

# Thermische Energiespeicherung mit Phasenwechsel im Bereich von 150 bis 400 °C

## Einleitung

Thermische Energiespeicher (TES) mit Phasenwechselmaterial nutzen die Enthalpieänderung von Phasenwechseln fest-flüssig oder flüssig-gasförmig und weisen damit wesentlich höhere Energiedichten auf als Wärmekapazitätssysteme. Dadurch benötigen Latentsysteme wesentlich geringere Speichervolumen und Speichermasse. Die Anwendungsmöglichkeiten im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 400 °C sind die Speicherung von Prozesswärme in industriellen Prozessen und in der Kraftwerkstechnik oder Elektrizitätserzeugung. Weitere Nutzungschancen liegen im Verkehrssektor oder Nischenbereichen bzw. Spezialanwendungen.

Betrachtet man TES mit sensiblen festen oder flüssigen Speichermaterialien im Vergleich zu TES mit Phasenwechselmaterialien (PCM = Phase Change Material) während der Aufheizphase von 150 °C auf 450 °C, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 1).

F. Graeter und  
J. Rheinländer  
Zentrum für  
Sonnenenergie- und  
Wasserstoff-Forschung  
(ZSW), Stuttgart  
frieder.graeter@zsw-bw.de

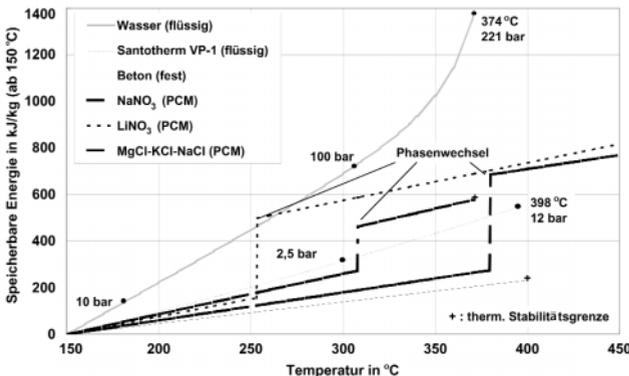


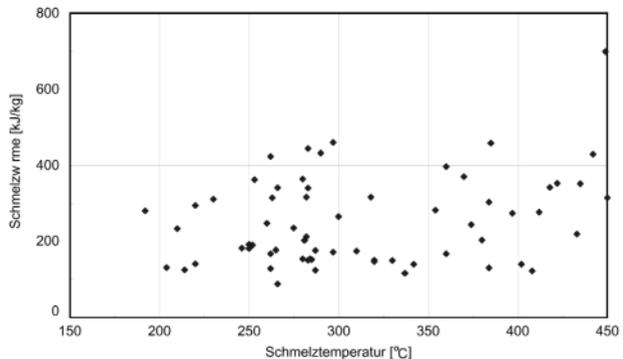
Abbildung 1  
Vergleich der gewichts-  
spezifischen Speicher-  
kapazitäten verschiedener  
Materialien zwischen  
150 °C und 450 °C

Wasser ist prinzipiell ein hervorragendes Wärmespeichermedium. Wegen des über 100 °C stark ansteigenden Dampfdruckes werden jedoch die Behälterkosten sehr hoch. Beton ist den Salzen mit Phasenwechsel hinsichtlich der speicherbaren Energie zwar weit unterlegen, stellt aber als sehr einfaches und kostengünstiges Material eine Alternative dar. Ebenso verhält es sich mit dem synthetischen Thermoöl VP-1, dessen Speicherkapazität zwar an die von Phasenwechselmaterialien herankommt, das aber wiederum sehr teuer ist. PCM als Speichermedium reduziert das benötigte Speichervolumen und kann die Speicherkosten senken, wobei die Wahl des Speichertypen bzw. -materials aber wesentlich durch die Aufgabe des Speichers bestimmt wird und der Speicher im Gesamtprozess bewertet werden muss.

## Materialien

Im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 450 °C liegen die Schmelztemperaturen anorganischer Salze, vor allem von Nitrat- und Chloridsalzen und Alkalimetallhydroxiden. Der Temperaturbereich zwischen 150 °C und 450 °C ist durch diese PCM weitestgehend abgedeckt (Abb. 2).

