



Natriumacetat als Latentwärmespeicher

Thermodynamische und kristallographische Betrachtungen zur Funktionsweise eines Wärmekissens



Erstellt von: Daniel Oriwol
Körnerstraße 17
09599 Freiberg

Betreut durch: Prof. Gerhard Heide

Inhalt:

1. ZUSAMMENFASSUNG	3
2. EINFÜHRUNG	4
2.1 DIE FUNKTIONSWEISE EINES LATENTWÄRMESPEICHERS.....	4
2.2 DAS NATRIUMACETAT-TRIHYDRAT	5
3. DIE FUNKTIONSWEISE DES WÄRMEKISSENS	6
3.1. KEIMBILDUNG UND KRISTALLWACHSTUM.....	6
3.2 AUSLÖSUNG DER PHASENUMWANDLUNG	8
4. QUELLEN	10

1. Zusammenfassung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des geologischen Hauptseminars erstellt und beschäftigt sich mit der Anwendung von Natriumacetat-Trihydrat als Latentwärmespeicher für den niedrigen Temperaturbereich. Solche Wärmespeicher, oder auch „phase change materials“ (PCM) genannt, sind in der Lage Energie durch Kristallisations- und Lösungsprozesse umzusetzen. Gerade die Anwendung solcher Prozesse in den so genannten Wärmekissen demonstriert eindrucksvoll die Wirkung dieser Materialien. Besondere Aufmerksamkeit soll dabei den thermodynamischen und kristallographischen Hintergründen gewidmet sein.

2. Einführung

2.1 Die Funktionsweise eines Latentwärmespeichers

Die Wärmekissen (oder auch Handwärmer bzw. Taschenwärmer) sind ein beliebtes Mittel um Wärme zu speichern und bei Bedarf abzugeben. Dazu werden diese üblicherweise in heißes Wasser gegeben, bis die ursprünglich feste Substanz vollständig flüssig geworden ist. Das darin enthaltene Natriumacetat-Trihydrat ist dann geschmolzen und kann sich trotz der Schmelztemperatur von 58°C weit unterhalb dieser Temperatur abkühlen, ohne dabei wieder auszufallen (Vgl. dazu Abb. 2.2). In dem Kissen befindet sich ein Metallplättchen, das man klicken muss, um die Kristallisation zu starten (siehe Abbildung auf Titelseite). Diese ist bereits nach wenigen Sekunden abgeschlossen. Der Handwärmer erwärmt sich auf 58°C, dann entsteht ein Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der noch übrigen Lösung. Auf diese Weise bleibt der Handwärmer noch eine längere Zeit warm, bis das Material vollständig kristallisiert ist.

Ein Latentwärmespeicher funktioniert also indem die Energie von Phasenübergängen genutzt wird – so genannte latente Wärme (lat. „lateo“ bedeutet „verborgen“). Als latente Speicher benutzt man Phasenübergangsmaterialien (PCM). Solche Stoffe haben hohe Schmelz-, Lösungs- oder Verdampfungsenthalpien. Sie sollten zudem auch eine große spezifische Wärmekapazität besitzen, da auch die sensible Wärme zur Speicherung verwendet wird. Es werden drei Typen von PCM unterschieden: die eutektischen Wasser-Salzlösungen, organische PCM's und die Salzhydrate zu denen auch das Natriumacetat gehört.

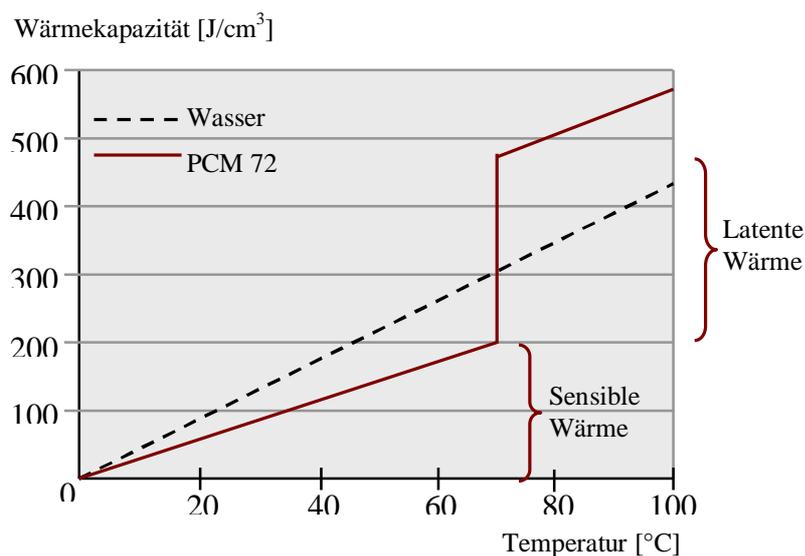


Abb. 2.1: Prinzip der Wärmespeicherung (Oberpaul 2002).

