

Martin Schneider
Mathias Lindt
Frank Tillenkamp

Technik der latenten Wärmespeicherung

Eine Übersicht

IEFE Energy Papers Nr. 1

Institut für Energiesysteme und Fluid-Engineering
School of Engineering
ZHAW Zürcher Hochschule
für Angewandte Wissenschaften

Technik der latenten Wärmespeicherung

Martin Schneider

Mathias Lindt

Frank Tillenkamp

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Institut für Energiesysteme und Fluid-Engineering IEFE Energy Papers Nr. 1

ISBN-13: 978-3-905745-52-8

Alle Rechte vorbehalten

© Zürcher Hochschule für Angewandte

2012

Wissenschaften, Winterthur

IEFE ist ein Institut der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

www.iefe.zhaw.ch info.iefe@zhaw.ch Technikumstrasse 9, CH - 8401 Winterthur

Technik der latenten Wärmespeicherung

Martin Schneider, Mathias Lindt, Frank Tillenkamp

Abstract

Die Technik der latenten Wärmespeicherung ist keine neue Technologie, im Gegenteil, sie ist seit langer Zeit bekannt und wird eben solange erforscht. Warum hat sich diese Technologie dennoch bis heute nicht durchgesetzt, trotz der doch so offensichtlichen Vorteile?

Damit diese Frage beantwortet werden kann, muss zuerst die Technologie an sich verstanden werden. Das bedeutet: Verstehen, welchen Naturgesetzen diese Technologie unterliegt und wie diese Speicherart und damit verbunden, ihre Leistungsfähigkeit beeinflusst werden kann. Aus diesem Grund wird die Technologie an dieser Stelle ganzheitlich vorgestellt. Dazu gehören die Einsortierung in die bekannten thermischen Energiespeichermethoden und ergänzende Erklärungen über ihre Funktionsweise, die Anforderungen an die verbauten Materialien, die Stoffe und deren Stoffgrößen und die aktuellen Anwendungsgebiete. Um die Thematik abzurunden wurden Messungen an einem stark vereinfachten, eigens gebauten Latentwärmespeichermodell durchgeführt und interpretiert.

Temperaturmessungen im und am Modellspeicher haben gezeigt, dass ein gut durchdachtes Speicherkonzept enorm wichtig ist. Ein Konzept, welches die Vorteile der Technologie in den Vordergrund stellt und diese auch nutzen kann. Diese Vorteile sind höhere spezifische Speicherkapazitäten als sensible Wärmespeicher, eine Auskopplung der Wärme bei einer konstanten Temperatur, die Möglichkeit die gesamte gespeicherte Wärmeenergie auszukoppeln, sowie die Möglichkeit der Langzeitspeicherung von Wärme. Dafür müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein.

Eine optimale Wärmeübertragung vom Speichermaterial auf das zu erwärmende Fluid muss gewährleistet werden. Dabei ist die Konstruktion des Wärmetauschers entscheidend. Dies wird bei der Versuchsauswertung des stark vereinfachten Modells deutlich, welches eine schlechte Wärmeübertragung aufweist. Die Energiedichte der heutigen Speichermaterialien ist zu gering. Diese müsste, vor allem für eine Langzeitspeicherung (Sommer/Winter), grösser sein. Die benötigte Menge an Speichermaterial und die Grösse der Latentwärmespeicher könnte dadurch reduziert werden, was ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Anschaffungskosten bedeuten würde.

Das Potenzial solcher Anlagen wird in naher Zukunft als gering eingeschätzt, da viele Fakten gegen diese Technik für Langzeitspeicherung sprechen. Diese Technologie hat nur eine Chance, wenn im Bereich der Speichermaterialien ein Durchbruch gelingt. Es wird klar, dass sich die Anwendung des Latentwärmespeichers in Richtung Kurzzeitspeicher (Tag/Nacht) verschieben muss.

1. Einführung

Eis war das erste Latentwärmespeichermaterial¹, auch *Phase Change Material (PCM)* genannt, welches zur Kältespeicherung, vor allem in Eisschränken, verwendet wurde. Die Eisschmelze wurde genutzt, um Lebensmittel kühl zu halten.

Latentwärmespeicherung kann jedoch auch in anderen Temperaturbereichen eingesetzt und über die Wahl eines geeigneten PCM eingestellt werden. Der Hintergrund liegt darin, dass einem Stoff für den Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand Wärme zugeführt werden muss. Diese Wärme kann in der Flüssigkeit gespeichert werden und wird beim umgekehrten Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand wieder freigesetzt. Bei einem geeigneten PCM kann der wärmespeichernde Phasenwechsel in Form eines Kristallgitters stabil gehalten werden, auch wenn sich die Umgebungstemperaturen ändern. Diese Eigenschaft ermöglicht es die gespeicherte Wärme über längere Zeit verlustarm

abzuspeichern, ohne dass der Latentwärmespeicher durch äussere Temperatureinflüsse selbständig auszukristallisieren beginnt.

Die Erkenntnis, dass Wärme auf diese Art verlustarm über längere Zeit gespeichert werden kann und zu jedem beliebigen Zeitpunkt abrufbar ist, eröffnete viele Anwendungsmöglichkeiten. Die industrielle Umsetzung der Latentwärmespeicherung steckt jedoch trotz jahrzehntelanger Forschung noch immer in den Kinderschuhen. Dafür gibt es verschiedene Gründe. Ein Hauptgrund liegt in der Energiedichte der Speichermaterialien, die für einen verbreiteten Einsatz zu gering ist. Die geringe Energiedichte hat zur Folge, dass für einen Einsatz z.B. in der Gebäudetechnik eine sehr grosse Menge des gewählten PCM's in grossen Speichertanks benötigt würden, was preislich bis heute nicht lukrativ ist. Weiter müsste dafür eine grosse Fläche zur Verfügung stehen, welche nicht mehr anderweitig genutzt werden könnte.

Es war lange Zeit lang still um die Latentwärmespeicherung, bis vor ca. 15 Jahren die Entwicklung erneut aufgegriffen und verschiedene PCM-Zwischenprodukte realisiert wurden, welche für die Weiterver-

¹ Der Begriff *latent* stammt vom Lateinischen ab und bedeutet *verborgen*

arbeitung eingesetzt werden können. Seit einigen Jahren wird die Latentwärmespeicherung wieder vermehrt an Hochschulen erforscht. Zukünftig werden sicher verschiedenste Produkte im Alltag an zu treffen sein.