Abbildung 2  
 Vergleich der Schmelzwärme verschiedener PCM zwischen 150 °C und 450 °C.  
 Angaben aus [1]



Allgemeine Anforderungen und Kriterien, die außer einer großen spezifischen Speicherkapazität in einem bestimmten

Temperaturbereich an die Auswahl geeigneter Phasenwechselmaterialien gestellt werden müssen, sind in *Tab. 1* aufgeführt.

<b>Schmelzpunkt</b>	Der Schmelzpunkt sollte möglichst nahe bei der Betriebstemperatur liegen bzw. sollte lediglich um die zur Wärmeübertragung erforderliche Temperaturdifferenz über der Temperatur der Nutzung liegen. Speichermedien mit Schmelzintervall sind aus exergetischen Gründen für die Wärmespeicherung ungünstig, da bei der Beladung Wärme höherer Qualität durch eine tiefere Entladetemperatur abgewertet wird
<b>Schmelzwärme</b>	Eine hohe Phasenumwandlungsenergie bestimmt die nutzbare Speicherenergie
<b>Spezifische Wärme</b>	Sie trägt im festen und flüssigen Bereich erheblich zur Speicherkapazität bei
<b>Wärmeleitfähigkeit</b>	Die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst die Geschwindigkeit beim Be- und Entladen des Speichers
<b>Thermischer Kontaktwiderstand</b>	Guter thermischer Kontakt zwischen Wärmeübertragerfläche und Speichermedium gewährleistet gute Wärmeübertragungseigenschaften
<b>Volumenänderung</b>	Volumen- oder Dichteänderungen beeinflussen die Druckbeanspruchungen des Speicherbehälters
<b>Reversibilität der Phasenumwandlung</b>	Kongruent und eutektisch schmelzende Salze garantieren die vollständige Phasenumwandlung ohne Veränderung der chemischen Zusammensetzung und Reduktion der nutzbaren Latentwärme
<b>Unterkühlung</b>	Die Schmelze sollte am thermodynamischen Schmelzpunkt erstarren. Hohe Keimbildungsraten und Keimbildungsgeschwindigkeiten gewährleisten eine geringe Unterkühlungsneigung
<b>Chemische Stabilität</b>	Die Zersetzungsneigung des Speichermaterials bestimmt die Lebensdauer des Speichers
<b>Korrosivität</b>	Die Korrosion beeinflusst die Auswahl der Konstruktionswerkstoffe
<b>Viskosität</b>	Im Falle konvektiven Wärmetransports wirken sich niedrige Viskositätswerte günstig auf den Wärmeübergang aus
<b>Dampfdruck</b>	Der Dampfdruck bestimmt darüber, ob der Speicherbehälter ein Druckbehälter sein muss

*Tabelle 1*

*Anforderungen und Kriterien bei der Materialauswahl*

## Wärmetransport

Ausgehend von der Speicherung mit indirekter Wärmeübertragung (ein Wärmeträger-Fluid überträgt die Energie durch eine Trennwand auf ein sekundäres Speichermedium), wird die Höhe des augenblicklichen Energieein- bzw. -austrags in den einzelnen Teilprozessen von verschiedenen Wärmetransportmechanismen bestimmt (*Abb. 3*). Im folgenden werden die Teilprozesse beim Be- und Entladen eines Phasenwechselspeichers beschrieben.

In der ersten Phase des Beladeprozesses wird das zunächst feste und unterkühlte Speichermaterial mit einer Temperatur größer als der Schmelztemperatur beaufschlagt und einem instationären Aufheizvorgang unterworfen. Dabei fließt die zugeführte Energie vollständig in den unterkühlten Festkörper ab und reicht nicht aus, um einen größeren Teil des Speichermaterials aufzuschmelzen, so dass in dem entstehenden engen Schmelzspalt die Wärme allein durch Leitung transportiert wird (Teilprozess I).

