

Block 3 - Latentspeicher

FORSCHUNGSNETZWERK LWSNet: GRUNDLAGENASPEKTE IN DER AKTUELLEN PCM-FORSCHUNG

Hans-Peter Ebert
Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern)
Am Hubland , 97074 Würzburg
Tel.: +49-931 / 70564-34, Fax: +49-931 / 70564-60
E-Mail: ebert@zae.uni-wuerzburg.de
Internet: www.lwsnet.info

Die Zielsetzung der Bundesrepublik Deutschland zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Brennstoffe und zum Klimaschutz erfordert im verstärkten Umfang die Nutzung erneuerbarer Energien und die Einführung neuer Technologien zur rationellen Energienutzung. Dies gibt der Querschnittstechnologie Energiespeicherung eine besondere Bedeutung.

Eine verstärkte Nutzung erneuerbarer Energien, eine effizientere Abwärmenutzung sowie ein konsequenter Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung werden ohne die Entwicklung effizienter Wärmespeichertechnik nur schwer realisierbar sein. Dabei ist eine effiziente Speichertechnik notwendig, um zum einen das zeitliche und räumliche Missverhältnis von Angebot und Nachfrage auszugleichen und andererseits durch Gewährleistung optimaler Betriebszustände energieeffiziente thermische Prozesse zu ermöglichen. Dazu einige Beispiele [**FVS**]:

- Speicherung von solarer Wärme im Niedertemperaturbereich: Durch den zentralen und dezentralen Einsatz von Phasenwechselmaterialien im Gebäudebereich gelingt es, über ausreichend große Tageszeiträume ein angenehmes Raumklima zu schaffen, Temperaturspitzen werden vermieden und Heiz- und Kühlenergie wird eingespart. Wird die Kälte der Nacht zum Kühlen am Tag gespeichert, so kann auf eine aktive Kälteerzeugung teilweise oder ganz verzichtet werden.
- Speicherung von solarer Wärme im Hochtemperaturbereich: Durch den Einsatz von Phasenwechselmaterialien kann bei solaren Kraftwerken die Erzeugung von Prozesswärme und Strom bis in die Abend- und Nachtstunden hinein gewährleistet werden. Dabei ist neben der zeitlichen Verschiebung von Wärmeerzeugung und -bedarf ebenso die relative Temperaturkonstanz der entnommenen Wärme für eine energetisch optimale Nutzung der Wärme wichtig.
- Nutzung von industrieller Abwärme bei Batch-Prozessen: Regeneratoren, d.h. diskontinuierlich arbeitende Wärmetauscher, wie beispielsweise Winderhitzer in der Stahlindustrie, können mittels Hochtemperatur-PCM thermisch träger ausgelegt und als Wärmespeicher eingesetzt werden, um industrielle Prozesswärme rationeller zu nutzen.

Für die effiziente Speicherung von Wärme oder Kälte sind Latentwärmespeicher besonders geeignet, da sie eine Phasenumwandlung (z.B. fest/flüssig: Schmelzen) eines Phasenwechselmaterials (engl. „Phase Change Material“ - PCM) ausnutzen und hierdurch große Wärmemengen in einem schmalen Temperaturbereich um den Phasenübergang speichern können. Gegenüber konventionellen sensiblen Wärmespeichern wie Flüssigkeitstanks sind mit PCM-Speichern hohe Energiedichten bei weitgehend konstanter Betriebstemperatur realisierbar. Damit lassen sich große Energiemengen reversibel und mit hohem Wirkungsgrad speichern. So kann bei moderaten Temperaturänderungen, z.B. von 10 K im Vergleich zur konventionellen Wärmespeicherung mittels fühlbarer Wärme beim Schmelzvorgang eine 10 bis 20-fach höhere Wärmespeicherdichte erzielt werden. Wegen dieser Vorteile wurden in den letzten Jahren verstärkt Anstrengungen für eine technische Realisierung von Latentwärmespeichern gemacht. Für den Anwendungsbereich bis ca. 110°C, z.B. zur Heizung und Klimatisierung, wurden Paraffine, Fettsäuren und Salzhydrate entwickelt. Für den Bereich höherer Temperaturen $100^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$, wie sie bei der Speicherung industrieller Prozesswärme und im Bereich Kraftwerkstechnik auftreten, wurden zahlreiche Alkali- und Erdalkalisalzsysteme als potenzielle Speichermedien identifiziert.

Das wesentliche Problem bei der technischen Umsetzung der Latentwärmespeicherung liegt zunächst in dem unzureichenden Wärmetransport zwischen dem Speichermedium (PCM) und dem Wärmeträgerfluid, welches das erforderliche Interface zwischen dem jeweiligen Anwendungsprozess und dem Speicher darstellt. Hauptgrund hierfür ist die im Allgemeinen niedrige Wärmeleitfähigkeit der organischen oder anorganischen Speichermedien, vorhandene Wärmeübergangswiderstände und eine zu geringe Wärmetauscherfläche.

Zur Überwindung dieser Wärmetransportlimitierung wurden zwei Strategien in der angewandten Forschung vorangetrieben [**Mehling et al.**]:

1. Mikroverkapselung organischer Speichermedien (Paraffine als PCM und organische Verkapselung) und deren Einbindung in eine wärmeleitende Matrix. Die zur Verfügung stehende Wärmetauscherfläche pro Speichervolumen ist in der Regel umgekehrt proportional zur charakteristischen Confinement-Dimension (z.B. Rohrdurchmesser bei Rohrwärmetauscher oder Durchmesser einer PCM-Mikroverkapselung). Demzufolge lässt sich beim Übergang vom Zentimeter- in den Submillimeterbereich beim Durchmesser der Verkapselung das Interface-zu-Speicherverhältnis um einen Faktor 100 und mehr vergrößern. Damit ließe sich die vorhandene Speicherkapazität bei hohen Lade- und Entladeleistungen vollständig nutzen.
2. Realisierung von hochleitfähigen Verbundmaterialien auf Basis von expandiertem Graphit mit infiltriertem Speichermedium (bisher im Wesentlichen Paraffin).

Bisher konnten organische PCM bereits erfolgreich in solche Systeme integriert werden, allerdings besitzen organische Speichermedien wie Paraffine eine Reihe schwerwiegender Nachteile: ihr stark begrenztes Einsatzpotenzial aufgrund ihrer Brennbarkeit, ihre zu hohen Materialkosten, die im Vergleich zu Salzen und Salzhyd-

raten geringen volumenspezifischen Schmelzwärmen sowie die fehlende thermische Stabilität bei Temperaturen größer 100°C.

Für die Entwicklung marktfähiger Wärmespeicher ist daher eine Erweiterung der PCM-Technologie auf anorganische PCM-Komponenten mit deutlich erhöhter Wärmeleitfähigkeit wünschenswert. Hierzu sind mikroverkapselte Salze und Salzhydrate mit anorganischer Kapselung und hochleitfähige Graphit/Salz-Verbundsysteme zu entwickeln.

Das zweite, wichtige Problemgebiet beim Einsatz von Salzen und Salzhydraten als PCM ist das grundlegende Problem der Unterkühlung, d.h. die Kristallisation und somit die Freisetzung der gespeicherten Wärme wird erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei der Einspeicherung ausgelöst. Beim Entladen eines Wärmespeichers hat dies zur Folge, dass die gespeicherte Wärme erst freigesetzt wird wenn z.B. am Wärmeübertrager ausreichend tiefe Temperaturen erreicht werden. Die Freisetzung erfolgt also zeitlich verzögert oder, falls eine ausreichend niedrige Temperatur nicht erreicht wird, gar nicht. Man versucht üblicherweise, durch Zugabe anorganischer Feststoffe die Keimbildung zu beschleunigen und damit die kinetische Hemmung zu überwinden. Mittels High-throughput-Technik lassen sich zwar empirisch keimbildende Substanzmischungen auffinden, das Verfahren stellt aber lediglich eine beschleunigte Trial and Error Methode dar, um aus Millionen von Möglichkeiten wenige geeigneten Kandidaten zu identifizieren [**Mehling et al., Rudolph**]. Zum grundlegenden Verständnis des Keimbildungsprozesses, welches eine zielgerichtete Suche erlaubt, sind allerdings noch viele Fragen offen.

Im Rahmen des Forschungsnetzwerkes LWSNet werden damit verbundene grundlegende Fragestellungen zum Einsatz von anorganischen Latentwärmespeichermaterialien (PCM = Phase Change Material) als Wärmespeichermedien bearbeitet. Diese Fragestellungen haben sich aus den im Wesentlichen anwendungsbezogenen Arbeiten der Projektpartner in den vergangenen Jahren als offene, grundlegende Schlüsselfragen herauskristallisiert.

Als zentrale Probleme sind dabei zu nennen:

- die zu geringen Lade- und Entladeleistungen von PCM-Speichern aufgrund eines zu kleinen Oberflächen zu Volumen-Verhältnisses, sowie der unzureichenden Wärmeleitfähigkeit der PCM und
- die aufgrund mangelhafter Kristallisationsauslösung auftretenden Unterkühlungseffekte, welche eine nicht temperaturgenaue Entladung von Speichersystemen nach sich ziehen.

Anhand von exemplarischen PCM-Typen werden für eine ganze Klasse von anorganischen Phasenwechselmaterialien Lösungen für die oben genannten Problemstellungen erarbeitet.

Folgende Projektziele werden hierbei verfolgt:

1. Entwicklung von Syntheserouten zur hochtemperaturstabilen Mikroverkapselung von Salzen und Salzhydraten mittels Sol-Gel- und Plasma-Technologie. Durch die Mikroverkapselung wird eine Erhöhung des Oberfläche-Volumen-Verhältnisses erreicht. Die Mikroverkapselung von Salzhydraten und Salzen basiert bisher auf organischen Verkapselungsmaterialien. Um den Einsatzbereich vom mikroverkapselten PCM zu höheren Temperaturen hin zu erweitern, sind organisch/anorganische Hybridmaterialien bzw. anorganische Schichten zur Verkapselung der PCM erforderlich. Hier sind grundlegende Forschungsarbeiten hinsichtlich der Machbarkeit von korrosions-, temperatur- und zyklenbeständigen Verkapselungen mit ausreichender Dichtigkeit für die Diffusion von Wasserdampf erforderlich.
2. Klärung der wesentlichen Mechanismen zur Herstellung von Salz/Kohlenstoff-PCM-Verbundmaterialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit. Für die Realisierung von anorganischen PCM/Kohlenstoff Verbundmaterialien ist ein tiefgehendes Verständnis über die Wechselwirkung zwischen dem expandierten Graphit und der flüssigen Salzphase eine wesentliche Voraussetzung. Hier sind durch Variation des Herstellungsprozesses die Mikrostruktur und die aktive Oberfläche des expandierten Graphits gezielt zu beeinflussen, so dass stabile Verbundmaterialien durch Infiltration von flüssigem Salz in die Graphitmatrix realisierbar sind. Als Modellsystem, in dem Porengrößen und Oberflächenfunktionalitäten gezielt variiert werden können, werden hochporöse Kohlenstoffe auf Sol-Gel Basis herangezogen.
3. Entwicklung von theoretischen Methoden zur systematischen Suche nach Keimbildnern und experimentellen Verfahren zur gezielten Auslösung von Kristallisationsvorgängen, d.h. die Vermeidung von Unterkühlung. Ausgehend von den Theorien der Bildung von Kristallkeimen werden systematische Ansätze zum Auslösen der Kristallisation in Salzhydratschmelzen bei möglichst geringer Unterkühlung erarbeitet. Zum einen werden Computerprogramme zur automatischen Suche potenzieller Keimbildner aus den Informationen vorhandener, aber extrem umfangreicher Kristallstrukturdatenbanken entwickelt. Zum anderen werden Synthesemethoden zum Einbau der keimbildenden Substanzen oder der Imprägnierung keimbildender Strukturen untersucht. Ein weiteres Ziel ist experimentell und theoretisch die Analyse der Wirkmechanismen von Druckwellen hinsichtlich der Reduktion der Unterkühlung und der Auslösung der Kristallisation.

