



Latentwärmespeicher - Funktionsprinzip und Anwendungsbereiche

Petra Oberpaul, WS 01/02

Gliederung

1	Latentwärmespeicher – Theorie und Praxis	2
1.1	Theoretische Grundlagen:	2
1.1.1	Physikalische Anforderungen.....	3
1.1.2	Technische Anforderungen	4
1.1.3	Marktwirtschaftliche und Ökologische Anforderungen	4
1.2	Arten von PCMs	4
1.2.1	Eutektische Wasser-Salz-Lösungen	5
1.2.2	Organische PCMs.....	5
1.2.3	Salz-Hydrate	5
1.3	Probleme im Einsatz von PCMs	6
1.3.1	Lösungsansätze zur Problem-Bewältigung.....	7
1.4	Konkrete Beispiele anhand der zwei Speicher-Salzhydrate	9
2	Anwendungen und Ausblick	10
3	Herstellung des Hot-Packs	14
3.1	Funktionsweise des Hot-Packs	15
3.2	Gebrauchsanleitung des Hot-Packs	15

Einstieg: Vielleicht hat jemand noch eine Oma, die genau in das folgende Bild passt:

Sie hat ein altes Haus, mit dicken Wänden und doppelten Glas-Scheiben. Die Wände sorgen zwar im Sommer für eine angenehme Kühle und im Winter kann die Wärme nicht so schnell aufgrund des isolierenden Effekts heraus. Die Wärme muss allerdings erst erzeugt werden – das erledigen einige Öl-Öfen, die im Haus verteilt sind. Auf den Fußböden liegen dicke Teppiche, die den Raum nach unten hin isolieren sollen, damit die Temperatur nicht unnötig an den Boden abgegeben wird. Auch die Garderobe der Oma ist zu dieser Jahreszeit etwas üppiger. Ein Unterhemd, drei dicke Pullis und eine Jacke und unter dem Rock befinden sich zwei weitere und eine Woll-Strumpfhose – sie will ja nicht frieren, wenn sie ihren '76 Opel Kadett aus der Garage holt, um damit einkaufen zu fahren. Allerdings ist das Auto auch nach der Fahrstrecke noch nicht wirklich warm. Also fährt die Oma gleich noch eine extra Runde, um den Wagen auf Touren zu bringen. Das

und auch die Beheizung im Haus kostet viel Energie und damit Geld. Jedoch kennt sich die Oma nicht besonders mit der Technik aus, denn mittlerweile haben sich die Zeiten geändert, vor allem, was die effizientere Energie-Nutzung betrifft. Also gibt's hier einige Tipps, damit ihr eurer Oma mit Rat und Tat zur Seite stehen könnt.

[Download Folien](#) (pptx)

1 Latentwärmespeicher – Theorie und Praxis

Eine Möglichkeit der besseren Energienutzung, die ich hier vorstellen will, beschäftigt sich mit latenter Wärme (lat. lateo: versteckt, verborgen). Teilweise kann bei dieser Methode auch die Sonnenenergie genutzt werden. In diesem Referat werden die theoretischen Grundlagen dargelegt und die Anwendungsbereiche vorgestellt. Außerdem soll ein Ausblick über die zukünftige Entwicklung gegeben werden.

1.1 Theoretische Grundlagen

Jedes Material nimmt bei einer Temperatur-Erhöhung Energie in Form von Wärme auf. Erhöht sich die Temperatur des Materials dabei, spricht man von „fühlbarer“ oder „sensibler“ Wärme. Schmilzt das Material schließlich, so ändert sich seine Temperatur an diesem Punkt solange nicht mehr, bis alles Material geschmolzen ist – deswegen auch „versteckte“ Wärme. Beim Durchlaufen des Phasen-Übergangs fest-flüssig wird am Schmelzpunkt die meiste Wärme-Menge aufgenommen. Erstarrt der Stoff bei anschließender Temperatur-Erniedrigung, gibt er die Schmelzwärme wieder ab und erwärmt somit seine Umgebung.

Die Umkehrung dieses Vorgangs ist ebenso nutzbar. Ein flüssiger Stoff wie beispielsweise Wasser erstarrt bei Temperatur-Erniedrigung zu Eis, die dafür notwendige Wärmemenge (Schmelz-Enthalpie) wird bei diesem Vorgang abgegeben. Bei der Erwärmung schmilzt das Wasser wieder und kühlt dabei seine Umgebung. Diese Technik der Kälte-Speicherung findet bereits in Klima-Anlagen seine Verwendung.

Stoffe, die die Fähigkeit besitzen beim Phasen-Übergang Wärme aufzunehmen, zu speichern und auch wieder abzugeben, wenn sich die Temperatur wieder erniedrigt, werden als **phase change material**, kurz PCM, oder zu Deutsch als Phasenwechsel-Materialien bezeichnet.

