



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Faseskiftende Energilagre:

Lagertilstand



Titel:

Lagertilstand

Udarbejdet for:

| Resultatkontrakt | A3 | MP1.8 |

Udarbejdet af:

Teknologisk Institut
Teknologiparken
Kongsvang Allé 29
8000 Aarhus C
Installation og Kalibrering

November 2017

Forfatter: HKJE

Indholdsfortegnelse

1. Indledning	4
2. Måling og definition af lagertilstand	4
3. Opstilling.....	5
4. Eksperimentelle data og analyse	6
4.1. Størkning: Flydende → Fast ("Tømning")	6
4.2. Smeltning: Fast → Flydende ("Fyldning").....	9
5. Konklusion og Diskussion af andre metoder	11
5.1. Opmærksomhedspunkter.....	11
6. Bilag: Notat om Usikkerhedsanalyse	13
7. Litteraturliste	15

1. Indledning

Behovet for lagring af energi bliver markant mere udtalt i forbindelse med den øgede anvendelse af sol- og vindenergi. I den forbindelse har lagring af energi i faseskiftende materialer et betydeligt potentiale. I sådanne lagre udnyttes den latente varme i forbindelse med faseskift (væske ↔ fast) til at lagre energien.

Lagring i faseskiftende materialer (PCM = Phase Changing Material) har flere fordele sammenlignet med mere traditionel lagring i ikke-faseskiftende materialer. Blandt fordelene er at energitætheden er stor og at lagret har næsten konstant temperatur. Eksempelvis vil energitætheden i et lager baseret på aluminium være 1 – 1,5 MJ/L, hvilket er sammenligneligt med energitætheden i de meget dyrere lithiumbatterier. Desuden er energikvaliteten relativt god pga. metallets høje smeltepunkt (for aluminium ca. 600 °C).

En udfordring i forbindelse med PCM-lagre er at bestemme den aktuelle mængde energi lagret, fordi lagertemperaturen næsten er konstant. Formålet med denne rapport således er at undersøge, hvad der kræves for at kunne bestemme mængden af energi lagret i et PCM-lager. Efter en indledning beskriver og analyserer modelforsøg foretaget med PCM-lagring. Til angives nogle generelle opmærksomhedspunkter.

Teknologisk Institut deltager pt. et udviklingsprojekt som sigter mod at demonstrere anvendelsen af aluminium til et højtemperaturs-energilager. Rapporten kan ses i sammenhæng med dette projekt.

2. Måling og definition af lagertilstand

Som nævnt er det en udfordring i forbindelse med anvendelse af PCM lagrer er at måle mængden af lagret energi. Ved lagring i ikke-faseskiftende materialer er den lagrede energi proportional med temperaturstigningen (sensibel varme). I PCM-lagre udnyttes den latente varme i forbindelse med faseskift. Der vil dog stadig være mindre temperaturgradienter og det følgende vil det bliver undersøgt hvorledes disse kan udnyttes til at bestemmer mængden af lagret energi.

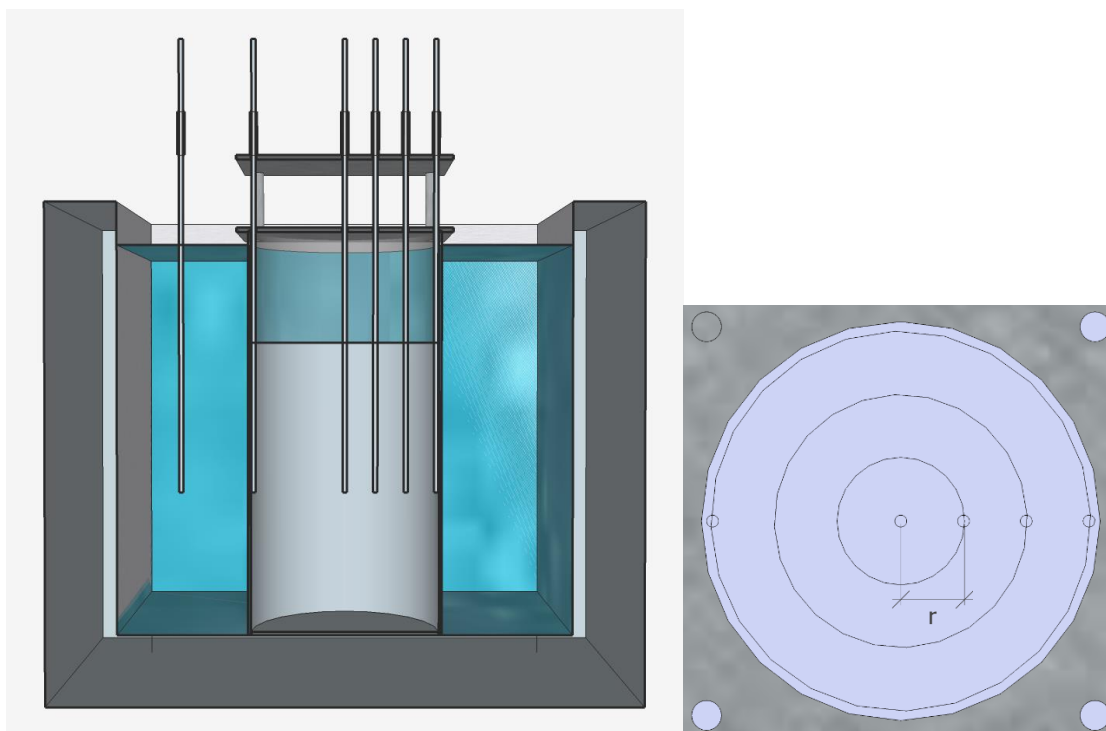
Der er flere muligheder for at definere kapaciteten af et termisk lager, og derfor er det nødvendigt at specificere hvad der i herværende sammenhæng menes med kapacitet og fyldningsgrad/lagertilstand. I denne rapport er mængden af lagret energi defineret som den termiske energi defineret som latente varme i forbindelse med faseovergangen mellem fast og flydende. Lagertilstanden vil blive betegnet som værende **100%** (dvs. helt fuldt) når alt PCM er i den flydende fase og temperaturen er på smeltepunktet. Tilsvarende betegnes lagertilstanden **0%** (helt tørt) når alt PCM er fuldstændigt størknet, men ikke afkølet yderligere under smeltepunktet. Kapaciteten betegner den termiske energiforskel mellem disse to lagertilstande.

