwendung der in Kapitel 2.4 beschriebenen Modelle dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit des porenfreien Materials einer Temperaturstufe wurde mit der gemessenen mittleren Wärmeleitfähigkeit der Tabletten gleichgesetzt. Der Luftgehalt der Tabletten wurde näherungsweise mit 0% angenommen.

Wie bereits festgestellt, können die fünf grundlegenden Modelle die experimentell ermittelten Werte nicht ausreichend beschreiben. Es wurden daher die Modelle von Levy [18] und Kri-scher [19] angewandt, die eine Mischung der Grundmodelle ME1 und ME2 darstellen. Zur Bestimmung des passenden Modells wurden die Messwerte der geringeren Dichten in ein Diagramm eingetragen (Vgl. Abbildung 5.25(a)) und mit den berechneten Modellen verglichen. Es wird


Abbildung 5.25: Modellauswertung für KCl

deutlich, dass das Modell nach Levy für KCl die gemessenen Werte ungenügend beschreibt. Eine bessere Annäherung ist mit dem Modell nach Krischer möglich. Da für das Modell der Faktor f_K manuell an die Messwerte angepasst werden muss, wurde das Modell zunächst mit einigen Faktoren aus dem verfügbaren Wertebereich zwischen 0 und 1 getestet. Es bedarf einer einheitlichen Methode zur Bestimmung des Krischerfaktors. Dazu wurden manuell die Krischerfaktoren f_K^{\min} und f_K^{\max} bestimmt, bei denen der Mittelwert der Messungen eines Dichtebereiches auf der Funktion lag. Da der Einfluss des Faktors auf die Wärmeleitfähigkeit für ein gegebenes ν_a nicht linear ist [13], wurde zur Mittelung der beiden Faktoren Gleichung (5.2) verwendet.

$$f_K^{\text{av}} = f_K^{\min} + (f_K^{\max} - f_K^{\min}) \cdot (1 + \ln 0,5) \quad (5.2)$$

Abbildung 5.26 zeigt die Lage der so ermittelten Faktoren über den Temperaturbereich von 20 bis 140°C. Die Fehlerbalken verdeutlichen die Lage von f_K^{av} in Relation zu f_K^{\min} und f_K^{\max} . Die Faktoren f_K^{av} weisen scheinbar eine lineare Temperaturabhängigkeit auf.

Gleichung (5.3) zeigt die lineare Regression des gemittelten Faktors. Durch Einsetzen dieser in Gleichung (2.19) ergibt sich schließlich Gleichung (5.4).

$$f_K^{\text{av}}(\vartheta) = f_I \cdot \vartheta + f_J, \quad \text{für } 20^\circ\text{C} < \vartheta < 140^\circ\text{C} \quad (5.3)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \left(\frac{f_K^{\text{av}}(\vartheta)}{\lambda_{\text{ME1}}} + \frac{1 - f_K^{\text{av}}(\vartheta)}{\lambda_{\text{ME2}}} \right)^{-1} \quad (5.4)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich für jede Temperatur und für jeden Luft- (ν_a) bzw. Feststoffgehalt (ν_s) die Wärmeleitfähigkeit errechnen. Abbildung 5.27 verdeutlicht diese Abhängigkeit.

Um die Messwerte von NaCl zu beschreiben, wurde erneut das Modell von Krischer angewandt, da Levys Modell eine größere Abweichung zeigt. Die ermittelten Faktoren sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Ermittelte Faktoren f_I und f_J zur Berechnung des Krischerfaktors f_K

Material	f_I	f_J
NaCl	$4,00 \cdot 10^{-4}$	0,194
KCl	$3,95 \cdot 10^{-4}$	0,130

Die Messwerte von $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ließen sich hingegen gut mit dem Modell nach Levy beschreiben (Vgl. Abbildung 5.28(a)). Es ist dabei zu beachten, dass die Tabletten einen hohen Luftgehalt von etwa 8 Vol.-% aufwiesen, deren Wärmeleitfähigkeit jedoch als Maximalwert angenommen wurde. Dadurch kann es zu Abweichungen bei Anwendung dieser Modellannäherung kommen.

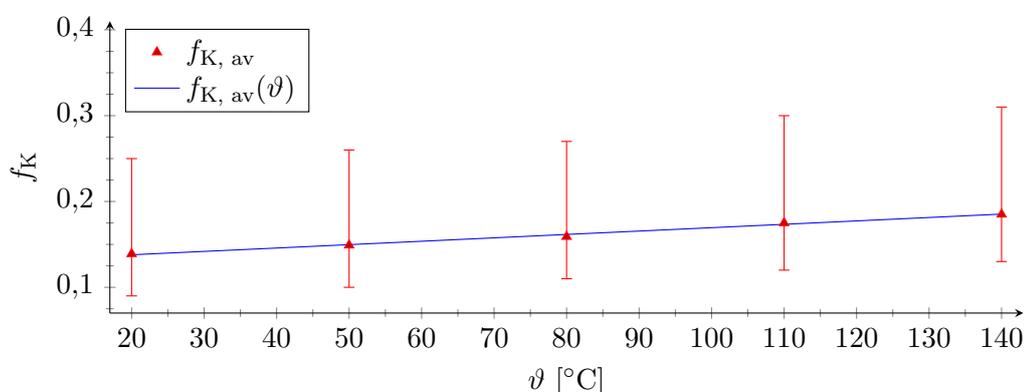

Abbildung 5.26: Regressionsgerade von $f_{K, av}$ sowie dessen Lage im Vergleich zu f_K^{\min} und f_K^{\max}

Abbildung 5.28(b) zeigt die Modellauswertung von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Messwerte der Messzelle MZ_f liegen oberhalb des Parallelmodells. Da das Parallel- und das Serienmodell den Bereich der möglichen Wärmeleitfähigkeiten begrenzen, wird klar, dass ein Messfehler vorliegen muss. Bei $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konnte dieser Fehler ebenfalls beobachtet werden.

Da die Tabletten nur eine geringe Dichteabweichung aufweisen und einige Zeit unter den entsprechenden klimatischen Bedingungen gelagert wurden, ist ein Messfehler des Pulvermaterials am wahrscheinlichsten. Eine mögliche Fehlerquelle ist beispielsweise die Entwässerung des Salzes unter Druckbelastung. Zusätzlich ist es möglich, dass sich das Material innerhalb der Messzelle nicht gleichmäßig verteilen konnte oder sich Hohlräume innerhalb der Messzelle gebildet haben. $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zeolith, Aktivkohle und die Komposite konnten nicht ausgewertet werden, da von diesen Materialien keine Tabletten herstellbar waren. Es fehlt daher die Wärmeleitfähigkeit der porenfreien Materialien.

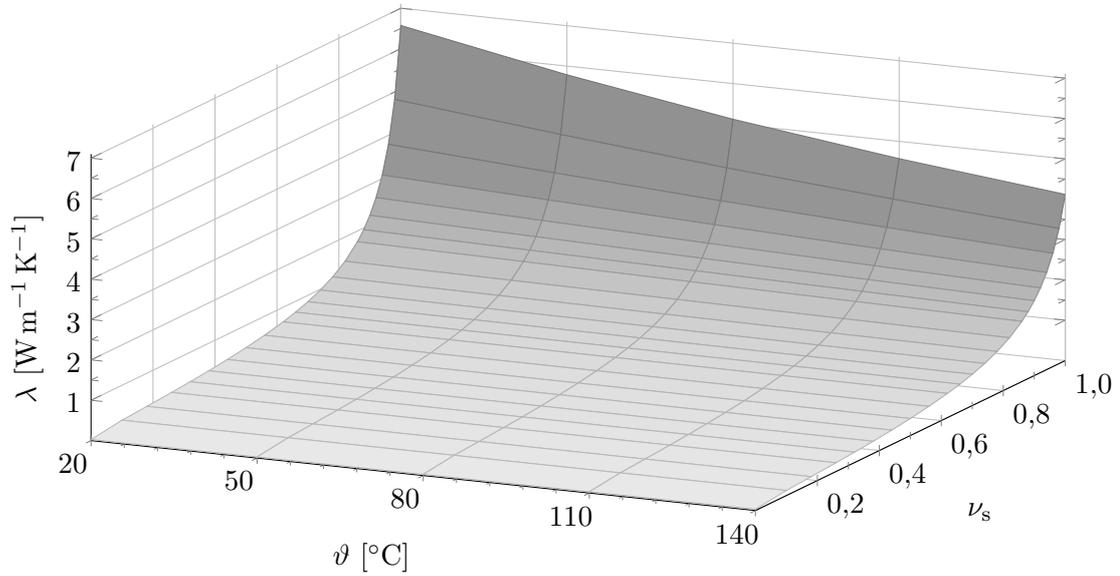


Abbildung 5.27: λ von KCl in Abhängigkeit von ϑ und ν_s , berechnet auf Basis des Krischermodells [19] unter Anwendung der gemittelten Faktoren

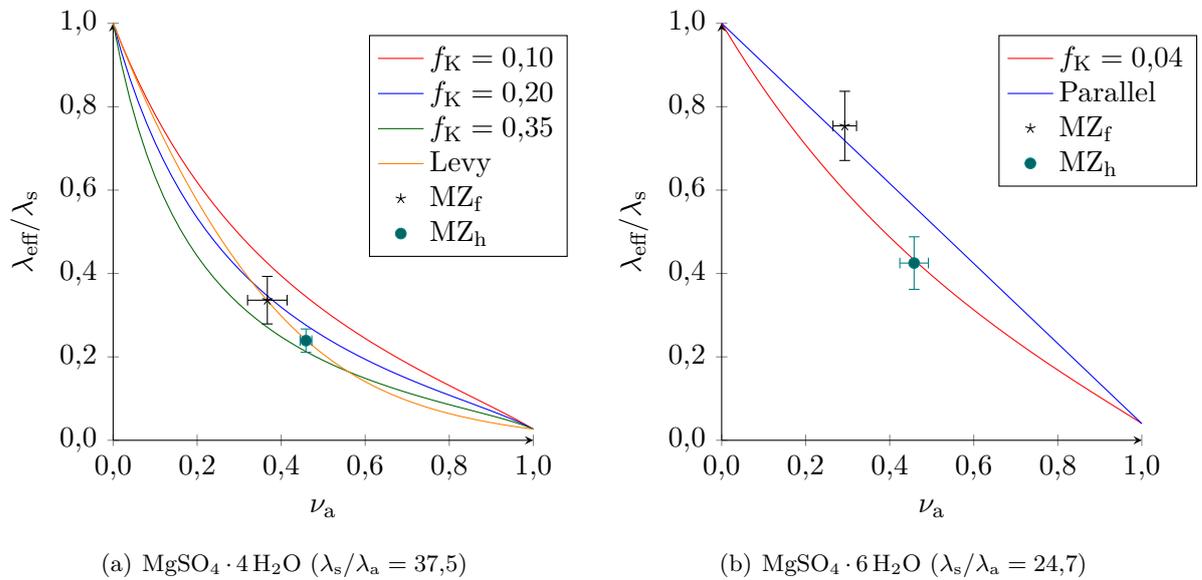


Abbildung 5.28: Modellauswertung der Magnesiumsulfate

5.5 Ergebnisse der Sorptionswärmemessungen

In Abbildung 5.29 sind die, auf die Masse bezogenen Wärmeflusskurven für Aktivkohlepulver und das feine Aktivkohlegranulat dargestellt.

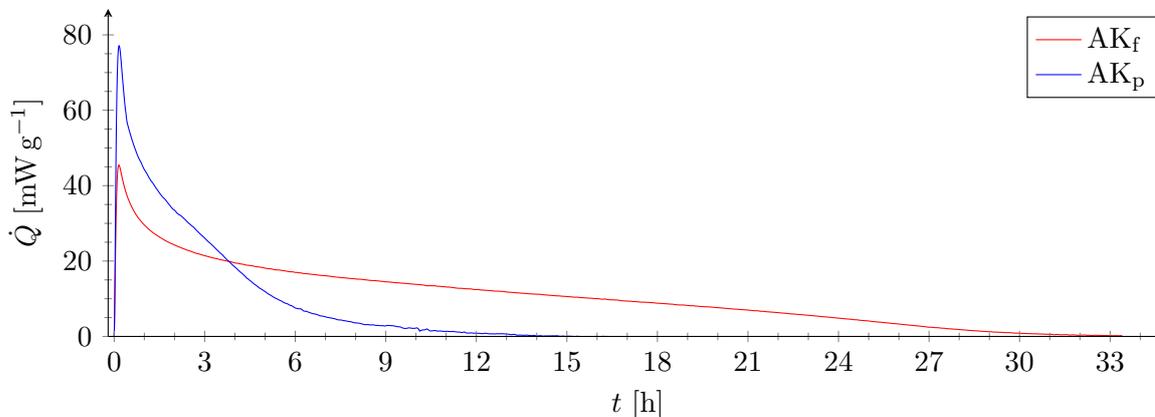


Abbildung 5.29: Massebezogene Wärmeflusskurve für Aktivkohle

Gut sichtbar ist die stärkere Wärmeabgabe von Aktivkohlepulver innerhalb der ersten Stunde. Das Pulver hat nach 15 Stunden seine gesamte gespeicherte Sorptionswärme abgegeben. Das Granulat nimmt dagegen erst nach 33 Stunden kein Wasser mehr auf. Zu begründen ist dieses Verhalten mit der unterschiedlichen Oberfläche der Proben. Beim Pulver steht ein großer Teil der aktiven Oberfläche direkt für die Feuchtigkeitsaufnahme zur Verfügung, während der Wasserdampf beim Granulat zunächst durch die äußeren Schichten diffundieren muss.

Zur Bestimmung der Sorptionswärme werden die oben dargestellten Kurven integriert. In Tabelle 5.4 sind die gemessenen Hydratations- bzw Sorptionswärmen aufgelistet.

Tabelle 5.4: Sorptionswärme ausgewählter Materialien (30°C, 85% r.F.)

Probe	Hydratationswärme	Wasseraufnahme
	[kJ g ⁻¹]	[g g ⁻¹]
MgSO ₄ [3]	1,82	–
ZnSO ₄ [3]	1,79	–
Aktivkohle	1,27	0,51
AK _f + MgSO ₄	1,10	0,42
AK _f + ZnSO ₄	0,93	0,38
Zeolith 4ABF	0,64	0,24

Die Hydratationswärme des Kompositmaterials ist geringer als die der Einzelkomponenten. Ein möglicher Grund ist die verringerte Reaktivität der Aktivkohle aufgrund des reduzierten Porenraumes durch das Magnesiumsulfat.

5.6 Untersuchungen im Versuchsspeicher

Für den Versuchsspeicher wurden ausgewählte Kompositmaterialien in größeren Mengen (300–350 g) hergestellt. Neben dem feinen Aktivkohlegranulat wurde für diese Versuche auch das grobe Aktivkohlegranulat eingesetzt. Beide Granulate wurden unbehandelt gemessen. Zur Einordnung der Ergebnisse wurde zusätzlich Silicagel und ein Zeolithgranulat (4ABF) vermessen. Bei den Experimenten wurde bei allen Proben auf ein möglichst konstantes Füllvolumen des Reaktors geachtet. Alle Messungen wurden nur einmal durchgeführt.

Abbildung 5.30 zeigt beispielhaft den Verlauf der Temperatur, der relativen Feuchte und der Masse im Versuchsspeicher bei der energetischen Entladung von 280 g von AK_f .