Die im Rahmen dieses Projekts erarbeiteten Ergebnisse bilden die wissenschaftliche Grundlage, um in nachfolgenden anwendungsbezogenen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben eine zielgerichtete Umsetzung hin zu kostengünstigen und hocheffizienten Wärmespeichern voranzutreiben.

Das LWSNet-Forschungsnetzwerk besteht dabei aus folgenden Partnern:

- Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg,
- Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin,
- SGL Technologies GmbH, Meitingen,

- Lehrstuhl für Silicatchemie, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg,
- Institut für Technische Thermodynamik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Stuttgart, und
- Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., Würzburg.

Die Netzwerkpartner arbeiten dabei in den Bereichen Physik, Chemie und Materialwissenschaften. Alle Teilnehmer des Netzwerkes zeichnen sich durch hohe Kompetenzen im Bereich der Materialforschung und der Materialcharakterisierung aus. Im Rahmen der Netzwerkkoordination wurde eine Internet-basierte Informationsplattform (www.lwsnet.info) aufgebaut. Auf allgemein zugänglichen Seiten wird über Projektinhalte informiert.

Literatur

FVS Forschungsverbund Sonnenenergie (2001) Workshop Wärmespeicherung, Hrsg. B. Milow (DLR), G. Stadermann (FVS), 28.-29.05.2001, Köln

H. **Mehling et al.** (2004) Sachbericht zum Leitprojekt „Innovative PCM-Technologie“ im Themenfeld „Energieerzeugung und –speicherung für den dezentralen und mobilen Einsatz“, Förderkennzeichen 0327303, ZAE Bayern

C. **Rudolph**, (2002), Entwicklung einer Methode zur Suche nach Kristallisationsinitiatoren für Salzhydratschmelzen mittels High-Throughput-Screening. Dissertation, Fakultät für Chemie und Physik, Technische Universität Bergakademie Freiberg

Danksagung

Die Arbeiten des LWSNet: Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speicher-materialien werden mit Mitteln des Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen: 03SF0307A-F gefördert.

BAUSTOFFE MIT PHASENWECHSELMATERIALIEN ALS KÄLTESPEICHER FÜR ENERGIEEFFIZIENTE GEBÄUDE

Thomas Haussmann, Peter Schossig
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2, 79111 Freiburg
Tel.: +49-761-4588 / 5130, Fax: +49-761-4588 / 9000
E-Mail: thomas.haussmann@ise.fraunhofer.de, peter.schossig@ise.fraunhofer.de

1 Einleitung

In Deutschland steigt der Energiebedarf für die Kühlung von Gebäuden stetig an. Begünstigt wird dieser Effekt durch die Tendenz, neue Gebäude in der Regel mit großen Fensterflächen und in Leichtbauweise zu errichten. Die fehlende thermische Speichermasse führt dabei zu einer schnellen Überhitzung des Gebäudes, der durch energieaufwändige Kälteanlagen entgegengewirkt werden muss. Eine Möglichkeit diesen Kühlenergiebedarf zu reduzieren, den Nutzerkomfort aber gleichzeitig zu erhalten, liegt in dem Einsatz von Phasenwechselmaterialien (PCM = engl. Phase change materials). Überschusswärme wird hierbei in einem Phasenwechsel (fest/flüssig) latent, das heißt ohne Eigenerwärmung des Speichermaterials selbst, zwischengespeichert und nachts wieder abgegeben. Das PCM wird im Innenbereich des Gebäudes angewendet, indem es konventionellen Baustoffen, wie z.B. Putzen, Spachtelmassen und Trockenbauplatten zugegeben wird.

2 Material

Für den Einsatz im Gebäude kommen als PCM hauptsächlich zwei Materialklassen in Frage: Salzhydrate und Paraffine. Für den Einsatz der Salzhydrate spricht vor allem die tendenziell höhere Energiespeicherkapazität und Nichtbrennbarkeit, Paraffine haben jedoch den Vorteil, dass sie ungiftig und reaktionsträge sind und wirtschaftlich mikroverkapselt werden können. Insbesondere die Möglichkeit der Mikroverkapselung ermöglicht es, das PCM im Baustoff definiert zu verteilen, zu immobilisieren und durch die große Oberfläche schnell thermisch zu aktivieren. Hingegen besitzen Makrokapseln Nachteile im Bereich des Handlings (manuelles Einbringen auf der Baustelle, Gefahr der Beschädigung durch bohren und nageln) und vor allem die relativ schlechte Wärmeleitung vieler PCMs führt zu einer unzureichenden Leistung, bzw. Nutzbarkeit innerhalb eines 24-h-Zyklus.

Die Technik der Mikroverkapselung wird von der BASF bereits seit 1953 für die Herstellung kohlefreier Durchschreibpapiere eingesetzt und wurde zu Beginn der Forschungsprojekte auf die Mikroverkapselung von Paraffinen übertragen. Die Kapselhülle der 2-20 µm großen Kapseln besteht aus Polymethylmethacrylat (PMMA, Plexiglas). Der Kern sind spezielle Mischungen verschiedenkettiger Paraffine, wodurch nahezu beliebige Schmelzpunkte realisiert werden können. Diese Mikrokapseln, die sowohl in Pulverform als auch als Suspension zur Verfügung stehen, werden von Baustoffherstellern direkt in Baustoffe integriert, die auf der Baustelle konventionell verarbeitet werden können. Abbildung 1 zeigt schematisch, wie PCM in Baustoffen

eingesetzt werden. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme eines Gipsputzes mit integrierten Mikrokapiteln.

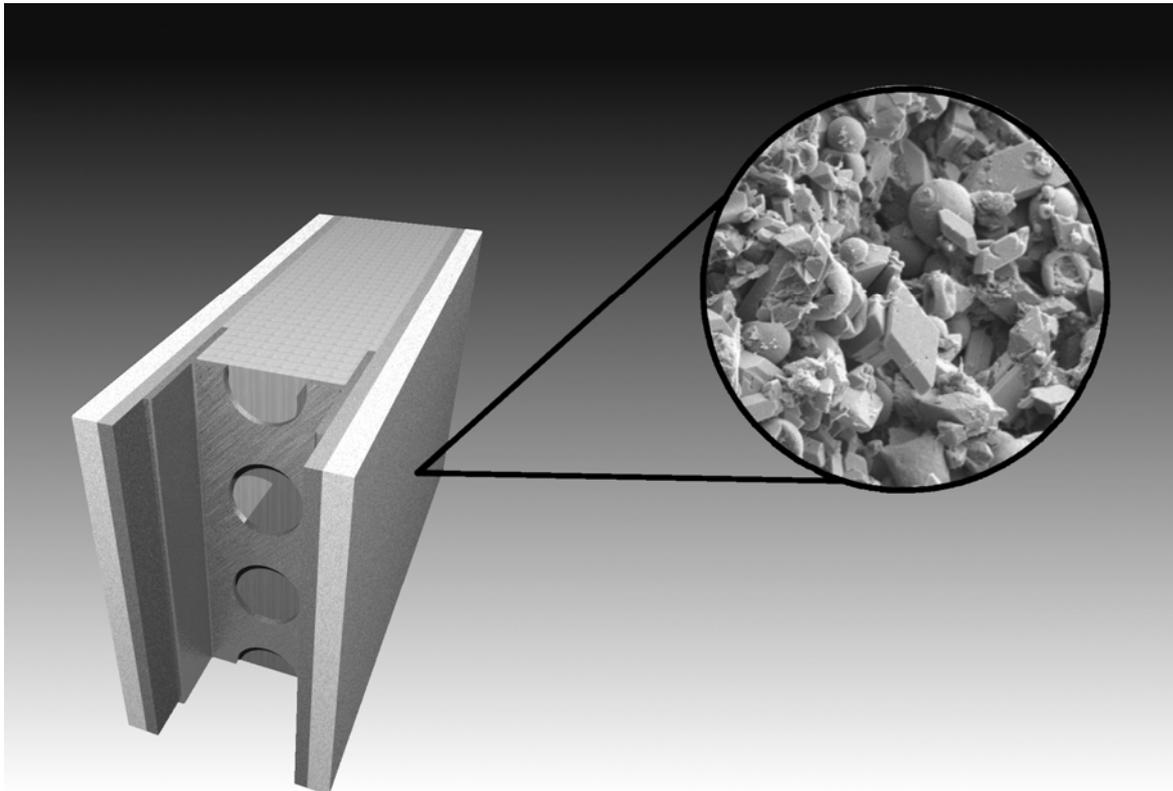


Abbildung 1 - Schematische Darstellung von Baustoffen mit integrierten PCM mit einer Elektronenmikroskopaufnahme von Mikroverkapseltem Paraffin in Gipsputz. Die runden „Bälle“ sind die Mikrokapitel, die eckigen Strukturen typische Gipskristalle

3 PCM-Passiv

1998 wurde das vom BMWI geförderte Verbundprojekt „Latentwärmespeicher in Baustoffen“ mit den Projektpartnern BASF (Hersteller Mikrokapitel), maxit (Baustoffhersteller Gipsputz), Caparol (Baustoffhersteller Spachtelmasse) und Fraunhofer ISE (wissenschaftliche Begleitung) gestartet. Zu Beginn des Projektes durchgeführte Simulationsstudien haben ergeben, dass der Einsatz im Innenbereich von Gebäuden für Kühlanwendungen am erfolgversprechendsten ist und der Schmelzpunkt des PCM knapp unterhalb der höchsten aus Komfortgründen akzeptablen Raumtemperatur gewählt werden sollte. Ziel war daher die Entwicklung PCM-haltiger Baustoffe zur passiven Kühlung von Gebäuden: Die Entladung des tagsüber beladenen Wärmespeichers sollte dabei ausschließlich über eine Nachtlüftung erfolgen. Die PCM-haltigen Baustoffe sind nicht als Ersatz konventioneller Wärmeschutzmaßnahmen wie z.B. Verschattungen gedacht, sondern sind Teil eines Klimatisierungskonzepts.

3.1 Maxit clima

Von maxit wurde ein PCM-Gipsputz entwickelt, der ca. 20 Gewichts-% PCM enthält und über den kompletten Schmelzbereich des Paraffins eine Wärmespeicherkapazität von ca. 20 J/g erreicht. Dieser Putz wird in einer Schichtstärke von bis zu 15mm auf die Wand aufgetragen und eignet sich somit hervorragend sowohl für Neubauten, als auch Renovationsvorhaben. Getestet wurde der Putz in 2 Messräumen am Fraunhofer ISE. Einer der beiden identisch aufgebauten Räume wurde mit dem PCM-Putz, der andere mit konventionellem Gipsputz ausgestattet. Diese Messanordnung ermöglicht den direkten Vergleich zwischen beiden Baustoffen und lässt Rückschlüsse auf den energetischen und thermischen Vorteil des PCMs zu. In den Räumen wurden jeweils alle opaken Wandflächen und die Decke mit Putz belegt. Für die Nachtlüftung wurde ein 5-facher Luftwechsel pro Stunde von 22 Uhr abends bis 8 Uhr morgens realisiert. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis einer mehrtägigen Messperiode am Ende des Rekordsommers 2003. Durch das PCM konnte über eine längere Zeitspanne die Wandtemperatur um bis zu 4 K gesenkt werden. Problematisch wirkt sich gegen Ende der Messperiode die Tatsache aus, dass die Temperaturen nachts nicht tief genug gefallen sind, und somit der Speicher nicht komplett entladen werden konnte.