Lageret kan overfyldes, hvis der tilføres yderligere energi (sensibel varme). Så stiger temperaturen og lagertilstanden bliver >100%. Tilsvarende kan lageret "undertømmes", hvis PCM efter størkning afkøles; lagertilstanden bliver derved <0%.

3. Opstilling

Der er opbygget en testopstilling med det formål at undersøge i hvilket omfang temperaturgradienterne i PCM kan bruges til at bestemme hvor meget energi der er lagret. Det er tilsigtes at energioverførsel til og fra lageret foregår relativt langsomt – dvs. tæt på den adiabatisk grænse – idet dette giver bedre mulighed for at tolke måledata og herved forstå processen.

Opstilling er vist i Figur 1 og består af en beholder med en PCM-prøve placeret i et varmebad. Beholderen er et 3000 ml bægerglas af borsilikat. Varmebadet gør det muligt at smelte og størkne PCM-prøven samtidigt med at temperaturprofilen monitoreres via temperaturfølere. For at mindske varmetab til omgivelserne er varmebad og PCM-prøve dækket af luftfyldte kugler.



Figur 1. Venstre: Skitse af den eksperimentelle opstilling med de 6 temperaturfølere. PCM-prøven (vist i grå) er omgivet af varmebadet (blå). Højre: Horisontalt snit gennem PCM-prøven med de 5 temperaturfølere.

Som PCM-prøve anvendes teknisk stearinsyre (leveret af VWR, >90% stearin- og palmitinsyre). Fordelen ved dette organiske materiale er dets lave smeltepunkt som gør at eksperimenter kan foretages i et vandbad. Desuden er prisen lav og der er ikke nogen betydelige sikkerhedsmæssige udfordringer (giftighed, reaktivitet ...). På den anden side skal det bemærkes at smeltepunkt og varmeledningsevne begge er væsentligt mindre end for et typisk metal-PCM, som f.eks. aluminium.

Til måling af temperaturen anvendes 6 pt-100 temperaturfølere (RS Pro PT100 føler, Pt100, Ø: 3mm, L: 250mm, Klasse B). De er placeret med 4 følere (sensor 1 – 4) er på en radial linje i PCM-prøven med $r \approx 60, 40, 20$ og 0 (center) mm, se Figur 1. Føleren ved $r \approx 60$ mm er presset op mod kanten af bægerglasset, og yderligere en føler (sensor 5) er placeret

tilsvarende ved modsatte kant af bægerglasset. Desuden er der en føler i varmebadet (sensor 6). Den valgte placering gør det muligt at bestemme temperaturgradienter i PCM-prøven og desuden at måle gradienten over bægerglasset. Sidstnævnte giver mulighed for at følge energistrømmen til/fra PCM-prøven. Følerne er kalibreret ved 0, 30, 60 og 90 °C. Temperaturen måles via en *Fluke 1586A Super-DAQ Precision Temperature Scanner*.