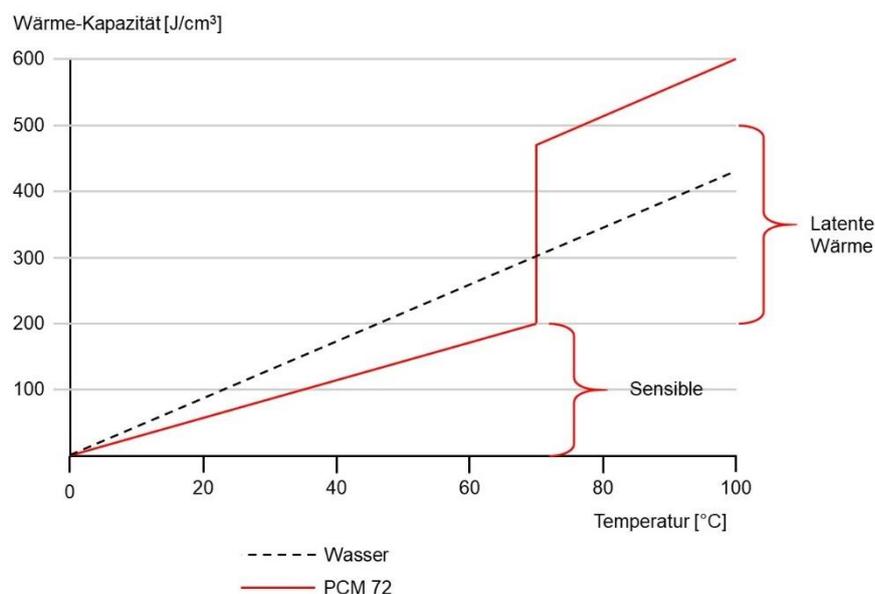


Abb. 1: Vergleich von latenter mit sensibler Wärme

Im Vergleich zu dem „sensiblen“ Speicher-Medium Wasser kann ein PCM bei nur geringerer Temperatur-Änderung in einem bestimmten (höheren) Temperatur-Bereich wesentlich größere Wärmemengen aufnehmen. Das PCM 72 von Merck nimmt beispielsweise im Temperatur-Bereich zwischen 70°C und 80°C viermal mehr Wärme auf als Wasser und sogar zehnmal mehr als Steine oder Ziegel. Allerdings gilt dies nur für den genannten Temperatur-Bereich, denn am Gefrierpunkt beispielsweise ist das Wasser das bessere PCM. Es ist also nicht jeder Stoff in jedem Temperatur-Bereich als PCM geeignet bzw. anwendbar. Je nach Anwendungsgebiet muss demnach das PCM auch auf die speziell herrschenden Temperaturen und Anwendungen abgestimmt werden. Zudem gibt es weitere Anforderungen, die von einem Material erfüllt werden müssen, damit es als wirksames PCM eingesetzt werden kann.

1.1.1 Physikalische Anforderungen

- *spezifische Wärme*

Den größten Beitrag an aufgenommener Wärme liefert die Phasen-Umwandlungswärme, die hier nichts anderes als die Schmelz-Enthalpie darstellt. Der geringere Teil wird als sensible Wärme über die spezifische Wärme-Kapazität gespeichert. Neben einer möglichst hohen latenten Wärme sollte das PCM auch eine hohe spezifische Wärme in festen sowie flüssigen Zustand aufweisen.

- *Schmelz- und Erstarrungsverhalten*

PCM-Systeme können auf zwei verschiedene Weisen schmelzen. Die erwünschte Form umfasst einen durch eine bestimmte Temperatur genau definierten Schmelzpunkt und ein homogenes Schmelz-Ergebnis. Man spricht dann von kongruentem Schmelzen. In diesem Fall wird nach Abkühlen des Speichers ein vollständig homogenes Edukt zurückgewonnen.

Im unerwünschten Fall schmilzt das System inkongruent, d.h. bei Erreichen der Schmelz-Temperatur zersetzt sich der Stoff unter Bildung von anderen Stoffen und einer Schmelze. Beide Komponenten separieren sich dann aufgrund ihrer unterschiedlich hohen Dichten.

Die Bedeutung des homogenen Schmelzens besteht darin, dass der Erstarrungsprozess in der Regel mit einer Kristallisation verbunden ist, bei der die sog. Kristallisationswärme frei wird. Allerdings müssen sich erst Kristall-Keime bilden, um eine Auskristallisation zu bewirken. Dies geschieht bei Temperaturen unterhalb der des Schmelzpunktes. Der Vorgang wird als „Unterkühlung“ bezeichnet. Bei einem inkongruent schmelzendes System, das in zwei verschiedenen Phasen vorliegt, ist die Umwandlung zum ursprünglichem PCM gehemmt und teilweise sogar völlig behindert. Die Rückbildung nimmt dann meist einen zu langen Zeitraum in Anspruch, die Wärme wird also nicht auf Abruf freigegeben.

Neben kongruentem Schmelz-Verhalten sollte auch eine geringe Unterkühlung ausreichen, sowie eine schnelle Kristallisation erfolgen.

- *Wärme-Leitfähigkeit*

Eine hohe Wärme-Leitfähigkeit der Speicher-Stoffe gewährleistet die möglichst schnelle Be- und Entladung des PCMs. Im Vergleich zu Metallen ist die Wärme-Leitfähigkeit jedoch eher gering.

- *Dichte*

Zu große Unterschiede zwischen den Dichten des kristallinen Stoffes und der Schmelze haben beim Phasen-Wechsel eine Volumen-Zunahme zur Folge, bei der

der Speicher-Behälter zu Schaden kommen kann. Gleiches gilt, wenn beim Auskristallisieren erst ein metastabiles Zwischen-Produkt mit geringerer Dichte entsteht. Folglich sollten die Dichte-Unterschiede beim Phasen-Übergang so gering als möglich ausfallen.

- *Überhitzung*

Da die PCMs normalerweise innerhalb eines vordefinierten Temperatur-Bereiches, der gegebenenfalls durch zusätzliches Kühlwasser geregelt wird, arbeiten, sind Fehler im Kühlsystem und damit verbundene Überhitzung nicht auszuschließen. Das PCM muss also auch bei eventuell erhöhten Temperaturen beständig bleiben, d.h. es darf sich nicht zersetzen.

1.1.2 Technische Anforderungen

- *Korrosivität*

Die Art der verwendeten Speicher-Stoffe bestimmt die werkstoffliche Zusammensetzung der Behältnisse. Deshalb sollte das PCM nicht mit dem Behälter-Material reagieren. Damit wird das Auslaufen des PCMs und in der Folge auftretende Reaktionen beispielsweise mit einer vorhandenen Kühl-Flüssigkeit oder anderen Werkteilen ausgeschlossen werden. Bei der Auswahl der PCMs sollten vorzugsweise neutrale, nicht korrosive Stoffe gewählt werden.

- *Zyklen-Stabilität*

Auch bei vielmaligem Ablauf der jeweiligen Phasen-Übergänge muss gewährleistet sein, dass das Salz sich nicht in seinen Eigenschaften verändert, z.B. inkongruentes Schmelz-Verhalten. Im idealen Fall sollte ein Speicher-Stoff unendlich viele Zyklen der Be- und Entladung bei unverminderter Speicher-Kapazität überstehen.

1.1.3 Marktwirtschaftliche und Ökologische Anforderungen

- *Umweltverträglichkeit und Recycling*

Da die PCMs normalerweise als geschlossene Systeme konzipiert sind, kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass das gesamte System durch mechanische Einwirkung oder ähnliches beschädigt wird. In einem solchen Fall würde die Umwelt mit dem Speicher-Stoff kontaminiert. Folglich muss der verwendete Stoff nach neuesten Gefahren-Verordnungen als unbedenklich deklariert sein. Gleiches gilt in Bezug auf Entsorgungsmaßnahmen bzw. Recycling-Fähigkeit.

- *Toxikologie*

Im Wesentlichen müssen auch hier die aktuellsten Standards eingehalten werden. Von den verwendeten Speicher-Medien sollte keine Gefahr aufgrund von toxischen Wirkungen ausgehen. Jedoch sind diese Anforderungen nicht immer zu verwirklichen, da nicht für alle Temperaturen und Anwendungen absolut ungiftige PCMs zu Verfügung stehen.