Einsatz finden PCMs auch außerhalb des Wärmekissens in einem breiten Spektrum an Anwendungsgebiete. Zum Beispiel bei Transport von Essen oder

Temperaturrempfindlicher Medizin nutzt man PCMs um die Temperatur konstant zu halten. Manche elektronische Bauteile neigen dazu sich in kurzer Zeit stark aufzuwärmen. Solche Temperaturpeaks können mit Wärmespeicher abgepuffert werden. Auf ähnliche Art werden auch Maschinenkomponenten auf einer bestimmten Betriebstemperatur gehalten, indem hohe Temperaturen gepuffert werden und die Wärme bei niedriger Temperatur wieder abgegeben wird. Auch im Häuserbau kann durch die Anwendung von PCMs Wärme effizienter genutzt werden und besseres Innenklima erzeugt werden. Weiterhin finden sie Einsatz in der Solartechnik, in Klimaanlage, in Wärmepumpensystemen sowie Wärme- und Kältespeichersystemen (Zalba et. Al. 2003).

2.2 Das Natriumacetat-Trihydrat

Das Natriumacetat Trihydrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ist ein farbloses Salzhydrat mit einem schwachen Essiggeruch. Dieses Natriumsalz der Essigsäure ist eine Ionensubstanz und in Wasser bei 20°C gut löslich: 762 g/L . Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Abgesehen von der Funktion als Latentwärmespeicher findet es noch in der Lebensmittelindustrie Verwendung (D'Ans 1998).

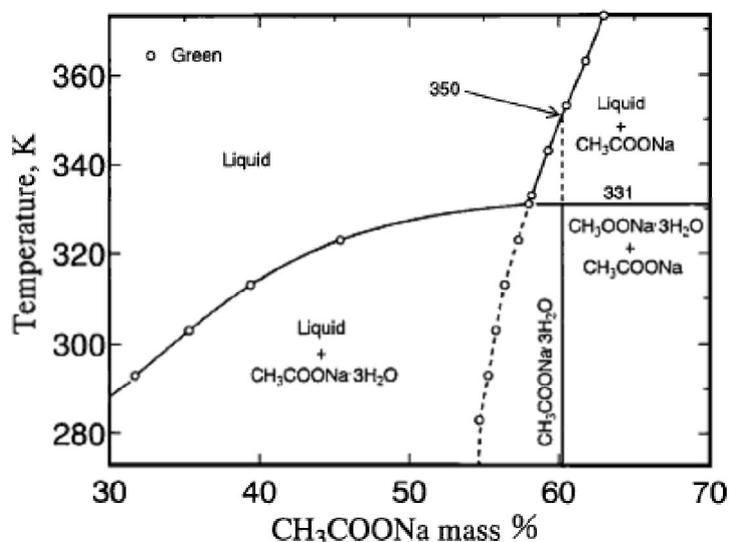


Abb 2.2: Phasendiagramm von Natriumacetat Hydrat (Araki et Al. 1995).

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 2.2) geht hervor, dass das Natriumacetat-Trihydrat inkongruent schmilzt. Das Trihydrat bleibt bis zu einer Temperatur von 58°C fest. Beim Erreichen der Temperatur zersetzt es sich in ein Gemisch aus festem Natriumacetat und einer flüssigen Phase, die aus einer wässrigen NaOAc-Lösung besteht. Erst ab 77°C ist das Material vollständig geschmolzen (Araki et Al. 1995).

Es gibt andere Salzhydrate, die je nach Anwendung genutzt werden können. So kann man eine große Temperaturspanne von 0°C (Wasser) bis zu 802°C (NaCl) abdecken, in der die Phasenumwandlung stattfinden kann (Zalba et. Al. 2003).