4. Eksperimentelle data og analyse

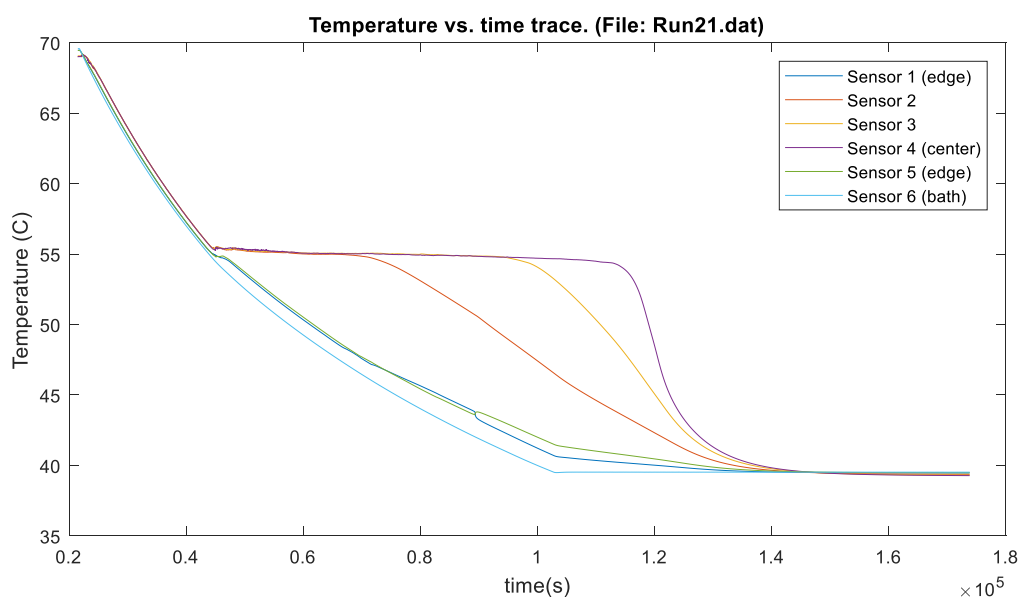
Forsimpelt kan vi betragte PCM-prøven som koncentriske cylindre (se Figur 1):

- 1) En indre cylinder med fast PCM
- 2) En cylinderformet grænseflade, hvor overgangen mellem fast og flydende tilstandsform foregår. Det er hovedsageligt i denne del at energi lagres / afgives.
- 3) En ydre cylinder med flydende PCM

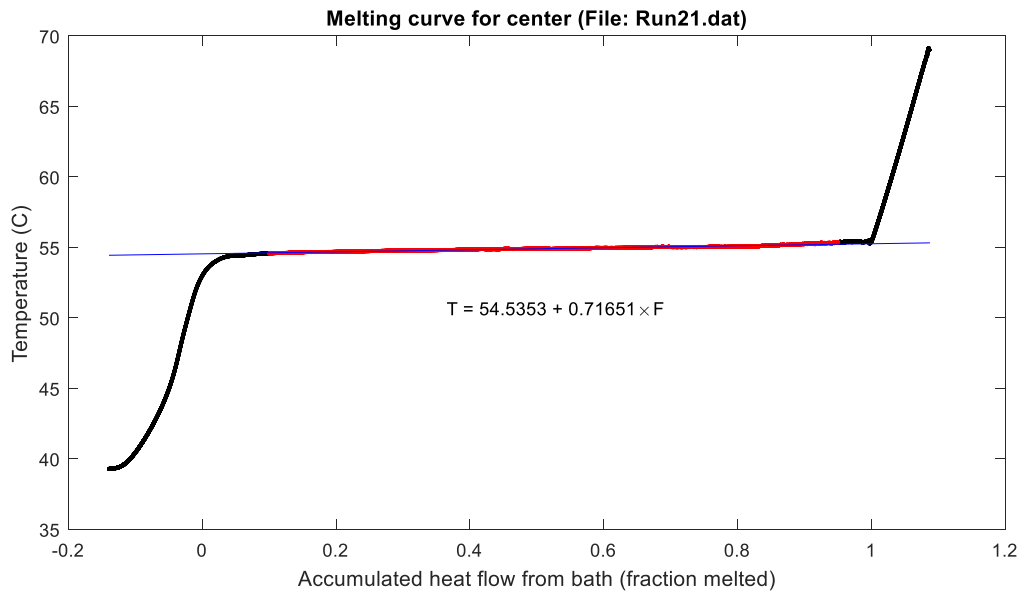
Der gælder at energioverførslen til PCM-prøven er proportional med temperaturgradienten over bægerglasset (varmeledning). Denne lovmæssighed vil nedenfor blive anvendt i analysen. Det dog nødvendigt at være opmærksom på at gradienten ikke nødvendigvis er konstant over hele glassets overflade. Sammenholdt med at gradienten kun måles i to punkter kan dette resultere i unøjagtigheder i analysen. Det skønnes dog at princippet er anvendelig til analysen vist her, hvilket skyldes at energioverførslen er relativt langsom.