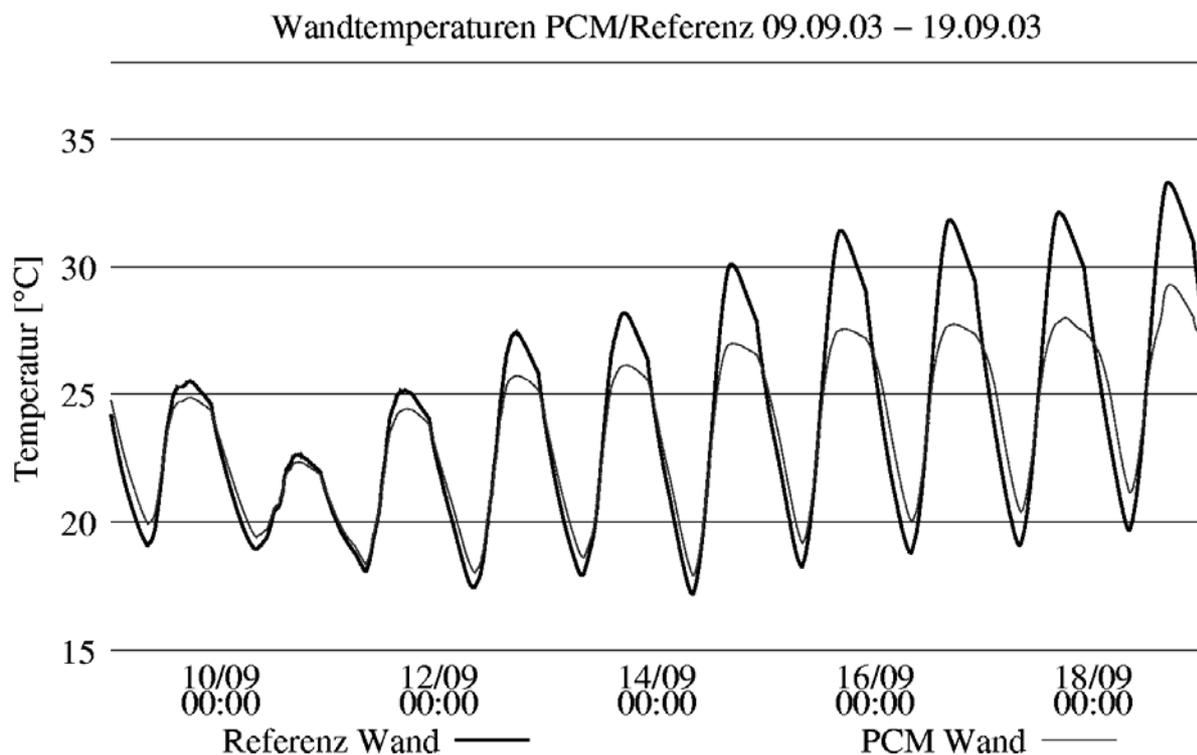


Abbildung 2 - Vergleich Referenz- und Gipsputz in einer mehrtägigen Messreihe. Die Wandtemperatur im PCM-Raum konnte um bis zu 4K reduziert werden. Hierfür wird jedoch eine ausreichende Nachtlüftung benötigt (hier 5 Luftwechsel/Stunde)

Für den erfolgreichen Einsatz von PCM-Baustoffen ist eine Auslegung, die die Gegebenheiten des Gebäudes berücksichtigt, von grundlegender Bedeutung. Zu ermitteln sind hierbei der erwartete Kältebedarf und daraus die benötigte PCM-Menge bzw. der Flächenbedarf. Messungen haben gezeigt, dass primär die Decke genutzt wer-

den sollte, da diese Fläche unverstellt bleibt. Wandflächen hinter massiven Möbelstücken werden hingegen durch diese isoliert, wodurch die Wärmeübertragung reduziert ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für den Einsatz als Baustoff ist die Einhaltung der gängigen Brandklassen. Da Paraffine brennbar sind, kann die Brandklasse A nicht erreicht werden, die Brandklasse B1 kann aber mit Brandschutzmittel erreicht werden.

Seit Ende 2004 hat der Gipsputz die Marktreife erlangt und ist unter dem Namen „maxit clima“ auf dem Deutschen Markt erhältlich.

3.2 Caparol

Parallel zur Entwicklung des Gipsputzes wurde bei Caparol mit der Entwicklung einer dispersionsbasierten Spachtelmasse begonnen. Die Spachtelmasse enthielt ca. 40 Gewichts-% PCM und kam auf eine thermische Wärmespeicherkapazität von ca. 40 J/g. Die Spachtelmasse wurde ebenfalls in den Testräumen des ISE vermessen. Hierzu wurden wiederum alle opaken Flächen bis auf den Boden mit einer 6 mm Spachtelmassenschicht belegt. Bezogen auf die Masse ist die thermische Wärmespeicherfähigkeit vergleichbar mit der des PCM-Putzes. Auch hier konnten ca. 4 K Temperaturunterschied gemessen werden. Aufgrund der deutlich verringerten sensiblen Masse haben hier zusätzliche Wärmeschutzmaßnahmen eine größere Bedeutung. Abbildung 3 zeigt die Anzahl der Stunden, in denen eine bestimmte Raumlufttemperatur überschritten wurde für einen 14-tägigen Zeitraum. Die Grafik zeigt deutlich, dass z.B. die Stunden über 28°C von ca. 45 h im Referenzraum auf ca. 5 h im PCM-Raum reduziert werden konnten.

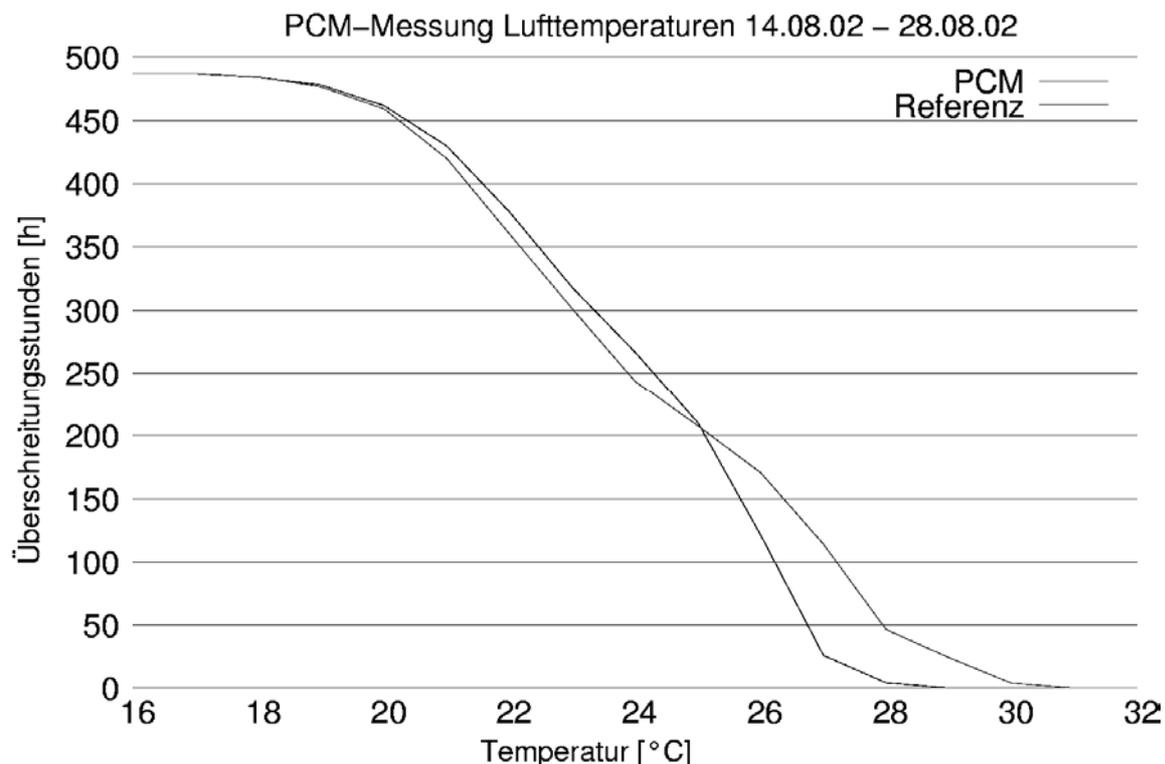


Abbildung 3 - Anzahl der Stunden, in denen eine bestimmte Raumtemperatur überschritten wurde. Durch das PCM können die Temperaturen oberhalb 25°C deutlich reduziert werden

3.3 Realisierte Demoobjekte

Mit maxit clima konnten bereits einige Demoobjekte realisiert werden. Hierunter sind sowohl Neubauten (Fraunhofer ISE, Badenova Offenburg), als auch ein Renovationsvorhaben (Luwoge Ludwigshafen)



Abbildung 4 - Demoobjekte, die mit maxit clima realisiert wurden.
Oben: Luwoge 3L-Haus in Ludwigshafen. Unten: Badenova Neubau in Offenburg

3.4 Weitere marktverfügbare Produkte

Mittlerweile sind weitere Produkte aus dem Umfeld der Projektarbeiten auf dem Markt verfügbar, welche auf dem gleichen PCM-Material basieren.

Als Produkt für den Trockenbau wurde eine PCM-Gipskartonplatte von BASF entwickelt, die unter dem Markennamen „Smartboard“ vertrieben wird. Enthalten sind wieder ca. 20 Gewichts-% PCM. Die Gipskartonplatten eignen sich sowohl für den Neubau, als auch Renovationsvorhaben. Für Neubauten wurde von BASF in Zusammenarbeit mit H+H Celcon ein Porenbetonstein mit integriertem PCM entwickelt. Dieser Stein ist seit Mitte 2006 auf dem Markt.

4 PCM-Aktiv

Passive Baustoffe unterliegen im Wesentlichen 2 Restriktionen, die den Einsatz behindern können. Zum einen limitiert der Wand-Luft-Wärmeübergang die Wärmemenge, die in einem 24-h-Zyklus beladen und vor allem auch wieder entladen werden kann. Ein Verdoppeln der Putzschicht führt nicht automatisch zu einer doppelten real nutzbaren Wärmespeicherkapazität. Zum zweiten ist die einzige verfügbare Kältequelle die Nachtluft. Gerade in heißen Sommernächten kann dies dazu führen, dass der Latentwärmespeicher nicht entladen werden kann und somit am nächsten Tag nicht mehr zur Verfügung steht. Als Lösung dieser Probleme werden derzeit, im aktuellen vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit geförderten Projekt, aktiv durchströmte Flächenkühlsysteme in Kombination mit PCM-Baustoffen untersucht.

4.1 Systementwicklungen

Als erstes System werden Kühldecken untersucht, die auf maxit clima basieren. Dazu werden Kapillarrohrmatten in die Putzschicht integriert, die mit Wasser durchströmt werden. Das PCM in der Kühldecke ermöglicht hierbei, dass ein Großteil der Wärme, die bei konventionellen Systemen aktiv abgeführt werden muss, passiv zwischengespeichert werden kann und nur der Überschuss aktiv gekühlt werden muss. Außerhalb des Schmelzbereiches bleibt die schnelle Reaktionsfähigkeit jedoch erhalten. Ein weiterer Vorteil von PCM in Kühldecken ist, dass Kälteleistung akkumuliert werden kann. Konventionelle Kühlanlagen müssen so ausgelegt werden, dass sie die Spitzenlast abfangen können. PCMs ermöglichen jedoch durch die Kältespeicherung, dass die Kälteanlage kleiner dimensioniert werden kann, oder andere Kältequellen, die nur eine geringe Kälteleistung haben eingesetzt werden können. Ein Beispiel hierfür sind Umweltwärmesenken wie z.B. Erdreichsonden.

Wichtige Fragen, die im Rahmen des Forschungsvorhabens zu klären sind, sind neben dem Schmelzpunkt auch sinnvolle Regelungsstrategien für die denkbaren Kühlsysteme. Abbildung 5 zeigt den Einbau einer Kühldecke in die Messräume am Fraunhofer ISE



Abbildung 5 - Einbau einer PCM-Kühldecke in Testräume am Fraunhofer ISE

4.2 Simulationsbasiertes Design Tool

Für den Einsatz von PCM-Baustoffen ist eine genaue Auslegung erforderlich. Um die Interessenten, Planer oder Architekten zu unterstützen wird im Projekt „PCM-Aktiv“ ein simulationsbasiertes Design Tool entwickelt, das sowohl passive, als auch aktiv durchströmte PCM-Systeme umfasst. Die Rechenmodelle werden vom Fraunhofer ISE entwickelt und validiert. Projektpartner Valentin Energiesoftware übernimmt das Design der Benutzeroberfläche und wird das Tool in die bekannte Produktfamilie von u.a. T-Sol, PV-Sol integrieren, supporten und vertreiben. Eine Demoversion wird kostenlos zum Download bereitgestellt werden. Abbildung 6 zeigt eine Design-Studie des Simulationstools, die von der endgültigen Version abweichen kann. Variierbare Parameter sind beispielsweise: Gebäudetyp, Wandaufbau, Orientierung der Gebäudes, PCM-Produkte, interne Lasten, Lüftung, Fenster und Wetterdatensätze.