3. Die Funktionsweise des Wärmekissens

3.1. Keimbildung und Kristallwachstum

Die Kristallisation ist im Hinblick auf das Wärmekissen eine Phasenumwandlung von den flüssigen in den kristallinen Zustand. Der Übergang von einer ungeordneten Phase (wie etwa Dampf, Schmelze, Lösung oder eine andere kristalline Phase) in die kristallisierte Phase tritt nicht sofort mit dem Erreichen der Zustandsgrößen, wie Druck, Temperatur oder Löslichkeit ein. Zunächst muss eine Keimbildung stattfinden, sofern nicht bereits ein Keim vorgegeben wird. Dies geschieht erst ab einer gewissen Überschreitung (bzw. Übersättigung, Unterkühlung). Man spricht in dem Fall von einer spontanen Keimbildung. Abbildung 3.1 zeigt, den sog. Oswald- Miers- Bereich. Die durchgezogene Linie zeigt den Temperaturverlauf an, ab der die flüssige Phase theoretisch in die feste Phase übergeführt wird. Die gestrichelte Linie stellt die Temperatur dar, bei der die spontane Keimbildung und somit der Phasenübergang tatsächlich einsetzt. Befindet sich das Stoffsystem im Temperaturbereich zwischen den Linien spricht man von einer metastabilen Phase.

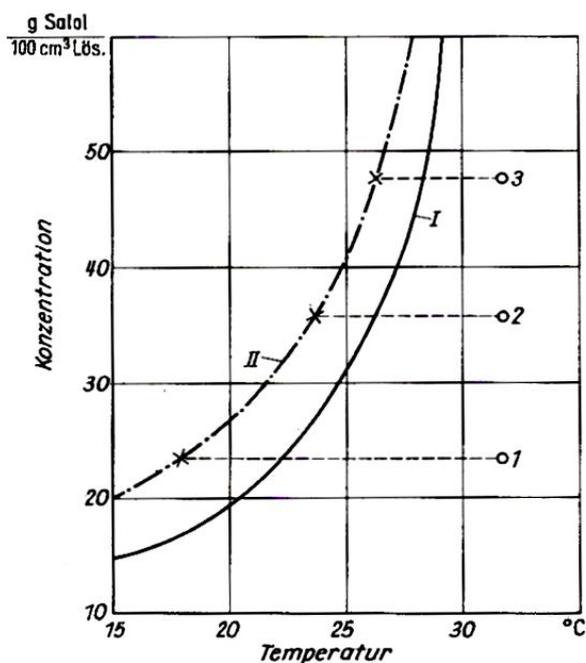


Abb. 3.1: Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur (Meyer 1968).

Dieses Verhalten wird erst durch thermodynamische Betrachtungen erklärbar. Erst wenn die freie Enthalpie G eines Systems abnimmt läuft ein Vorgang spontan ab (Kleber 1998). Abbildung 3.3 verdeutlicht die Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Temperatur. Es sind jeweils die Funktionen für die Kristalline und für die geschmolzene Phase aufgeführt, die sich bei einer Temperatur T_s schneiden. Bei einer geringsten Unterschreitung dieser Temperatur sollte der Phasenübergang erfolgen, tatsächlich tritt dieser erst ab der Temperatur T_I ein. Dabei ist der immer größer

werdende Betrag von ΔG die treibende Kraft für die Kristallisation. Da bei der Keimbildung auch eine Oberfläche geschaffen wird, muss bei diesem Prozess die positive Oberflächenenthalpie ΔG_O berücksichtigt werden, die unmittelbar vor der Keimbildung die negative Volumenenthalpie ΔG_V kompensiert. ΔG_V stellt die Energiedifferenz zwischen der übersättigten und der kristallinen Phase dar. Die molare freie Enthalpie der übersättigten Phase ist größer, als die der kristallinen. Der vereinfachte Term für die Gesamtenthalpieänderung ΔG kann also wie folgt aufgestellt werden:

$$\Delta G = \Delta G_O - \Delta G_V$$

Abbildung 3.2 enthält den Funktionsverlauf für ΔG . ΔG_O ist proportional der Oberfläche O eines Teilchens mit der vereinfachten Teilchengröße r ($O \sim r^2$). Dagegen zeigt ΔG_V eine Proportion zum Volumen V des Teilchens ($V \sim r^3$). Dies bewirkt zunächst ein Ansteigen der freien Enthalpie ΔG . Diese Energie muss durch eine entsprechende Unterschreitung aufgebracht werden, bis die homogene Keimbildung erfolgen kann und der metastabile Oswald-Miers-Bereich verlassen wird (Meyer 1968).