4.1. Størkning: Flydende → Fast ("Tømning")

En typisk måling af temperaturer versus tid under størkning er vist i Figur 2. Kvalitativt kan målingerne forklares som følger. Under første del af afkølingen – fra 70 til ca. 55 °C – er PCM-prøven flydende. Grundet konvektion er varmetransporten relativt effektivt og der ses kun små temperaturgradienter. Ved ca. 55,2 °C (liquidus temperature) begynder prøven at størkne udefra, således at den yderste del af prøven er på fast form og den inderste flydende. Eftersom energien afgives i det faseskiftende lag omkring den flydende kerne er der stort set ingen temperaturvariation indenfor kernen (sammenlign Sensor 2, Sensor 3



Figur 2. Temperatur versus tid for de 6 følere under størkning.

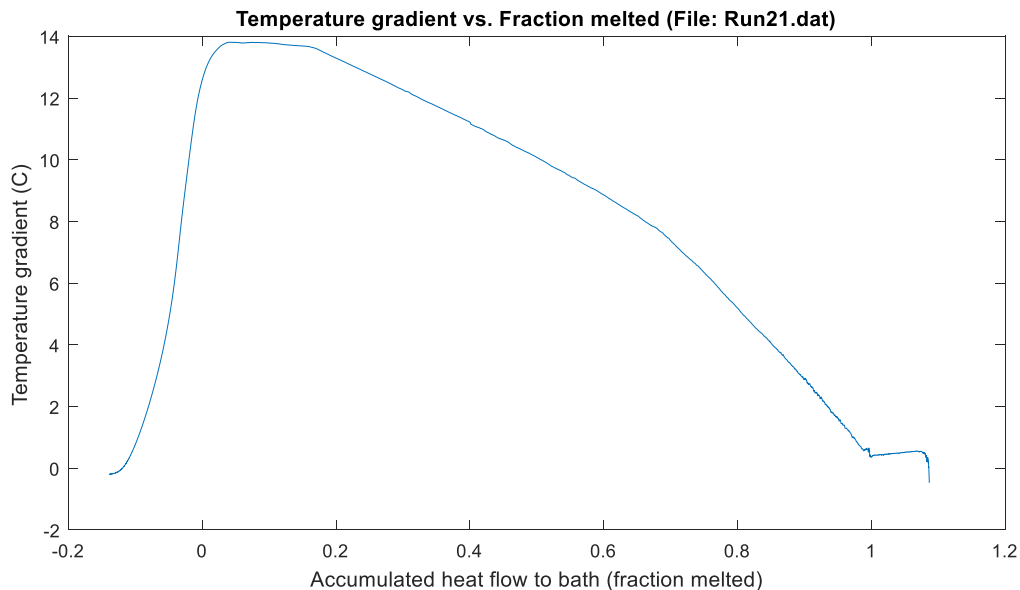


Figur 3. Temperaturen i midten af PCM-prøven som funktion af lagertilstand.

og Sensor 4 i Figur 2). I det faste materiale udenfor det faseskiftende lag er der derimod en varmetransport ved varmeledning, og ud fra sammenhængen (i cylindriske koordinater), mellem termisk fluks, q , og temperaturgradient, dT/dr ,

$$q = -k \cdot r \cdot \frac{dT}{dr},$$

følger den observerede temperaturgradient. Her er r radius (se Figur 1) og k in proportionalitetskonstant (varmeledningskoefficient). Når størkningen er fuldstændig ($t \approx 1,2 \cdot 10^5$ s) er alt den latente varme opbrugt – dvs. energilageret er tømt. Derfor falder den termiske fluks og temperaturgradienten bliver hurtigt meget lille.



Figur 4. Temperaturgradient mellem yderkant og center af PCM-prøven som funktion af lagertilstand.

Yderligere forståelse kan opnås hvis temperaturgradient over PCM-beholderen anvendes til at kvantisere energioverførslen fra PCM-prøven. Derudover aflæses start- og sluttidspunkt for størkning på grafen for Sensor 4 i Figur 2. Disse informationen anvendes derefter til at beregne hvor stor en del af PCM-prøven der er på flydende tilstandsform. Efterfølgende er det muligt at bestemme hhv. temperaturgradient over PCM-prøven (Figur 4) og temperaturen centralt i PCM-prøven (Figur 3) som funktion af lagertilstanden. Det er umiddelbart indlysende at begge dele kan benyttes til at bestemme lagertilstanden.