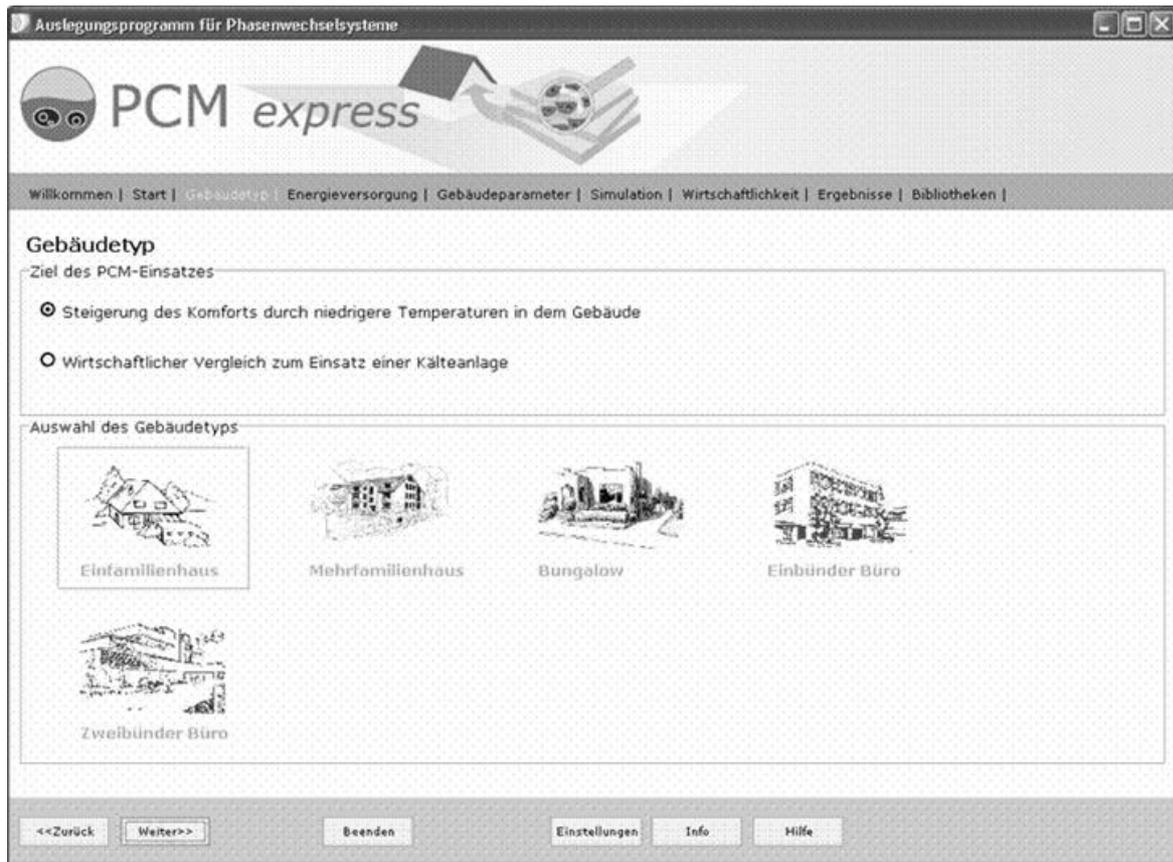


Abbildung 6 - Design-Studie des Simulationstools für PCM-Baustoffe

5 Zusammenfassung

PCM-Baustoffe zur passiven Kühlung von Gebäuden basierend auf mikroverkapselten Paraffinen wurden erfolgreich entwickelt und bis zur Marktreife gebracht.

Im aktuellen Forschungsprojekt werden aktiv durchströmte Flächenkühlsysteme mit Latentwärmespeicher untersucht und ein Simulationstool für PCM-Baustoffe entwickelt.

Derartige PCM-Baustoffe und -systeme können einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, den weltweit zu beobachtenden Anstieg des Kühlenergiebedarfes zu verringern und vor allem den Anteil an Umweltwärmesenken an der Deckung dieses Energiebedarfes deutlich zu steigern. Durch ihre Eigenschaft, große Energiemengen bei geringen Temperaturspeizungen zu speichern, passen sie ideal in Konzepte des Heizens und Kühlens mit geringen Temperaturdifferenzen (LowEx), eine Voraussetzung, Umweltenergien stärker zur Gebäudeenergieversorgung heranzuziehen.

Die bereits entwickelten Materialien und Komponenten bieten eine sehr gute Ausgangsbasis, diesen Beitrag zu leisten, in Zukunft erforderlich sind weitere Untersuchungen und Optimierungen der Gesamtsysteme und -konzepte um die Marktfähigkeit derartiger neuer Produkte zu verbessern.

Danksagung

Die beteiligten Firmen BASF, Caparol, maxit, sto, valentin energiesoftware, die BTU Cottbus und das Fraunhofer ISE danken dem BMWI für die Förderung der Verbundprojekte „Latentwärmespeicher in Baustoffen“, FKZ 0329840 A-D und „Aktive PCM-Speichersysteme für Gebäude“, FKZ 0327370 G-J sowie dem Projektträger Jülich für die Begleitung in den vergangenen Jahren.

6 Literatur

P.Schossig, H.-M. Henning, S. Gschwander, T.Haussmann, 04.05.2005, „Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials“, Solar Energy Materials & Solar Cells, S. 297-306

BINE Informationsdienst, „Latentwärmespeicher“, ISSN 1610 – 8302

PCM SLURRIES ALS HOCHLEISTUNGS-KÄLTESPEICHER / KÄLTETRÄGER

Dr.-Ing. C. Dötsch und Dipl.-Ing. Li Huang
Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen. (Mitglied des Arbeitskreises „Ice-slurries“
des International Institute of Refrigeration IIR/IIF),
Osterfelderstr. 3, 46047 Oberhausen
Tel.: 0208/8598-1195, Fax: 0208/8598-1423
Email: christian.doetsch@umsicht.fhg.de

PCM (Phase Change Material) Slurries sind Suspensionen oder Emulsionen, die bei einer vorgegebenen Temperatur einen Phasenwechsel – zumeist von fest nach flüssig – durchlaufen. Aufgrund ihrer Phasenwechselenthalpie verfügen sie über eine exzellente Kältespeicherfähigkeit bei minimalen Temperaturdifferenzen. Im Vergleich zu konventionellen Kältesolen können Anlagenkomponenten (installierte Kälteleistung, Volumen Kältespeicher, Nennweite, Volumenströme, Wärmeübertrager) erheblich kleiner ausgelegt werden. Die hohe Kältespeicherkapazität und die Fließfähigkeit von PCM Slurries machen diese auch zu idealen Kälteträgern, mit dem bestehende Anlagen einfach erweitert und bei Bedarf sehr hohe Lastspitzen abgedeckt werden können.

1 Thermische Energiespeicher

Thermische Energie kann als sensible Wärme (SHS = sensible heat storage), latente Wärme (LHS = latent heat storage) und thermisch-chemische Reaktionsenergie bzw. Kombinationen aus diesen gespeichert werden. Die sensible Wärme wird als Temperaturänderung eines zumeist flüssigen oder festen Mediums gespeichert. Diese Systeme nutzen die Wärmekapazität (c_p) des Mediums beim Be- und Entladen. Die zu speichernde Energiemenge berechnet sich aus der Wärmekapazität des Speichermediums, der Temperaturdifferenz und der Menge des Speichermediums. Latentwärmespeicher (LHS) dagegen basieren auf der Enthalpiedifferenz bei einer Phasenumwandlung bei einer festen Temperatur bzw. in einem schmalen Temperaturfenster. Die Kapazität des Energiespeichers berechnet sich aus der Schmelz- bzw. Erstarrungsenthalpie (bei fest-flüssig Systemen) des Speichermediums (PCM = Phase Change Material) und seiner Menge zuzüglich eventuell sensibler Wärmeanteile, sofern Temperaturdifferenzen auftreten. Thermo-chemische Systeme speichern die Energie durch endotherme Reaktionen bzw. geben sie durch exotherme Reaktionen wieder ab. In diesem Falle ergibt sich die zu speichernde Energiemenge durch die Reaktionswärme, den Umwandlungsgrad sowie die Menge des Speichermediums; zusätzlich können bei Temperaturänderung auch sensible Wärmeanteile hinzukommen [1].

2 Vorteile von Latentwärmespeichern

Latentwärmespeicher haben gegenüber konventionellen Kälte-/Wärmespeichern bzw. Kälte-/Wärmeträgern vielfältige Vorteile:

- Trotz sehr geringer Temperaturdifferenzen im Speichermedium können sehr hohe Energiespeicherdichten erzielt werden.
- Prozesse, die bei konstanter Temperatur ablaufen sollen, können gleichmäßiger betrieben werden.
- Die Anlagenkomponenten wie Speicherbehälter, Pumpen, Rohrleitungen etc. können kleiner dimensioniert und damit kostengünstiger realisiert werden.

In der Anwendung bedeutet dies, dass die Effizienz bspw. von Kälteanlagen durch eine gleichmäßigere Lastverteilung höher werden und somit die Betriebskosten sinken [2]. Ebenso kann Peak-Shaving betrieben werden und Lastspitzen in den Nachtarif verschoben werden. Schließlich kann durch eine nachträgliche Umrüstung auf potenzielle Engpässe in der Leistung überbrücken.

3 Phase Change Materials

Phase Change Materials (PCM) sind Latent-Wärme-Speicher-Materialien. Charakteristisch für sie ist, dass sie bei der Umwandlungstemperatur unter Wärmeaufnahme bzw. Wärmeabgabe ihre Phase wechseln. Bei den im Weiteren betrachteten PCM erfolgt dieser Phasenübergang zwischen fest und flüssig, da dies – wegen der geringen Volumenänderung - die mit Abstand häufigste Form darstellt. Bei reinen Stoffen erfolgt diese Phasenumwandlung bei einer konstanten Temperatur, bei Gemischen – sofern es nicht Eutektika sind – in einem Temperaturbereich. Die Schmelz- bzw. Erstarrungswärme ist praktisch identisch, wogegen zwischen Schmelztemperatur und Erstarrungstemperatur aufgrund von Unterkühlung eine relevante Abweichung auftreten kann (Hysterese).

Im Temperaturbereich knapp unter 0°C wird typischerweise Wasser mit verschiedenen Zusätzen als PCM verwendet. Diese so genannten Ice-Slurries sind Eis-Wasser-Suspensionen, wobei die Eiskristalle zumeist kleiner 1 mm sind, so dass die Suspensionen ähnlich wie Flüssigkeiten transportiert werden können. Zugleich handelt es sich – abgesehen vom gering anteiligen Zusatz – um ein zweiphasiges Einstoffsystem. Dieses bietet neben den geringen Kosten (Wasser) auch den Vorteil, dass der Latentspeicheranteil durch minimale Temperaturänderung dynamisch zwischen 0 % und ca. 60 % variiert werden kann. Nachteilig ist das schmale Temperaturband, in dem Ice-Slurries eingesetzt werden können.