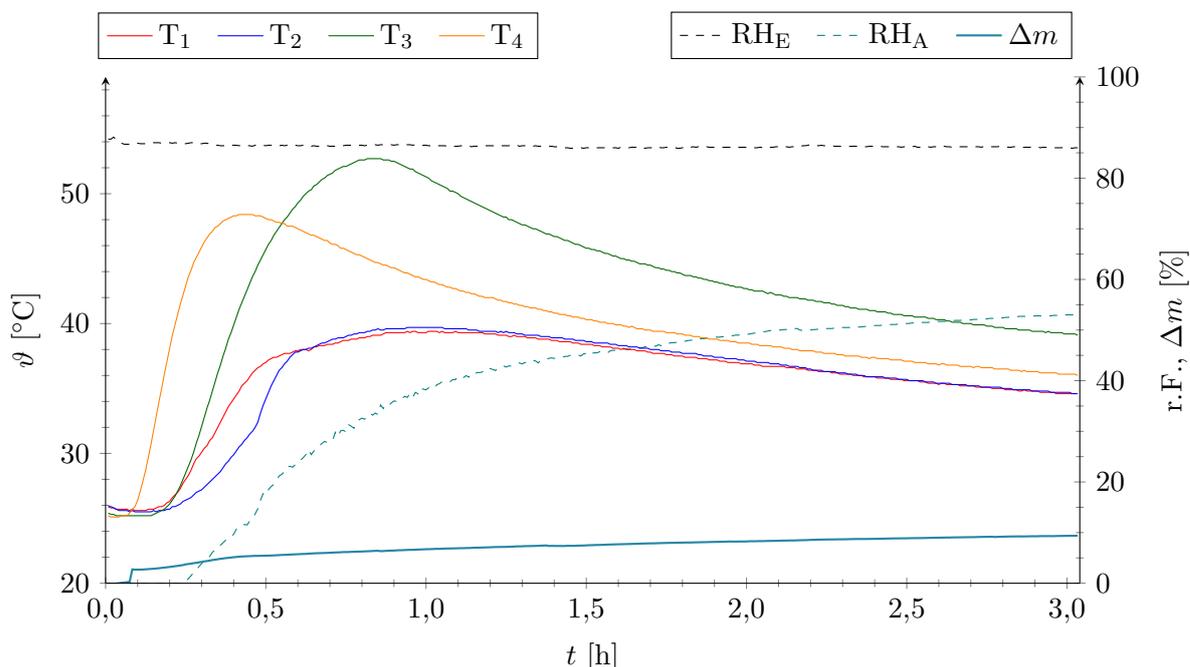


Abbildung 5.30: 280 g AK_f , Sorption, $\dot{V}_a = 141 \text{ min}^{-1}$

Bereits nach wenigen Minuten ist ein deutlicher Temperaturanstieg sichtbar, der nach etwa einer Stunde sein Maximum überschreitet. Desweiteren ist der Einfluss der Position der Temperaturfühler im Reaktorgefäß gut zu erkennen. Die Temperaturfühler T_3 und T_4 lagen im Bereich des Schüttgutes, T_1 und T_2 darüber. Da der untere Sensor (T_4) am nächsten am Lufteinlass lag, verzeichnete dieser den Temperaturanstieg als erstes. Je weiter die Temperaturfühler vom Lufteinlass entfernt waren, desto später wurde der Temperaturanstieg registriert. Es ist zu schlussfolgern, dass erst das Schüttgut in unmittelbarer Nähe zum Lufteinlass die Luftfeuchtigkeit absorbiert und die gespeicherte Wärme freigibt.

An Sensor T_3 wurde bei fast allen Messungen die höchste Temperatur festgestellt. Dies liegt an seiner Position im oberen Bereich des Schüttgutes. Die, durch das untere Material bereits erwärmte, aber noch feuchte Luft, heizte sich durch die energetische Entladung des Materials in der Nähe von T_3 noch weiter auf. Sensor T_2 lag hingegen außerhalb des Schüttgutes und war

nur im Kontakt mit dem Abgasstrom.

Sensor RH_E protokolliert die eingehende Luftfeuchtigkeit und weist daher nur geringe Schwankungen auf. RH_A zeigt kurz nach Erreichen der Maximaltemperatur an Sensor T_1 einen ersten Anstieg der Luftfeuchtigkeit im Abgasstrom. Das Material nimmt nicht mehr die gesamte Feuchtigkeit aus der Luft auf.

Abbildung 5.31 zeigt die energetische Beladung des selben Materials.

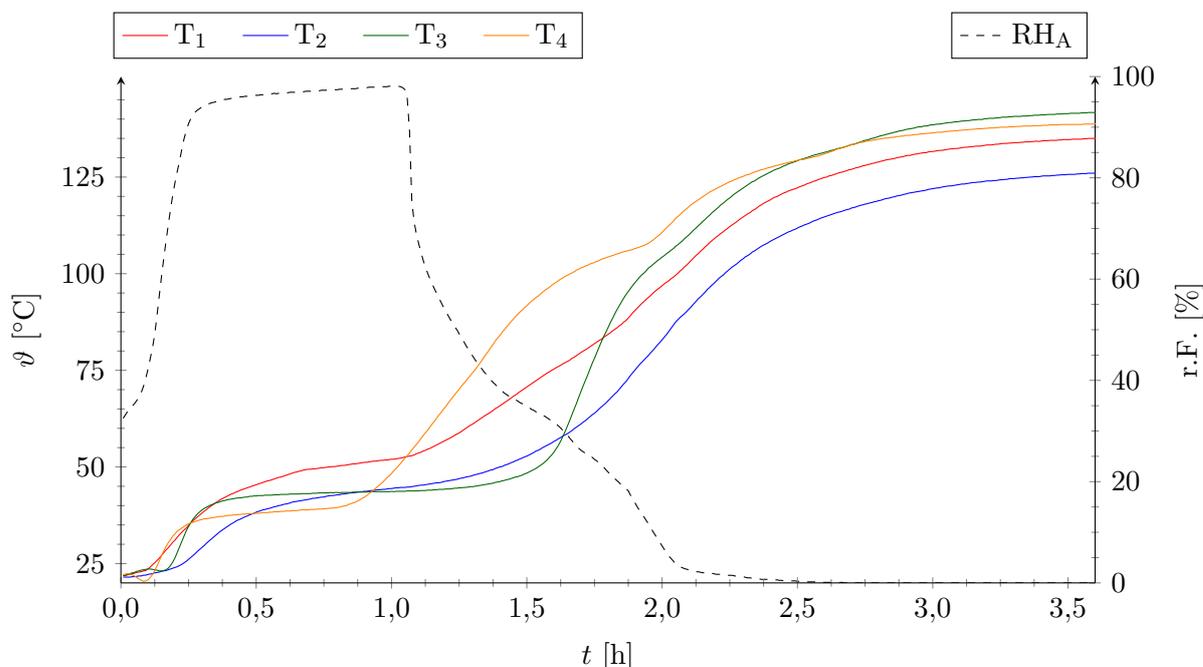


Abbildung 5.31: 280 g AK_f , Desorption, $\dot{V}_a = 201 \text{ min}^{-1}$

Es ist gut zu erkennen, dass die über die heiße Luft eingebrachte Wärme hauptsächlich für die Entwässerung des Speichermaterials aufgebraucht wird. Erst nach dem abrupten Abfall der Luftfeuchtigkeit im Abgasstrom steigt auch die Materialtemperatur allmählich an. Nach etwa 2,5 Stunden ist die Entwässerung vollständig abgeschlossen.

Für einen Speicher ist insbesondere der Temperaturhub von Bedeutung. Tabelle 5.5 zeigt daher die während der Entwässerung erreichten Maximaltemperaturen sowie die bis dahin aufgenommene Wassermenge.

Die mit Magnesiumsulfat getränkten Aktivkohlegranulate erreichen im Vergleich zu den reinen Granulaten deutlich höhere Temperaturen. Die Tränkung mit Zinksulfat ergibt weniger deutliche Steigerungen. Auch liegt die aufgenommene Wassermenge des Zinksulfatkomposits mit etwa 200 Milligramm je Gramm Speichermaterial deutlich unter den Werten des Magnesiumsulfates. Da die Hydratationswärmen von Zink- und Magnesiumsulfat jedoch fast identische Werte besitzen, wären auch ähnliche Werte im Versuchsreaktor zu erwarten gewesen. Die Ursache ist womöglich unzugänglicher Porenraum des mit Zinksulfat getränkten Granulats, der durch eine zu hoch konzentrierte Tränklösung verursacht wurde.

Zwischen den verschiedenen Granulatkörnungen ist kein signifikanter Unterschied festzustellen.

Tabelle 5.5: Erreichte Maximaltemperaturen an den Temperaturfühlern T_1 bis T_4 verschiedener Speichermaterialien

Probe	m [g]	T_1		T_2		T_3		T_4	
		ϑ_{\max} [°C]	Δm [mg g ⁻¹]						
AK _f	280	39,4	66	39,7	66	52,7	63	48,4	52
AK _f + MgSO ₄	325	46,4	56	47,6	53	59,7	65	62,8	31
AK _f + ZnSO ₄	360	40,4	23	41,9	24	49,6	23	54,2	20
AK _g	320	39,4	58	39,7	58	52,7	55	48,4	46
AK _g + MgSO ₄	390	48,0	82	48,8	82	65,5	78	60,5	24
Zeolith 4ABF	356	52,5	171	54,5	170	63,6	173	66,7	171
Silicagel	439	37,1	89	38,1	90	50,8	113	52,0	64

Die Aktivkohle besitzt bei geringerem Masseinsatz einen höheren Temperaturhub als Silicagel. Zeolith 4ABF übersteigt den Temperaturhub der Aktivkohle und der hergestellten Kompositmaterialien.

6 | Zusammenfassung und Ausblick

Die Eignung von Salzhydraten zur saisonalen Speicherung von solarthermischer Energie ist Gegenstand aktueller Forschung. Da Salzhydrate mit steigender Zyklenzahl bei der Hydratation verklumpen, wird der Ansatz verfolgt die Salze in ein Trägermaterial einzubetten. Letzteres sollte durch eine große innere Oberfläche möglichst selbst einen Beitrag zur Speicherung der Energie leisten können.

Materialien, die diesen Anforderungen entsprechen, sind beispielsweise Zeolith oder Aktivkohle. Als Salzhydrate wurden für diese Arbeit Magnesium- und Zinksulfathydrate gewählt. Aus den genannten Materialien wurden Komposite hergestellt, indem die Aktivkohlegranulate mit unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen getränkt wurden. Die Hydratsalze lagerten sich dabei besonders in den Mikroporen ein, während Makroporen weiterhin mit Luft gefüllt waren.

Zur Verbesserung der Speichersysteme werden thermodynamische Kennwerte der Materialien benötigt. Dazu zählen die spezifische Wärmekapazität, die Temperatur- und die Wärmeleitfähigkeit. Da für den Temperaturbereich zwischen 20 und 150°C keine Wärmeleitfähigkeiten für die Salze, Träger- sowie die Kompositmaterialien vorlagen, wurden diese mit dem *Laser-Flash*-Verfahren bestimmt. Da diese Methode in der Literatur im Zusammenhang mit Salz noch nicht beschrieben wurde, wurden NaCl und KCl als Referenz gemessen. Der Vergleich mit Literaturwerten zeigte, dass sich dieses Messverfahren für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten von Salzen gut eignet. Da beim *Laser-Flash*-Verfahren nur die Temperaturleitfähigkeit gemessen wird, wurden von allen Substanzen auch die spezifischen Wärmekapazitäten der Materialien ermittelt.

Ein weiterer Schwerpunkt war es, den Einfluss des Luftgehaltes einer Probe auf die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, da Luft eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dazu wurden Pulverproben und feine Granulate unter verschiedenen Drücken in einer speziellen Messzelle verdichtet. Anschließend wurde deren Wärmeleitfähigkeit gemessen. Mit Hilfe von passenden Modellen aus der Literatur konnte die Wärmeleitfähigkeit der Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur und des Luftgehaltes berechnet werden.

Desweiteren wurde die Eignung der hergestellten Komposite als Wärmespeichermaterialien in einem Versuchsspeicher untersucht. Mittels kalorimetrischer Bestimmungen wurde zudem die Sorptionswärme ausgewählter Materialien bestimmt.

Für die Messung der Temperaturleitfähigkeiten ließ sich allgemein feststellen, dass die absoluten Standardabweichungen mit sinkender Rohdichte der Proben zunahmten. Das führte dazu, dass

die Abweichungen im Vergleich zu den niedrigen Messwerten eine erhebliche Größenordnung erreichten. Neben der allgemein sinkenden Messgenauigkeit bei Proben niedriger Dichte spielten auch die an sich variierenden Dichten der Proben eine negative Rolle. Insbesondere bei den Messzellen mit niedrigen Anpressdrücken ließen sich die Rohdichten nur schwer reproduzieren. Die Wärmeleitfähigkeiten der Wärmespeichermaterialien lagen alle unterhalb von $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und damit in einem niedrigen Bereich. Mit steigendem Kristallwassergehalt sank die Wärmeleitfähigkeit von Tabletten aus Magnesiumsulfat von $1,0 (\cdot 4 \text{ H}_2\text{O})$ auf $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} (\cdot 7 \text{ H}_2\text{O})$ bei 20°C . $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ erreicht ebenfalls $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 20°C . Die Wärmeleitfähigkeit von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nicht bestimmt, da keine stabilen Tabletten gepresst werden konnten.

Von Aktivkohle, Zeolith und den Kompositen ließen sich ebenfalls keine verwendbaren Tabletten herstellen. Daher wurden nur verdichtete Pulverproben untersucht. Stark verdichtetes Aktivkohlepulver besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von $0,6$ bis $0,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, während bei Zeolithpulver Wärmeleitfähigkeiten von $0,1$ bis $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 20°C gemessen wurden. Das reine Aktivkohlepulver und das mit NaCl getränkte Aktivkohlepulver wiesen unterhalb von 65°C beinahe identische Wärmeleitfähigkeiten auf. Die festgestellten Abweichungen oberhalb von 65°C weisen darauf hin, dass das Kompositmaterial bei der Messung nicht vollständig entwässert war.

Die Wärmeleitfähigkeit des Aktivkohlegranulats und der Kompositmaterialien lag in der Messzelle je nach Anpressdruck zwischen $0,2$ und $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Nach der Adsorption von Wasser steigen diese Werte leicht an. Dieser Anstieg lässt sich erklären, da das Wasser eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Luft besitzt und letztere bei der Adsorption aus den Poren verdrängt wird.

Bereits bei der Suche nach passenden Modellen wurde der starke Einfluss des Luftgehaltes eines pulverförmigen Salzes deutlich. Die den Modellen zugrunde liegenden Materialstrukturen zeigen außerdem, dass, neben dem nominalen Wert des Luftgehaltes, auch die Art der Verteilung der Luft im Material von entscheidender Bedeutung ist. Daher nimmt bereits bei geringen Luftgehalten die Wärmeleitfähigkeit der pulverförmigen Materialien stark ab. Für Wärmespeichersysteme bedeutet das, dass die Wärme aus dem Materialbett um so schlechter abgeleitet wird, je mehr Luft sich zwischen dem Schüttgut befindet.

Die Messwerte von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ konnten mit einem Modell (Levymodell [18]) beschrieben werden. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ließen sich aufgrund von Messfehlern nicht mit den Modellen beschreiben. Von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aktivkohle und die Kompositmaterialien fehlte die Wärmeleitfähigkeit der Tabletten, um die Modelle anwenden zu können.