2. Methoden für die thermische Energiespeicherung

Thermische Energiespeicherung kann entsprechend **Abbildung 1** klassifiziert werden. Dabei wird zwischen physikalischen und chemischen Prozessen unterschieden. Mehling und Cabeza [1] haben diese Klassifizierung bereits eingehend beschrieben. Sie treffen hierbei die folgenden Unterscheidungen:

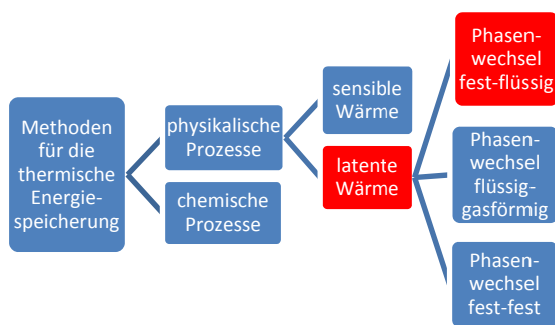


Abbildung 1: Methoden für die thermische Energiespeicherung nach Mehling und Cabeza [1].

Sensible Wärme

Bei dieser Methode wird ein Medium innerhalb einer Phase, d.h. ohne Wechsel des Aggregatzustandes, aufgewärmt und wieder abgekühlt. Die Menge der gespeicherten Energie ist von der Wärmekapazität des Mediums abhängig. Dabei verhält sich die Wärmemenge ΔQ proportional zur Temperaturänderung ΔT .

Das Verhältnis von ΔQ zu ΔT ergibt die Wärmekapazität C . **Gleichung 1** beschreibt den Zusammenhang. In der Praxis wird vorwiegend die massenspezifische Wärmekapazität c eingesetzt.

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (1)$$

Als Speichermaterialien dienen meist feste Stoffe wie Stein und Ziegelstein oder flüssige Stoffe wie Wasser. Wegen der geringen spezifischen Wärmekapazität von Gasen werden diese nur selten eingesetzt.

Latente Wärme des Phasenwechsels fest-flüssig

Die latente Wärme verbirgt sich im Phasenwechsel eines Materials. Die gespeicherte Wärme wird bei einer Phasenumwandlung von flüssig nach fest durch das Erstarren des Stoffes frei. Umgekehrt wird diese Wärmemenge der Umgebung entzogen, wenn ein Phasenwechsel von fest nach flüssig erfolgen soll. Die

sogenannte Phasenumwandlungstemperatur bleibt während dieses Vorgangs konstant. **Abbildung 2** zeigt den Vorgang der latenten Wärmeaufnahme im Vergleich zur sensiblen. Der Phasenwechsel ist im Bereich der konstanten Temperatur deutlich zu erkennen. Dieser befindet sich zwischen den zwei Bereichen der sensiblen Wärmeaufnahme.

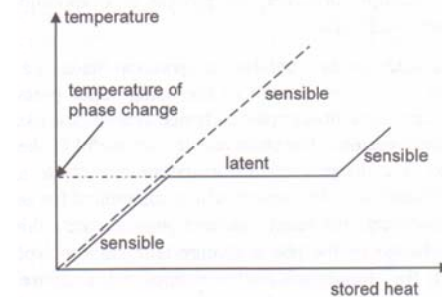


Abbildung 2: Wärmespeicherung über Phasenwechsel fest-flüssig nach [1]

Die Volumenänderung infolge eines Phasenwechsels ist sehr gering, was einfache Bedingungen für den Apparatebau bedeutet. Der Betrag der Wärmemenge, welcher genutzt werden kann, ist nicht wie bei der sensiblen Wärme von der Temperaturänderung abhängig (vgl. **Gleichung 1**), sondern von der Enthalpiedifferenz des Phasenwechsels (Phasenumwandlungsenthalpie). Die Berechnung der Wärmemenge in diesem Fall folgt **Gleichung 2**:

$$\Delta Q = \Delta H = m \cdot \Delta h \quad (2)$$

Latente Wärme des Phasenwechsels flüssig-gasförmig

Der Phasenwechsel von gasförmig nach flüssig setzt in den meisten Fällen eine sehr grosse Enthalpie frei. Technisch findet er sich z.B. in industriellen Dampfheizungen wieder, die auf der Kondensation von Sattdampf beruhen. Mit diesem Prozess geht jedoch eine markante Dichteänderung einher, d.h. entweder muss eine grosse Volumenänderung oder eine grosse Druckänderung aufgenommen werden. Dies wiederum bedingt speziell ausgelegte Speicher. Die Wärmemenge, die bei diesem Prozess entsteht, ist gleich zu berechnen, wie bei einem fest-flüssig Phasenübergang; sie folgt **Gleichung 2**.

3. Latentwärmespeicher

Die Grundlagen für dieses Kapitel lieferten die Ausführungen von Mehling und Cabeza [1]. Sie beschreiben, dass dem PCM Wärme erst entnommen werden kann, wenn zuerst Wärme eingebracht wurde. In der Gebäudetechnik wäre dies z.B. durch Sonnenenergie vorstellbar. Die Sonneneinstrahlung erwärmt das PCM und löst bei der Schmelztemperatur den Phasenwechsel von fest nach flüssig aus. Wird keine Wärme mehr eingebracht, kühlt die Schmelze ab. Sie

erstarrt aber nicht zwingend nach Erreichen der Schmelztemperatur, sondern sie kann den Bereich einer unterkühlten Schmelze erlangen. In dieser Form liegt ein flüssiger Aggregatzustand vor, obwohl der Temperatur nach eigentlich ein Feststoff zu erwarten wäre. Der Phasenwechsel von flüssig nach fest wird erst durch eine Keimbildung ausgelöst. Dies geschieht entweder durch die sogenannte spontane Keimbildung bei Erreichen einer genügend tiefen Temperatur (maximale Unterkühlung) oder durch einen externen Anstoss.

Wird der Kristallisationsprozess ausgelöst, erwärmt sich das Material auf die Phasenumwandlungstemperatur und der Aggregatzustandswechsel läuft ab. Die Temperatur wird durch den Phasenwechsel über die ganze Zeit des Kristallisationsprozesses gehalten.