Infolge des Temperaturanstiegs im PCM (kleineres treibendes Temperaturgefälle) nimmt der Wärmestrom ab. Ab einer bestimmten Dicke der Randschicht, die den Schmelzpunkt des Speichermaterials überschritten hat, beginnt der eigentliche Aufschmelzvorgang. In diesem Teilprozess wird der Energieeintrag zunächst auch noch im flüssigen Speichermaterial durch Leitungsmechanismen geprägt. Nach und nach wird dieser Vorgang durch die einsetzende freie Konvektion überlagert (Teilprozess II).

Anschließend wird ein „quasistationärer Aufschmelzvorgang“ beobachtet (Teilprozess III), den ein nahezu konstanter Wärmestrom und eine gleichmäßige Aufschmelzrate charakterisieren. Letztere ist als die zeitliche Änderung des Quotienten aus der aufgeschmolzenen Masse  $m_l$  und der Gesamtmasse  $m_{ges}$  definiert. Nachdem das gesamte Speichermaterial aufgeschmolzen ist, wird es bis auf die gewünschte Temperatur überhitzt. Mit der Abnahme der treibenden Temperaturdifferenz nimmt gleichzeitig auch die natürliche Konvektion ab. Der zugeführte Wärmestrom kann nun auf einen stationären Endwert reduziert werden, der nur noch die Verluste des Speichers deckt (Teilprozess IV).

Der Entladevorgang lässt sich analog zu den Vorgängen während des vierten Teilprozesses beschreiben, nur mit

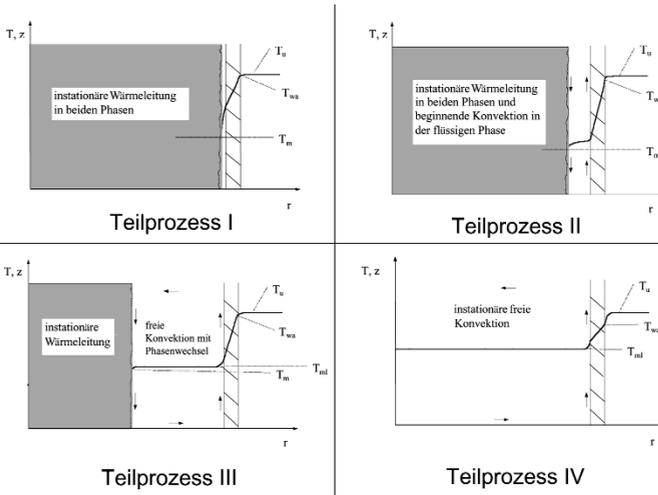


Abbildung 3  
 Temperaturverteilungen  
 und Verlauf der Phasengrenzflächen beim  
 Beladen eines TES mit  
 PCM durch indirekte  
 Wärmeübertragung [2]

umgekehrten Vorzeichen für das Temperatur- und Strömungsfeld. Sobald das gesamte flüssige Speichermaterial die Schmelztemperatur erreicht hat, beginnt es an der Wärme übertragenden Fläche zu erstarren. Durch diese Schicht, mit einem hohen und stetig anwachsendem Wärmeleitwiderstand, muss die an der Phasengrenze frei werdende Schmelzenthalpie transportiert werden, so dass der Wärmestrom weiter abnimmt. Der Wärmetransport erfolgt in diesem Teilprozess ausschließlich über Leitung, da sich die flüssige Phase vollständig auf Schmelztemperatur befindet und dementsprechend keine Konvektion vorhanden ist. Im letzten Teilprozess wird das vollständig erstarrte Speichermaterial unterkühlt.

Diese grundsätzliche Beschreibung der Vorgänge ist weitgehend auch auf Systeme übertragbar, bei denen das Phasenwechselmaterial in Rohre, Zylinder, Quader, Kugeln und ähnliche Körper eingeschlossen wird, welche vom Wärmeträger umströmt werden.

Eine für die Nutzung des TES mit PCM wichtige Behinderung des Wärmetransports beruht auf der oft schlechten Wärmeleitfähigkeit der Salze, so dass der Entladevorgang sehr lange dauert.

## Untersuchte Speicherkonzepte mit Phasenwechselmaterialien

Tabelle 2

Technische Daten der Teststände im wärmetechnischen Labor des ZSW

Im wärmetechnischen Labor des ZSW wurden zwei Teststände mit Wasser/Wasserdampf und synthetischem Thermoöl als Wärmeträgermedium zur Untersuchung von Speichern mit Phasenwechselmaterialien genutzt (Tab. 2).