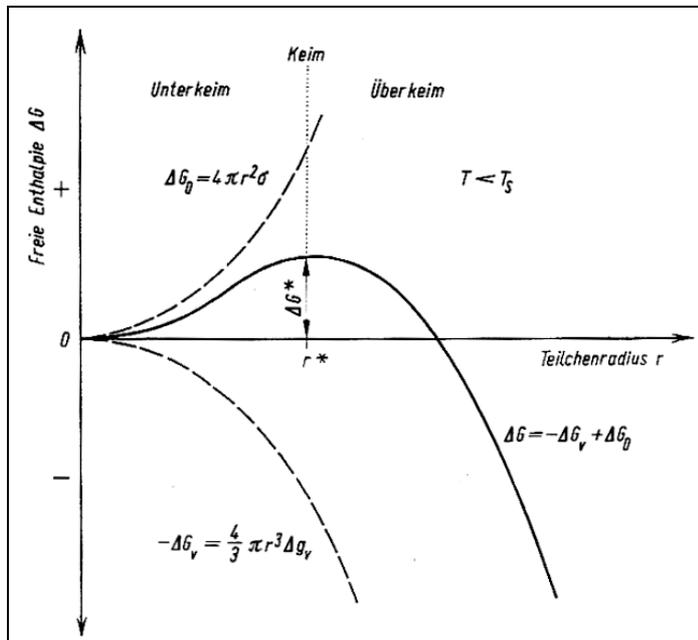


Abb. 3.2: Funktion der Freien Enthalpie bei der Keimbildung (Meyer 1968).

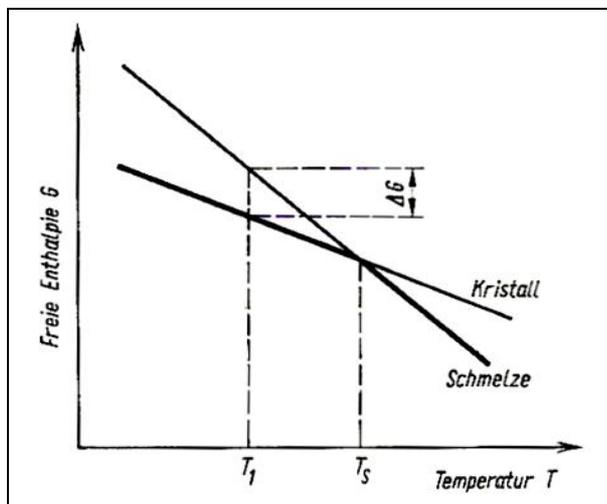


Abb. 3.3: Funktion der Freien Enthalpie bei Betrachtung des Aggregatzustandes (Meyer 1968).

Das weitere Wachstum des Kristalls benötigt eine wesentlich geringere Unterschreitung und erfolgt freiwillig. Wie schon erläutert, ist die molare freie Enthalpie der kristallinen Phase höher, als der der übersättigten Phase. Bei dem Aufbau des Ionenkristalls von Natriumacetat aus einer wässrigen Lösung ist dabei der Energieumsatz durch den Auf- und Abbau der Hydrationshülle zu beachten. Bei dem Aufbau des Kristallgitters wird die Gitterenergie ΔG_K frei, welche die Hydratationsenthalpie ΔG_H kompensieren muss um die Hydrathüllen zu zerstören und die Ionen in das Kristallgitter einzugliedern. Die frei werdende Wärmeenergie ΔG_W setzt sich in diesem System wie folgt zusammen:

$$\Delta G_W = \Delta G_K - \Delta G_H$$

Diese Energie ist letztlich diejenige, die zur Wärmeproduktion des Heizkissens genutzt wird.

3.2 Auslösung der Phasenumwandlung

Nun ergibt sich die Frage, wie nun die Phasenumwandlung beim Natriumacetat Trihydrat erzwungen werden kann. Auch bei anderen PCM- Systemen ist es notwendig, die Phasenumwandlung zu steuern.