Temperaturvariationen centralt i prøven skyldes at det anvendte PCM ikke er et rent stof, men derimod et blandingsprodukt. Sammenhængen mellem lagertilstand og størknings-temperatur, T_s , er givet som

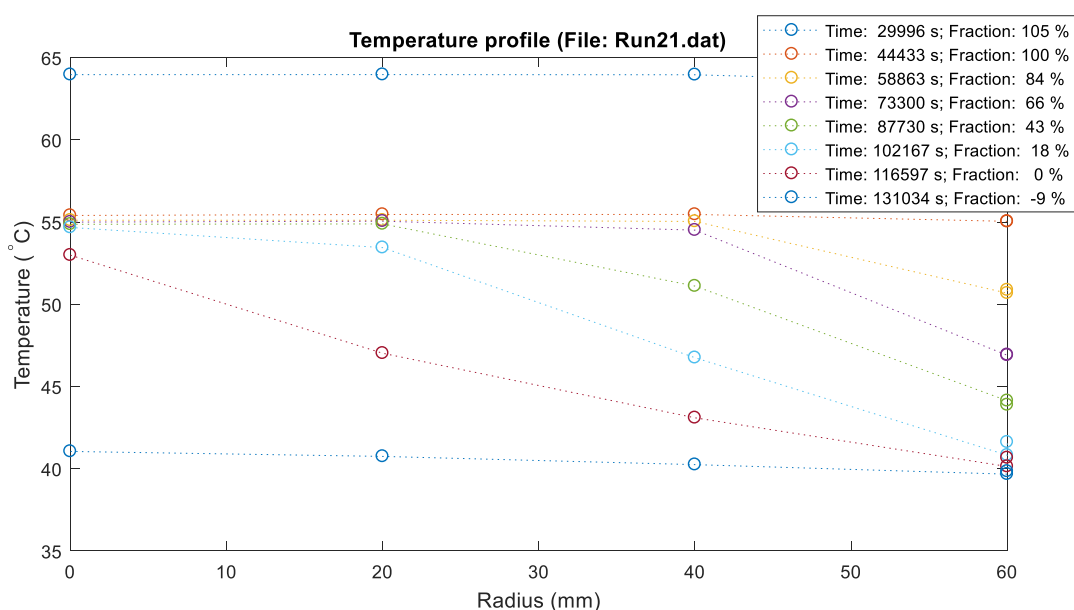
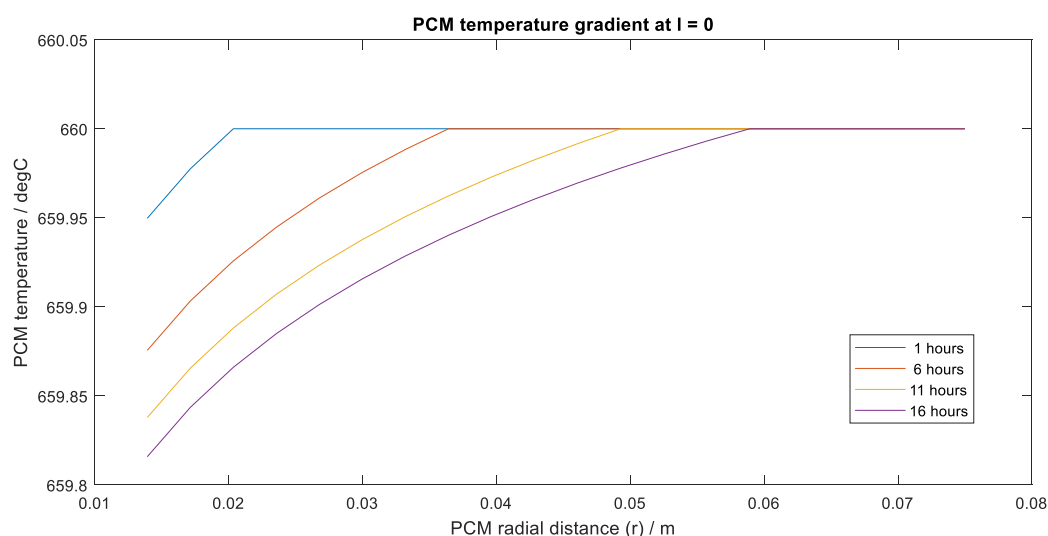
$$T_s = 54,54 \text{ °C} + 0,72 \text{ °C} \cdot F$$

for det anvendte PCM, hvor F er lagertilstanden (= brøkdelen af smeltet PCM). Det skal nævnes at hældningern – her $0,72 \text{ °C}$ – er et udtryk for renheden af PCM-prøven. Størkningen starter altså ved $55,26 \text{ °C}$ og slutter ved $55,54 \text{ °C}$. Alternativt kan lagertilstanden for lageret bestemmes ved

$$F = \frac{T_s - 54,54 \text{ °C}}{0,72 \text{ °C}}$$

En styrke ved denne metode er at den kun er afhængig af PCM-mediets karakteristika.