Wärmeträgeröl-Anlage (WTÖA)		Hochdruck Wasser/Wasserdampf Versuchsanlage (HIPRESS)	
Max. Öltemperatur	400 °C	Temperaturbereich	100 – 450 °C
Max. Öldruck	16 bar	Druckbereich	30 – 160 bar
Öl Volumenstrom	0,3 – 10 °C	Massenstrom	175 – 350 kg/h
max. thermische Heizleistung (Beladen)	50 kW	Dampfbedingungen von 20 K Unterkühlung bis 10K Überhitzung.  (für Massenströme zwischen 10-60 kg/h ist eine Überhitzung von 100K möglich)	
Max. Kühlleistung (Entladen)	100 kW		
Synthetisches Thermoöl: Diphenyl-Diphenyloxid			

Erste Experimente zur Quantifizierung der Wärmetransportvorgänge sind ab 1991 an vertikalen Doppelrohr-Testmodulen durchgeführt worden. Das Wärmeträger-Fluid (WT-Fluid) strömt durch das innere Wärmeüberträgerrohr und ist von Phasenwechselmaterial im Ringspalt umgeben. In einer weiteren Untersuchung wurde das Betriebsverhalten eines Rohrregister-Testmoduls untersucht (Abb. 4), bei dem in einem Hüllrohr sieben Wärmeüberträgerrohre angebracht sind, deren Rohrabstand so groß wie der Innendurchmesser eines Hüllrohres bei einem Doppelrohr-Moduls ist.

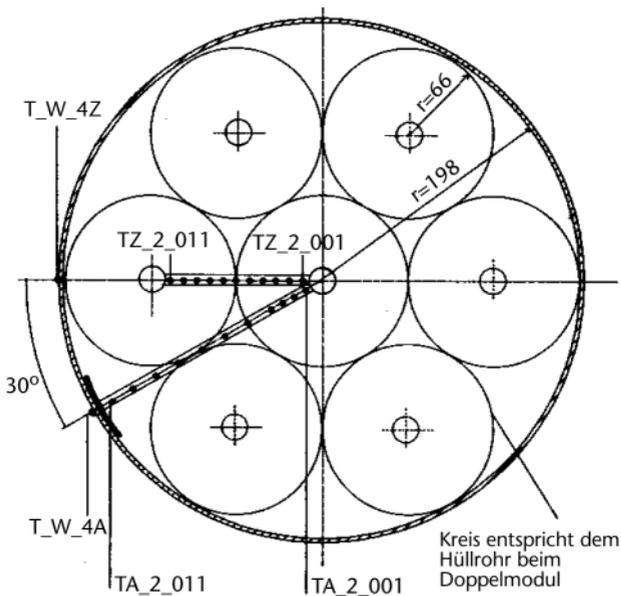


Abbildung 4  
Rohrregister-Modul  
im Querschnitt mit  
Instrumentierung [2]

Der gemessene Wärmetransport eines Rohres des Rohrregisters stimmt dabei mit den Ergebnissen am Doppelrohr weitgehend überein, obwohl durch die Rohrregister-Anordnung das Speichervolumen um 30 % größer ist. Gleichzeitig können durch diese Anordnung, Stahlmasse und damit Behälterkosten eingespart werden.

Für die Integration eines Speichers in z.B. einem Parabolrinnen-Solkraftwerk muss die Konstruktion einfach bleiben und das PCM billig sein. Ein konventioneller Wärmeüberträger (wie oben beschrieben) und Alkalinitrate erfüllen diese Anforderungen.

Für ein modernes Solarkraftwerk (SEGS) könnte die Betriebscharakteristik für einen Speicher folgendermaßen aussehen (Abb. 5), wobei die Temperaturgrenzen vom gewählten Dampfprozess oder Anwendungsfall abhängen.