Abbildung 3 zeigt den Ablauf eines Aufheizvorgangs an den sich eine Abkühlphase anschliesst. Deutlich ist der Bereich der Unterkühlung zu erkennen, der in einem plötzlichen Anstieg der Temperatur auf die Phasenumwandlungstemperatur endet. Nach ausgelöster Kristallisation wird diese Temperatur erst verlassen, wenn eine vollständig feste Phase erreicht ist. Der Vorgang kann durchaus ein lokales Phänomen in einem Apparat darstellen, wie Messungen an einem Prototypen des IEFE erkennen lassen. Es hat sich gezeigt, dass weder eine schlagartig eintretende noch eine im gesamten PCM-Bereich gleichmässig verlaufende Phasenumwandlung stattfindet. Hier liegen technische Herausforderungen für den Apparatebauer, um eine Wärmeauskopplung bei konstanter Temperatur realisieren zu können.

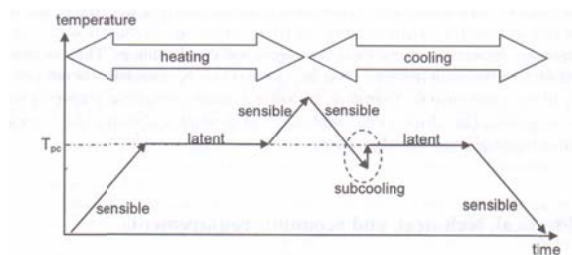


Abbildung 3: Schematischer Temperaturverlauf einer Heizphase mit anschließender Abkühlung [1]

Die Menge der Wärmeenergie, welche aus der Phasenumwandlung gewonnen werden kann, entspricht der freiwerdenden Umwandlungsenthalpie nach **Gleichung 2**.

Die spezifische Schmelzenthalpie Δh ist materialabhängig. Je grösser diese spezifische Enthalpie, desto grösser ist die freiwerdende Energie. Die freiwerdende Energie ist jedoch noch von der Unterkühlung der Schmelze abhängig. Die Temperaturdifferenz zwischen der unterkühlten Schmelze und der tatsächlichen Schmelze bedeutet einen Enthalpieverlust. Der Betrag dieses Verlustes kann gemäss **Gleichung 1** berechnet werden. Damit diesem Verlust entgegen gewirkt werden kann, muss die Unterkühlung der

Schmelze möglichst gering bleiben. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Wärmeleitfähigkeit. Es reicht nicht, Wärme freizusetzen - sie muss auch effizient übertragen werden können. Damit ein effizienter Wärmeaustausch stattfinden kann, z.B. in einem Wärmetauscher, muss das PCM eine hohe thermische Leitfähigkeit in der flüssigen und in der festen Phase aufweisen.

Unterkühlung

In den meisten Fällen ist die Unterkühlung ein unangenehmer Nebeneffekt, da mit ihr auch ein Verlust entsteht. Es gibt jedoch Fälle, in denen diese Eigenschaft genutzt wird; ein Beispiel sind Wärmekissen. Sie besitzen einen Schmelzpunkt von bis zu 60 °C. Nach der Verflüssigung bei ca. 100°C lässt man sie auf Umgebungstemperatur abkühlen. Die Temperatur fällt um mehr als 35° C unter den Schmelzpunkt, ohne dass es zu einer Kristallisation des PCM kommt. Erst das Durchdrücken eines Metallplättchens ergibt eine Druckschwankung, welche die Keimbildung auslöst. Das PCM beginnt zu kristallisieren und das Wärmekissen erwärmt sich wieder auf die Schmelztemperatur - es gibt die gespeicherte Wärme ab. Dies ist ein Beispiel, bei welchem der entstehende Verlust durch die Unterkühlung erwünscht ist und eine Langzeitspeicherung der latenten Wärme bei Umgebungstemperatur im Vordergrund steht.

In der Gebäudetechnik soll z.B. der Verlust jedoch so gering wie möglich sein, damit eine hohe Leistungsziffer erreicht werden kann. Es wird daher angestrebt, die Unterkühlung so gering wie möglich zu halten. In den meisten Fällen werden den PCM spezielle Zusätze beigemischt. Diese Zusätze werden im Englischen *nucleator* genannt, was so viel wie *Keimbilder* bedeutet. Sie können die Unterkühlung in den meisten Fällen auf wenige Grad Celsius verringern. Ihr kristalliner Aufbau entspricht nach Oriwol [4] dem des PCM, so dass der Keim des PCM auf dem Keim des Zusatzes wachsen kann. Die ähnliche Kristallstruktur bringt jedoch auch vergleichbare Eigenschaften bei der Schmelztemperatur mit sich. Die Schmelztemperaturdifferenz liegt in den meisten Fällen bei nicht mehr als 20 °C.

Eine weitere Möglichkeit dieser Unterkühlung entgegenzuwirken, ist dafür zu sorgen, dass an einer Stelle des Behälters ständig ein Teil des PCM kristallisiert bleibt. Dies bildet die Grundlage für die Keimbildung der restlichen Schmelze, sobald diese unter ihren Schmelzpunkt gelangt. Dazu kann z.B. ein Peltier-Element verwendet werden.

Wärmeleitfähigkeit

Damit die gespeicherte Wärme oder Kälte genutzt werden kann, muss sie z.B. über einen Wärmetauscher abgeführt werden. Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit das Vermögen eines Stoffes Wärme mittels

Wärmeleitung zu transportieren. Alle nichtmetallischen Flüssigkeiten weisen eine tiefe Wärmeleitfähigkeit auf. Dies kann bei Wärmespeichern zu Problemen führen. Eine Möglichkeit diese Eigenschaft gezielt zu verändern, ist ein Material mit höherer Wärmeleitfähigkeit beizumischen. Dies führt jedoch dazu, dass die Konvektion in der flüssigen Phase reduziert wird, was wiederum einer Gleichverteilung der Temperatur im Wege steht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das PCM in einen Metallschaum oder einer Graphit-Matrix einzulagern. Dadurch kann die Wärmeleitfähigkeit erheblich verbessert werden.

4. Anforderungen an Materialien

Die folgenden Anforderungen sind durch Mehling und Cabeza [1] und durch die ZAE Bayern [2] festgelegt worden.