- *Preiswerte Herstellung*

... ist das Ziel einer jeder Fabrikation. Je niedriger die Produktionskosten gehalten werden, desto größer ist auch die Masse, die sich solche Materialien leisten können.

1.2 Arten von PCMs

Auf dem Forschungsgebiet der Latentwärmespeicher kann man mittlerweile drei verschiedene PCM-Arten klassifizieren, die sich in Funktionsweise und Einsatzbereich unterscheiden.

1.2.1 Eutektische Wasser-Salz-Lösungen

Diese Gruppe der Latentwärmespeicher ist bereits am längsten bekannt und wird vor allem in der Kälte-Speicherung eingesetzt. Deshalb will ich hier nicht weiter auf spezielle Funktionsweisen eingehen.

1.2.2 Organische PCMs

Paraffine (langkettige Kohlenwasserstoffe) zählen zur Gruppe der organischen PCMs. Bei dieser Art gibt es nur sehr wenige technische Probleme, da Paraffine nur auf einem einzigen Stoff basieren, der sich auch nicht separieren kann. Somit ist die wichtige Voraussetzung der Zyklen-Stabilität gewährleistet. Auch von der chemischen Seite her betrachtet, sind Paraffine gut geeignet, da sie weder toxisch noch besonders reaktionsfreudig sind. Ebenso findet auch keine Korrosion an Metallen statt. Allerdings weisen Paraffine auch einige Nachteile auf. Da sie nur sehr niedrige Schmelz-Enthalpien von 200 kJ/kg bei Dichten zwischen 0,7 bis 0,9 kg/L aufweisen, liegt die volumenspezifische Schmelz-Enthalpie unter 200kJ/l. Der Anwendungsbereich beschränkt sich somit auf eher geringe Wärme-Mengen.

Andere Zucker-Alkohole erreichen größere Energie-Dichten. Deren Schmelzpunkte liegen bei Temperaturen, die höher sind als der Siedepunkt des Wassers, also sehr interessant für die Technik. Solche PCMs können dann in Bereichen eingesetzt werden, bei denen größere Wärme-Mengen aufgenommen werden müssen.

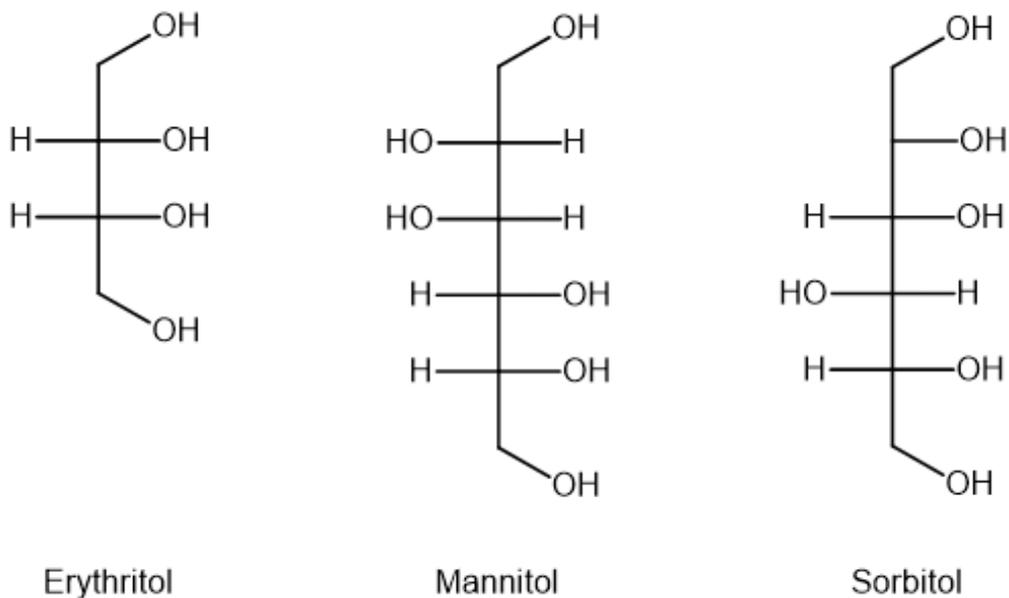


Abb. 2: Einige Beispiele für Zucker-Alkohole

1.2.3 Salz-Hydrate

Für einen Temperatur-Bereich zwischen 0°C und 130°C werden die Salz-Hydrate den Paraffinen und Salz-Wasser-Lösungen vorgezogen. Ihre Schmelz-Enthalpien unterscheiden sich zwar nur geringfügig von denen der Paraffine, jedoch besitzen sie höhere Dichten (1,4 bis 1,6 kg/l). Deshalb vergrößert sich auch die Energie-Dichte.

Die bekanntesten und auch kostengünstigsten Salz-Hydrate sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Salz-Hydrat	Schmelz-Temperatur
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27°C
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32°C
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	35°C
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48°C
$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58°C
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Li}(\text{NO}_3)^{**}$	72°C
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	78°C

Tab. 1: Einige Beispiele von Salz-Hydraten mit Latentwärmespeicher-Funktion

Die folgende Graphik stellt die Energie-Dichten und Schmelzpunkte von einigen ausgewählten organischen Speicher-Medien sowie Salz-Hydraten im Vergleich dar.

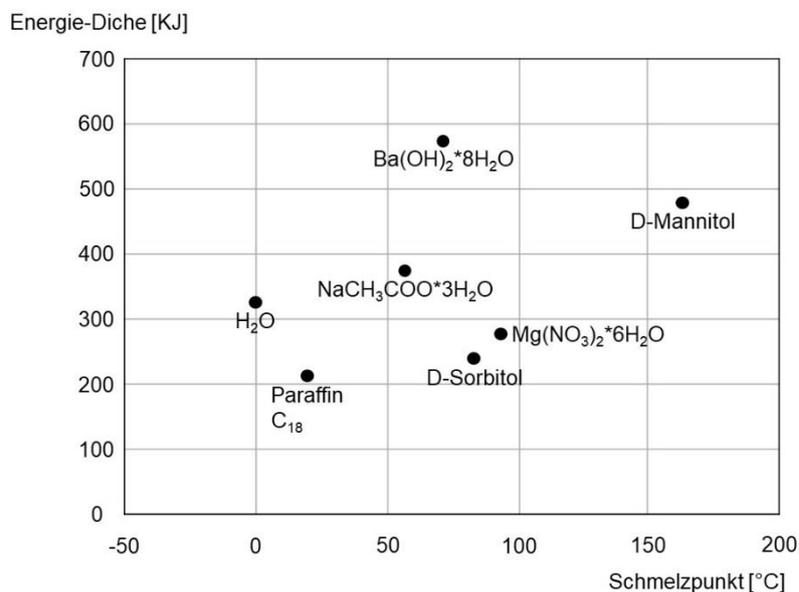


Abb. 3: Vergleich der Energie-Dichten und Schmelzpunkte von länger bekannten Salz-Hydraten und Paraffinen sowie Zucker-Alkoholen

1.3 Probleme im Einsatz von PCMs

Bis auf das mit ** markierte Salz-Hydrat in Tab. 1 haben alle dort aufgelisteten Stoffe einen entscheidenden Nachteil: sie schmelzen inkongruent und die Schmelz-Produkte trennen sich auf Grund der verschiedenen Dichte räumlich voneinander. Eine Verfestigung der Substanzen vollzieht sich meist nur unvollständig.