Wie die Experimente im Versuchsspeicher belegen, ist eine Verwendung von Kompositmaterialien aus Hydratsalzen und hochporösen Trägermaterialien wie Aktivkohle sinnvoll. Es zeigte sich, dass die hergestellten Kompositmaterialien höhere Maximaltemperaturen erreichen als Silicagel. Der Temperaturhub von Zeolith konnte mit den hergestellten Kompositen allerdings noch nicht erreicht werden. Durch die Herstellung passender Trägermaterialien, die mit einem ausreichend hohen Salzgehalt versehen werden, könnte der Temperaturhub von Zeolith übertroffen werden. Die Messungen der Sorptionswärme zeigen, dass bei Kompositmaterialien mit einer Reduzierung der Speicherdichte gegenüber reinem Hydratsalz und Aktivkohle zu rechnen ist. Zu begründen

ist dies mit der Verstopfung von Mikroporen der Aktivkohle durch das Salz.

Zukünftig sollten der Wärmespeicher und Wärmespeichermaterialien so optimiert werden, dass deren Luftgehalt auf ein Minimum reduziert wird. Möglich ist dies beispielsweise durch geschickt gewählte Korngrößenverteilung der Granulate, wodurch die Schüttdichte des Materials bis hin zur dichtesten Kugelpackung erhöht wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die für den Feuchtigkeits- aber auch Wärmetransport benötigte Luftzirkulation nicht behindert wird. Auch die Verwendung monolithischer offenporiger Trägermaterialien ist denkbar, um die Wärmeleitfähigkeiten zu erhöhen.

Weiterhin sollte das Verfahren zur Tränkung der Trägermaterialien so verbessert werden, dass der resultierende Porenfüllgrad möglichst hoch ist. Dabei sollte das Salz hauptsächlich in den Makroporen eingelagert werden. Dies wäre von Vorteil, da die innere Oberfläche des Trägermaterials, die für dessen Speicherichte mitverantwortlich ist, nicht zu stark reduziert wird. Ein weiteres Ziel sollte die Herstellung neuer Trägermaterialien auf Basis von Kohlenstoff mit optimierter Porenstruktur und Porengrößenverteilung sein. Es sollten hauptsächlich Mikroporen für die Adsorption von Wasser und auf das einzulagernde Salz optimierte Makroporen die Struktur des Trägermaterials dominieren.

Zur Vervollständigung der Modelle zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten sind weitere Messungen notwendig. Besonders die Wärmeleitfähigkeiten der porenfreien Materialien müssen bestimmt werden. Dafür sollte die Herstellung der Tabletten durch andere Presswerkzeuge oder mit Presshilfsmitteln optimiert werden.

Da die Komposite durch die Volumenzunahme der hydratisierenden Salze mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, sollten ebenfalls Untersuchungen zur Zyklenstabilität der Kompositmaterialien durchgeführt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] BINE Informationsdienst, *Thermochemische Speicher*, **2001**.
- [2] BINE Informationsdienst, *Latentwärmespeicher in Gebäuden*, **2009**.
- [3] K. Posern, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, **2012**.
- [4] H. Zondag, B. Kikkert, in *IC-SES Conference*, **2011**.
- [5] H. Stach, E. Weiler, D. Ackermann, J. Jänchen, *Entwicklung, Charakterisierung und Testung innovativer mikro- und mesoporöser Speichermaterialien für die Transformation von Niedertemperaturwärme*, *Techn. Ber.*, TFH Wildau, **2007**, 0329525F.
- [6] J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard V, *A Heat Transfer Textbook*, 4 Aufl., Phlogiston Press, **2012**.
- [7] R. Wulf, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, **2009**.
- [8] Y. Y. Tanashev, A. V. Krainov, Y. I. Aristov, *Appl. Therm. Eng.* **2013**, 61(2), 401 – 407.
- [9] A. Beck, D. Darbha, H. Schloessin, *Phys. Earth Planet. In.* **1978**, 17(1), 35–53.
- [10] K.-D. Grevel, J. Majzlan, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2009**, 73(22), 6805–6815.
- [11] K. Häußler, E. Schlegel, *Calciumsilicat-Wärmedämmstoffe*, **1995**, Freiburger Forschungsheft A 834.
- [12] J. K. Carson, S. J. Lovatt, D. J. Tanner, A. C. Cleland, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2005**, 48(11), 2150–2158.
- [13] J. Wang, J. K. Carson, M. F. North, D. J. Cleland, *Int. J. Heat Mass Transfer* **2006**, 49(17–18), 3075–3083.
- [14] A. Eucken, *Forsch. Ingenieurwes.* **1940**, 11(1), 6–20.
- [15] J.C.Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3 Aufl., Dover Publications Inc., **1954**.
- [16] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, **1952**, 415–420.

- [17] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **1952**, *23*, 779–784.
- [18] F. Levy, *Int. J. Refrigeration* **1981**, *4*(4), 223–225.
- [19] O. Krischer, W. Kast, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, Springer-Verlag GmbH, **1978**.
- [20] H. Kerskes, F. Bertsch, B. Mette, A. Wörner, F. Schaub, *CIT* **2011**, *83*(11), 2014–2026.
- [21] Y. Ding, S. B. Riffat, *Int. J. Low-Carbon Tech.* **2012**.
- [22] M. Steiger, http://193.175.110.91/salzwiki/index.php/Datei:DRH_0-50_mst_2010-09-01.jpg, **2010**, zugegriffen am 26.02.2014.
- [23] M. Steiger, K. Linnow, D. Ehrhardt, M. Rohde, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2011**, *75*(12), 3600–3626.
- [24] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, J.-J. Roux, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2011**, *95*(7), 1831–1837.
- [25] SGL Technologies GmbH, *SIGRAL - PCM/Graphitverbund-Produkte für Hochleistungswärmespeicher*, ZAE Symposium, **2004**.
- [26] NETZSCH GmbH, *Bedienungsanleitung Nano-Flash-Apparatur LFA 447*, **2009**.
- [27] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*(4), 926–927.
- [28] Setaram, *Verkaufsprospekt Calcet Calorimeter C80*, **2009**.
- [29] D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*(1).
- [30] A. P. K. Clusius, J. Goldman, *Z. Naturforsch.* **1949**, *4a*, 424.
- [31] A. Leadbetter, G. Settatree, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **1969**, *2*(3), 385–392.
- [32] F. Grønvold, K. K. Meisingset, *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*(11), 1083–1098.
- [33] L. Qiu, V. Murashov, M. A. White, *Solid State Sci.* **2000**, *2*(8), 841–846.
- [34] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen and Gesellschaft, VDI, *VDI Heat Atlas*, Springer reference, Springer, **2010**.
- [35] B. Håkansson, P. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*(4), 355–362.
- [36] K. A. McCarthy, S. S. Ballard, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*(8), 1410–1412.
- [37] O. Prieto, J. S. Kargel, in *Lunar Planetary Sci.*, Bd. 33, **2002**.
- [38] V. V. Murashov, M. A. White, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*(1–3), 178–180.

- [39] M. Smalc, G. Shives, G. Chen, S. Guggari, J. Norley, R. A. Reynolds, **2005**, Interpack 2005.
- [40] Entegris Inc., *Properties and characteristics of Graphite*, **2013**.
- [41] I.-M. Chou, R. R. Seal II, *Chem. Geol.* **2005**, *215*, 517–523.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche [m]
AK_p	Aktivkohlepulver
AK_f	feines Aktivkohlegranulat
AK_g	grobes Aktivkohlegranulat
a	Temperaturleitfähigkeit [mm ² s ⁻¹]
a_a	Temperaturleitfähigkeit der Luft [mm ² s ⁻¹]
c	spezifische Wärmekapazität [J g ⁻¹ K ⁻¹]
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [J g ⁻¹ K ⁻¹]
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen [J g ⁻¹ K ⁻¹]
c_{Salz}	Konzentration der zur Tränkung eingesetzten Salzlösung [mol l ⁻¹]
d	Durchmesser [m]
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMT	Effective Medium Theorie
f_K	Krischerfaktor
f_x	diverse Faktoren zur Berechnung von λ und c
h	Höhe [m]
l	Länge [m]
LFA	Laser- bzw. Light-Flash-Analysis
m	Masse [kg]
M	Anzugsmoment [Nm]
ME1	erstses Maxwell-Eucken-Modell
ME2	zweites Maxwell-Eucken-Modell
MZ_h	Messzelle, $M \approx 0$ Nm
MZ_f	Messzelle, $M = 120$ Nm
n	Stoffmenge
p	Druck [N m ⁻²]
P	Gewindeanstieg [m]
PCM	Phase Change Material
REM	Rasterelektronenmikroskop
r.F.	relative Luftfeuchtigkeit [%]
RH_{bm.x}	Luftfeuchtigkeitssensor

Q	Wärme [J]
Q_D	Desorptionswärme [J]
Q_K	Kondensationswärme [J]
Q_S	Sorptionswärme [J]
Q_V	Verdampfungswärme [J]
\dot{Q}	Wärmestrom [W]
q	Wärmestromdichte [W m^{-2}]
T	Temperatur [K]
T_D	Desorptionstemperatur [K]
T_K	Kondenstemperatur [K]
T_V	Verdampfungstemperatur [K]
T_x	Temperaturfühler
Tbl.	Tabletten
t	Zeit [s]
V	Volumen [m^3]
V_a	Luftvolumen [m^3]
V_P	Probenvolumen [m^3]
λ	Wärmeleitfähigkeit [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
λ_a	Wärmeleitfähigkeit der Luft [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
λ_s	Wärmeleitfähigkeit des Feststoffes [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit eines Zweistoffgemisches [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
ν_a	Luftgehalt
ν_s	Feststoffgehalt
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
ρ_r	Reindichte [g cm^{-3}]
ρ_P	Rohdichte der Probe [g cm^{-3}]
σ	Standardabweichung
ϑ	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
ϑ_{dry}	Trocknungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
ϑ_1	Temperatur der Salzlösung [$^{\circ}\text{C}$]
ϑ_{max}	Maximaltemperatur [$^{\circ}\text{C}$]

A | Anhang

A.1 Phasendiagramme

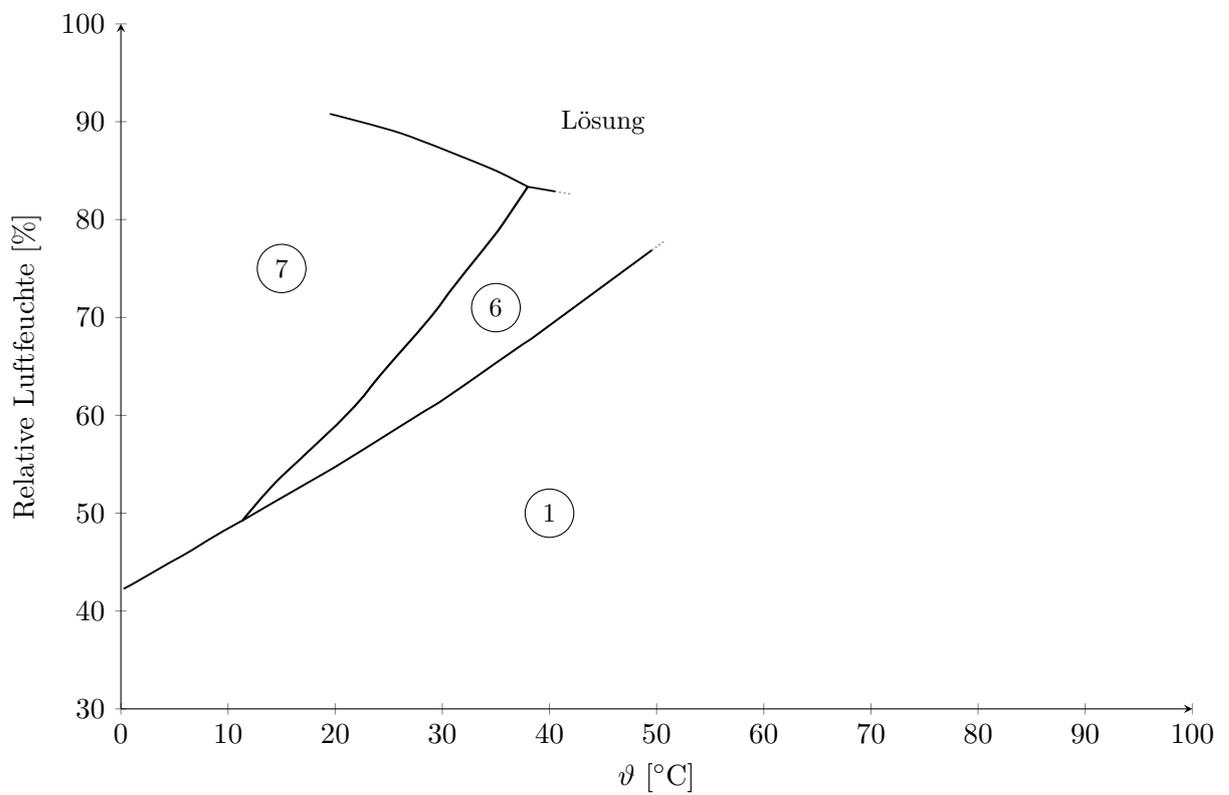


Abbildung A.1: Phasendiagramm von Zinksulfat-Hydraten [41]; 1: Gunningit, 6: Bianchite, 7: Goslarit