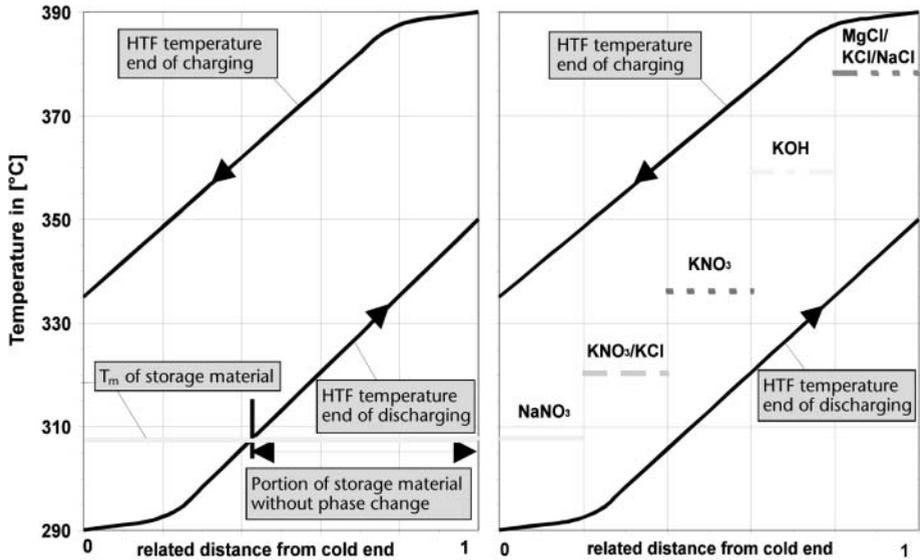


Abbildung 5

Prinzipielle Temperaturverteilung in einem thermischen Energiespeicher für ein Parabolrinnen-Solarkraftwerk [3]

Während des Beladens tritt das WT-Fluid mit konstant 390 °C in den TES und verlässt ihn mit mind. 290 °C und max. 335 °C. Während des Entladens beträgt die Temperatur des WT-Fluid max. 350 °C und darf 290 °C nicht unterschreiten. Mit nur einem PCM (z.B. NaNO<sub>3</sub>,  $T_m=308$  °C), schmilzt oder erstarrt während des Be- und Entladens nur ein Teil des PCM und die Schmelzenthalpie wird nicht vollständig genutzt. Um den Gebrauch von PCM zu verbessern, kann ein Phasenwechelspeicher aus unterschiedlichen PCM mit abnehmender Schmelztemperatur in Kaskadenschaltung eingesetzt werden.

In dem abgebildeten System sind die Schmelztemperaturen eines Systems von fünf verschiedenen PCM dargestellt (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>/KCl, KNO<sub>3</sub>, KOH, MgCl/KCl/NaCl).

Die Vorteile einer solchen Kaskadenschaltung liegen nicht nur in der besseren Ausnutzung der Schmelzwärme des PCM, sondern es wird auch ein größerer Temperaturbereich abgedeckt, wie es für viele Einsatzmöglichkeiten zur Nutzung von Wärme in Industrieprozessen notwendig ist.

Im Wärmetechnischen Labor des ZSW ist ein solcher kaskadierter Latentwärmespeicher mit drei Doppelrohr-Testmodulen untersucht worden.

Die Module waren mit folgenden PCM befüllt (Tab. 3):

*Tabelle 3*  
*Physikalische Eigenschaften der verwendeten PCM im kaskadierten Speicher*

Modul	PCM	Schmelztemperatur $T_m$ [°C]	Schmelzwärme $h_m$ [kJ/kg]
1	NaNO <sub>3</sub>	308	174
2	KNO <sub>3</sub> /KCl4,5%wt	320	150
3	KNO <sub>3</sub>	336	116

Jedes Modul ist 2,5 m hoch und hat einen Innendurchmesser von  $d=0,13$  m. Aufeinanderfolgende Be- und Entladezyklen zwischen 280 °C und 360 °C sind untersucht und die Temperaturverteilung im Salz sowie die Ein- und Austrittstemperaturen des WT-Fluid gemessen worden.

*Abb. 6* zeigt die Temperaturverteilung im kaskadierten Phasenwechselfpeicher beim Beladen. Das PCM schmilzt um das innere Wärmeüberträgerrohr und dehnt sich nach oben aus, so dass die Wärme sowohl in radialer Richtung vom Wärmeüberträgerrohr zum PCM, als auch in axialer Richtung (Konvektion) übertragen wird. Durch diese Anordnung kann der Betrag der gespeicherten Latentenergie gesteigert werden.