Am Beispiel von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ soll das Phänomen in einer Graphik verdeutlicht werden.

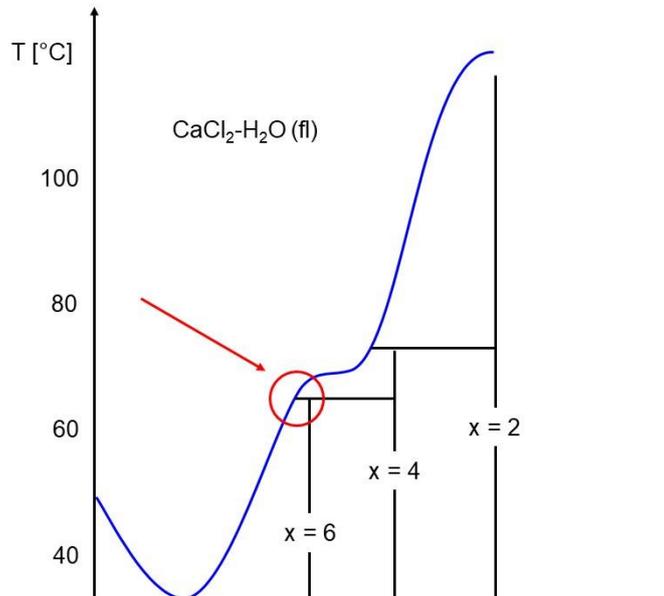


Abb. 4: Phasen-Diagramm des nicht kongruent schmelzenden Salz-Hydrat-PCMs Calciumchlorid-Hexahydrat

Mit einem Schmelzpunkt von 27°C geht das Hexahydrat bei Temperatur-Erhöhung nicht direkt in die flüssige Phase von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ über, sondern bildet zunächst das Tetrahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und eine flüssige Phase mit mehr Wasser (siehe Pfeil). Wegen der höheren Dichte von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ setzt sich dieses als Bodensatz ab. Um die Schmelze beim Abkühlen wieder vollständig in $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ umzuwandeln muss erst der Bodensatz aufgelöst werden. Das geschieht bei höheren Temperaturen als der Schmelzpunkt des eigentlichen Edukts, da $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erst bei höheren Temperaturen wieder schmilzt.

1.3.1 Lösungsansätze zur Problem-Bewältigung

Wie bereits geschildert ist die Bildung eines Bodensatzes aus bekannten Gründen ein unerwünschter Neben-Effekt beim Phasen-Übergang des Speicher-Mediums. Ebenso wurden Wege gesucht, wie PCM Materialien so präpariert werden können, dass sie auch als Zwischen-Produkt universell in weiteren Materialien einsetzbar sind.

- *Zugabe zusätzlichen Wassers*

Um das Problem der Bodensatz-Bildung in den Griff zu bekommen, ist man dazu übergegangen dem System zusätzliches Wasser zuzufügen. Anhand des bereits in Tabelle 1 erwähnten inkongruent schmelzenden Salzhydrates Natriumacetat-Trihydrat soll dargestellt werden, das mit Hilfe der Wasser-Zugabe die Bildung eines Bodensatzes umgangen werden kann:

V1: In einen 500 mL Erlenmeyerkolben 50 mL Wasser geben und ein Thermometer hinstellen. Dann 500 g frisches (!), sonst bildet sich Hydrat-Wasser, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Xi) zugeben und den Kolben mit einem dicken Watte-Bausch verschließen. Das Salz-Wasser-Gemisch kurz aufkochen, wenn alles Salz gelöst ist, die Lösung auf 20°C abkühlen lassen. Dabei darf das Glas nicht angestoßen werden, somit bleibt der metastabile Zustand erhalten.

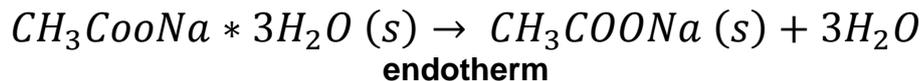
Zum „Anstoßen“ die abgekühlte Lösung mit dem Thermometer aufkratzen. Gleichzeitig schnell die Temperatur schlagartig nach oben. Das Gemisch kann für weitere Versuche verwendet werden, indem man es von Mal zu Mal luftdicht verschließt und ab und zu das verdampfte Wasser ersetzt.

E1: Natriumacetat-Trihydrat wird zum Beispiel in Wärme-Kissen verwendet. Das Natriumacetat schmilzt bei ΔT in seinem „Kristall-Wasser“. Die Temperatur bleibt dabei so-

lange bei etwa 58°C, bis alles Salz geschmolzen ist. Hier wird viel Energie (Hydratbildungswärme) benötigt. Würde das zusätzliche Wasser fehlen, entstünde beim Abkühlen auf Zimmer-Temperatur keine übersättigte Lösung, weil die Kristall-Bildung sofort einsetzt. Ein Überschuss an Wasser verhindert also die vorschnelle Bodensatz-Bildung.

Beim *Lade-Vorgang* selbst wird das Wärme-Kissen erhitzt, so dass das Salz-Hydrat sein Hydrat-Wasser (Kristall-Wasser) abgibt. Dies geschieht bei einer Temperatur von etwa 58°C, wenn das Natriumacetat-Trihydrat beginnt sich zu verflüssigen. Entgegengesetzt dem einstufigen Entladungsvorgang handelt es sich hierbei um zwei getrennte Reaktionen:

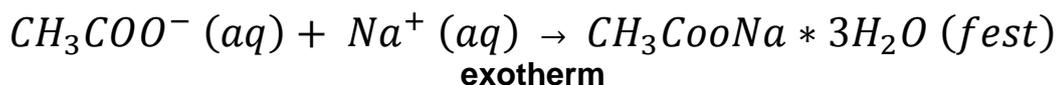
1. es bildet sich wasserfreies Natriumacetat



2. das wasserfreie Natriumacetat löst sich im Hydrat-Wasser



Im „geladenen“ Zustand, einsatzbereit, liegt das Salz-Hydrat in übersättigter Lösung vor. Bei vorsichtiger Handhabung bleibt dieser Zustand über mehrere Tage hinweg erhalten. Erst das Anstoßen stört den Zustand, so dass das Natriumacetat-Trihydrat auskristallisiert und die gespeicherte Wärme abgibt (*Entladung*):



- *Verkapselung des Speicher-Mediums*

Damit PCM-Materialien auch als Zwischen-Produkt hergestellt und in diesem Zustand weitervertrieben werden können, muss das Material verkapselt werden (Bsp. wie das Bonbon NIMM 2). Bereits 1948 versuchte Dr. Maria Telkes Speicher-Medien zu verkapseln. In ihrem Fall spricht man allerdings von Makro-Verkapselung, denn sie konstruierte das erste mit PCM geheizte Solarhaus, das „Dover house“, in dem 21 Tonnen Glaubersalz in 5-Gallonen-Kanistern (à 19 L) untergebracht waren.