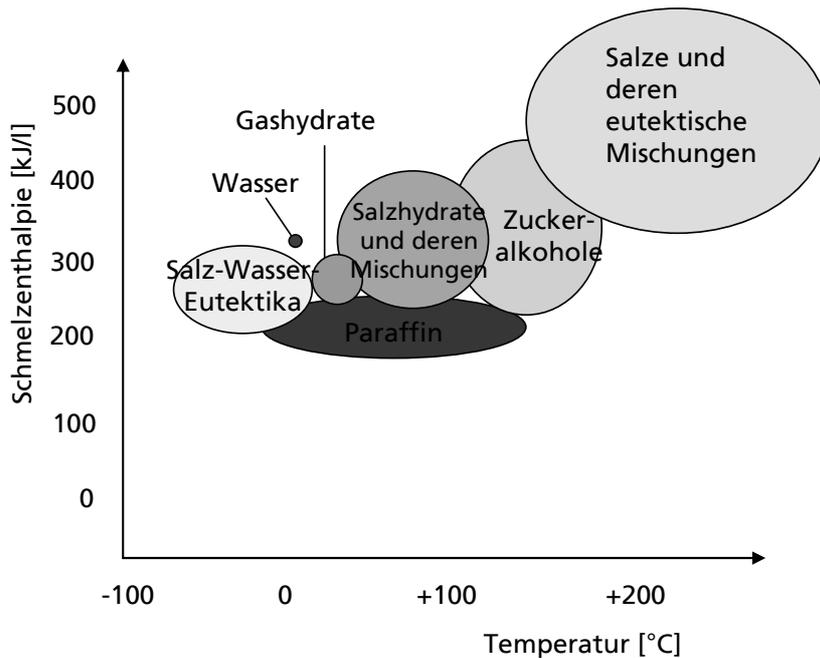


Abbildung 1: Typische volumenspezifische Schmelzenthalpien und zugehörige Temperaturbereiche von Materialklassen zur Latentwärmespeicherung [2]

Für die Kältespeicherung deutlich unterhalb 0°C werden wässrige, meist eutektische Salzlösungen verwendet. Um den Temperaturbereich zwischen 0°C und 20°C besser abzudecken, werden seit einiger Zeit Gashydrate bzw. Clathrathydrate erforscht. Für die Wärmespeicherung im Temperaturbereich von 5°C bis etwa 130°C setzt man Salzhydrate und eutektische Mischungen von Salzhydraten ein. Eine weitere Materialklasse sind „Zuckeralkohole“ im Temperaturbereich 90°C bis 180°C. Für Temperaturen oberhalb etwa 130°C werden Salze sowie eutektische Mischungen von Salzen eingesetzt [2].

Einen sehr breiten Einsatzbereich von ca. –20 bis +110 °C decken die Paraffine ab. Hierbei kann es sich um Reinstoffe oder aber aus Kostengründen häufig auch um Mischungen verschieden langkettiger Paraffine handeln. Reine n-Alkane ($n > 10$) sind nahezu unlösbar in Wasser und haben hohe Schmelzenthalpien. N-Alkane mit einer geraden Anzahl Kohlenstoffatome zeigen einen einzelnen Schmelzpunkt und schmelzen in einem engen Temperaturfenster von ca. 2-4°C. Ausgenommen hiervon sind Hystereseerscheinungen durch Unterkühlung. N-Alkane mit einer ungeraden Anzahl dagegen weisen zwei Schmelzpunkte auf, da sie nicht in der gleichen perfekten Art ihre feste Struktur einnehmen können. Die Schmelzenthalpie verteilt sich zu ca. 25-33% auf den ersten und zu 67-75% auf den zweiten Peak. Die Schmelzenthalpie von n-Alkanen beträgt zwischen 200 und 260 kJ/kg bei Reinstoffen. Mischungen weisen deutlich geringere Schmelzenthalpien von ca. 150-190 kJ/kg auf [10].

Tabelle 1: Physikalische Stoffdaten von Paraffinen [5] [10]

Verbindung	Schmelzpunkt 1 [°C]	Schmelzpunkt 2 [°C]	Erstarrungspunkt [°C]	Speicherkapazität [kJ/kg]	Dichte flüssig [kg/m ³]	Dichte fest [kg/m ³]	spez. Wärmekapazität flüssig [kJ/kg·K]	spez. Wärmekapazität fest [kJ/kg·K]	Wärmeleitfähigkeit flüssig [W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit fest [W/(m·K)]
n-Dodecan		-9.5		215	750	814	2.16			0.15
n-Tridecan	-17,8	-5.4		154.6	758					
n-Tetradecan		5.5	4.5	165	771					
n-Pentadecan	-2,6	10		247	768					
n-Hexadecan CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃		18	18	236	777					
n-Heptadecan CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	11,4	21.7		214	776					
n-Octadecan CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₃		28	28	244	780	900	2.16	2.1	0.1	0.15
Paraffin C ₁₆ -C ₁₈		4.0-10	8	153						
Paraffin C ₁₄ -C ₁₆		5	5.0-6	152	764-777					

Verbindung	Schmelzpunkt 1 [°C]	Schmelzpunkt 2 [°C]	Erstarrungspunkt [°C]	Speicherkapazität [kJ/kg]	Dichte flüssig [kg/m ³]	Dichte fest [kg/m ³]	spez. Wärmekapazität flüssig [kJ/kg·K]	spez. Wärmekapazität fest [kJ/kg·K]	Wärmeleitfähigkeit flüssig [W/(m·K)]	Wärmeleitfähigkeit fest [W/(m·K)]
Paraffin 5913 C ₁₃ -C ₂₄		20	22-24	189	760	900	2.1			0.21
Paraffin-Enjay		4.4-10		152.6	780					
Paraffin S-4949		18-25		153	116.3	760				
Paraffin-Pavaseal C ₁₆ -C ₁₈		22	36	149						
Paraffing (verschiedene Ölgehalte)		22		187.8	770	900		2.91	0.2	0.3

4 Phase Change Slurries (PCS)

Phase Change Slurries (PCS) sind Suspensionen oder Emulsionen aus einem Phase Change Material und zumeist Wasser als kontinuierliche Phase. Im Gegensatz zu reinem PCM sind sie sowohl im flüssigen wie erstarrten Zustand als Suspension flüssig, d.h. sie können durch Rohrleitungen gepumpt und in konventionellen Wärmetauschern erwärmt bzw. abgekühlt werden. Die daraus resultierende extrem hohe Leistung wird, wegen des Anteils der kontinuierlichen Phase, durch geringere Energiedichten erkauft.

PCS können entweder gekapselt vorliegen, d.h. das PCM ist in zumeist mikroskopisch großer Kugelform von einem Hüllmaterial umgeben, oder als Emulsion. Hierbei wird der PCM Partikel allein durch den Emulgator in der kontinuierlichen Phase stabilisiert. Die Ice-Slurries stellen als Einstoff-PCS einen Sonderfall da, da sie ohne Hüllmaterial und ohne Emulgator stabil sind; hierzu ist jedoch ein geringer Anteil eines Gefrierpunktsenkenden Additivs erforderlich.

Während es für Ice-Slurries marktnahe bzw. marktverfügbare Anlagen gibt, befinden sich die gekapselten und emulgierten PCS noch in der Entwicklung. Hierbei sind die gekapselten PCS schon seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung [11] und werden von BASF – bisher vorrangig für die Baustoffindustrie – hergestellt, wogegen die emulgierten PCS noch in den Anfängen stecken [12]

5 Technologische Anforderungen an PCS

Folgende Anforderungen sind an PCS zu stellen [5], [6], [7].

1. hohe Energiespeicherdichte (möglichst $> 200 \text{ MJ/m}^3$)
2. hohe mechanische und thermische Stabilität
3. geringe Viskosität bzw. geringer Druckverlust
4. schnelle Be- und Entladung durch hohes Oberflächen zu Volumenverhältnis der Partikel
5. möglichst frei einstellbare Phasenwechseltemperatur
6. möglichst geringe Unterkühlung (Hysterese)
7. möglichst schmales Temperaturfenster des Phasenwechsels
8. marktverfügbare, kostengünstige Materialien
9. chemisch inert, ungiftig

6 Forschungsfelder

Um möglichst vielen dieser Anforderungen gerecht zu werden laufen Forschungsarbeiten zu neuen Emulsionen und Suspensionen. Während bei den verkapselten PCS vor allem die mechanische Stabilität bei gleichzeitig möglichst geringer Kapselwandstärke das Hauptforschungsgebiet ist, stehen die PCS Emulsionen noch deutlich größeren Herausforderungen gegenüber. Die Stabilität der Emulsionen und auch die Unterkühlung sind in besonderem Maße von den beteiligten Stoffen (PCM, Emulgator, Keimbildner) und der Partikelgrößenverteilung abhängig. Daher werden zur Zeit vorrangig folgende Untersuchungen durchgeführt:

Mittels DSC (differential scanning calorimetry) Messungen werden Reinstoffe und Emulsionen vermessen, um

- a) die Unterkühlung (Hysterese) festzustellen
- b) die zu speichernde Energiemenge (Enthalpie) zu bestimmen
- c) das Temperaturintervall des Phasenwechsels einzugrenzen.

Hierbei ist die Abkühlgeschwindigkeit bezüglich der Unterkühlung von besonderer Bedeutung, da bei zu hoher Geschwindigkeit eine verstärkte Unterkühlung auftritt. Hierbei ist zu beachten, dass auf der einen Seite eine möglichst langsame Temperaturänderung zu Messungen führt, die dem idealen thermodynamischen Gleichge-

wicht näher sind, andererseits jedoch in der praktischen Anwendung teilweise hohe Lade- und Entladegeschwindigkeiten auftreten können.

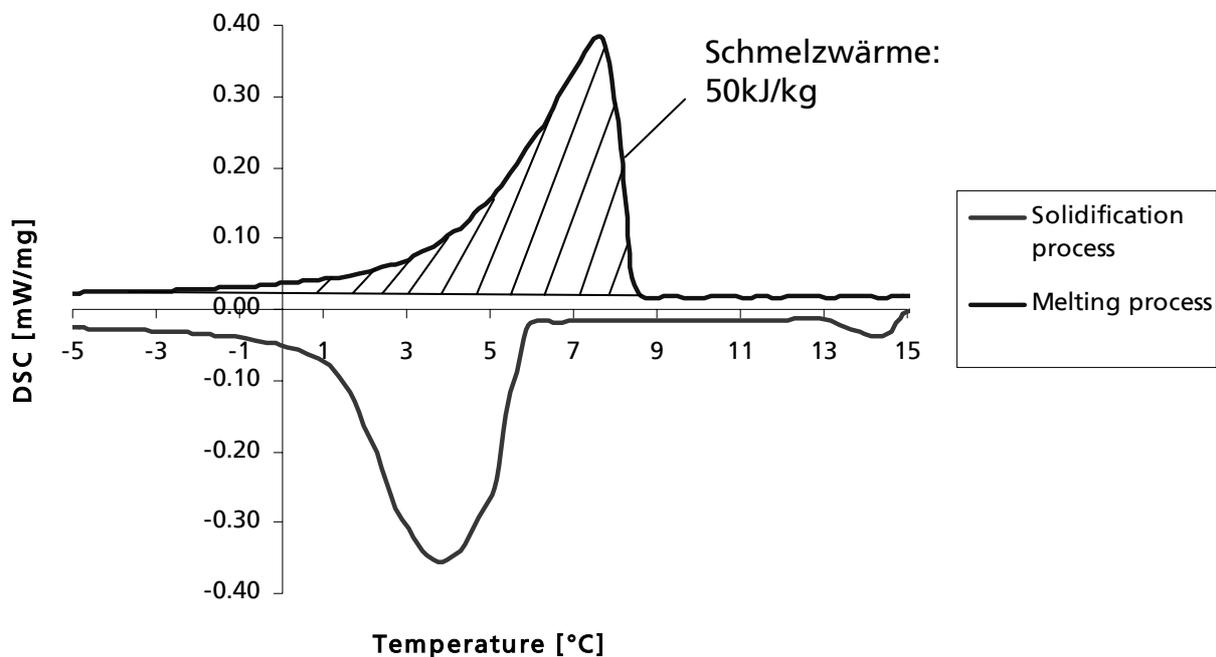


Abbildung 2: Beispiel einer DSC-Messung für eine 35-prozentige Emulsion

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Diese kann mittels der Laserstrahlbeugung bestimmt werden. Bei dieser Messung wird die mittlere Partikelgröße, aber auch die gesamte Partikelgrößenverteilung bestimmt. Dies ist in Bezug auf die o.g. Anforderungen von relevantem Einfluss, da die Partikelgrößenverteilung folgende Effekte verursacht:

- kleine Partikelgrößen führen zu stabileren Emulsionen/Suspensionen
- eine enge Partikelgrößenverteilung führt ebenfalls zu stabileren Emulsionen/Suspensionen
- kleine Partikel ermöglichen schnellere Be- und Entladen durch ein besseres Oberflächen- zu Volumenverhältnis
- kleine Partikel führen zu größeren Unterkühlungen (Hysterese) beim Erstarren

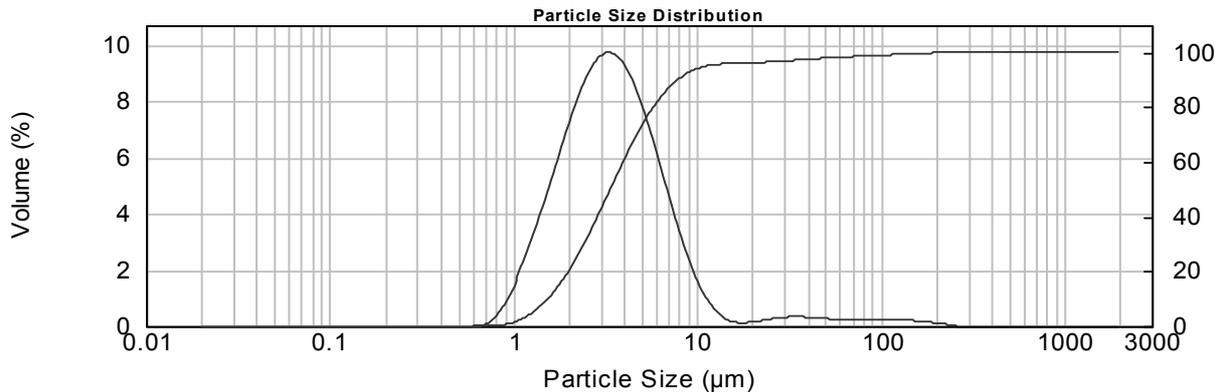


Abbildung 3: Partikelgrößeverteilung der Emulsion mit 35% PCM Anteil Paraffin

Da PCS nicht nur zur Speicherung, sondern auch als Transportmedium eingesetzt werden kann, ist auch die Viskosität bzw. scheinbare Viskosität von Bedeutung. Diese kann – newtonsches Fließverhalten angenommen – bspw. mit einem konventionellem Rheometer gemessen werden. Bei hoher Partikelkonzentration ist jedoch eine Abweichung hiervon zu erwarten. D.h. die Strömung erfolgt nicht-newtownsch. Um in diesen Fällen zu belastbaren Ergebnisse zu kommen, muss auf andere Messsysteme wie beispielsweise Rohrviskosimeter mit verschiedenen Durchmessern zurückgegriffen werden.[12] Bei geringer Partikelkonzentration bzw. zur ersten Einschätzung ist jedoch die Annahme von newtonschen Verhalten gerechtfertigt.

7 Fazit

Phase Change Slurries auf Basis von Paraffinen bieten die Möglichkeit im Temperaturbereich von -20 bis +110°C, Wasser als Wärme-/Kältespeicher und Transportmedium ablösen zu können. Insbesondere Wasser-Paraffin Emulsionen sind hier technologisch sehr vielversprechend.

Literatur:

- [1] **Sharma, S. D., Kitano, H., Sagara, K.**(2004): Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications, Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ., Vol.29, pp. 31-64.
- [2] **Bine Informationsdienst** (Themeninfo IV/02): Latentwärmespeicher, Fachinformationszentrum, Karlsruhe
- [3] **C. Pollerberg, P. Noeres, C. Dötsch**: PCS-Systems in cooling and cold supply networks, Second Conference on Phase Change Material & Slurries, Switzerland, 15 – 17 June 2005

- [4] **International Energy Agency:** Optimization of cool thermal storage and distribution, IEA district heating and cooling, program of research, development and demonstration on district heating and cooling, including the integration of CHP, 2002
- [5] **Bulgrin, R.:** Ein Beitrag zum möglichen Einsatz ausgewählter Verbindungen als Latentkältespeichermaterialien, Dissertation, Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Bergakademie Freiberg, 1993
- [6] **H. Inaba:** The current trends in research and development on phase change material slurry, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Okayama University, Japan, Phase Change Material & Slurry: Engineering Conference & Business Forum, Switzerland, 23 -26 April 2003
- [7] **Nagano, K., etc. (2003):** Thermal characteristics of manganese (II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems, Applied thermal engineering, 23, PP 229-241
- [8] **Pietsch, R.:** Thermophysikalische Modelle für Wärmeübertrager mit Latentwärmespeichern, Kältetechnik/Wärmeübertrager, 2003
- [9] **Hentze, H. P.:** Application of Micro-encapsulated Phase Change Materials and their Slurries, Second Conference on Phase Change Material & Slurries, Switzerland, 15 – 17 June 2005
- [10] **Jahns, Ekkehard, BASF AG:** Micro-ecapsulated Phase Change Slurries; Phase Change Material & Slurry: Engineering Conference & business Forum, 23.-26. april 2003, Yverdon (CH)
- [11] **Eames, Philip et al.:** PAMELA - Phase Change Material and their Commercial Applications; Phase Change Material & Slurry: Engineering Conference & business Forum, 23.-26. april 2003, Yverdon (CH)
- [12] **Schossig, Doetsch, Huang, Gschwander:** “Entwicklung von Mikro-PCM-Emulsionen und Ionischen Liquiden zur Wärme- und Kältespeicherung und Transport“, laufendes Projekt, gefördert durch BMWA
- [13] **Doetsch,:** “Experimentelle Untersuchung und Modellierung des rheologischen Verhaltens von Ice-Slurries“, Promotionsschrift, Oktober 2001, Fraunhofer IRB-Verlag

HOCHTEMPERATUR-LATENTWÄRMESPEICHER FÜR PROZESSDAMPF UND SOLARE KRAFTWERKSTECHNIK

Rainer Tamme^{*)}, Wolf-Dieter Steinmann, Jochen Buschle, Thomas Bauer
DLR – Institut für Technische Thermodynamik,
Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart

Martin Christ
SGL Carbon Technologies GmbH,
Werner-von-Siemens-Straße 18, 86405 Meitingen
^{*)} Tel.: +49 711 6862-440, Fax: +49 6862-747
E-Mail: rainer.tamme@dlr.de

1 Einleitung

Fragen der Energiespeicherung stellen sich in allen Bereichen des Energieverbrauchs und der Energiebereitstellung. Eine verstärkte Nutzung erneuerbarer Energien, intensive Abwärmenutzung sowie ein konsequenter Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung werden ohne die Verfügbarkeit von technisch und wirtschaftlich attraktiven Wärmespeichern nur schwer realisierbar sein.

Ein Schwerpunkt der Arbeiten beim DLR ist die Entwicklung von Latentwärmespeichern für zweiphasige Wärmeträgermedien. Viele technische Prozesse erfordern eine Energiezufuhr bei konstanter Temperatur, ein wirtschaftlicher Einsatz von Energiespeichern auf Basis von sensibler Wärme ist häufig nicht möglich. Nahe liegend ist hier die Nutzung von Latentwärme, die bei isothermen Phasenwechseln auftritt. Insbesondere für Anlagen, die Prozessdampf nutzen, bieten Phasenwechselspeicher (PCM Speicher) eine zusätzliche Option für ein verbessertes Energiemanagement. Abhängig vom Prozessdruck liegen die hierfür benötigten Umwandlungstemperaturen in einem Bereich von >100 bis 400 °C. Ein wesentliches Problem bei der technischen Umsetzung von Latentwärmespeichern liegt in dem unzureichenden Wärmetransport zwischen dem Speichermedium und dem Wärmeträgerfluid. Hauptgrund hierfür ist die niedrige Wärmeleitfähigkeit der organischen oder anorganischen Speichermedien, Wärmeübergangswiderstände der erstarrten Schmelze und eine zu geringe Wärmeübertragungsfläche. Derzeit sind kommerzielle PCM Speicher für Anwendungen über 100 °C nicht verfügbar, da die für den Lade- und Entladevorgang geforderten hohen Wärmestromdichten zwischen dem Arbeitsmedium Wasser/Dampf und dem Speichermedium bisher nicht realisiert werden konnten.

Zur Überwindung der Wärmetransportlimitierung werden derzeit beim DLR zwei Strategien verfolgt:

- Einsatz von Verbund-Speichermedien mit deutlich verbesserter Wärmeleitfähigkeit, sowie
- Verwendung von Wärmeübertragerkonfigurationen mit hoher spezifischer Oberfläche.

Ziel der aktuellen Vorhaben ist die Entwicklung und Umsetzung eines innovativen Konzepts zur temperatur- und druckstabilen Speicherung und Bereitstellung von Prozessdampf auf der Basis von Latentwärmespeicher-Materialien und angepasster Auslegungskonzepte sowie eine optimierte Integration in den jeweiligen Gesamtprozess. Die Arbeiten sind auf die Anwendungsbereiche industrielle Prozesswärme (Temperaturbereich 100-250 °C) und Kraftwerkstechnik (Temperaturbereich 200-400 °C) fokussiert.

Im Rahmen des Verbundvorhaben PROSPER „Temperatur- und Druckstabile Prozessdampf-Speicherung und -Erzeugung durch neuartige Latentmaterial-Dampfspeichertechnik“ werden PCM Verbund-Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit entwickelt und im Maßstab 10-20 kW getestet. Ziel ist die Reduzierung des spezifischen Energieverbrauchs bei der Herstellung von Porenbeton [1].

Für solarthermische Kraftwerkstechnologien mit direkter Dampferzeugung – Rinnenkraftwerke mit Direktverdampfung und Turmkraftwerke mit Dampfreceiver – wird im EU Projekt DISTOR „Energy Storage for Direct Steam Solar Power Plants“ ein Latentwärmespeicher-Konzept entwickelt, das zusätzlich zur Kernaufgabe Energiespeicher auch die Funktionen Verdampfer und Kondensator erfüllen kann [2].

2 PCM Verbundmaterialien

Für den hier interessierenden Anwendungsbereich kommen im Wesentlichen nur Salze als Latentwärmespeichermaterialien in Frage. Die bisherigen Untersuchungen konzentrieren sich auf Alkalinitrate und -Nitrite mit Umwandlungstemperaturen im Bereich von 133 bis 337 °C. Sie zeichnen sich durch gute wärmetechnische Eigenschaften, Verfügbarkeit und geringe Kosten aus und werden daher in der Wärmetechnik kommerziell als Heizbadflüssigkeit, Wärmeträgerfluid und sensible Flüssigsalzspeicher eingesetzt. Ein weiterer Vorteil liegt in ihrer Mischbarkeit, wodurch sich zahlreiche Mehrstoffsysteme realisieren lassen. Die relevanten thermophysikalischen Eigenschaften (Schmelztemperatur T , Schmelzenthalpie H , Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität c_p und Dichte ρ) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Werte beziehen sich auf die feste (s) und flüssige (l) Phase unterhalb und oberhalb des jeweiligen Schmelzpunkts. Angaben zur Dichte in der festen Phase am Schmelzpunkt lassen sich aus der Volumenausdehnung des Schmelzvorgangs $\Delta V/V_s$ und der Dichte der flüssigen Phase ableiten.

Tabelle 1 : Materialeigenschaften von reinen Nitrat- und Nitritsalzen.