A.2 c_p -Messkurven

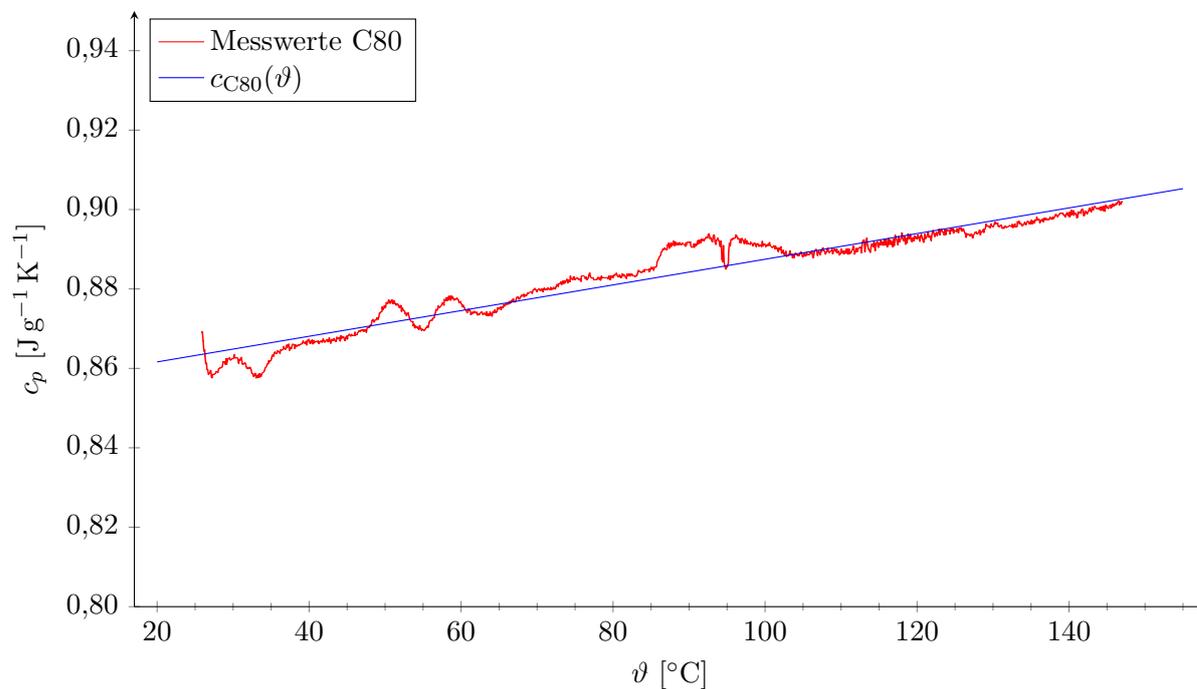


Abbildung A.2: NaCl

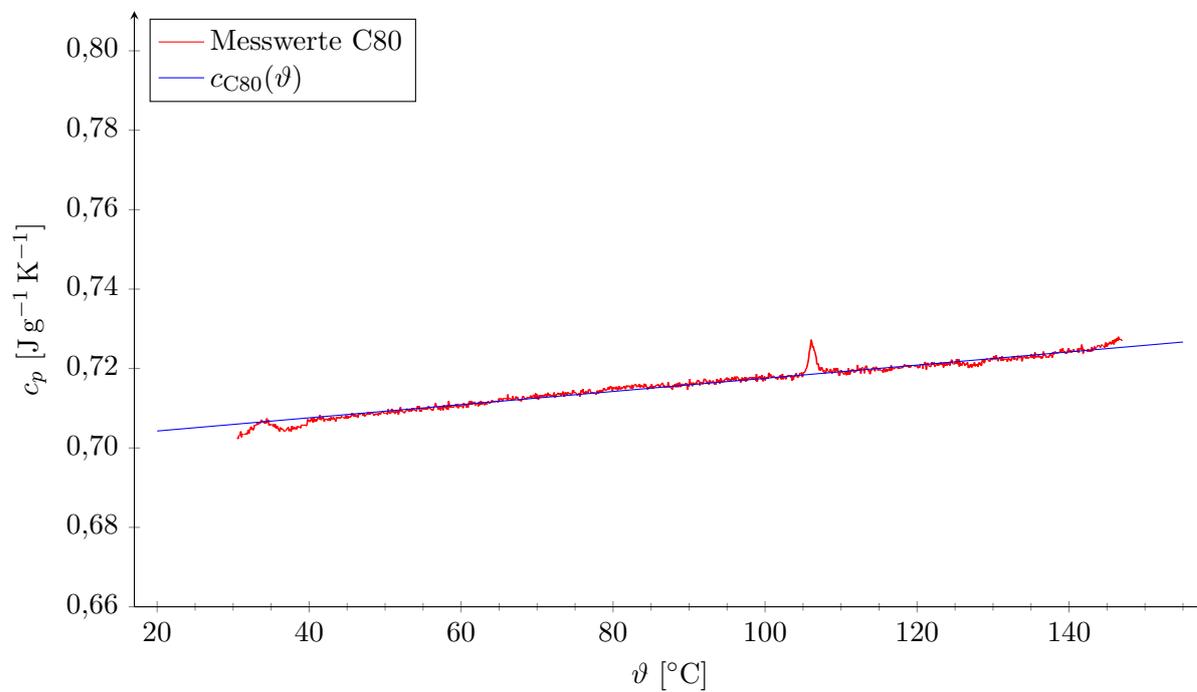


Abbildung A.3: KCl

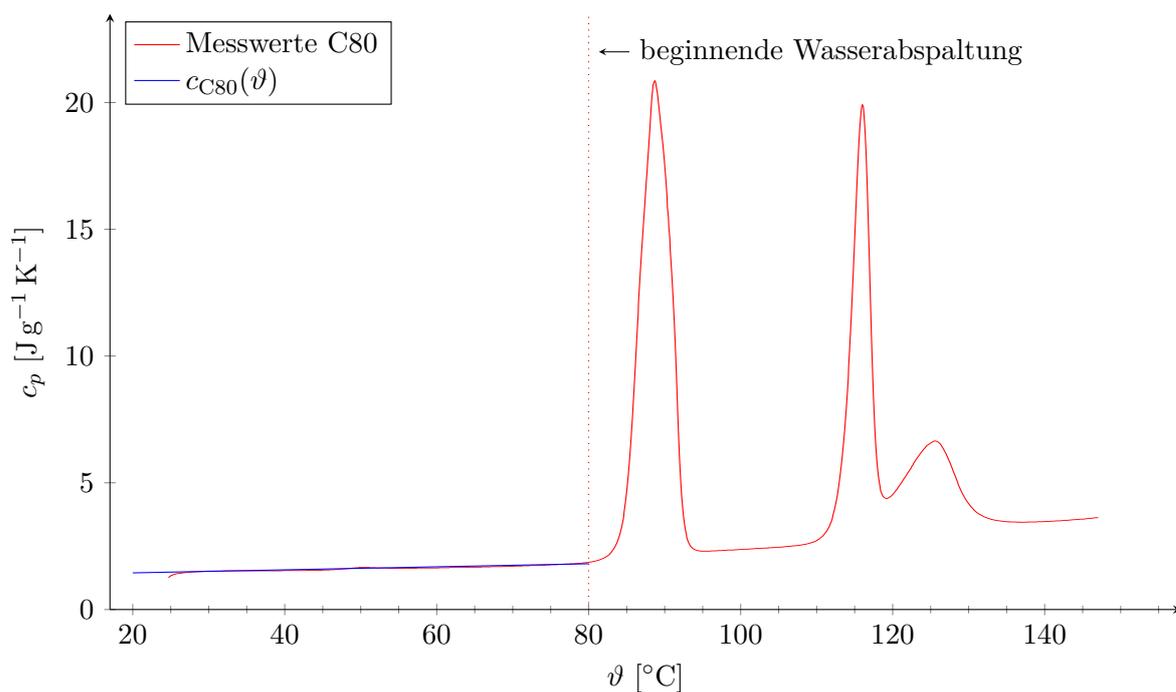


Abbildung A.4: MgSO₄ · 6H₂O

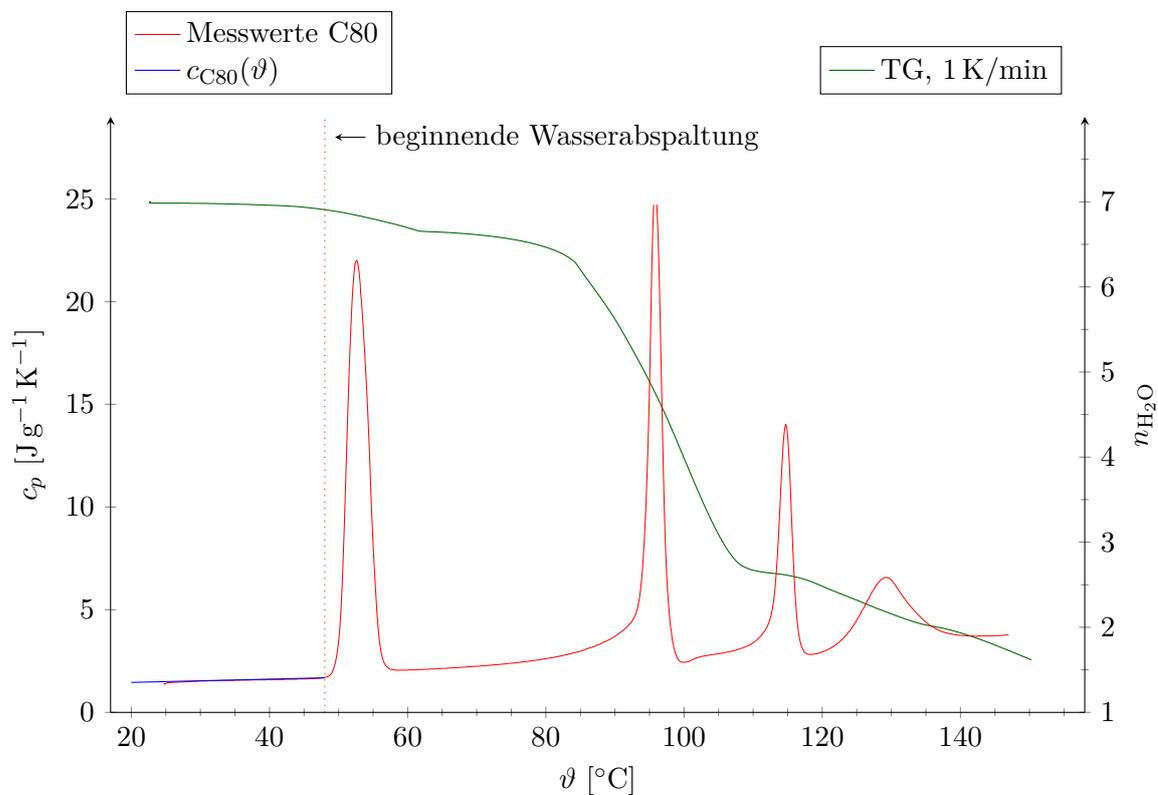


Abbildung A.5: MgSO₄ · 7H₂O

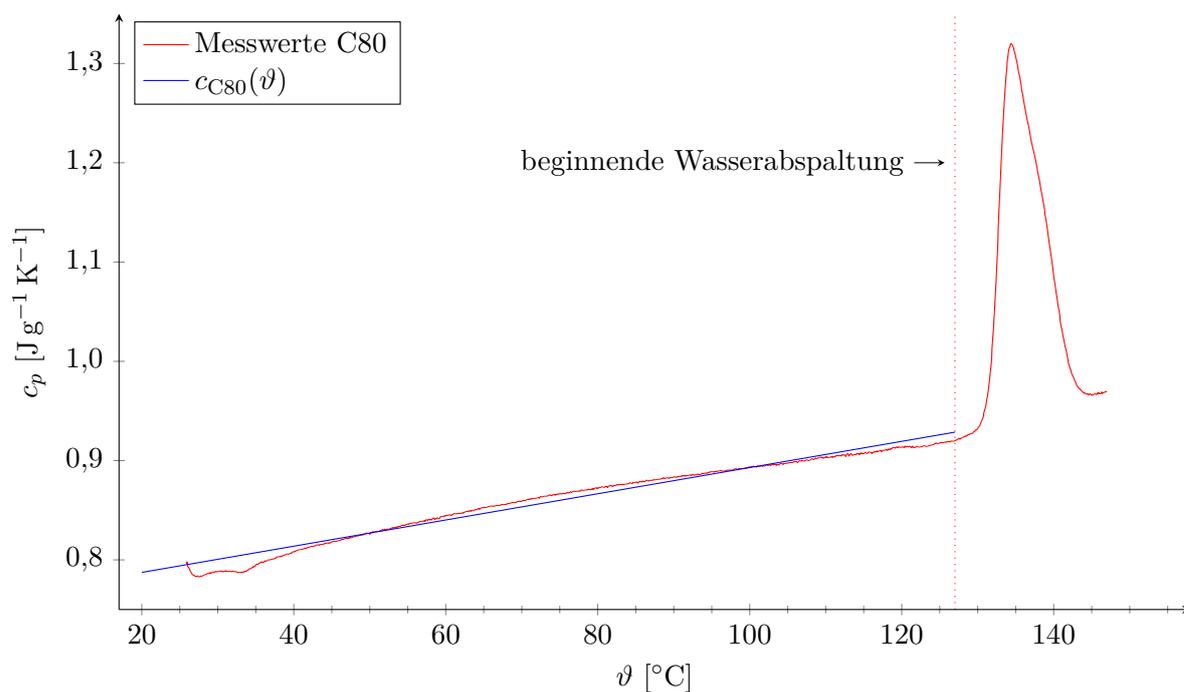


Abbildung A.6: ZnSO₄ · H₂O

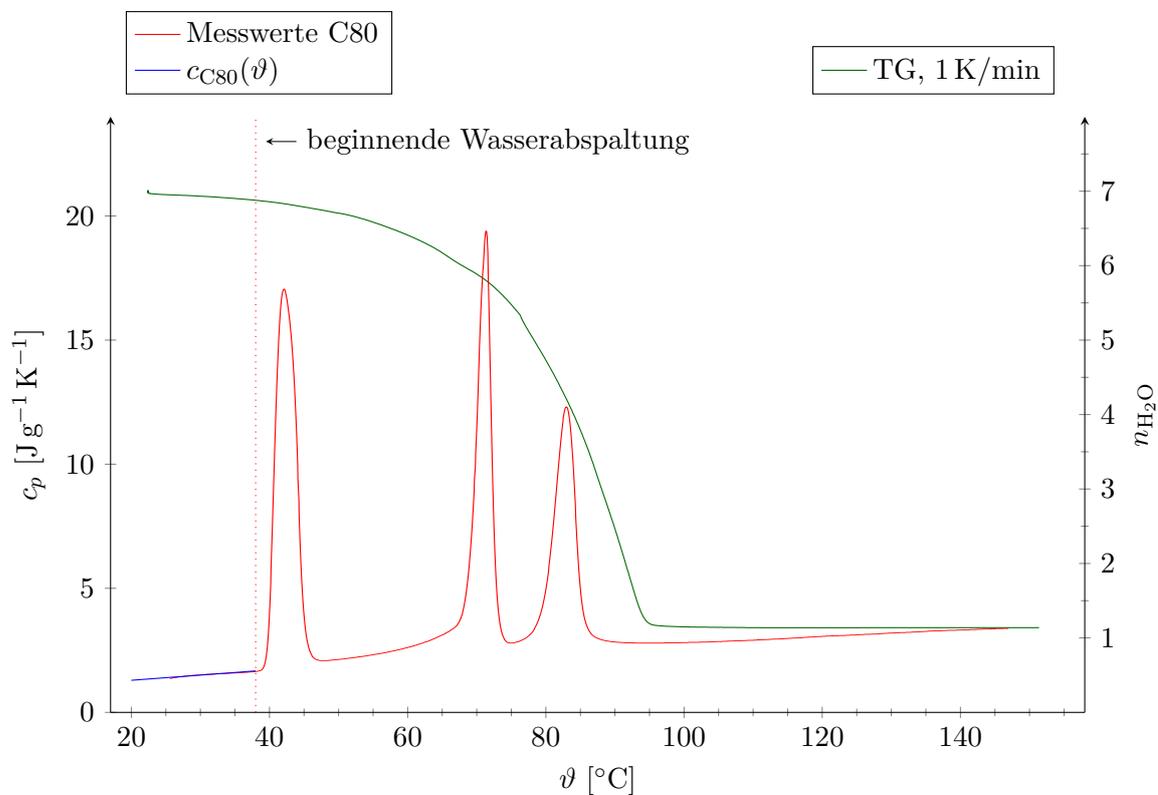


Abbildung A.7: ZnSO₄ · 7H₂O

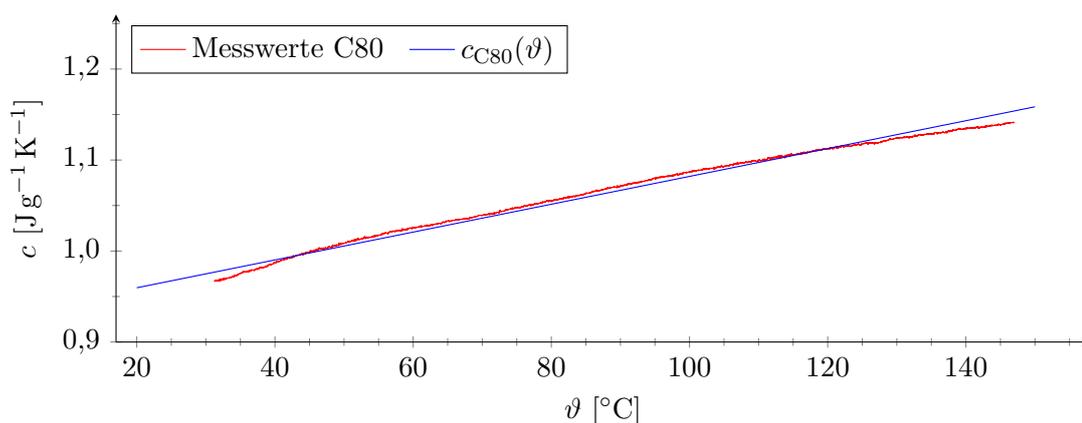


Abbildung A.8: c von Zeolith 13X in Abhängigkeit der Temperatur

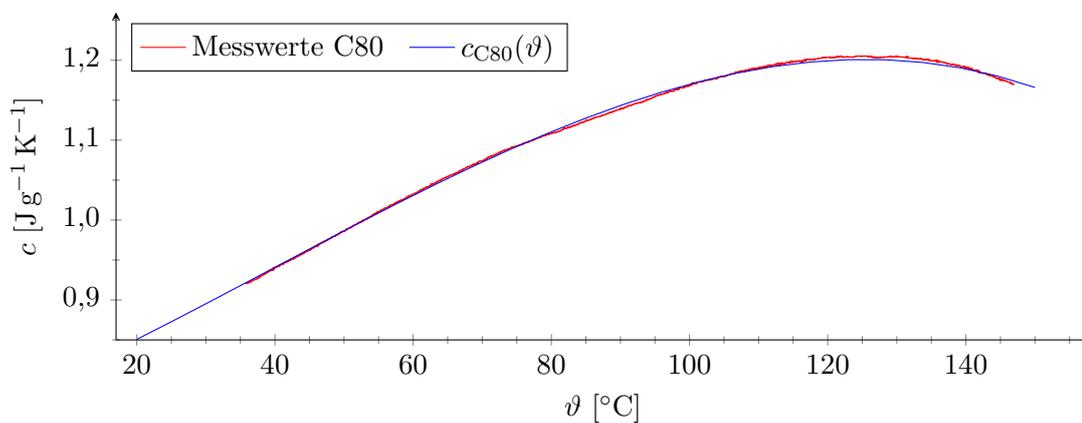


Abbildung A.9: c von AK_p in Abhängigkeit der Temperatur

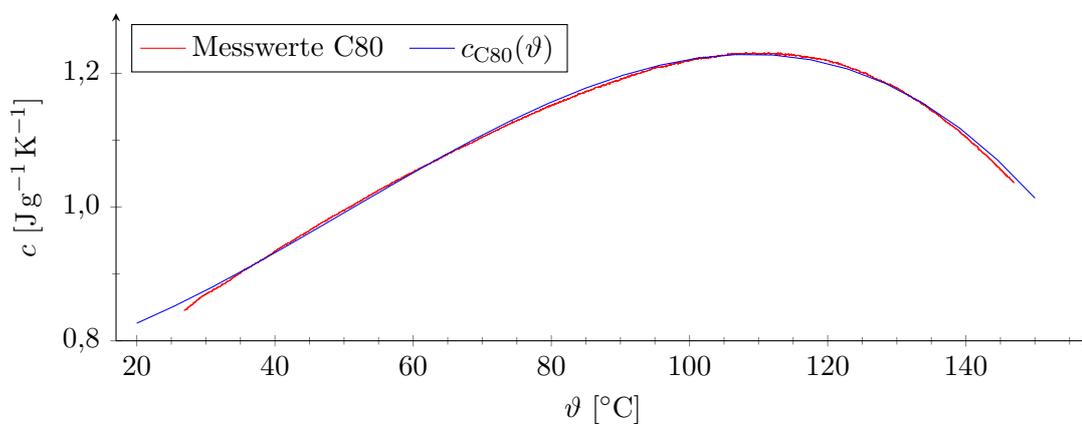


Abbildung A.10: c von AK_f in Abhängigkeit der Temperatur