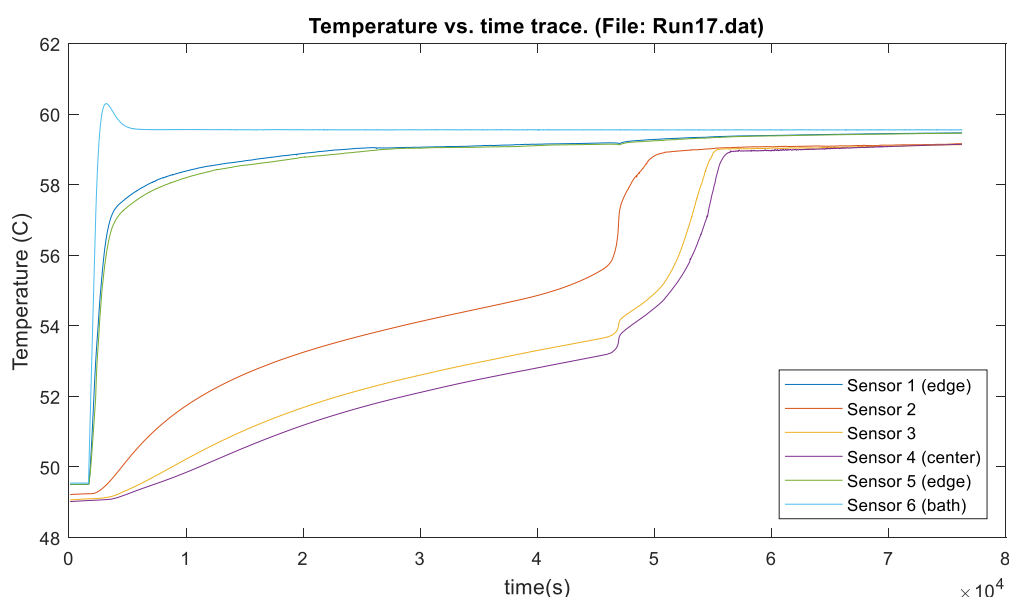
Temperaturgradienten mellem center og kant er afhængig af PCM-lagerets karakteristika, dvs. PCM-mediets materialeegenskaber (varmeledningsevne, densitet, specifik varmekapacitet, specifik smeltevarme), PCM-lagerets geometri og hvor hurtigt lageret tømmes. Det er ikke muligt at opstille et generelt udtryk for lagerets tilstand som funktion af temperaturgradienten, men for givne lagerkarakteristika er det muligt enten at måle sammenhængen (som i Figur 4) eller foretage modelberegninger. Et eksempel på en modelberegning for et aluminiumsbaseret PCM-energilager er givet i Figur 5 (Rasmussen 2016) sammen med målinger fra dette projekt. Kvalitativt kan der observeres en god overensstemmelse mellem data fra hhv. model og eksperiment, og dermed bekræftes det at temperaturgradienter kan benyttes til at bestemme den lagrede mængde energi i et PCM-energilager. Kvantitativt er der stor forskel på to grafen, hvilket selvfølgelig skyldes meget forskellige lager-karakteristika.



Figur 5. Temperaturgradienter under tømningssfasen af PCM-energilagere. Øverst: modellering af aluminiumslager (aftapning fra midten); kurverne svarer til lagertilstandene 90%, 65%, 45% og 30%. Nederst: målinger fra dette projekt (aftapning fra yderkant).

4.2. Smeltning: Fast → Flydende ("Fyldning")

Smeltningen ("fyldning af energilageret") af foregår efter følgende mekanisme. Energiførsel (varmeoverførsel) sker fortrinsvist langs bunden og siderne af PCM-beholderen. Så snart smeltningen begynder dannes der derfor varm flydende PCM nær bunden (og siden) af beholder. Det kraftigt opvarmede PCM vil grundet termisk udvidelse – og dermed forøget opdrift – bevæge sig opad. Resultatet er en betydelig konvektion i den yderste del af prøven. Betydningen for de rumlige og tidlige temperaturvariationer er stærkt afhængig af PCM-lagerets karakteristika. Følgende er generelle overvejelser vedr. konvektion og dens betydning:



Figur 6. "Fyldning af PCM-energilagere", dvs. smeltning af PCM-prøven. Grafen viser temperaturen forskellige steder i prøven (og i varmebadet) som funktion af tiden.

1. Ved organiske PCM er varmeledningsevnen generelt dårlig og derfor vil konvektion resultere i markant mere effektiv varmetransport.
2. Ved metalliske PCM (herunder ikke mindst aluminium) er varmeledningsevnen god, og konvektion vil derfor have mindre – eller slet ingen – betydning for varmetransporten.
3. Kraftigere opvarmning medfører øget konvektion. (Kraftig opvarmning er krævet for hurtig "fyldning" af energilagere.)
4. Omfanget af konvektion kan i et vist omfang styres af geometrien af lageret. Ved opvarmning fra oversiden og afkøling fra bunden undertrykkes konvektion, mens det modsatte forstærker den.