Salzsystem (Zusammensetzung in Gew. %)	T^1 [°C]	H^1 [J/g]	λ_s^2 [W/mK]	λ_l^2 [W/mK]	$C_{p,s}^2$ [J/gK]	$C_{p,l}^2$ [J/gK]	ρ_l^2 [g/cm ³]	$\Delta V/V_s$ [%]
KNO ₃ -LiNO ₃ (67-33)	133	170	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	13,5
KNO ₃ -NaNO ₂ - NaNO ₃ (53-40-7)	142	80	0,51	0,48-0,50	1,30	1,57	1,98	k.A.
LiNO ₃ -NaNO ₃ (49-51)	194	265	k.A.	0,54	k.A.	k.A.	k.A.	13,0
KNO ₃ -NaNO ₃ (54-46)	222	100	k.A.	0,46-0,51	1,42	1,46-1,53	1,95	4,6
LiNO ₃	254	360	1,37	0,58-0,61	1,78	1,62-2,03	1,78	21,5
NaNO ₂	270	180	0,67- 1,25	0,53-0,67	k.A.	1,65-1,77	1,81	16,5
NaNO ₃	306	175	0,59	0,51-0,57	1,78	1,61-1,82	1,89-1,93	10,7
KNO ₃	337	100	k.A.	0,42-0,50	1,43	1,34-1,40	1,87-1,89	3,3

Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit in der festen Phase unterhalb der Schmelztemperatur sind nur begrenzt verfügbar (Tab. 1) und weisen im Vergleich zur flüssigen Phase eine große Streuung auf³. Die aufgeführten Werte verdeutlichen die unzureichende Wärmeleitfähigkeit der Salze für die Speicheranwendung. Zur Überwindung der Wärmetransportlimitierung werden Verbundmaterialien (VM) basierend auf Salzen und hochleitfähigen Kohlenstoff-Matrices entwickelt. Bisher wurden die beiden Graphit-Phasen „Expandierter Graphit“ (EG) und Naturgraphit (NG) als Matrixmaterial eingesetzt.

Für die Herstellung derartiger Salz/Kohlenstoff VM werden verschiedene Routen verfolgt. Bei der Infiltration wird das Latentspeichermedium im flüssigen Zustand von einer porösen Graphitmatrix aufgenommen, die durch Verpressen von EG oder einer Schüttung aus NG gebildet wird. Alternativ dazu können die Ausgangskomponenten auch vermischt und anschließend verpresst werden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 : Optionen zur Herstellung von Salz-Graphit Verbundmaterialien

Route	Graphittyp	Herstellungsrouten	Zusammensetzung der untersuchten VM [Vol%]		
			Salz	Graphit	Porosität
1	EG verpresst (EG Formkörper)	Infiltration eines EG Formkörpers mit flüssigem Salz	65-75	5-7	20-28
2	zerkleinerter EG (EG Pulver)	Verpressen einer Mischung aus Salz und EG Pulver	60-80	10-30	8-13
3	Naturgraphit- schüttung (NG)	Infiltration einer NG Schüttung mit flüssigem Salz	65	30	5

¹ Gemittelte Werte aus Literaturdaten und/oder eigenen Messungen

² Literaturdaten insbesondere aus [3,4], eine ausführliche Literaturliste ist bei den Autoren erhältlich.

³ In der festen Phase können Anisotropie, Porosität, Korngrenze und Korngröße eine Rolle spielen.

Für die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurde als PCM die eutektische Mischung $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ (54-46) gewählt. Die Volumenzusammensetzung der VM wurde durch deren Dichte und Massenzusammensetzung sowie der theoretischen Dichte des Salzes ($\rho_s = 2,17 \text{ g/cm}^3$) und Graphit ($\rho_g = 2,26 \text{ g/cm}^3$) bei Raumtemperatur bestimmt (Tab. 2). Zieht man eine Volumenänderung von ca. 5% für die fest/flüssig Umwandlung der Salzphase in Betracht, so erhält man bei der NG-Schüttung (Route 3) ein in der flüssigen Phase nahezu porenfreies VM. Dagegen liefert die Infiltration von EG Formkörper (Route 1) VM mit deutlicher Restporosität.

Für die Anwendung im Latentwärmespeicherbetrieb sind effektive Wärmeleitfähigkeiten im Bereich 5 bis 15 W/mK erforderlich. Hierbei wird ein möglichst niedriger Graphitgehalt angestrebt um die Graphitkosten gering und die Speicherkapazität hoch zu halten. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit der entwickelten VM im Wesentlichen durch den Graphitgehalt und den strukturellen Aufbau bestimmt wird. Dabei ist ein enger Zusammenhang zwischen Struktur und Herstellungsprozess gegeben.

Bei den in Abbildung 1 gezeigten Wärmeleitfähigkeiten handelt es sich um gemittelte Werte, die aus Messungen der Temperaturleitfähigkeit bei einer Temperatur von 200°C mit der Laserflashmethode abgeleitet worden sind [5]. Die Ergebnisse zeigen, dass die effektive Wärmeleitfähigkeit von VM, die mittels Infiltration von EG Formkörpern hergestellt werden, ähnliche Werte aufweisen, wie sie für poröse Graphitformkörper ohne Salz gemessen wurden, so dass die hohe effektive Wärmeleitfähigkeit auf die vernetzte Graphitstruktur innerhalb des VM zurückgeführt werden kann. Allerdings ist der mittels Vakuum-Druckinfiltration benötigte Fertigungsaufwand zum Erreichen eines hohen Salzgehalts sehr hoch, so dass hier weitere Grundlagenuntersuchungen für ein verbessertes Infiltrationsverhalten und zur Vereinfachung des Herstellungsprozesses erforderlich sind [6].

Aber auch durch Verpressen von Salz/EG Pulvermischungen und durch Verwendung von NG lassen sich VM mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit realisieren, die gegenüber den reinen Salze eine signifikante Verbesserung aufweisen. So lässt sich eine 10-fache Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit durch Verpressen von Salz und ca. 15 Gew. % EG oder durch die Verwendung von ca. 30 Gew. % NG erreichen. Die laufenden Forschungsaktivitäten konzentrieren sich auf die Ermittlung des technoökonomischen Optimums für den jeweiligen Herstellungsprozess.

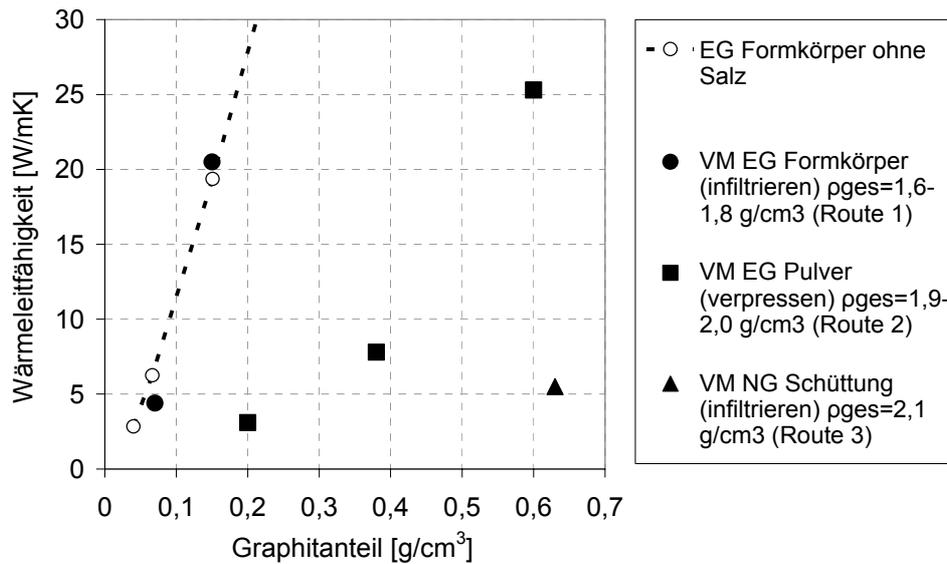


Abbildung 1: Wärmeleitfähigkeit vs. Graphitanteil für die drei Verbundmaterialien bei einer Temperatur von 200°C; die Gesamtdichte wurde bei Raumtemperatur bestimmt.

3 Auslegung von PCM Speichern

Kommerziell verfügbare Wärmespeicher für das Arbeitsmedium Wasser/Dampf sind Gleitdruckspeicher nach dem Prinzip von Ruths (Abbildung 2), bei denen Energie in Form von sensibler Wärme im Druckwasser gespeichert wird. Sie werden durch Zufuhr von Dampf beladen, der in das Druckwasser eingeblasen wird und kondensiert. Die Wassertemperatur im Speicher entspricht der Siedetemperatur. Hierbei ist allerdings eine Bereitstellung von Wärme auf gleich bleibendem Temperatur- bzw. Druckniveau nicht möglich. Dominanter Kostenfaktor ist der Druckbehälter. Daher haben sich Ruths-Speicher in der Prozesstechnik nur für Anwendungen bei moderatem Druck durchgesetzt.

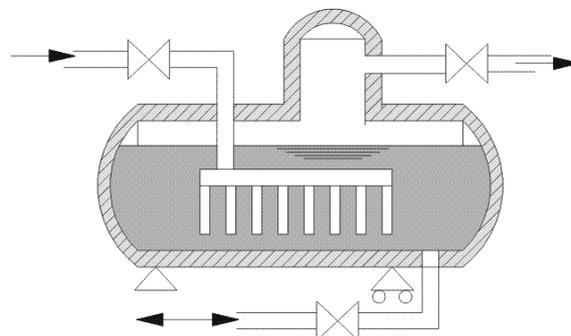


Abbildung 2: Prinzipdarstellung eines Ruths-Speichers

Durch Einsatz von PCM Speichertechnik lassen sich signifikante Verbesserungen erzielen, wenn die Phasenwechseltemperaturen von Wärmeübertragermedium

(Wasser/Dampf) und Wärmespeichermedium (PCM) entsprechend angepasst werden können. Grundsätzlich muss jede Speicherauslegung die wesentlichen Auslegungskriterien hinsichtlich Speicherkapazität und Lade- bzw. Entladeleistung erfüllen. Während die Kapazität durch die Gesamtmasse des PCM bestimmt ist, wird die Leistungsdichte des Systems durch den Wärmetransport innerhalb des PCM limitiert. Für die Auslegung von PCM Speichern werden derzeit – angepasst an die jeweiligen Prozessanforderungen – die in Abbildung 3 schematisch dargestellten Konzepte verfolgt.

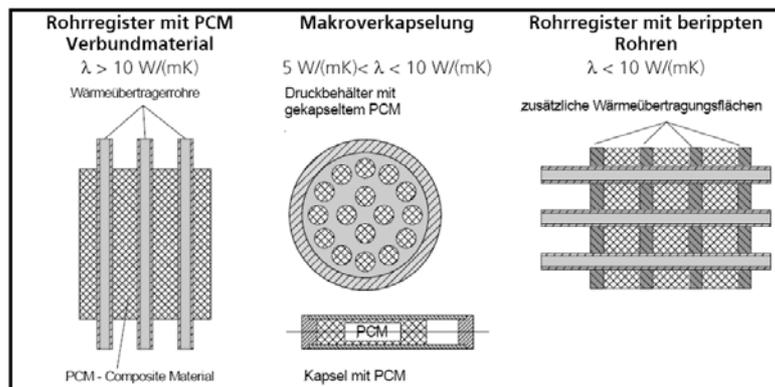


Abbildung 3: Grundlegende Auslegungskonzepte für effiziente PCM-Speicher

Die Speicherkapazität eines Ruths-Speicher lässt sich durch Verwendung von verkapseltem PCM signifikant erhöhen (Abb. 4). Dabei sollte ein möglichst hoher Anteil an PCM Kapseln gewählt werden, wobei sicher gestellt sein muss, dass noch hinreichend Wasser für die Erzeugung von Prozessdampf und zur Wärmeübertragung zur Verfügung steht. Bei dem gewählten Beispiel sind zylindrische Rohre als Kapselgeometrie gewählt worden.

Sofern sich PCM Verbundmaterialien mit ausreichend hoher Wärmeleitfähigkeit realisieren lassen, ist die Rohrregister-Konfiguration, in der das Speichermedium um die Wärmeübertragerrohre angeordnet ist, der Makroverkapselung vorzuziehen. Das akkumulierte Volumen des Wärmeübertragers (Rohrregister) ist bei identischer Kapazität und Leistung deutlich geringer als das Druckbehältervolumen (Abb. 5), so dass eine deutliche Kostenreduzierung erwartet werden kann.