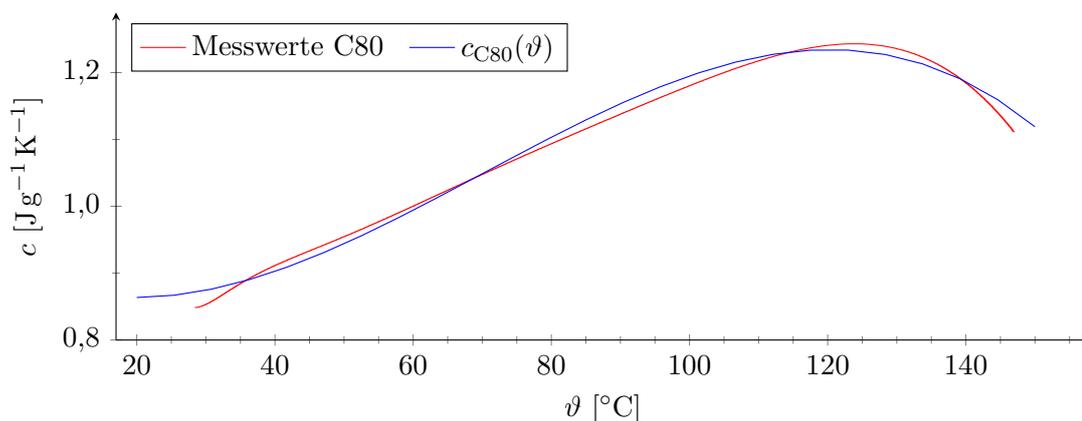


Abbildung A.11: c von $\text{AK}_f + \text{NaCl}$ in Abhängigkeit der Temperatur

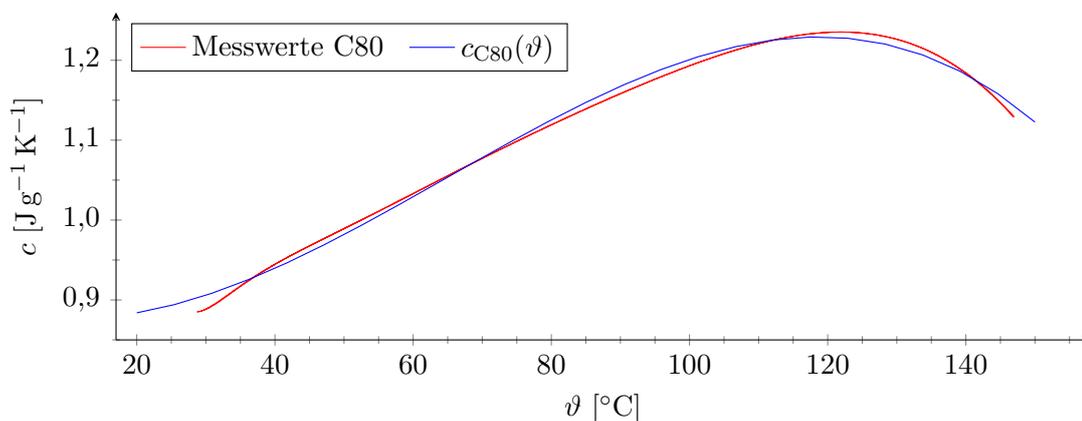


Abbildung A.12: c von $\text{AK}_f + \text{MgSO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

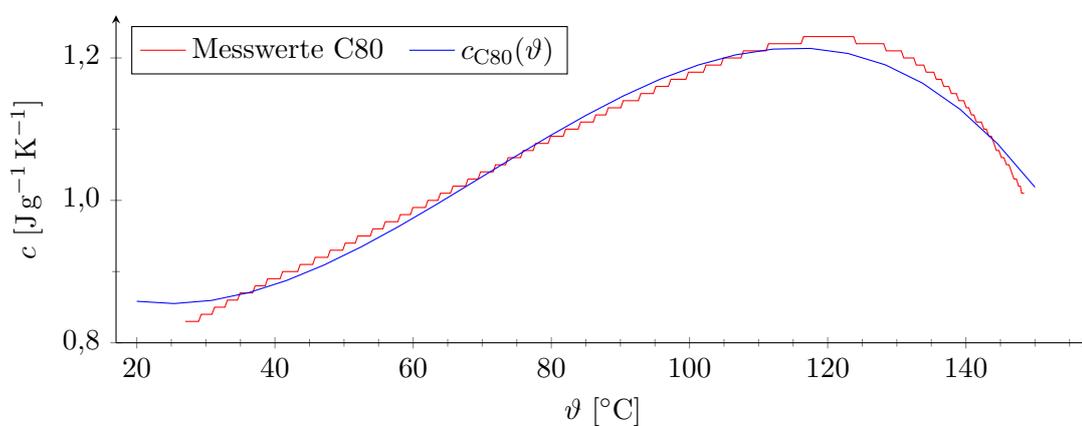
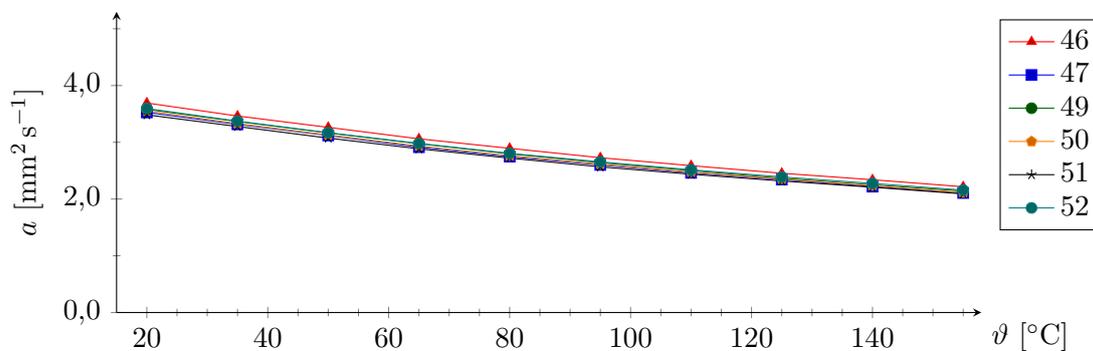


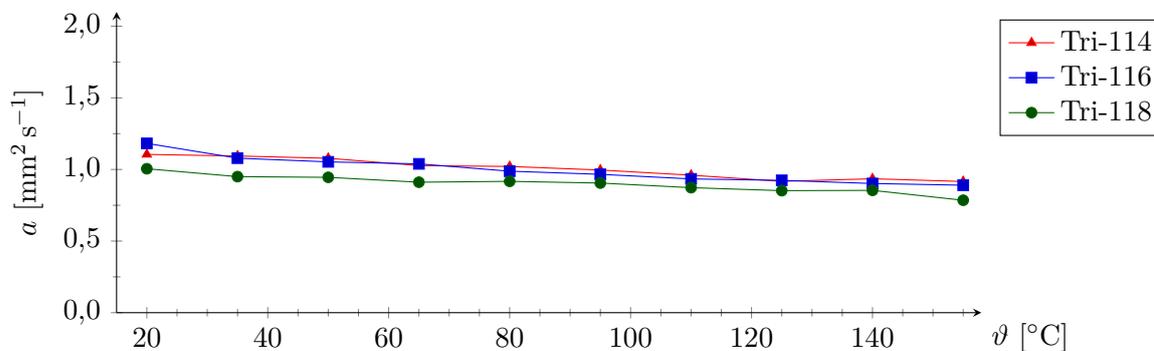
Abbildung A.13: c von $\text{AK}_f + \text{ZnSO}_4$ in Abhängigkeit der Temperatur

A.3 Temperaturleitfähigkeit

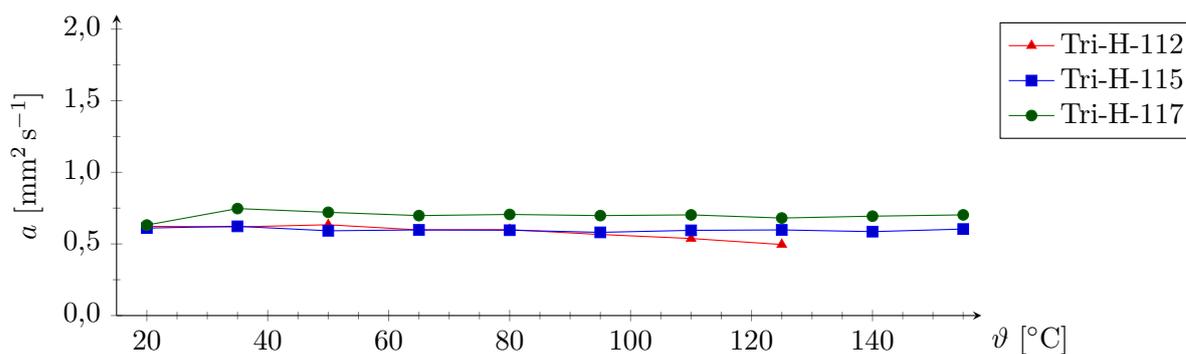
A.3.1 Natriumchlorid



(a) Tabletten, kompakte Festkörper



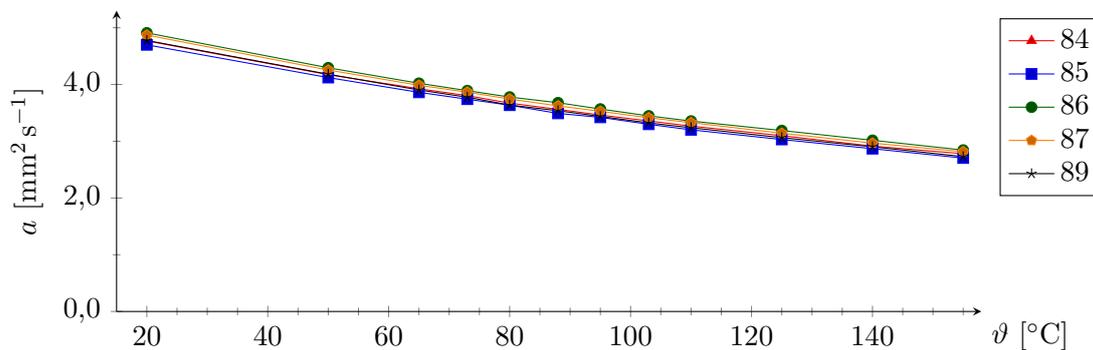
(b) Pulver, MZ_f, verdichtete Salzschüttung



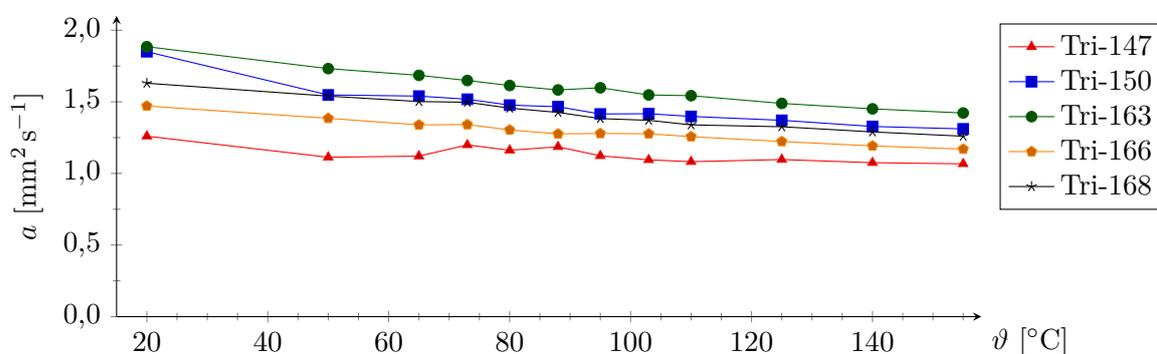
(c) Pulver, MZ_h, verdichtete Salzschüttung