Physikalische Anforderungen

- Phasenumwandlungstemperatur: Sie muss auf die Anwendung abgestimmt sein.
- Phasenumwandlungsenthalpie: Sie ist entscheidend für eine grosse Energiedichte des Speichers.
- Zyklus-Stabilität: Die Phasenumwandlung muss eine hohe Wiederholgenauigkeit aufweisen, damit ein optimaler Prozess gewährleistet werden kann.
- Unterkühlung: Sie sollte möglichst gering ausfallen, damit der Verlust klein gehalten werden kann.
- Wärmeleitfähigkeit: Um einen möglichst effizienten Prozess zu gewährleisten, sollte das PCM eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Technische Anforderungen

- Volumenänderung: Sie sollte möglichst gering sein, damit kompakte Speicher gebaut werden können.
- Chemische Stabilität: Ausgelegt auf das jeweilige Einsatzgebiet, muss sie gewährleistet werden.
- Korrosivität: Eine geringe Korrosivität verringert die Anforderungen an die Lagerung der PCMs.
- Je nach Einsatzgebiet müssen die Materialien ungiftig und nicht brennbar sein.

Ökonomische Anforderungen

- Preis: Damit ein Stoff wirtschaftlich eingesetzt werden kann, sollte er günstig sein.
- Handling und Verarbeitung: Ein einfaches Handling und eine einfache Verarbeitung ermöglichen Preisenkungen.
- Verfügbarkeit der Materialien: Sie sollte möglichst hoch sein, denn sie hat einen direkten Einfluss auf die Preisbildung.
- Rezyklierung: Sie ist ein wichtiger ökonomischer wie auch ökologischer Punkt.

5. Stoffe und Stoffgrößen

Die wichtigsten Eigenschaften, welche ein PCM bestimmen, sind die Schmelztemperatur und die Schmelzenthalpie. In **Abbildung 4** hat ZAE Bayern [2] einen Überblick über die verschiedenen Materialklassen zusammengestellt.

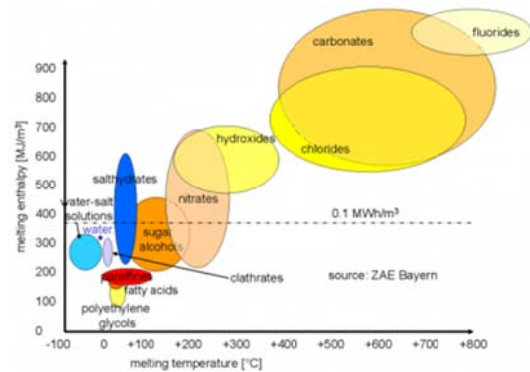


Abbildung 4: Materialklassen und typische Temperaturbereiche von eingesetzten PCM [2]

Die dargestellten Stoffe lassen sich wie folgt beschreiben [1][2]:

Eutektische Salzwasser-Lösungen

Die Salzwasser-Lösungen bestehen aus zwei Stoffen. Dabei ist es wichtig, eutektische Lösungen zu verwenden. Die Komponenten eines solchen Systems stehen in einem definierten Mischverhältnis, sodass die ganze Lösung bei einer bestimmten Temperatur schmilzt oder erstarrt. Durch Salzzusätze sinkt die Schmelztemperatur des Wassers - sie liegt somit immer unter 0°C. Auch die Schmelzenthalpie verringert sich. Salzwasser-Lösungen besitzen eine hohe chemische Beständigkeit, können aber bspw. bei Metallen Korrosion hervorrufen. Es gibt viele Anlagen bei denen diese Lösungen eingesetzt werden; nicht zuletzt, da sie ungiftig sind.

Salzhydrate

Salzhydrate bestehen ebenfalls aus Salz und Wasser. Das Wasser ist jedoch, im Gegensatz zu Salzwasser-Lösungen, im Salz gebunden. D.h. es ist in einem Kristallgitter eingelagert. Da diese Materialien aus mehreren Phasen bestehen, können sich durch den Schmelz- und Erstarrungsvorgang die Phasen trennen. Dies beeinträchtigt die Zyklus-Stabilität. Die Salzhydrate decken einen Temperaturbereich von 5 °C bis 120 °C ab. Die meisten Stoffe dieser Klasse weisen jedoch eine hohe Unterkühlung auf. Diese kann bis zu 80 K betragen. Salzhydrate können mit Metallen korrosiv reagieren. Die sicherheitstechnischen Eigenschaften können stark variieren; sie müssen bei der Auswahl speziell betrachtet werden.

Salze

Salze besitzen typischerweise Schmelztemperaturen über 150 °C. Sie weisen wegen der hohen Schmelztemperaturen eine grosse Schmelzenthalpie auf. Die Unterkühlung beträgt bei den meisten Salzen nur wenige Kelvin und die chemische Beständigkeit ist gut. Salze können eine korrosive Wirkung auf Metalle haben.

Anorganische Mischungen

Anorganische Mischungen wurden entwickelt, um die Eigenschaften einzelner Materialien zu verbessern. Dabei wurden z.B. Salze mit Salzhydraten, verschiedene Salzhydrate oder Salze miteinander vermischt. Hier kann bereits das Beimengen von kleineren Mengen eines Zusatzstoffes in einen Grundstoff eine deutliche Veränderung der Eigenschaften bewirken. Die Dichte der Materialien ist relativ gross, ähnlich wie bei den Zuckeralkoholen.

Paraffine

Paraffine bestehen aus Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen. Ihre Schmelztemperaturen nehmen mit steigender Anzahl an C-Atomen zu und reichen von 6 °C bis zu 135 °C. Sie sind sehr reaktionsträge und wasserunlöslich. Im Gegensatz zu den salzbasierten Stoffen haben Paraffine keine korrosive Wirkung auf Metalle. Die Nachteile liegen jedoch in der guten Brennbarkeit und der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von ca. 0.26W/mK [8].

Fettsäuren

Fettsäuren folgen der chemischen Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$. Die Eigenschaften sind vergleichbar mit denen der Paraffine. Die Schmelztemperatur steigt ebenfalls bei steigender Kettenlänge. Sie zeigen eine geringe Unterkühlung und eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Die Kompatibilität von Fettsäuren mit Metallen ist schlechter als bei Paraffinen.

Zuckeralkohole

Die Klasse der Zuckeralkohole ist relativ neu und es liegen wenige Informationen vor. Die Schmelztemperaturen liegen zwischen 90 °C und 190 °C. Ein deutlicher Nachteil liegt in der Dichte. Wie bei den anorganischen Stoffen ist die Dichte grösser als bei den anderen Stoffklassen. Zusätzlich weisen die Zuckeralkohole den Effekt der Unterkühlung auf.

Polyethylen-Glykol

Polyethylen-Glykole (PEG) sind Polymere. Wie bei den Zuckeralkoholen fehlen bei diesen Stoffen genaue Angaben über ihre Eigenschaften.