In der neuen Forschung wird eine platzsparendere Mikro-Verkapselung angestrebt. Dies umfasst einen physikalischen oder chemischen Prozess, bei dem kleine, flüssige oder feste Teilchen von 1 bis 100 µm Durchmesser mit einer festen Hülle umgeben werden. Eine andere Möglichkeit bietet der Einschluss von PCM – Teilchen in eine Matrix-Struktur mit verschlossenen Poren. Vorteil dieser Techniken ist, dass PCM-Materialien besser handhabbar und vielseitiger einsetzbar sind.

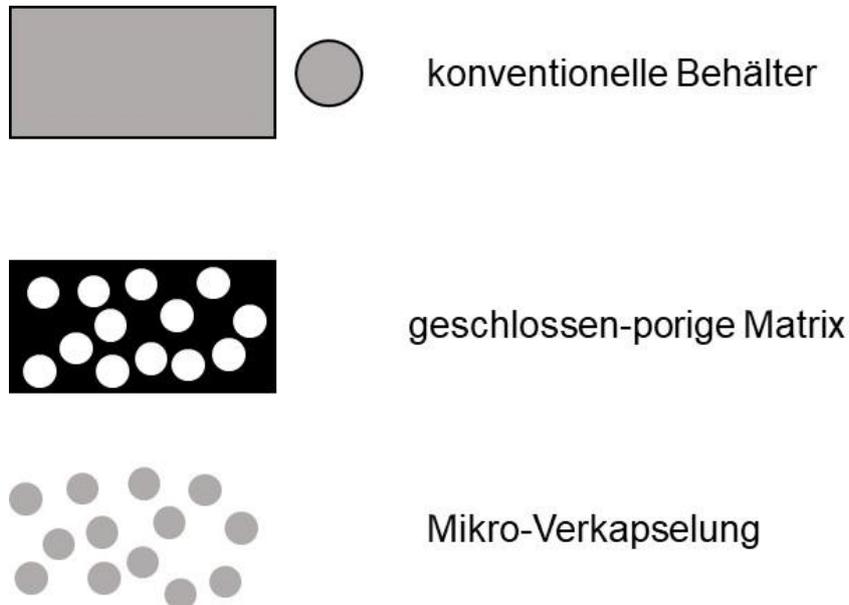


Abb. 5: Verschiedene Möglichkeiten der Verarbeitung von Roh-Materialien zum PCM-Zwischen-Produkt

1.4 Konkrete Beispiele anhand der zwei Speicher-Salzhydrate

- Bariumhydroxid-Oktahydrat ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und
- Magnesiumnitrat-Hexahydrat/Lithiumnitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Li}(\text{NO}_3)$)

Im Folgenden werden zwei Speicher-Salze auf die eingangs geschilderten Eignungskriterien (spez. Wärme, Schmelz- und Erstarrungsverhalten, Dichte, etc.) hin diskutiert. Dabei ist die Weiter-Entwicklung und Verbesserung von Phasenwechsel-Materialien deutlich zu erkennen.

Das PCM Bariumhydroxid-Octahydrat weist mit einer Schmelz-Temperatur von 78°C und einer Schmelz-Enthalpie von 280 J/g eine außerordentliche Wärmespeicher-Kapazität auf. Bezieht man allerdings die restlichen Eignungskriterien mit ein, so ändert sich das Urteil. Die Nachteile dieses Salz-Hydrats sind inkongruentes Schmelz-Verhalten, eine starke Unterkühlung und das darauffolgende mehrstufige Erstarren. Ebenso herrschen relativ hohe Dichte-Unterschiede fest/flüssig, so dass es durch die Volumen-Änderung beim Phasen-Wechsel zur Überbeanspruchung des Speicher-Behälters kommen kann. Dieser Behälter darf von vorne herein auch nicht aus (leichtem) Aluminium bestehen, weil sonst eine alkalische Reaktion zwischen beiden auftritt. Die Schmelze des Salzes löst das Aluminium unter Wasserstoff-Entwicklung auf. Notwendigerweise muss man also bei der Wahl des Speicher-Behälters auf schwere Materialien wie Stahl oder Kupfer zurückgreifen. Sollte es doch zu einer Leck-Bildung des Behälters kommen, treten weitere Probleme auf. Tritt das Salz in unmittelbaren Kontakt mit der Kühl-Flüssigkeit kommt es zu einer alkalischen Reaktion. Alle Konstruktionsteile wie z. B. der Motorblock werden dadurch der Korrosion ausgesetzt. Auch die toxikologischen und umwelttechnischen Aspekte besteht das Speicher-Salz Bariumhydroxid-Octahydrat nicht.

Das PCM $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Li}(\text{NO}_3)$ ist eine eutektische Mischung von zwei Salz-Hydraten (Magnesiumnitrat-Hexahydrat mit Lithiumnitrat). Die Vorteile einer Mischung am eutektischen Punkt sind ein kongruentes Schmelz-Verhalten. Des Weiteren kann durch die Verwendung von mehreren Komponenten der Schmelzpunkt des Gemisches verändert werden. Ursprünglich wurde das Speicher-Medium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit einem Schmelzpunkt von 89°C verwendet, allerdings verlangte der Einsatz in Fahrzeugen einen Schmelzpunkt von etwa 70°C , was durch die Zugabe von LiNO_3 realisiert werden konnte.

Das neu erhaltene PCM kristallisiert bereits nach geringer Unterkühlung aus und weist auch eine hohe Zyklen-Stabilität nach 10.000 getesteten Durchläufen auf. Die Dichte-

Änderung ist nur minimal, so dass der Speicher-Behälter beim Phasen-Übergang nicht beschädigt wird. Durch die geringe Reaktivität kann deshalb auch das Leichtmetall Aluminium verwendet werden. Toxikologisch ist das Speichersalz Magnesiumnitrat-Hexahydrat/Lithiumnitrat unbedenklich, es wird sogar therapeutisch genutzt.