Abbildung A.14: a von NaCl

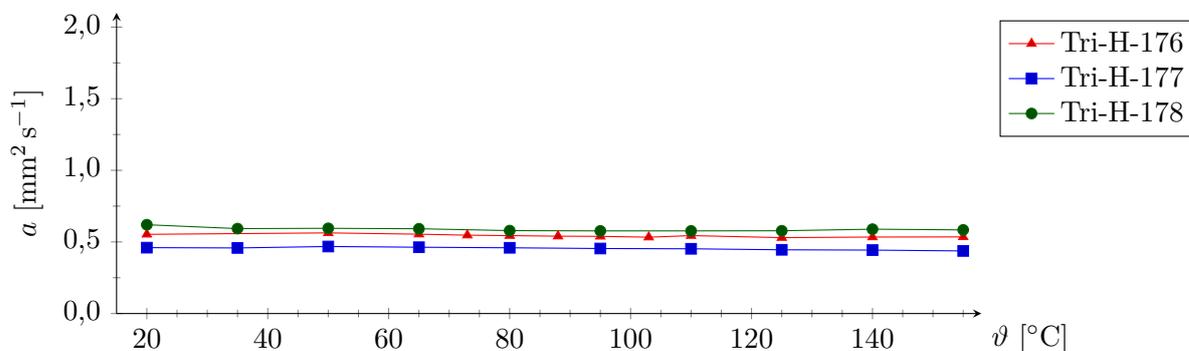
A.3.2 Kaliumchlorid



(a) Tabletten, kompakte Festkörper



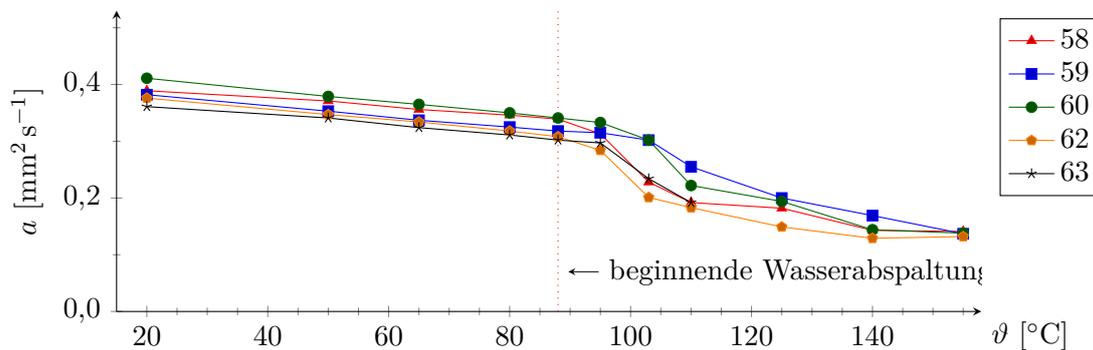
(b) Pulver, MZ_f, verdichtete Salzschtüttung



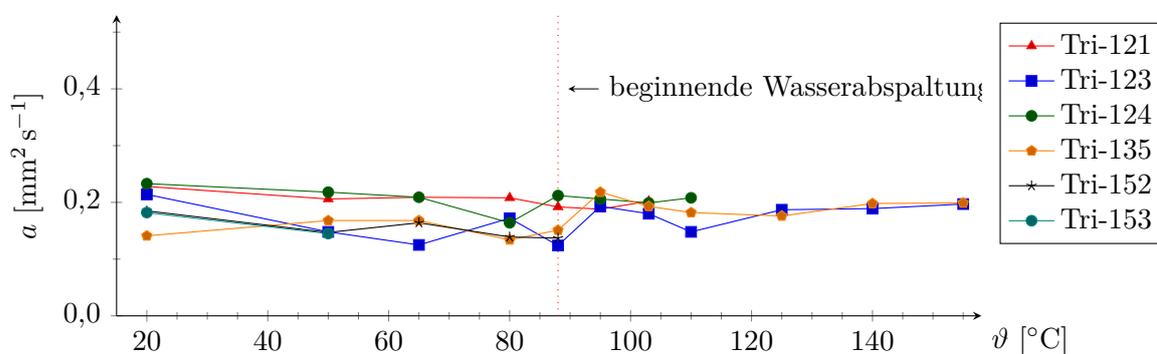
(c) Pulver, MZ_h, verdichtete Salzschtüttung

Abbildung A.15: a von KCl

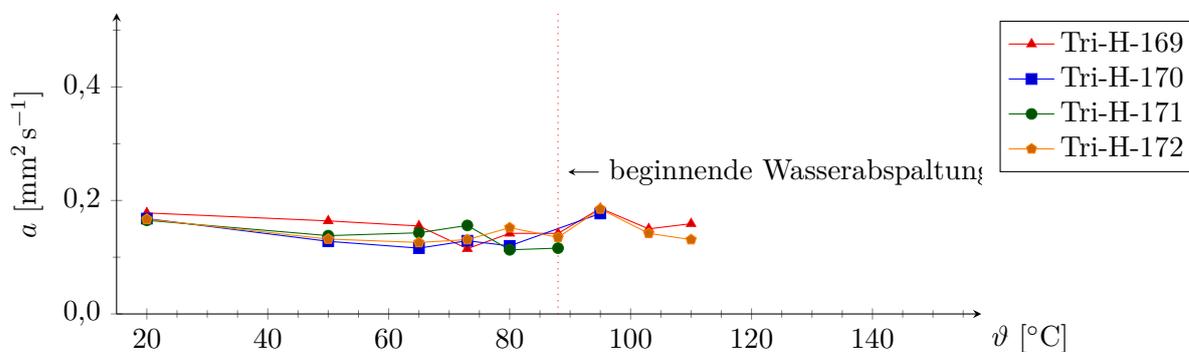
A.3.3 Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)



(a) Tabletten, kompakte Festkörper



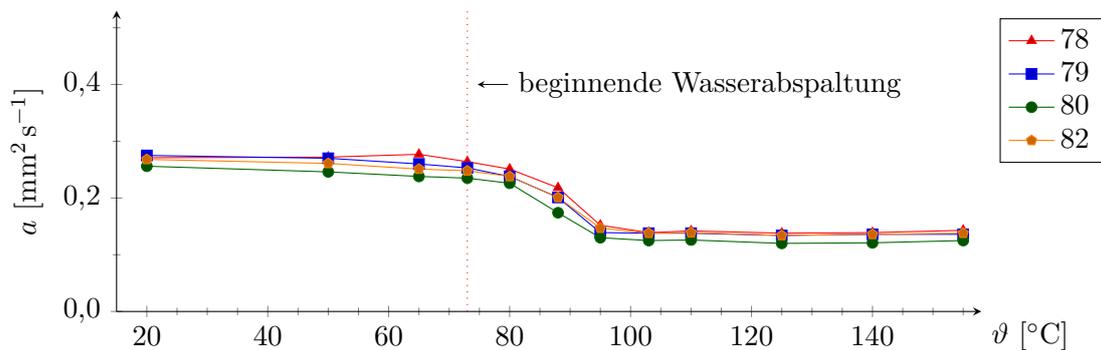
(b) Pulver, MZ_f , verdichtete Salzsüttung



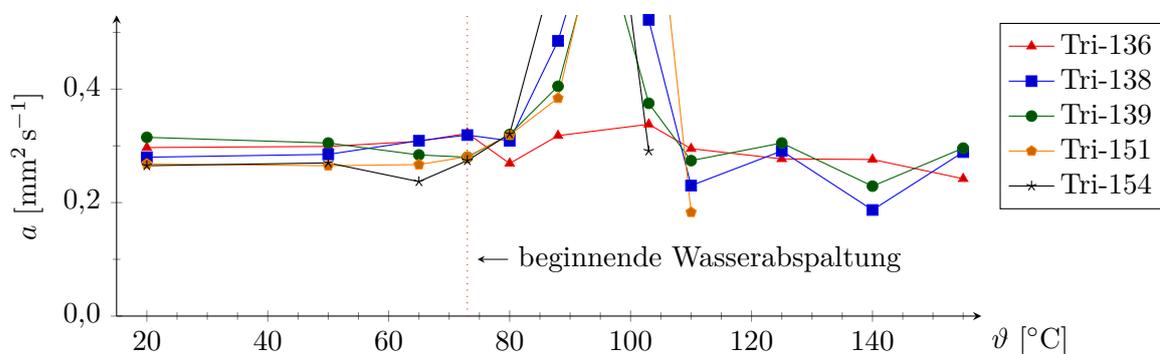
(c) Pulver, MZ_h , verdichtete Salzsüttung

Abbildung A.16: a von $\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

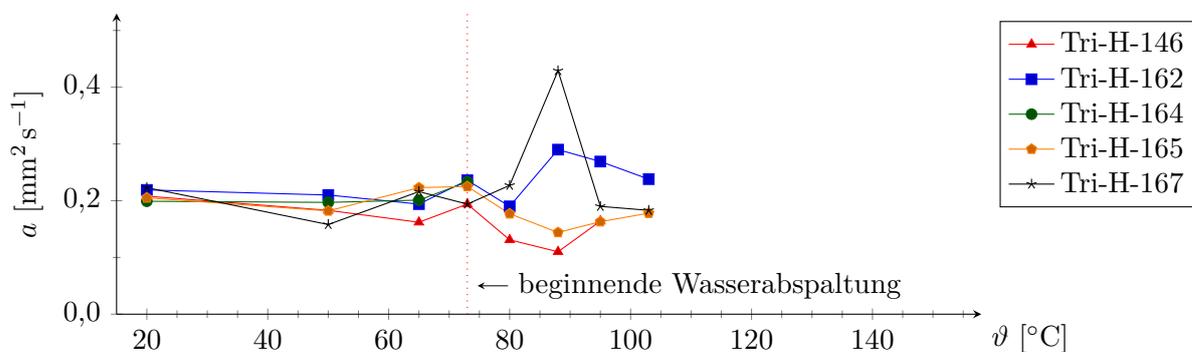
A.3.4 Hexahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)



(a) Tabletten, kompakte Festkörper



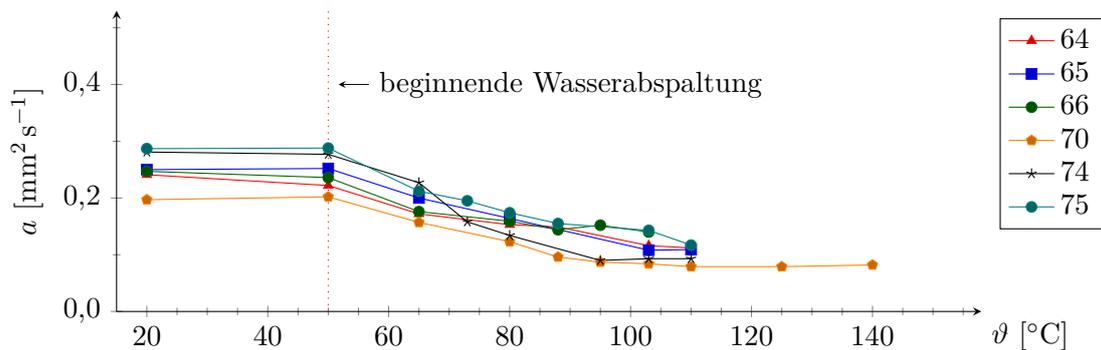
(b) Pulver, MZ_f , verdichtete Salzschiüttung



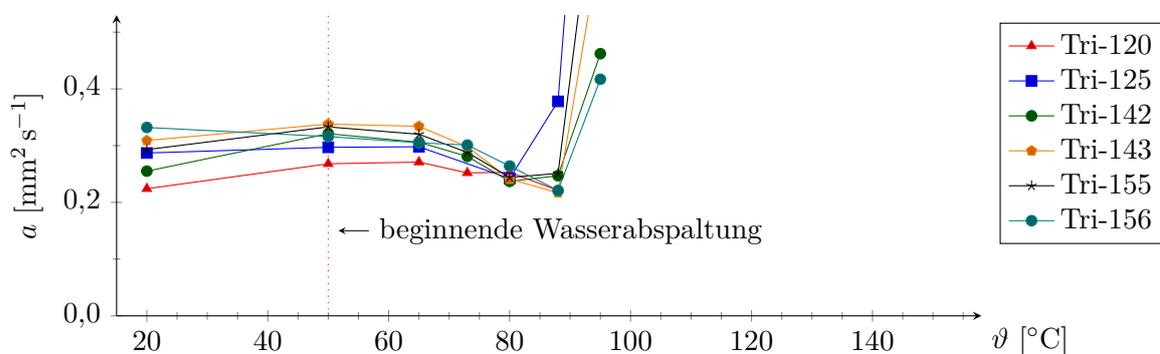
(c) Pulver, MZ_h , verdichtete Salzschiüttung

Abbildung A.17: a von $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

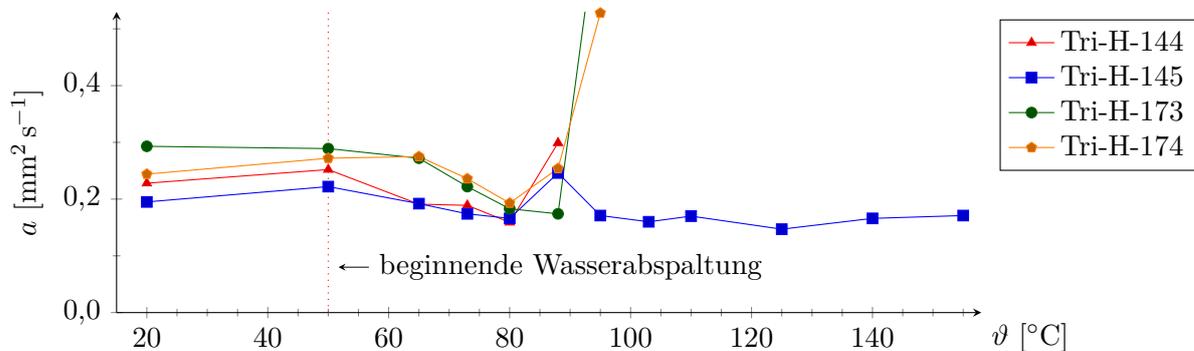
A.3.5 Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)