6. Aktuelle Anwendungen

Für technische Anwendungen in Gebäuden, d.h. für Raumheiz oder -kühlssysteme bietet [6] eine aktuelle Zusammenstellung der Anwendungen. Dies betrifft sowohl die Beimischung von PCM in Baustoffe, wie auch die Konstruktion von Kühldecken oder Kombinationen von PCM mit thermoaktiven Bauteilsystemen. Neue Anwendungen, die auf die grosse Wärmekapazität von PCM zielen, sehen den Einsatz von PCM-Slurries vor, d.h. PCM direkt in das Wärmeträgermedium eingelagert und als flüssig-förderbares Fluid verwendbar.

In der folgenden Berechnung wird die Menge eines bestimmten PCM für ein sehr gut isoliertes Einfamilienhaus berechnet, welche benötigt wird, um damit ein Jahr heizen zu können. Die benötigte Energie wird aus dem Ölverbrauch eines Brennwertkessels berechnet, wie er zurzeit häufig verbaut wird.

Annahmen:

- Ölverbrauch: $V = 1'000 \frac{\text{l}}{\text{a}}$
- Wirkungsgrad Brennwertkessel: $\eta = 60 \%$

Stoffbezogene Grössen

- Heizwert von Erdöl: $H_i = 10.08 \frac{\text{kWh}}{\text{l}}$
- Verwendetes PCM: Salzhydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Schmelzenthalpie des PCM: $h = 280 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
- Dichte des PCM: $\rho = 1'500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Berechnung der abgegebenen Heizleistung des Erdöls

$$\dot{Q} = H_i \cdot V \cdot \eta = 10.08 \frac{\text{kWh}}{\text{l}} \cdot 1'000 \text{ l} \cdot 0.6 = 6'048 \text{ kWh} = 217,73 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Benötigte Menge an Salzhydrat

$$m = \frac{\dot{Q}}{h} = \frac{217,73 \cdot 10^5 \text{ kJ}}{280 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 77'760 \text{ kg}$$

Benötigtes Volumen Salzhydrat

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{77'760 \text{ kg}}{1'500 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 51,84 \text{ m}^3$$

Daraus folgt, dass ein Volumen von 51,84 m³ Salzhydrat nötig wäre, um ein Einfamilienhaus ein Jahr lang zu heizen, vorausgesetzt der Speicher kann komplett geladen werden. Damit dies überhaupt möglich wäre, müsste der Speicher in kleine, voneinander getrennte Speicher aufgeteilt werden, welche einzeln geladen und wieder entladen werden könnten. Geht man davon aus, dass dieser Speicher mittels Sonnenkollektoren geladen werden soll, so stellt sich die Frage wie lange das Laden eines solchen Speichers dauern würde.

Benötigte Zeit eines Ladevorgangs

Der Ladevorgang des zuvor berechneten Speichers, soll mittels Energie aus Sonnenkollektoren gespeist werden. Gemäss Angaben des Swiss Institute of Science, Research and Engineering (S.I.S.R.E.) [3] geben Sonnenkollektoren eine Wärmeleistung von 500 W/m^2 ab.

Daten der Sonnenkollektoren (gem. S.I.S.R.E.)

- Leistung der Sonnenkollektoren:

$$Q_{\text{pro m}^2} = 500 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

- Jährliche Leistung:

$$\dot{Q}_{\text{pro m}^2, \text{Jahr}} = 500 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2 \text{a}}$$

Annahmen:

- Fläche an Solarzellen: $A = 16 \text{ m}^2$
- Benötigte Leistung: $\dot{Q} = 6'048 \text{ kWh}$

Berechnung der abgegebenen Leistung

$$\dot{Q}_{\text{Sonnenkol.}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Sonnenkol.}}}{\text{m}^2} \cdot A = 500 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot 16 \text{ m}^2 = 8'000 \text{ W} = 8 \text{ kW}$$

Benötigte Ladezeit

$$t = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{\text{Sonnenkol.}}} = \frac{6'048 \text{ kWh}}{8 \text{ kW}} = 756 \text{ h}$$

Voraussichtliche jährliche Wärmeenergie aus den Sonnenkollektoren:

$$\dot{Q}_{\text{ges.}} = \dot{Q}_{\text{pro m}^2, \text{Jahr}} \cdot A = 500 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2 \text{a}} \cdot 16 \text{ m}^2 = 8'000 \frac{\text{kWh}}{\text{a}}$$

Um den ganzen Speicher mit 16 m^2 Sonnenkollektorfläche komplett zu laden, würden 756 Stunden nötig sein. Da die Sonne aber nicht solange an einem Stück scheint, ist es wichtig den Speicher, wie zuvor bereits erwähnt, in kleinere Einzelspeicher zu unterteilen. Das bringt den Vorteil mit sich, dass die kleinen Speicher fertig durchgeladen werden und nicht der ganze Speicher nach Sonnenuntergang gleich wieder auskristallisiert.

7. Experimentelle Modellversuche

Um sich selber einen Überblick zu verschaffen, wurde ein kleines, stark vereinfachtes Modell eines Latentwärmespeichers gebaut. Mit Hilfe dieses Modells sollte der Vorgang, welcher sich beim Laden und Entladen in einem solchen Speicher abspielt, aufgezeigt werden (vgl. Abbildung 3). Aus diesem Grund wurde die Aussenschale des Speichers aus durchsichtigem Plexiglas gefertigt, damit das Auskristallisieren gut beobachtet werden konnte.