Bewertungskriterium	(Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O)	(Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/Li(NO ₃))
Schmelztemperatur	78°C	72°C
Schmelzverhalten	inkongruent	kongruent (eutektisch)
Schmelzwärme	~ 280 J/g	182 J/g
Erstarrungsverhalten	starke Unterkühlung mehrstufig metastabile Phasen starke Volumenzunahme	geringe Unterkühlung einstufig keine metastabilen Phasen geringe Volumenänderungen
Spez. Wärmekapazität	1,26 J/g K	1,40 J/g K
Dichte	2,07 g/cm ³ (s) 1,93 g/cm ³ (l)	1,61 g/cm ³ (s) 1,59 g/cm ³ (l)
Reaktivität	stark alkalisch, ätzend	neutral
Materialien für Speicherbehälter	Stahl/Kupfer	Aluminium
Reaktion mit Batterie-säure	stark exotherm	keine Reaktion
Toxikologie	Lösliche Ba-Salze sind stark giftig (z.T. im Rattengift)	Mg- und Li-Salze z.T. therapeutisch genutzt
Umwelt	Wassergefährdender Stoff	Mg(NO ₃) ₂ als Düngemittel insbesondere bei Blattdüngung

Tab. 2: Vergleichende Bewertung der Salzhydrate (Ba(OH)₂·8H₂O) und (Mg(NO₃)₂·6H₂O/Li(NO₃))

2 Anwendungen und Ausblick

Die Erschließung der Anwendungsbereiche ist bis heute vor allem auf Einzel-Problemlösungen beschränkt, von denen einige hier vorgestellt werden sollen.

- *Automobil*

Das PCM 72 findet schon heute in einem Latentwärmespeicher im BMW der 5er Reihe (als Sonderausstattung) seine Verwendung. Das Funktionsprinzip ist folgendermaßen:

Der Latentwärmespeicher ist in den Kühlwasser-Kreislauf eingebunden und wird mit der Abwärme des Motors beladen, wenn dieser auf Betriebstemperatur ist. Beim nächsten Kaltstart steht die gespeicherte Wärme zum schnellen Aufheizen des Motors (reduziert den Benzin-Verbrauch) und der Fahrgast-Zelle (Komfort & Sicherheit) zu Verfügung. Eine ausreichend gute Isolierung des Speichers gewährleistet die Speicherung der Wärme über zwei Tage hinweg – sogar bei einer Außen-Temperatur von –20°C – und einer kurzen Fahrstrecke zum Supermarkt.

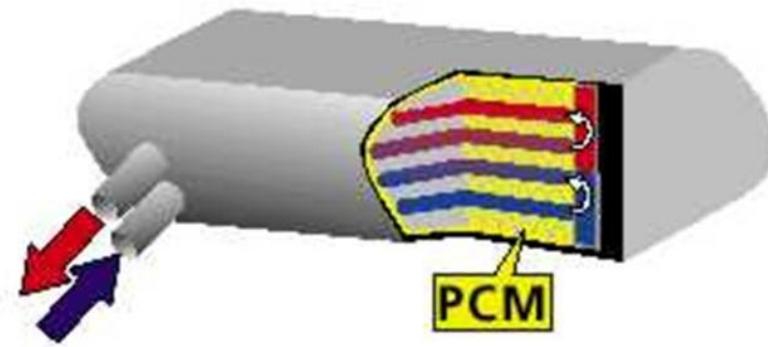


Abb. 6. Latentwärmespeicher im 5er BMW

- **Baumaterialien**

Omas Haus hat dicke Wände, die die Temperatur sowohl im Sommer als auch im Winter angenehm regulieren. Die mittlerweile etablierte Leicht-Bauweise erfordert allerdings Maßnahmen, um das gleiche Resultat zu erzielen. Deshalb hat man PCMs in Baumaterialien eingelassen, so dass diese die gleichen Eigenschaften, wie massive Wände aufweisen. Durch Sonnen-Einstrahlung werden die PCMs „geladen“ und sie geben diese Wärme wieder ab, sobald die Temperaturen in der Nacht fallen. So kann auf eine zusätzliche Klimatisierung meistens ganz verzichtet werden (**Versuch**).

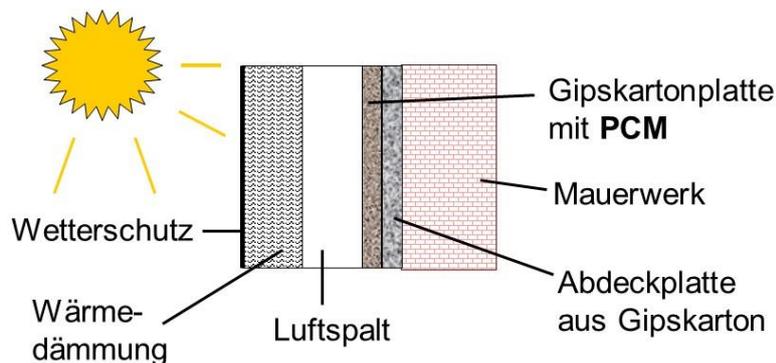


Abb. 7: Baumaterialien für Wände und Dächer mit PCM-Verarbeitung

- **Fußboden-Heizung**

Einige Fußboden-Heizungen nutzen den kostengünstigeren Nacht-Strom, speichern die Wärme und geben sie am Tag wieder an den Raum ab. Maßgeblich für die Wärmespeicher-Fähigkeit des Fußbodens sind meist sehr dicke Estrich-Schichten von 8 bis 14 cm. Die Statik würde diese Möglichkeit im Haus der Oma nicht zulassen. Rubitherm® hat mit dem PCM GR 40 ein völlig neues Speicher-System erschaffen. Durch die Nutzung der Schmelzwärme des Paraffins (mikroverkapselt) kann man bis zu 50% der Schichtdicke des Estrichs einsparen. Zudem sorgt das Paraffin für eine höhere Temperatur-Konstanz im Fußboden und schützt somit auch vor einer Überhitzung im Register-Bereich, bzw. an der Fußboden-Oberfläche. Durch den dünnen Aufbau ist es nun auch für den Einsatz im Haus unserer Oma geeignet. Durch die trockene Verarbeitung entfällt auch die sonst übliche Trocknungszeit des Estrichs von 6 – 8 Wochen. Wieder ein Vorteil für euch – ihr müsst die Oma auch bei aller Liebe nicht bei euch beherbergen.