(a) Tabletten, kompakte Festkörper



(b) Pulver, MZ_f , verdichtete Salzschiüttung



(c) Pulver, MZ_h , verdichtete Salzschiüttung

Abbildung A.18: a von $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

A.3.6 Gunningit ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

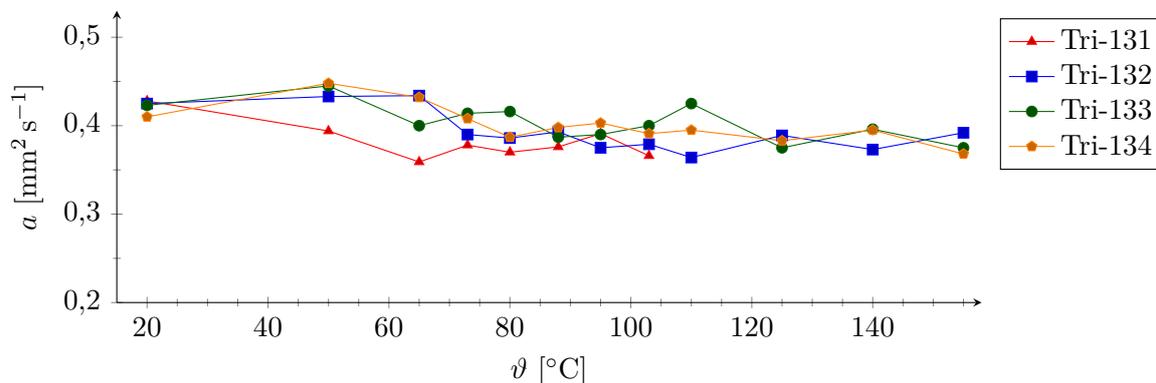
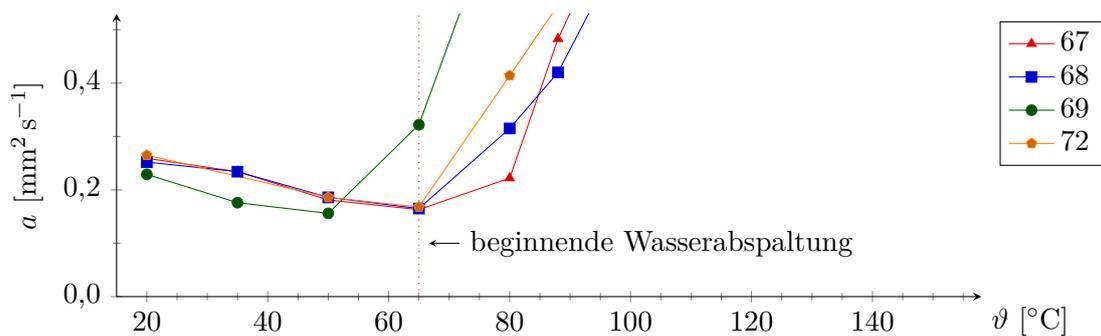
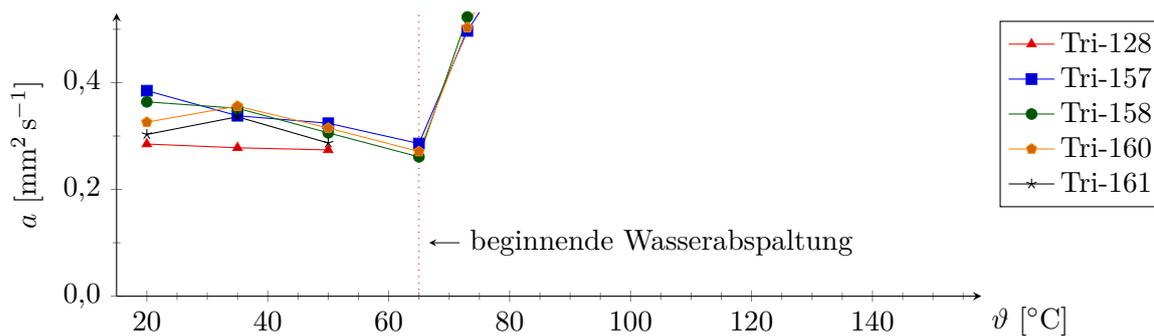


Abbildung A.19: a von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Pulver (MZ_f)

A.3.7 Goslarit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)



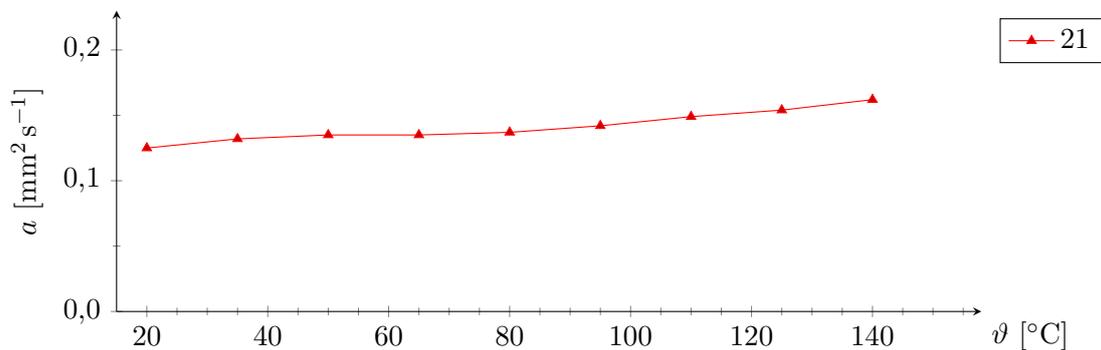
(a) Tabletten, kompakte Festkörper



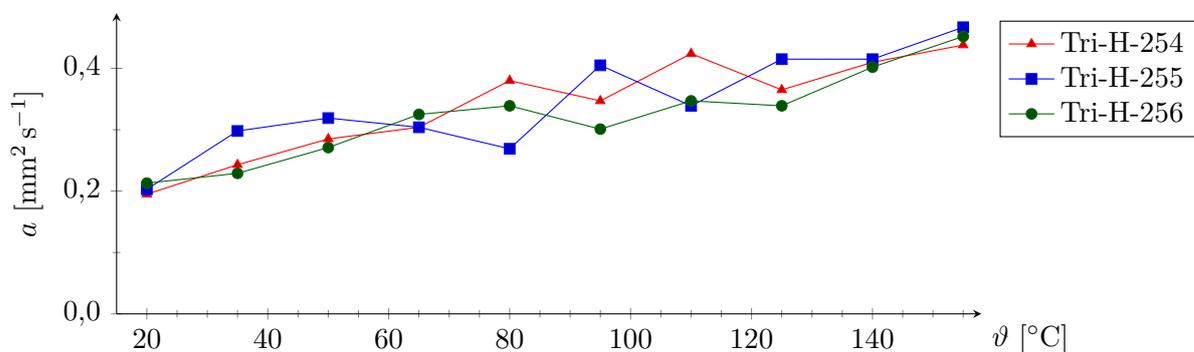
(b) Pulver, MZ_f , verdichtete Salzschiüttung

Abbildung A.20: a von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

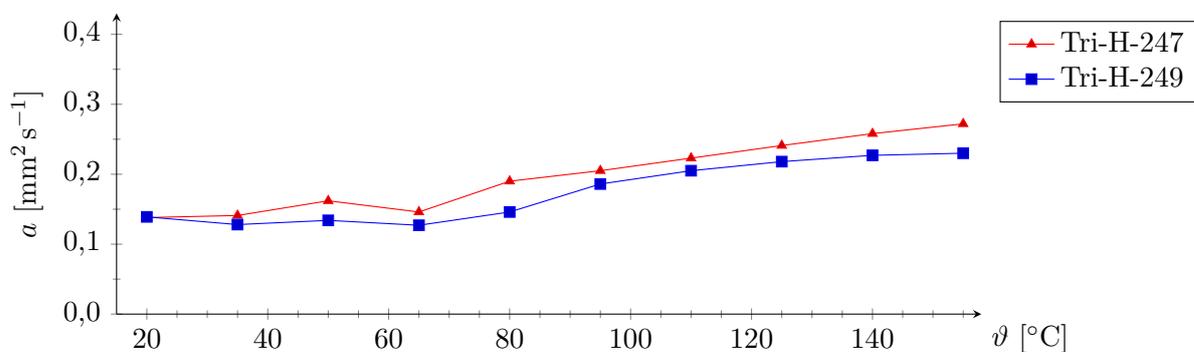
A.3.8 Zeolith



(a) Zeolith 13X, Tablette



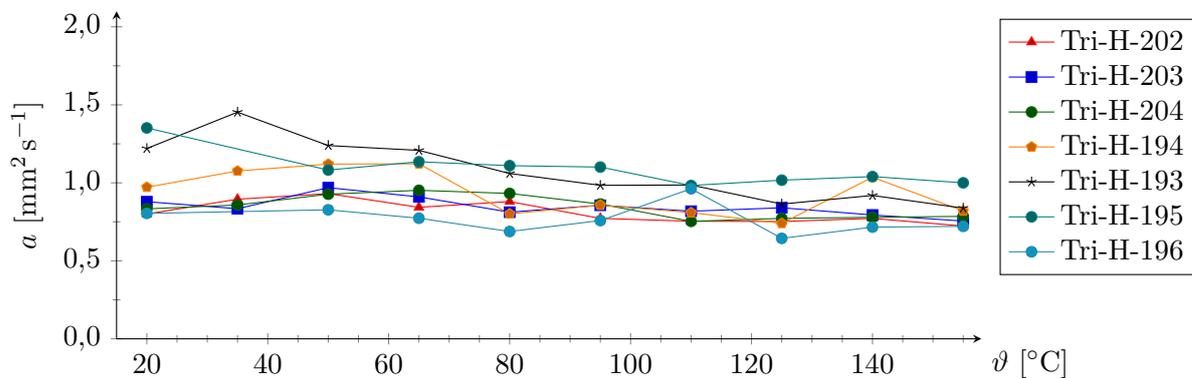
(b) Zeolith 13X, Pulver, MZ_h



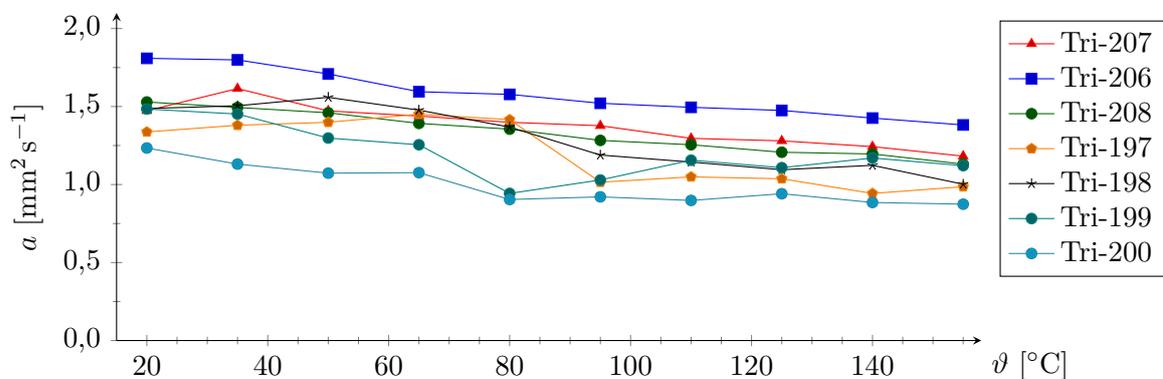
(c) Zeolith 4ABF, Pulver, MZ_h

Abbildung A.21: a von Zeolith 13X bzw. Zeolith 4ABF

A.3.9 Aktivkohlepulver



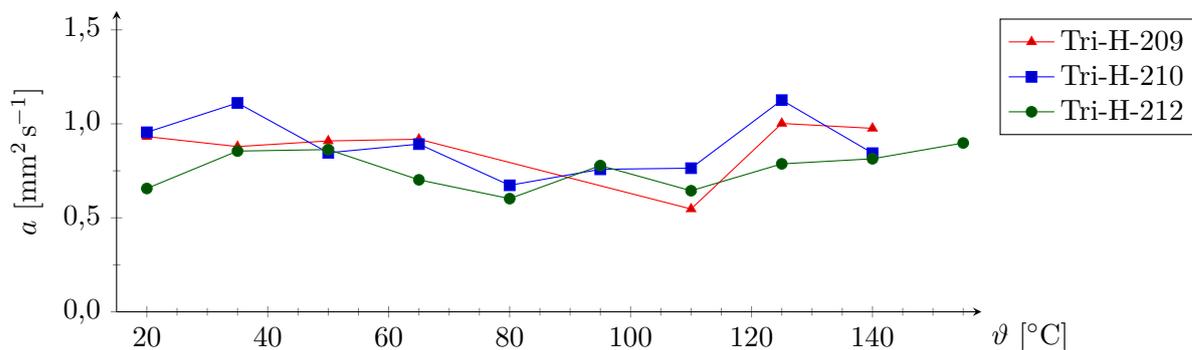
(a) Pulver, MZ_h, verdichtete Schüttung



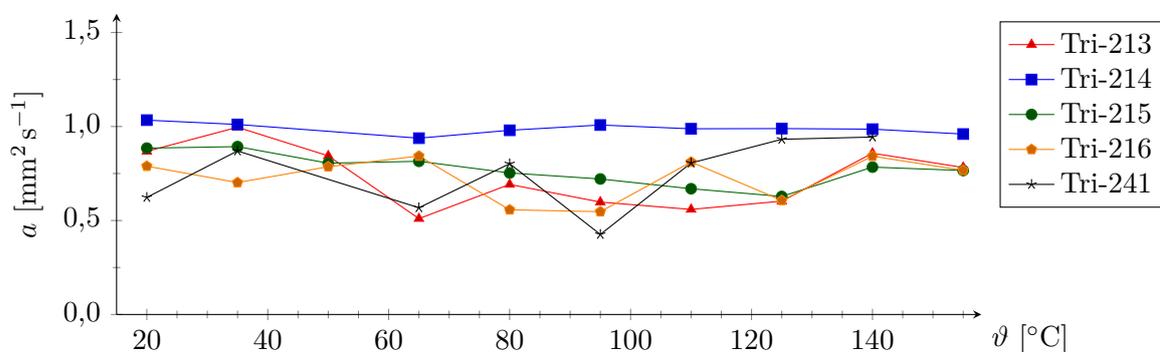
(b) Pulver, MZ_f, verdichtete Schüttung

Abbildung A.22: a von AK_p

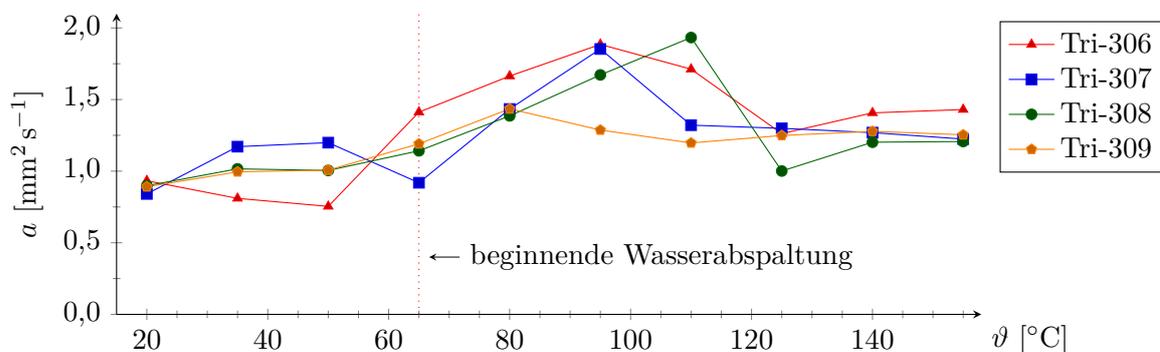
A.3.10 Aktivkohlegranulat



(a) Granulat, MZ_h , verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



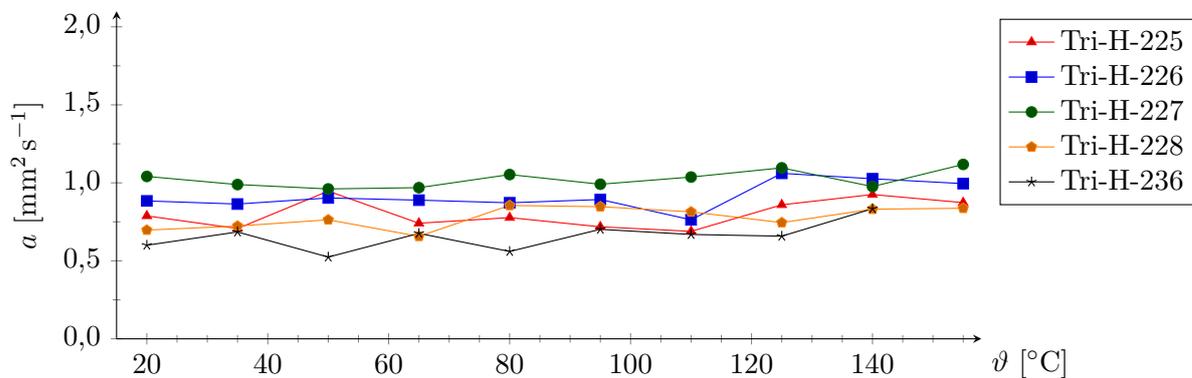
(b) Granulat, MZ_f , verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