For den her studerede organiske PCM-prøve betyder punkt 1 at smelteprocessen er kvalitativt anderledes end størkningen. Derimod kan det pga. punkt 2 forventes at et lager der anvender aluminium som PCM under "opladningen" (smeltningen) vil opføre sig tilsvarende til det som beskrevet ovenfor for størkningen (afsnit 4.1).

Figur 6 viser et eksempel på et smeltningforløb for det her anvendte organiske PCM. Graft skitseret kan PCM-prøven under denne proces beskrives som en ydre zone med kraftig konvektion (og deraf effektiv varmetransport) og en indre zone der opvarmes relativt langsomt ved varmeledning. Når en del af PCM-prøven smelter stiger temperaturen hurtigt. I forbindelse med punkt 4 ovenfor bemærkes det at den kvasi-cylindriske geometri bliver brudt af konvektionen. Det er udfordrende at foretage en kvalitativ analyse af målingerne der kan generaliseres, fordi den detaljerede beskrivelse af konvektionen er stærkt afhængigt af det detaljerede setup. I praksis kan bemærkes det for at en stort set lineær sammenhæng mellem temperaturmålingerne fra Sensor 2 – 4 og lagertilstanden når sidstnævnte er større end ca. 20%. Dette kan forklares med den gradvise opvarmning af PCM-prøven.

5. Konklusion og Diskussion af andre metoder

I dette projekt er det demonstreret at lagertilstanden af et PCM-energilag under tømning (størkning) kan bestemmes ud fra temperaturmålinger på følgende to måder:

1. Centertemperaturen i lagret. Denne temperatur angiver smeltepunktsskurven for PCM-materialet, og idet materialet ikke er rent varierer faseovergangstemperaturen under processen.
 - a. I et lager hvor energiudvekslingen sker central (modsat det her studerede) ville den perifere temperatur skulle anvendes i stedet.
2. Den rumlige temperaturgradient over lageret. Dette er i på linje med simulering foretaget for et aluminiumsbaseret PCM-lager (Rasmussen 2016). Gradienten kræves for at varmetransport ud af (eller ind i) lageret kan finde sted, og vokser som funktion af størrelsen af energioverførslen og afstanden over hvilken energioverførslen finder sted.
 - a. Temperaturgradienten er afhængig af tømning-/fyldningshastigheden og er således kun tilstede under fyldning og tømning.
 - b. Hvis tømning/fyldning af et metal-PCM-lager foretages vha. en varmetransportvæske vil temperaturgradient formentlig kunne bestemmes approksimativt ud fra væskens temperatur. Især gælder der at ved tømning med kvasi-konstant effekt vil temperaturen af varmeoverførselsvæsken tydeligt indikere lagertilstanden. Se Figur 2.

For et metal-PCM-lager forventes samme metoder at kunne anvende under fyldning, hvorimod fyldningen af et lager baseret på et organisk PCM er mere kompliceret, se afsnit 4.2.

Det skal nævnes at der er en række andre metoder som kan anvendes til karakterisering af lagertilstanden af et PCM-lager.

- For det første er det sandsynligt at energitilførslen under fyldning kan bestemmes direkte. Anvendes der elektrisk opvarmning (f.eks. fra vindmøllestrøm) kan den omsatte effekt måles. Anvendes en varmetransportvæske (f.eks. flydende NaK-metal) kan opvarmningseffekten bestemmes ud fra flow og temperaturændring.
- Grundet termisk udvidelse kan lagertilstande i princippet også bestemmes ud fra lagerets volumen.

Endeligt bemærkes det at enhver temperaturmåling på lageret giver en klar indikation af hvornår lageret er helt fyldt eller helt tomt (fyldningsgrad hhv. 100% og 0%), idet lageret herefter overgår til at afgive/optage sensible varme. Dette ses f.eks. i Figur 2 og Figur 6.

5.1. Opmærksomhedspunkter

Ud over ovenstående kan følgende opmærksomhedspunkter observeres.

5.1.1. Variation langs længdeakse

Selv for et lager med kvasi-cylindrisk geometri vil tømningen af lageret ikke foregå homogent langs længdeaksen. Det er derfor nødvendigt med en række temperatursensorer fordelt langs længdeaksen.

5.1.2. Mulig stratificering

Det er muligt at der vil ske en stratificering med tiden. Dermed vil PCM ikke længere være homogent.

5.1.3. Termiske spændinger

Der kan opstå termiske spændinger under op- og afladning – ikke mindst ved nedkøling til stuetemperatur – og det kan betyde at temperatursensorer bliver forskubbet. Resultatet vil være en ændring af målegeometrien.