Aufbau des Modellspeichers, Messdatenerfassung

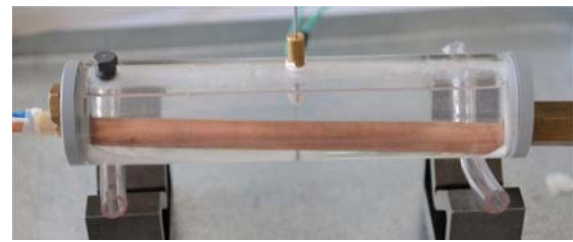


Abbildung 8: Abbildung des eigenen Modellspeichers

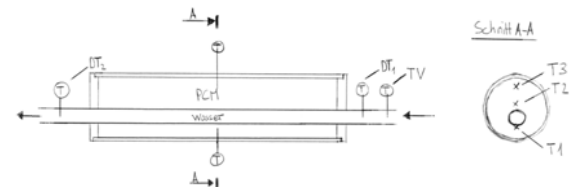


Abbildung 9: Skizze des eigenen Modellspeichers

Wasser wird über einen Verbindungsschlauch zum Modell-Latentwärmespeicher geführt. Je nach Lade- oder Entladevorgang wird heisses oder kaltes Wasser zum Speicher geleitet. Der Modell-Latentwärmespeicher selber besteht aus einem Kupferrohr, welches exzentrisch durch einen Plexiglasbehälter geführt wird (Abbildung 8). Innerhalb des Plexiglasbehälters ist das PCM gelagert, welches beim Ladevorgang schmilzt und somit Wärme aufnimmt und beim Entladevorgang auskristallisiert und Wärme abgibt. Weiter kann der Temperaturverlauf über die Zeit, beim Lade- und Entladevorgang, mit drei unterschiedlich tief eingefahrenen Temperatursensoren im Speicher (T1, T2, T3), einem Temperatursensor am Eintritt für die Vorlauftemperatur (TV) und je einem Temperatursensor beim Ein- und Austritt (DT1, DT2), welche eine Temperaturdifferenzmessung des Speichers möglich machen, aufgezeichnet werden (Abbildung 9). Das abgekühlte oder aufgewärmte Wasser verlässt den Modell-Latentwärmespeicher über einen Verbindungsschlauch und fliesst in den Abfluss.

Versuchsdurchführung

Bevor mit der Versuchsdurchführung begonnen werden kann, muss der ganze Speicher geladen oder anders ausgedrückt, das komplette PCM verflüssigt werden. Bei diesem experimentellen Modellversuch wird die Wärme aus dem Heisswassernetz (ca. $55 \text{ }^\circ\text{C}$) über den Verbindungsschlauch zum Speicher geführt, welche dort das PCM erwärmt und somit verflüssigt. Mittels Sprungantwort soll das Verhalten des Modellspeichers aufgezeichnet werden. Im geladenen Zustand beträgt die Temperatur des PCM ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nun wird die Wasserzufuhr von heiss (ca. $55 \text{ }^\circ\text{C}$) auf kalt (ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$) gestellt und die Messung der Sprungantwort beginnt (Abbildung 10). Insgesamt werden während der Messung fünf Temperaturen über der Zeit aufgezeichnet. Drei davon messen die Temperatur im

Speicher in unterschiedlichem Abstand zum Kupferrohr, einer misst die Vorlauftemperatur des Wassers und zwei sind zur Temperaturdifferenzmessung über den Speicher miteinander verbunden. Diese Messdaten werden aufgezeichnet, ins Excel exportiert und zu einem Diagramm verarbeitet.

Der Sprung wurde für zwei unterschiedliche Volumenströme $V_1 = 0.133 \text{ l/s}$ und $V_2 = 0.013 \text{ l/s}$ verwendet und die daraus resultierenden Sprungantworten in zwei Diagrammen ausgewertet. Zur Beurteilung der Wärmeverluste an die Umgebung durch die fehlende Isolation wurde das Modell in einem dritten Versuch isoliert. Der Einfluss war bei diesem stark vereinfachten Modell minimal, deshalb wird auf diesen an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

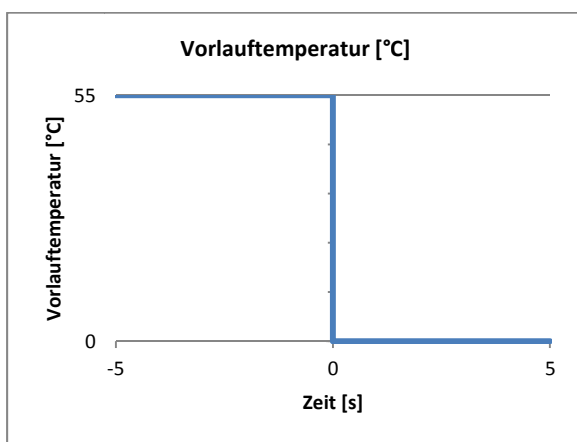


Abbildung 10: Sprung der Vorlauftemperatur

Optische Beobachtung

Damit das Geschehen, welches sich im Modellspeicher abspielt, nachvollziehbar ist, wird anhand von drei Bildern der Vorgang kurz beschrieben (0.133 l/s Wasserdurchsatz). In **Abbildung 11** sieht man den Modellspeicher kurz vor dem Sprung ($t < 0$), das heisst es wird konstant Warmwasser über das Wasserleitungsnetz zum Modellspeicher zugeführt und heizt auf diese Weise den Speicher auf. Diese zugeführte Wärme hat das PCM komplett verflüssigt und somit den Modellspeicher geladen.

Wird nun der Sprung durchgeführt, das heisst die Vorlauftemperatur schlagartig von ca. 55 °C auf ca. 10 °C abgesenkt, so wird dem Modellspeicher die gespeicherte Wärme entzogen und der Entladevorgang beginnt. Bereits nach ca. 3 Min. wird erkennbar, dass sich am Kupferrohr eine Kristallisationsschicht aufbaut und somit dem PCM an dieser Stelle bereits ein Teil der gespeicherten Wärme über den Phasenübergang entzogen wurde (**Abbildung 12**).

Diese Schicht wächst nun vom Kupferrohr nach ausen und entzieht auf diese Weise dem Modellspeicher die enthaltene Wärme (vgl. **Abbildung 13**). Mit fortlaufender Zeit kristallisiert immer mehr und mehr PCM aus bis der ganze Modellspeicher oder anders gesagt das im Speicher enthaltene PCM komplett

auskristallisiert ist. Ist alles PCM auskristallisiert, so kann lediglich noch der sensible Wärmeanteil aus dem festen Speichermaterial entzogen werden.

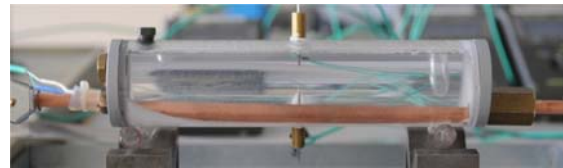


Abbildung 11: Modellspeicher geladen, PCM flüssig, $t < 0$

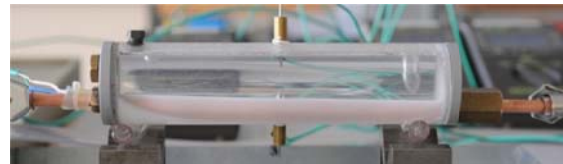


Abbildung 12: Entladung, $t = 3 \text{ min}$, PCM kristallisiert aus

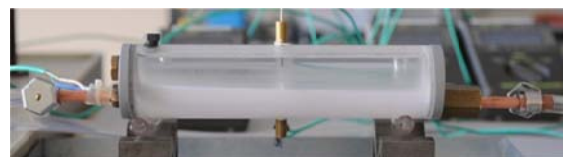


Abbildung 13: Entladung, $t = 10 \text{ min}$, PCM kristallisiert aus

Messresultate

Es wurden zwei Sprungantworten mit gleichem Temperatursprung, jedoch mit unterschiedlichen Wasservolumenströmen aufgezeichnet. Diese beiden Sprungantworten werden im Folgenden behandelt.