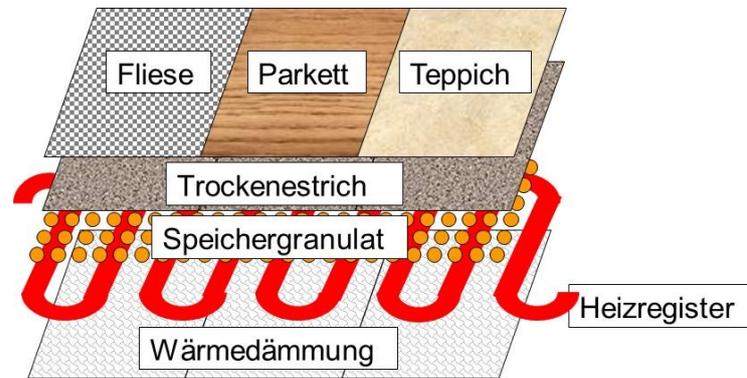


Abb. 8: Aufbau einer Fußboden-Heizung mit Latentwärmespeicher

Andere Fußboden-Heizungen werden allerdings durch dort verlegte Wasser-Leitungen mit Wärme gespeichert. Hier lohnt es sich nicht, PCM-verbesserte Heizungen einzusetzen.

- *Heizung & Warmwasser*

Da die Sonnen-Strahlung nicht immer für Solar-Anlagen zur Verfügung steht, muss die „Überschuss-Produktion“ an Wärme für Heizung oder Warmwasser zwischengespeichert werden. Normalerweise kommen hier Wasser-Speicher zum Einsatz, jedoch bieten Latentwärmespeicher ein geringeres Volumen sowie einen höheren Wirkungsgrad wegen der geringeren Temperatur-Differenz zwischen Be- und Entladung des Speichers.

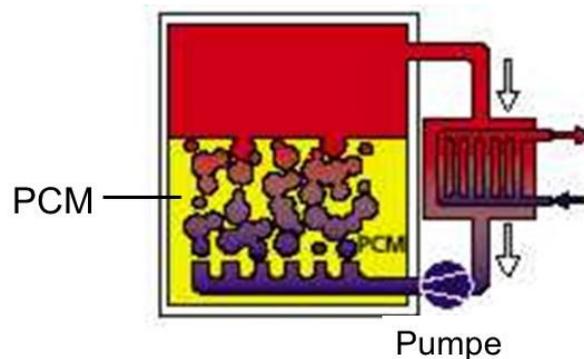


Abb. 9: Wärme-Speicher

- *Catering*

Im Gegensatz zur Oma, die ihr Essen immer selbst kocht, kommt es bei uns doch mal ab und an vor, dass wir unser Essen lieber beim Liefer-Service bestellen. Diese kochen das Essen zwar auch selbst, es sollte in Hinblick auf das Trinkgeld aber auch warm bei uns ankommen. Weil elektrische Heiz-Systeme nicht immer eingesetzt werden können, bieten sich auch hier Heiz-Elemente auf PCM-Basis an. Der Schmelzpunkt des PCM ist auf die Temperatur definiert, auf der die Speisen gehalten werden sollen. Optimal sind 80 - 90°C, da das Essen heiß bleibt aber nicht mehr weitergekocht wird.

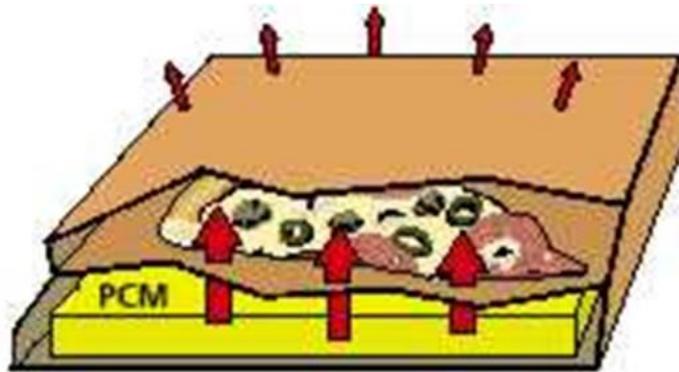


Abb. 10: PCM-Material in Warmhalte-Elementen für Speisen

- *Elektronik*

Elektronische Bauteile sind empfindlich gegen Überhitzung, was letztlich die Lebensdauer und Funktionsfähigkeit dieser beeinträchtigt. Bislang wurden Wärmeleit-Bleche in Verbindung mit Lüftern zur Kühlung verwendet. Eine Vielzahl von Teilen, die ebenfalls ausfallen können. Der Ersatz durch PCMs dagegen verspricht Zuverlässigkeit, weil weder Motoren noch Temperatur-Fühler gebraucht werden. Zwischen den Wärme-Peaks kann sich das Speicher-System durch Abgabe der Wärme über Kühl-Rippen entladen. Diese Art der Kühlung ist zudem wesentlich kleiner dimensioniert als die herkömmlichen Kühl-Systeme. Auch hier gibt es jedoch Anwendungsgrenzen. Bei Hochleistungsrechnern, die rund um die Uhr im Einsatz sind, gibt es keine Erholungsphasen, in denen die Wärme abgegeben werden kann. Das PCM würde ständig beladen werden, ohne dass es sich anschließend entladen kann.

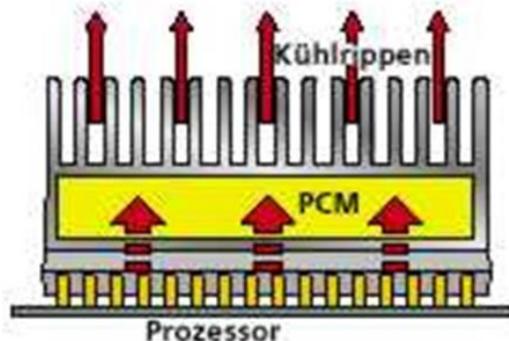


Abb. 11: PCM in der Elektronik

- *Textilien*

Funktionelle Kleidung gewinnt in unserer Zeit immer mehr Bedeutung, sei es die wasserdichte Ski-Hose oder die atmungsaktive Jacke. Ein neuer Trage-Komfort auf dem Sektor der Wintersport-, Motorrad- und Tauch-Bekleidung kann ebenfalls durch den Einsatz von PCMs erreicht werden. Verwendete PCMs stellen vor allem mikro-verkapselte Paraffine dar, die z.B. in der Fütterung der Bekleidung eingearbeitet sind. Bei körperlicher Aktivität oder Sonnen-Einstrahlung nimmt das PCM die Wärme auf und kühlt somit den Träger. In Ruhe-Phasen oder bei Temperatur- bzw. Wetter-Änderungen gibt das PCM die Wärme wieder an der Sportler ab und erwärmt ihn. Ein guter Ersatz für drei Strumpfhosen und zwei Unterhemden, denn diese verhindern lediglich den passiven Wärme-Verlust. Die neue funktionelle Kleidung „denkt“ mit.