6. Bilag: Notat om Usikkerhedsanalyse

Dette notat omhandler bestemmelsen af lagret energi i termiske lagre baseret på faseskiftende materialer (Phase-Changing Materials, PCM). Notatet vedrører nøjagtigheden af energibestemmelsen, nærmere bestemt usikkerhedsanalysen. Der gives således en kort oversigt over de vigtigste bidrag i usikkerhedsanalysen.

I omstående rapport er der nævnt flere mulige metoder til bestemmelse af den lagrede energi. Hver metode har sine egne kilder til usikkerhed. Derfor en listen nedenfor delt op efter metode.

Usikkerhedsanalysen skal foretages som angivet i "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM), se JCGM 100 (2008).

Metode 1: Temperaturgradient

Som vist i rapporten er der en klar sammenhæng mellem temperaturgradienten over lageret og lagringstilstanden. Metoden måler altså lagerets tilstand, dvs. hvor stor en del af lagerets kapacitet der er udnyttet (målt i %). Derimod er der ikke nogen direkte måling af den absolutte mængde energi lagret (i kWh).

Gradienten afhænger af energioverførselshastigheden (den termiske energistrøm i kW) til lageret, geometri og de termofysiske egenskaber af lagermediet. Desuden kan konvektion have meget stor betydning.

Hovedbidrag i usikkerhedsanalyse:

- Energitilførsel
- Geometri
 - Antallet af målepunkter vil være begrænset. Derfor vil modelberegninger være nødvendige – og vil bidrage til usikkerheden
 - Kan ændres grundet termiske spændinger
- Konvektion
 - Afhængig af termofysiske egenskaber og energioverførselshastighed
- Termofysiske egenskaber
 - Kan ændres lokal eller global, f.eks. pga. oxidering og kemiske reaktioner, stratificering eller korndannelser
- Processernes naturlige variation
- Sensorer
 - Temperatur
 - Energiflow
- Kalibrering af lager
 - kWh versus %

Metode 2: Temperatur i ét punkt

Rapporten demonstrerer at en enkelt temperaturmåling (målt længst muligt fra hvor energioverførslen til/fra lageret finder sted) i mange tilfælde vil være tilstrækkeligt til at monitorere et lagers tilstand. Metoden måler lagerets tilstand (% fyldning), men ligesom for "Metode 1: Temperaturgradient" ovenfor er der ikke nogen direkte måling af den absolutte mængde energi lagret (i kWh).

Vigtigste bidrag til usikkerhed på energibestemmelsen:

- Termofysiske egenskaber
- Processernes naturlige variation, herunder variation i geometrien af smeltefronten.
- Energitilførsel
 - Afhængigheden er mindre fremtrædende end for "Metode 1: Temperaturgradient"
- Konvektion
- Sensorer
 - Temperatur
- Kalibrering af lager
 - kWh versus %

Metode 3: Termisk ekspansion

Her forstilles her en PCM-beholder, hvor det på en eller anden måde er muligt at udvide for at PCM-mediet at udvide sig i et begrænset område. Udvidelsen måles og relateres til den lagrede energi med en passende model.

Metoden giver et absolut mål for lagerets tilstand, men yderligere data (temperatur) er krævet for at relatere målingerne til 1) lagerets tilstand og 2) mængden af lagret energi.

Hovedbidrag til usikkerhed:

- Kalibrering af metoden
 - Lagringsgrad i %
 - Mængden af lagret energi (kWh)
- Karakterisering af den termiske ekspansion
 - Geometri
 - Termofysiske egenskaber af PCM-mediet
 - Termisk ekspansion af PCM-beholder mm.
 - Energifordeling
- Måling af den termiske ekspansion
 - Herunder sensorer, metode mm.

Metode 4: Energistrøm

I dette tilfælde måles energistrømmen (effekten i kW) til (eller fra) lageret. Metoden er direkte ift. ændringer i mængden af lagret energi, men giver ikke i sig selv information om lagerets tilstand. Derfor er yderligere måledata på PCM-mediet (temperatur) er nødvendige for at relatere energistrømmen til lagerets tilstand.

Bidrag kan f.eks. inkludere:

- Kalibrering af helt tomt/helt fuldt lager
- Kalibrering af lagerkapacitet (kW versus % fyldning)
- Bestemmelse af elektrisk effekt
- Bestemmelse af energiflow i varmeoverførselsvæske (f.eks. NaK)
 - Flow
 - Temperaturforskel
- Integration af effekt

7. Litteraturliste

- JCGM 100: 2008. "Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement." Bureau International des Poids et Mesures, <https://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>
- Rasmussen, M. K. 2016. "Bestemmelse Af Energiindhold I Højtemperatur Energilagere." Teknologisk Institut, <https://www.teknologisk.dk/laboratorier/temperatur/14993>