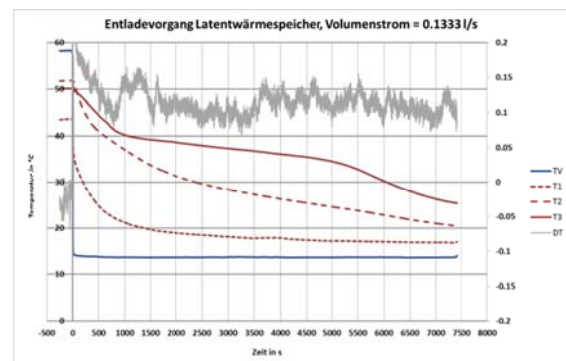


Abbildung 14: Sprungantwort Modelllatentwärmespeicher, Volumenstrom = 0.1333 l/s

In **Abbildung 14** ist die Sprungantwort, welche durch den Sprung der Vorlauftemperatur (TV von ca. 55 °C auf ca. 10 °C) ausgelöst wurde, dargestellt. Abhängig von der Zeit sind vier weitere Temperaturverläufe aufgezeichnet worden: drei Temperaturen im Speichermaterial mit unterschiedlichem Abstand zum Wärmeübertrager (T1, T2, T3) sowie die Temperaturdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf (DT).

Die Temperatur T1, welche sich in unmittelbarer Nähe zum Wärmeübertrager (Kupferrohr) befindet, weist unmittelbar nach dem Sprung einen starken Temperaturabfall auf, der asymptotisch auf eine Endtemperatur von ca. 17 °C zuläuft. Der Verlauf lässt keinen latenten Bereich erkennen, welches verschie-

dene Ursachen haben kann, z.B. wird dem PCM durch die hohe Temperaturdifferenz vor und nach dem Sprung sehr viel Wärme in kürzester Zeit entzogen, so dass dem PCM die Vorlauftemperatur von ca. 10 °C richtiggehend aufgezwungen und der Latentbereich sehr schnell durchlaufen wird.

Ein ähnliches Verhalten wie die Temperatur T1, jedoch leicht abgeschwächt, weist die Temperatur T2 auf. Ihr Abstand zum Wärmeübertrager ist deutlich grösser und erklärt daher den weniger schnell abfallenden Temperaturverlauf.

Einzig die Temperaturmessstelle T3 zeigt latentes Verhalten. Ihre Messposition liegt mit dem grössten Abstand vom Wärmeübertrager entfernt und kristallisiert dementsprechend auch als letzte aus, was deutlich am Temperaturverlauf erkannt werden kann. Nach zuerst stark abfallendem Temperaturverlauf flacht die Steigung ab und bleibt dann näherungsweise auf konstanter Temperatur, bevor sie wieder in den sensiblen Bereich zurückfällt und den Rest der Wärme abgibt.

Die Werte der Temperaturdifferenzmessung DT über den Speicher, also dem Vor- und Rücklauf, sind so klein, dass diese beinahe noch in den Messfehler hineinfallen und somit keine Aussage über die Wärmeauskopplung des Modellspeichers erlauben.

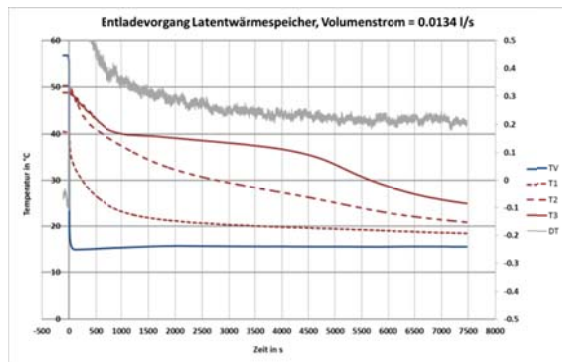


Abbildung 15: Sprungantwort Modelllatentwärmespeicher, Volumenstrom = 0.0134 l/s

Das Gleiche wie für **Abbildung 14** gilt auch für **Abbildung 15**. Es wurde einzig der Vorlaufvolumenstrom um ca. das 10-fache verkleinert. Es hat sich gezeigt, dass das Verhalten des Speichers dasselbe ist wie zuvor in **Abbildung 14**, das heisst die Temperaturverläufe T1, T2 und T3 sind sich sehr ähnlich und pendeln sich ungefähr bei den gleichen Endtemperaturen ein. Einzig die ausgekoppelte Temperaturdifferenz des Speichers hat ca. um das Doppelte zugelegt von ursprünglich 0.1 °C auf 0.2 °C. Diese Steigerung spielt sich aber in einem solch kleinen Temperaturbereich ab ($\Delta T = 0.1$ °C), dass viele andere Faktoren, wie z.B. die Messgenauigkeit der Sensoren eine starke und nicht zu vernachlässigende Rolle spielen dürften.

Beurteilung der Messresultate

Bei dem ausgemessenen Modelllatentwärmespeicher handelt es sich um einen sehr stark vereinfachten Speicher. Bei den heute käuflichen Systemen wird alles daran gesetzt, die Wärmetauschereigenschaften so optimal wie möglich zu gestalten. Um aber erste Messungen und vor allem die Problematik hinter der Latentwärmespeichertechnik zu verstehen, reicht ein vereinfachtes Modell aus. So dürfen die aufgezeichneten Temperaturgrössen nicht aufgrund ihrer absoluten Werte beurteilt werden, sondern müssen anhand Trends und Verläufen gedeutet werden.

Weiter konnten andere Aspekte, welche bei der Latentwärmespeichertechnik von Bedeutung sind beobachtet werden: so z.B. das Berücksichtigen der Volumenänderung im flüssigen und festen Zustand des PCM, die verschiedenen Herausforderungen der Materialforschung im Bereich der PCMs sowie der nicht zu vernachlässigende konstruktive Aufwand für den Speicherbau und das damit verbundene Wärmeübertragungssystem.