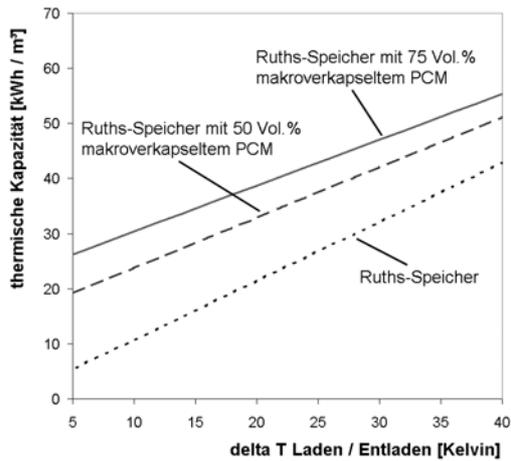


Abbildung 4: Speicherkapazität für Ruths-Speicher und Makroverkapselung

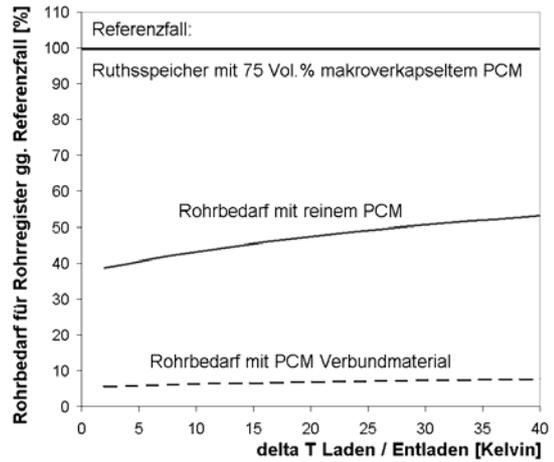


Abbildung 5: Vergleich Makroverkapselung und Rohrregister mit PCM

Als ein alternatives Konzept für PCM's mit geringer Wärmeleitfähigkeit bietet sich der Einsatz berippter Rohre zur Erhöhung der spezifischen Wärmeübertrager-Oberfläche an. In Abb. 6 sind die Beladungsverläufe eines PCM Speichers auf Nitratsalzbasis für verschiedene Geometrien und Rippenmaterialien dargestellt (1 entspricht „Vollständig geschmolzenes PCM“). Im gezeigten Beispiel wird eine Beladung innerhalb von 0,5 h angestrebt. Angenommen wurde ein Register aus parallelen Rohren mit 12 mm Außendurchmesser und 70 mm Rohrabstand. Auf die Rohre sind dabei Rippen aufgesetzt, deren Dicke für Stahl variiert wurde. Die Schichtdicke des PCM zwischen den Rippen betrug 8 mm. Als treibender Temperaturgradient an der Rohroberfläche wurden jeweils 10 K oberhalb bzw. unterhalb der Schmelztemperatur des PCM angenommen. Die Ergebnisse zeigen, dass der integrale Wärmetransport im gesamten PCM Speicher signifikant durch das Wärmeleitvermögen der Wärmeleitstruktur bestimmt wird. So ist eine hoch leitende Graphitfolie gegenüber Stahlrippen grundsätzlich von Vorteil. Für das gewählte Beispiel würde die Verwendung von Rohren ohne Rippen eine absolut unbefriedigende Entladeleistung liefern und daher beim technischen Einsatz versagen. Ferner bietet Graphit hier im Vergleich zu Metallrippen neben der hohen Korrosionsbeständigkeit den Vorteil geringerer Kosten.

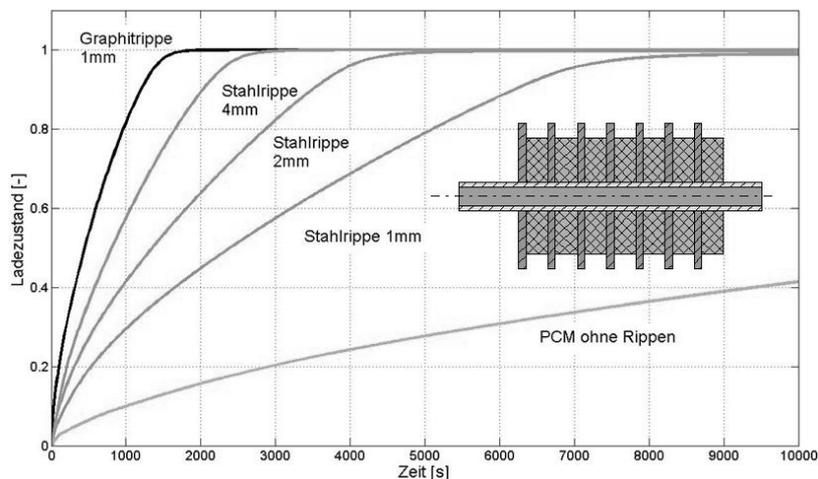


Abbildung 6: Berechnete Verläufe der Beladezeit für einen Latentwärmespeicher mit berippten Rohren aus Graphit und Stahl verschiedener Dicke.

4 Realisierte Laborspeicher

Im Rahmen der laufenden Vorhaben sollen die entwickelten Materialien und Auslegungskonzepte mittels Untersuchung von Testspeichern verifiziert werden, um nachfolgende Pilotspeicher-Experimente und den betrieblichen Einsatz vorzubereiten. Hierzu stehen beim DLR verschiedene Testanlagen im Leistungsbereich 1 bis 50 kW zur Verfügung, die mit unterschiedlichen flüssigen Wärmeträgern – Synthetisches Öl (100 bis 390 °C) bzw. Wasser/Dampf (100 bis 250 °C) - betrieben werden. Hierbei werden technische Speichermedien eingesetzt, die bei SGL Technologies GmbH gefertigt werden. Ziel der Untersuchungen ist es, die Materialien unter anwendungsnahen Bedingungen zu charakterisieren und das hinsichtlich Effizienz und Wirtschaftlichkeit optimale Auslegungskonzept zu identifizieren. Eine Übersicht der verschiedenen, gegenwärtig untersuchten Testmodule ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind in den nachfolgenden Abbildungen vor Einbau in die Versuchsanlagen gezeigt. Tabelle 3 : Übersicht der bisher realisierten PCM Testmodule

Auslegungskonzept	Eingesetztes Speichermedium	Masse PCM [kg]	Anteil Graphit [Gew. %]	Spez. wärmeübertragende Fläche [m ² /kg]
Rohrregister mit PCM VM (Abb. 7)	KNO ₃ -NaNO ₃ /EG verpresst	350	20	0,0048
Makroverkapselung (Abb. 8)	KNO ₃ -NaNO ₃	5	0	0,128
Rohrregister mit Graphitrippen (Abb. 9)	KNO ₃ -NaNO ₃	118,7	2,3	0,00318

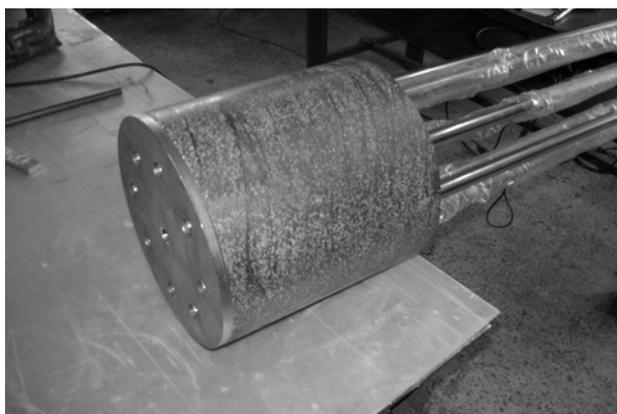


Abbildung 7: Rohrregister nach Aufbringen des ersten PCM/Graphit Segments ohne äußere Behälterhülle(links), Testspeicher beim Einbau in die Versuchsanlage (rechts)

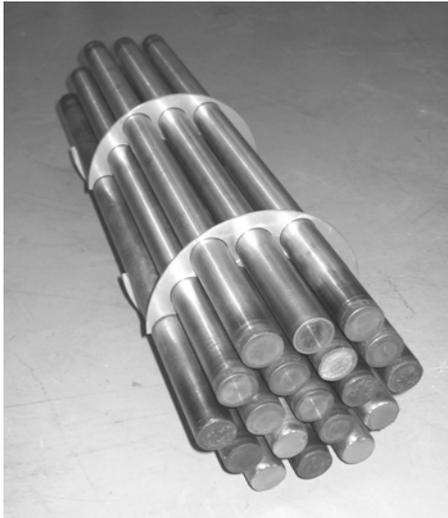


Abbildung 8: Zylinder mit makroverkapseltem mit PCM (links) und nach Einbau in Druckbehälter (rechts)

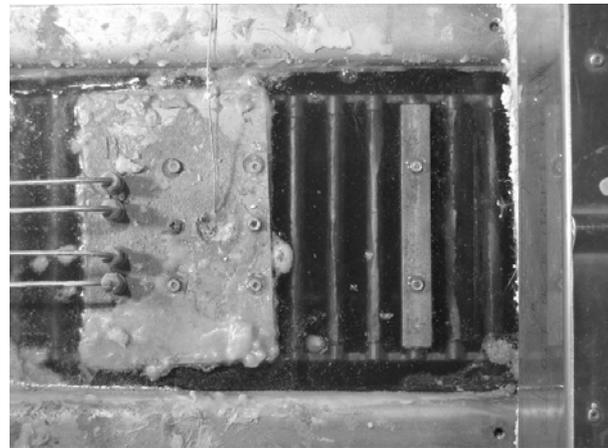


Abbildung 8: Wärmeübertrager mit Graphitrippen vor Befüllung mit Salz (links) und Detailansicht nach Salzbefüllung (rechts)

5 Ausblick

Die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die PCM Speicherkonzepte auf Basis Rohrregister mit PCM Verbundmaterial sowie die Rippenrohrkonfiguration dem Auslegungskonzept der Makroverkapselung deutlich überlegen sind. Eine Präferenz hinsichtlich der beiden erst genannten Konzepte wird erst nach weiteren Versuchen im größeren Leistungsbereich getroffen werden können.

Für die nächsten Versuche im PROSPER Vorhaben wird das Salzsystem $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ eingesetzt, um den für industrielle Prozesswärme relevanten Temperaturbereich unter 200 °C abzudecken. Hiermit werden die beiden aussichtsreichsten Konzepte getestet. Derzeit werden die erforderlichen Versuchsspeicher und die PCM Verbundmaterialien gefertigt, so dass der Testbetrieb Ende 2006 aufgenommen werden kann.

Im DISTOR Projekt wird derzeit ein 100 kW Speicher mit Rippenrohrkonfiguration für den Einsatz mit $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ gefertigt. Er wird auf der Plata Forma Solar in Spanien mit der DISS Testanlage getestet werden, der Versuchsbeginn ist für das Frühjahr 2007 geplant.

6 Literatur

[1] BMWi Verbundvorhaben „Temperatur- und Druckstabile Prozessdampf-Speicherung und -Erzeugung durch neuartige Latentmaterial – Dampfspeichertechnik“ FKZ 0327360, 01.08.2004-31.07.2007, Verbundpartner DLR, SGL Carbon, XELLA, Koordination DLR.

[2] EU Projekt „Energy Storage for Direct Steam Solar Power Plants“, SES6-CT-2003-503526, Coordinator DLR, www.dlr.de/tt/institut/abteilungen/thermischept/heat_st/

[3] Janz, G.J., Allen, C.B., Bansal, N.P., Murphy, R.M., Tomkins, R.P.T. (1979) Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Systems, NSRDS-NBS 61 Part II (National Standard Reference Data Series)

[4] Janz, G.J., Tomkins, R.P.T. (1981) Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. IV. Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems, NSRDS-NBS 61 Part IV (National Standard Reference Data Series)

[5] Bauer, T., Tamme, R., Christ, M., Öttinger, O. (2006) PCM-Graphite Composites for High Temperature Thermal Energy Storage, Proc. 10th International Conference on Thermal Energy Storage (Ecostock), Mai 31 - Juni 2, Richard Stockton College of New Jersey.

[6] BMBF Verbundvorhaben LWSNet „Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien“ FKZ 03SF0307F.