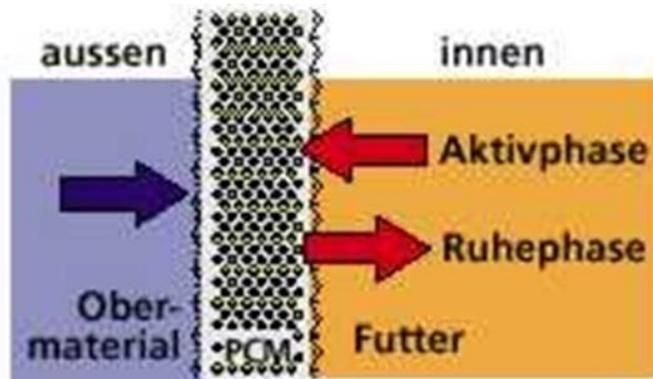


Abb. 12: Funktionsweise von PCMs in Textilien

Die Firmen Rubitherm® und Merck haben wesentliche Verdienste an der Weiter-Entwicklung der Produkte auf dem Gebiet der Latentwärmespeicher. Bisher wurden vor allem Lösungen für spezielle Problem-Stellungen entwickelt (siehe Automobil und Elektronik). Diese können dann auch nur für diesen Zweck eingesetzt werden. Ziel ist es deshalb, die PCMs trotz der hohen Anforderungen und stofflichen Schwierigkeiten unabhängig vom späteren Anwendungsbereich so zu verarbeiten, dass sie als Zwischen-Produkt produziert und vielseitig einsetzbar sind (Ansätze bei Bekleidung und Baumaterialien). Dieser Mehraufwand bei der Entwicklung ist zwar kurzfristig kostenintensiver, jedoch zahlt er sich längerfristig gesehen aus.

Folgende Tabelle zeigt den derzeitigen Entwicklungsstand der Firma Rubitherm® auf dem Gebiet PCM-Produkte:

Produktklasse	Produktanzahl	Schmelzpunkte [°C]	Speicherkapazität [kJ/kg]
GR (Granulat)	3	28; 43; 79	72; 63; 71
RT (Paraffin)	17	-3 bis 99	130 bis 214
PX (Pulver)	4	28; 43; 53; 79	112; 96; 103; 99
FB (Platten)	3	43; 55; 79	117; 135; 132
PK (Paraffin !NEU!)	> 2	41 bis 100	???

Tab. 3: PCM-Produkte der Firma Rubitherm®

Vergleicht man nun das schrullige alte Haus unserer Oma mit einem neuen Niedrigenergie-Haus, kann man den Fortschritt von 53 Jahren Forschung seit Dr. Maria Telkes Ansatz gut erkennen. Und mit dem hier vermittelten Wissen könnt ihr nun eurer Oma bestimmt ein paar Tipps geben, wie sie ihr Haus energie-sparender umbauen lassen könnte.

3 Herstellung des Hot-Packs

Materialien und Geräte:

- Blech aus einer Cola-Dose
- dicke Folie
- Folienschweiß-Gerät
- Schere
-
- Bügeleisen
- Waage
- $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- destilliertes Wasser

Herstellung:

1. Daraufhin gibt man 30 g Natriumacetat-Trihydrat mit 3 mL destilliertem Wasser in den Beutel.
2. Aus der Cola-Dose wird ein rundes Blättchen mit dem Radius 2,5 cm geschnitten und mit 3 Kerben versehen.
3. Wenn das Blättchen in dem Beutel ist, schweißst man ihn ganz zu und verschweißst die Ecken mit dem Bügeleisen.
4. Danach wird der Beutel in kochendes Wasser gelegt bis kein Kristall mehr vorhanden ist.
5. Wenn dies geschehen ist, legt man es auf Seite, dass es langsam abkühlen kann.
6. Dann kann der Hot-Pack benutzt werden.

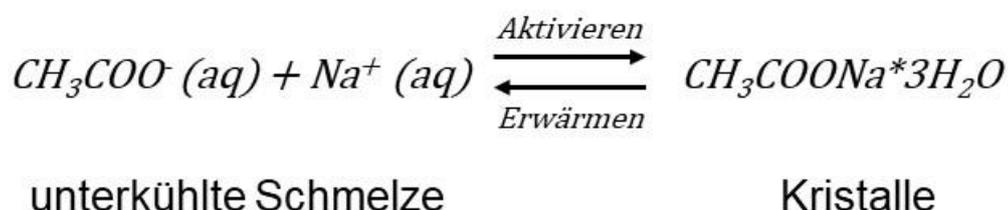
Zu beachten ist:

1. Kontrolle der Nähte auf Dichtheit
2. Kerben müssen tief genug sein

3.1 Funktionsweise des Hot-Packs

Es handelt sich um Kunststoff-Beutel, die eine "Flüssigkeit" und ein unter mechanischer Spannung stehendes Metall-Plättchen (vgl. "Knack-Frosch") enthalten. Die "Flüssigkeit" ist eine unterkühlte Schmelze von Natriumacetat-Trihydrat. Verformt man das Metall-Plättchen, so reicht das entstehende "Klick" aus, die unterkühlte Schmelze zum Auskristallisieren anzuregen. Ausgehend vom Plättchen wachsen sternförmig Natriumacetat-Kristalle. Die Temperatur steigt dabei auf ca. 50°C und hält sich etwa 20 Minuten.

Reaktionsgleichung:



3.2 Gebrauchsanleitung des Hot-Packs

Aktivieren: Fassen Sie das im Beutel befindliche Metall-Plättchen mit Daumen und Zeigefinger beider Hände an und biegen Sie es leicht hin und her. Der flüssige Inhalt beginnt zu kristallisieren.

Reaktivieren: Legen Sie den Beutel für etwa 6 Minuten in kochendes Wasser, bis der Inhalt vollständig geschmolzen ist und keine Kristalle mehr zu sehen sind. Lassen Sie den Beutel abkühlen (Aber nicht im Kühlschrank!). Er ist nun für weitere Einsätze als Taschen-Ofen bereit.

Bitte beachten: Zum Reaktivieren keinen Mikrowellen-Herd benutzen!

Tipp: Der Inhalt des Beutels kann problemlos mit dem Hausmüll entsorgt werden.