8. Ausblick

Das Potenzial der Nutzung von latenter Wärme liegt vornehmlich in den Bereichen der kurz- und langzeitigen Wärmespeicherung.

Kurzzeitige Wärmespeicherung bedeutet, dass Wärmeenergie am Tag gewonnen und gespeichert wird und in der Nacht wieder genutzt werden kann. Dabei kann am Tag, z.B. durch Sonnenkollektoren, Wärme in einen Latentwärmespeicher geleitet werden und in der Nacht, wenn keine Sonnenenergie mehr vorhanden ist, wieder genutzt werden. Diese Technologie ist vergleichbar mit einem normalen Wasserspeicher, welcher durch Sonnenenergie gespeist wird. Der Unterschied liegt im Nutzungsgrad. Wird die Energie des Phasenwechsels des PCM verwendet, kann die gesamte gespeicherte Energie genutzt werden, da der Phasenwechsel auf einem konstanten Temperaturniveau stattfindet. Bei Wasser ist dies nicht der Fall. Die sensibel gespeicherte Wärme wird vom Wasser durch eine Temperatursenkung freigegeben. Die Temperatur des Wassers im Speicher gleicht sich der des Nutzwassers an. Je kleiner der Temperaturunterschied, desto kleiner ist der Wärmeaustausch. Dies bedeutet, dass nicht die gesamte gespeicherte Energie des Wassers genutzt werden kann.

Langzeitige Wärmespeicherung hat zum Ziel, die Wärme aus dem Sommer in den Winter zu übernehmen. Hierfür werden jedoch grosse Mengen an gespeicherter Energie benötigt. Der ausschlaggebende Grund für diese grosse Menge liegt in der Enthalpiedifferenz des Phasenwechsels. Alle bisher genutzten und erforschten Materialien besitzen eine relativ geringe Energiedichte. Es ist also unumgänglich grosse Mengen einzusetzen, damit die Menge an benötigter Energie gespeichert werden kann. Um diese Tech-

nologie voranzutreiben, sollte intensive Materialforschung betrieben werden. Denn würden Materialien gefunden, welche eine viel grössere Energiedichte aufweisen, könnte diese Technologie eine bedeutsame Rolle spielen.

Eine weitere Herausforderung liegt im gesamten Speicherkonzept. Es muss ein kontinuierlicher Lade- und Entladevorgang erreicht werden der partiell geladen werden kann und bei der Entladung eine konstante Wärmemenge abgibt. Damit ein stabiler und zuverlässiger Prozess erreicht werden kann, müssen viele verschiedene Module gekoppelt werden. Der gesamte Speicher muss in verschiedene Einheiten aufgeteilt werden, welche einzeln ge- und wieder entladen werden können. Dazu braucht es sehr viele Wärmetauscher, um die Energie in die einzelnen Einheiten zu transportieren und wieder abzuführen. Zusätzlich wird eine grosse Sonnenkollektorfläche benötigt, damit der Speicher geladen werden kann. Ausserdem ist es fraglich, welche Lebensdauer ein solches Speichermaterial hat. Eine grosse Menge an Speichermaterial zu ersetzen, bringt Aufwand und Kosten mit sich. Es wird schnell deutlich, dass eine solche Anlage sehr hohe Kosten in der Anschaffung und je nach dem im Betrieb verursachen würde.

Ein weiterer Nachteil ist der benötigte Platz. Fraglich ist, ob ein Hausbesitzer bereit ist, eine solch grosse Fläche seines Kellers zu opfern. Würde wie oben erwähnt, ein neuartiges Material entwickelt und ein Speicherkonzept ausgearbeitet werden, welches mit einem Minimum an Modulen auskommen würde, könnte diese Technologie durchaus interessant für die Zukunft sein. In naher Zukunft schätzen wir das Potenzial solcher Anlagen jedoch als gering ein, da viele Fakten gegen diese Technologie der Langzeitspeicherung sprechen. Zusätzlich ist der Energieverbrauch der heutigen Häuser noch zu gross. Dieser müsste durch sehr gute Gebäudeisolationen verringert werden, damit die Anforderungen an die Latentwärmespeicher sinken würden und die Bedürfnisse erfüllt werden könnten.

9. Quellenverzeichnis

- [1] Mehling, H. und L. Cabeza: *Heat and Cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [2] Bayrisches Zentrum für angewandte Energieforschung [ZAE Bayern], (2007). *Latentwärmespeicher*. Bayern: Dr. Mehling, H. Gefunden am 23. Februar 2009 unter <http://www.zae-bayern.de/deutsch/abteilung-1/arbeitsgebiete/latentwaermespeicher/einfuehrung.html>
- [3] Swiss Institute of Science, Research and Engineering [S.I.S.R.E.]. *Übersicht Solare und regenerative Energietechnologien*. Gefunden am 02. Mai 2009 unter <http://www.sisre.ch/doc/Sisre-238.htm>
- [4] Technische Universität Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau, (2008). *Natri-*

umacetat als Latentwärmespeicher – Thermodynamische und kristallographische Betrachtung zur Funktionsweise eines Wärmekessens. Freiberg: Oriwol, D. Gefunden am 23. Februar 2009 unter

<http://www.geo.tu->

[freiberg.de/Hauptseminar/2008/Daniel_Oriwol.pdf](http://www.geo.tu-freiberg.de/Hauptseminar/2008/Daniel_Oriwol.pdf)

- [5] Alfred Schneider GmbH. *Latentwärmespeicher LWS 750*. Gefunden am 23. Februar 2009 unter <http://www.alfredschneider.de>
- [6] FIZ Karlsruhe: *Latentwärmespeicher in Gebäuden*. BINE Themeninfo1/2009.
- [7] Dötsch, C. und L. Huang: *PCM Slurries als Hochleistungs-Kältespeicher / Kälteträger* im Tagungsband: *Statusseminar Thermische Energiespeicherung – mehr Energieeffizienz zum Heizen und Kühlen*, 2.-3. November 2006, Freiburg.
- [8] ChemGapedia. *Wärmeleitfähigkeit von Stoffen*. Gefunden am 29. September 2011 unter http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/1/pc/pc_09/pc_09_01/pc_09_01_01.vlu/Page/vsc/de/ch/1/pc/pc_09/pc_09_01/pe_09_01_02.vscml.html