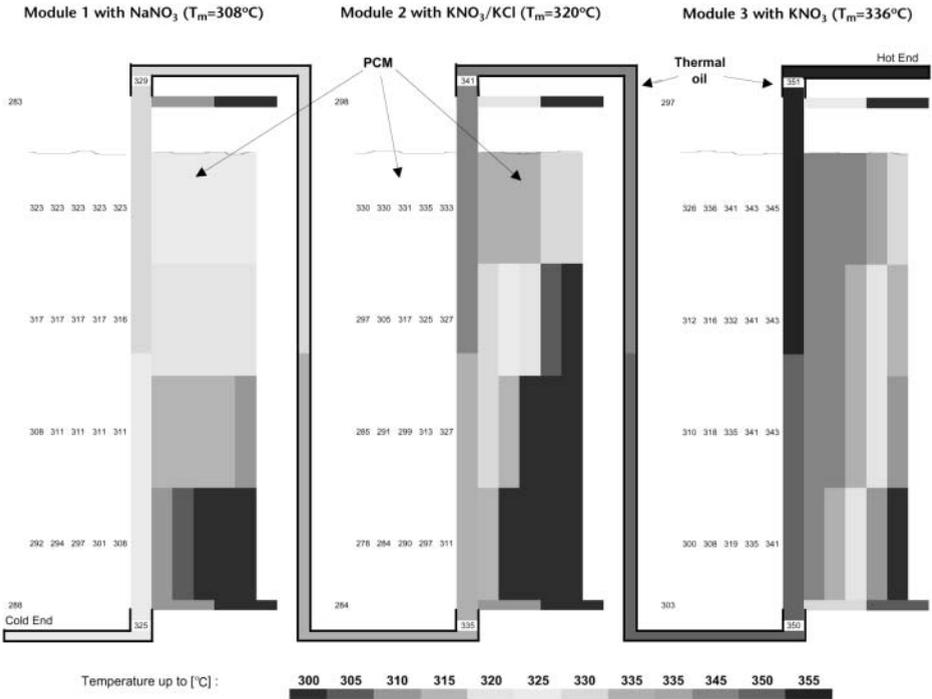


Abbildung 6  
 Temperaturverteilung  
 im kaskadierten  
 Phasenwechselspeicher  
 beim Beladen [3]

## Ausblick

Der kaskadierte Phasenwechselspeicher ist ein vielversprechendes Konzept eines ökonomischen und kompakten thermischen Energiespeichers für Prozesswärme. In den Untersuchungen, die seit 1991 am ZSW durchgeführt worden sind, ist die Machbarkeit und die Zuverlässigkeit von Phasenwechselspeichern mit einigen Salzen nachgewiesen worden.

Weiterer F&E-Bedarf besteht in der Verbesserung des Wärmetransports, z.B. durch:

- die Optimierung von Geometrie und konstruktiven Elementen
- die Beeinflussung der Grenzflächeneigenschaften der Wärmeübertragungsflächen durch Oberflächenbeschichtung
- die Beeinflussung des Schmelz/Kristallisationsverhaltens des Materials durch Additive oder
- die Beeinflussung der thermo-physikalischen Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit) durch Dotierung und in analytischen und numerischen Untersuchungen zur Systemintegration von TES in typische Gesamtprozesse.

## Literatur

- [1] Steiner, D.; Heine, D.; Heess, F. : Untersuchung von Mittel- und Hochtemperatur Latentwärmespeicher Materialien, Schlussbericht BMFT ET 4335, 1980
- [2] Hunold, D.: Zur Auslegung und Konstruktion von thermischen Energiespeichern mit einem fest/flüssig Phasenwechsel des Speichermaterials für Parabolrinnen-Solarkraftwerke, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 6 Nr. 308, VDI Verlag, Düsseldorf, 1994
- [3] Michels, H.; Hahne, E.: Cascaded Latent Heat Storage for Process Heat, Proc. 8th Int. Symp. Solar Thermal Concentrating Technologies, Köln, Germany, 1996