Der bereits im Abschnitt 3.1 erläuterte metastabile Zustand kann ungestört einen beliebig langen Zeitraum erhalten bleiben, solange die untere Grenze des metastabilen Temperaturbereiches nicht unterschritten wird. Nun möchte man als Anwender die Phasenumwandlung bei Bedarf erzwingen. Das Zustandsdiagramm bietet zwei Möglichkeiten den Oswald- Miers- Bereich zu verlassen: die Senkung der Temperatur und die Erhöhung des Druckes. Des Weiteren würde auch eine Vorgabe eines Keimes die Kristallisation auslösen, da somit die Keimbildungsarbeit umgangen wird. Dabei

ist jedoch kein von äußerer Stoffzufuhr unabhängiger Stoffkreislauf mehr möglich. Abbildung 3.4 zeigt die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur und der Keimbildungstemperatur (bei homogener Keimbildung) von Natriumacetat Trihydrat. Es wird deutlich, dass die Wärmekissen noch bei Temperaturen bis zu -20°C metastabil bleiben können.

Das Metallplättchen im Inneren des Kissens wirkt ähnlich wie ein Knackfrosch und erzeugt beim Klicken für einen kurzen Moment eine Druckwelle, wodurch die günstigen Druck- Temperatur- Bedingungen entstehen, um die Kristallisation zu starten. Dieser Bereich ist sehr lokal begrenzt.

In Rogerson und Cardoso (2003) wird eine andere Erklärung für die Auslösung der Phasenumwandlung gegeben. Es wurde nachgewiesen, dass sich in dem Metallplättchen winzige Risse befinden, in denen sich kleine Kristallkeime festsetzen können. Dort überstehen sie das Erhitzen in der Lösung und können beim Abkühlen keine Kristallisation auslösen. Erst durch das Biegen des Metalls werden diese in die übersättigte Lösung gebracht und starten somit die Kristallisation.

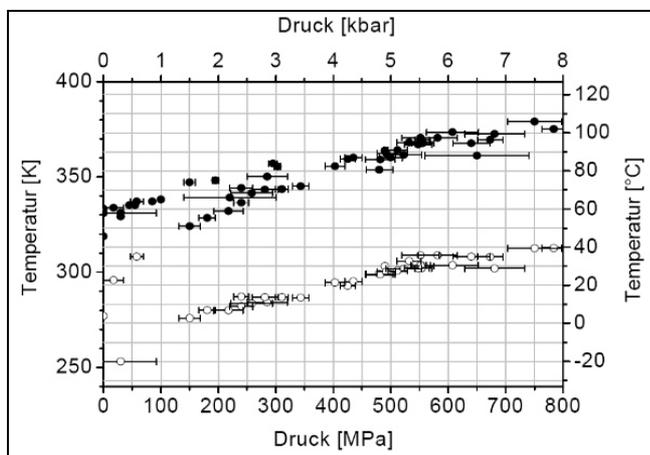


Abb 3.4: Start der Kristallisation in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (ZAE Bayern 2006).

Andere Verfahren arbeiten mit Kompressoren und Ventilen um z.B. Phasenübergänge von flüssig zu gasförmig zu erzwingen (z.B. in Wärmepumpen). Auch gibt es Anwendungsbereiche, in denen der Oswald-Miers-Temperaturbereich über und unterschritten wird. Bei den meisten Puffersystemen ist jedoch nicht einmal eine Phasenumwandlung nötig, wie z.B. bei Warmwasserspeichern. Dort reicht die Energieaufnahme durch die sensible Wärme aus.

4. Quellen

Kleber, Bautsch, Bohm (1998) Einführung in die Kristallographie. Verlag Technik
Berlin, 18. Auflage

Meyer Klaus (1968) Physikalisch-chemische Kristallographie. VEB Deutscher Verlag
für Grundstoffindustrie Leipzig, 2. Auflage

Oberpaul Petra (2002) Latentwärmespeicher - Funktionsprinzip und
Anwendungsbereiche. Universität Bayreuth, Departement für Chemie,
Unterrichtsmaterialien für physikalische Chemie

D'Ans (1998) Taschenbuch für Chemiker und Physiker – Band III Elemente,
anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale. Springer Verlag
Berlin, 4. Auflage

Bayrisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern, Stand
2006), Projektbeschreibung. Unterkühlung und Kristallisationsauslösung bei
anorg. PCM, www.zae.uni-wuerzburg.de/files/lwsnet_stand06.pdf

Araki, Futamura, Makino, Shibata (1995) Measurements of Thermophysical Properties
of Sodium Acetat Hydrate. International Journal of Thermophysics Vol. 16,
No. 6, S.1455-1466

Zelba, Marín, Cabeza, Mehling (2003) Review on thermal energy storage with phase
change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal
Engineering 23, S.251-283

Rogerson, Cardoso (2003) Solidification in Heat Packs. AIChE Journal Vol. 49, No. 2,
S. 505-529