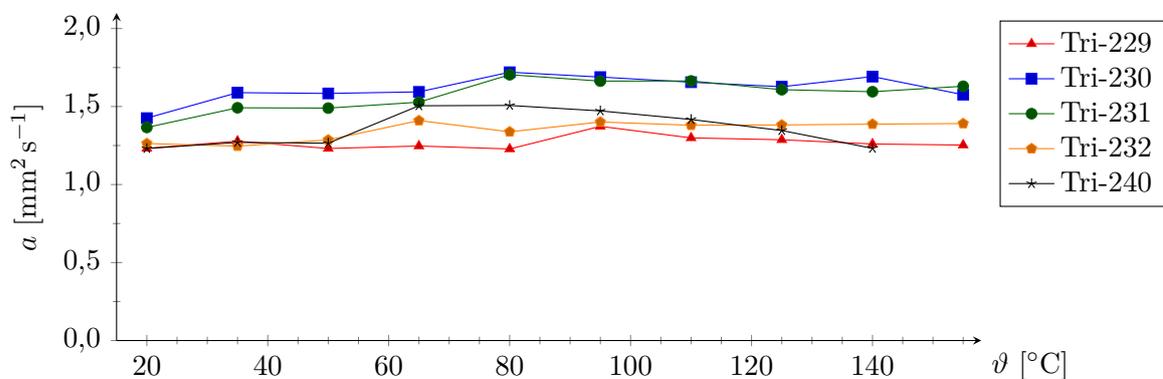
(c) Granulat, MZ_f , verdichtete Schüttung, gelagert bei 85% r.F.

Abbildung A.23: a von AK_f

A.3.11 Komposit (Aktivkohlepulver + NaCl)



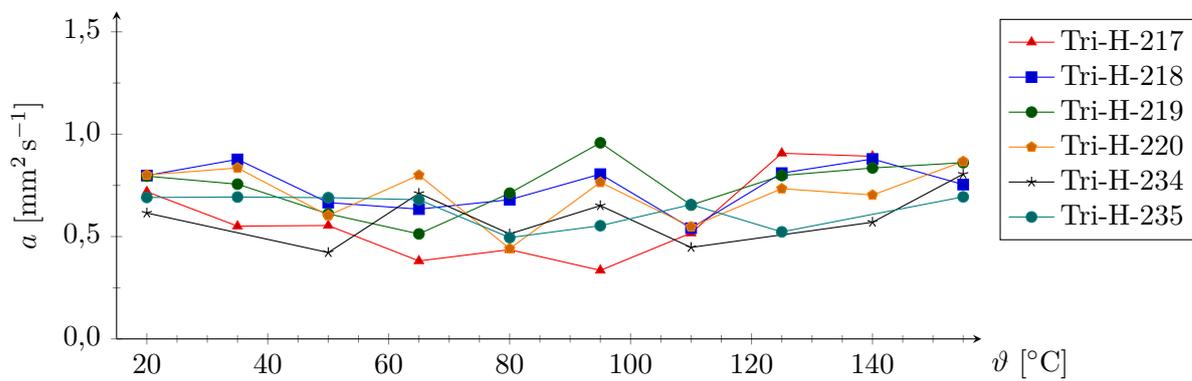
(a) Pulver, MZ_h, verdichtete Schüttung



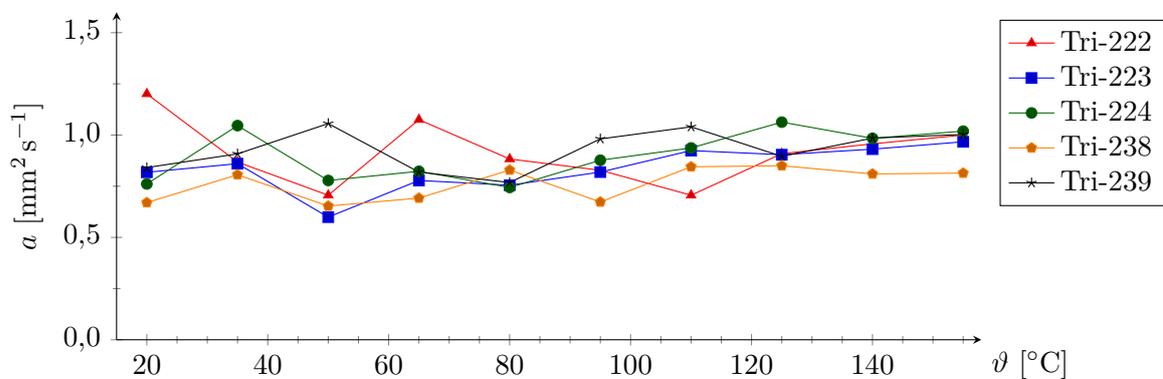
(b) Pulver, MZ_f, verdichtete Schüttung

Abbildung A.24: a von AK_p, getränkt mit NaCl

A.3.12 Komposit (Aktivkohlegranulat + NaCl)



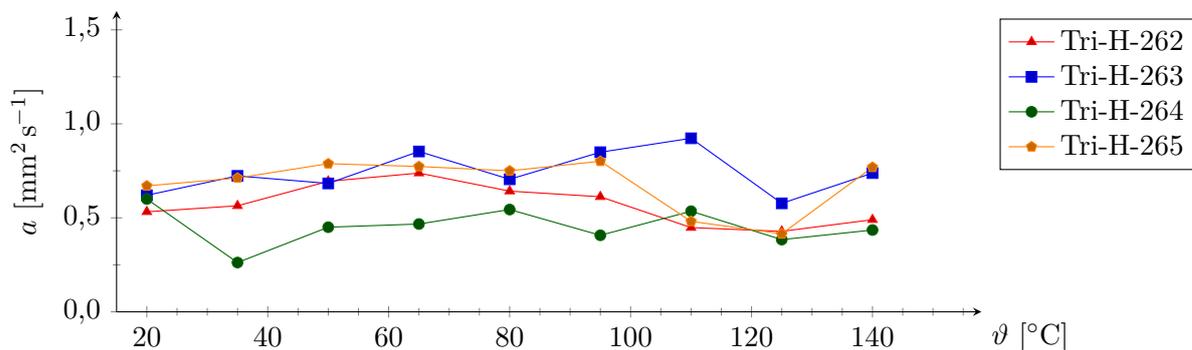
(a) Granulat, MZ_h , verdichtete Schüttung



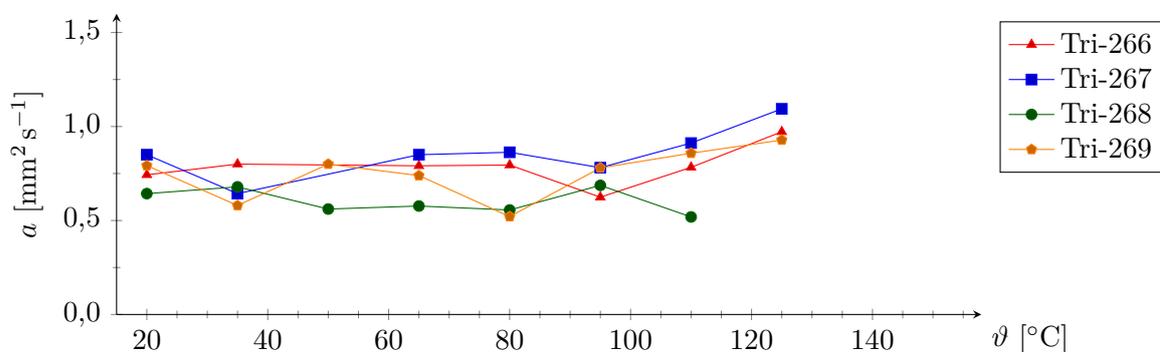
(b) Granulat, MZ_f , verdichtete Schüttung

Abbildung A.25: a von AK_f , getränkt mit NaCl

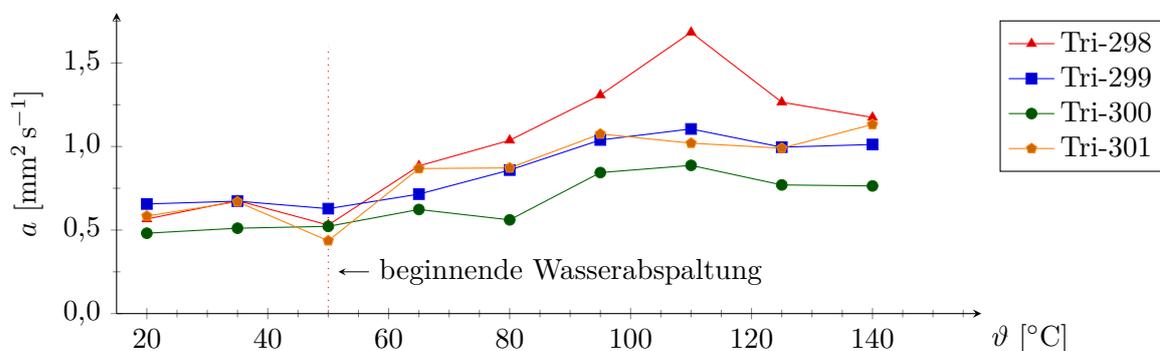
A.3.13 Komposit (Aktivkohlegranulat + MgSO₄)



(a) Granulat, MZ_h, verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



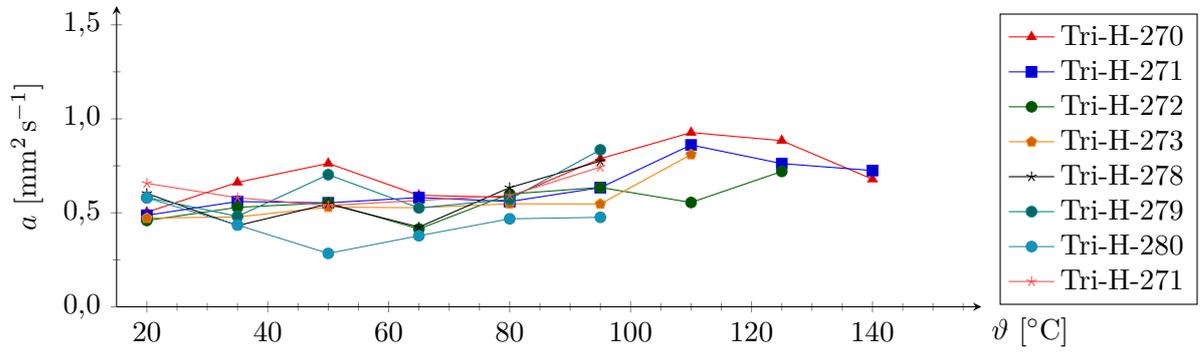
(b) Granulat, MZ_f, verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



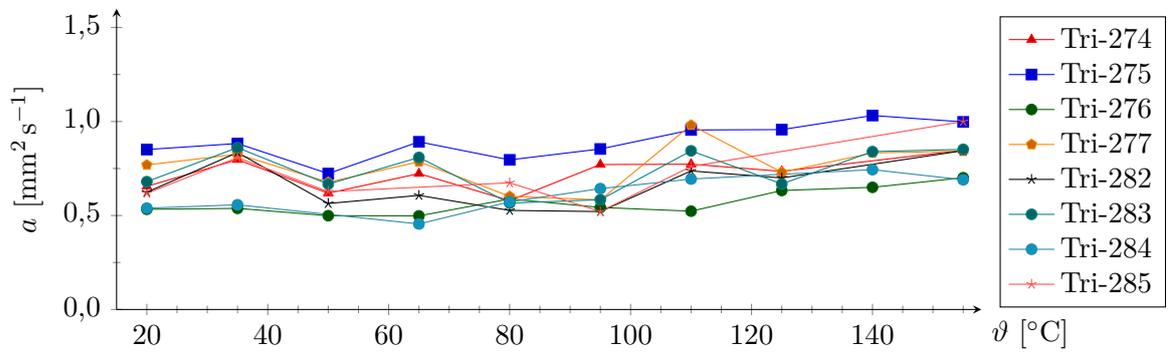
(c) Granulat, MZ_f, verdichtete Schüttung, gelagert bei 85% r.F.

Abbildung A.26: a von AK_f, getränkt mit MgSO₄

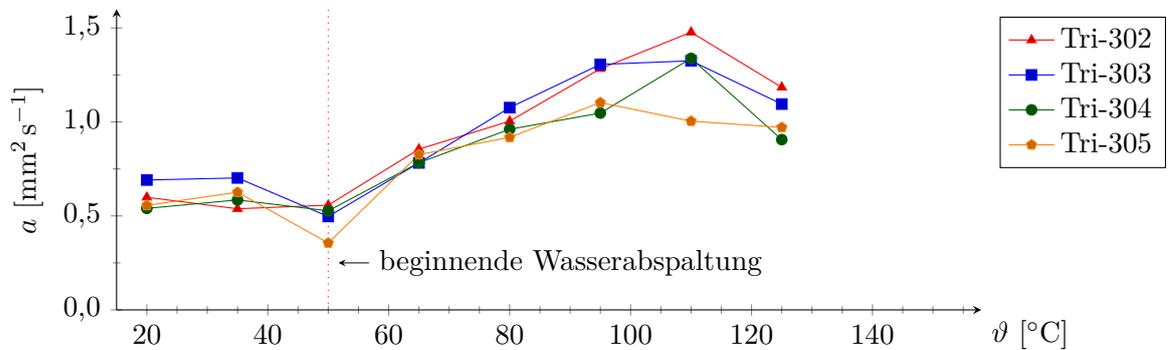
A.3.14 Komposit (Aktivkohlegranulat + ZnSO₄)



(a) Granulat, MZ_h, verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



(b) Granulat, MZ_f, verdichtete Schüttung, getrocknet bei 130°C



(c) Granulat, MZ_f, verdichtete Schüttung, gelagert bei 85% r.F.

Abbildung A.27: a von AK_f, getränkt mit ZnSO₄ , trocken

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist in dieser oder in abgewandelter Form bei keinem anderen Prüfungsamt vorliegend.

Weimar, den 13. März 2014

Florian Kleiner