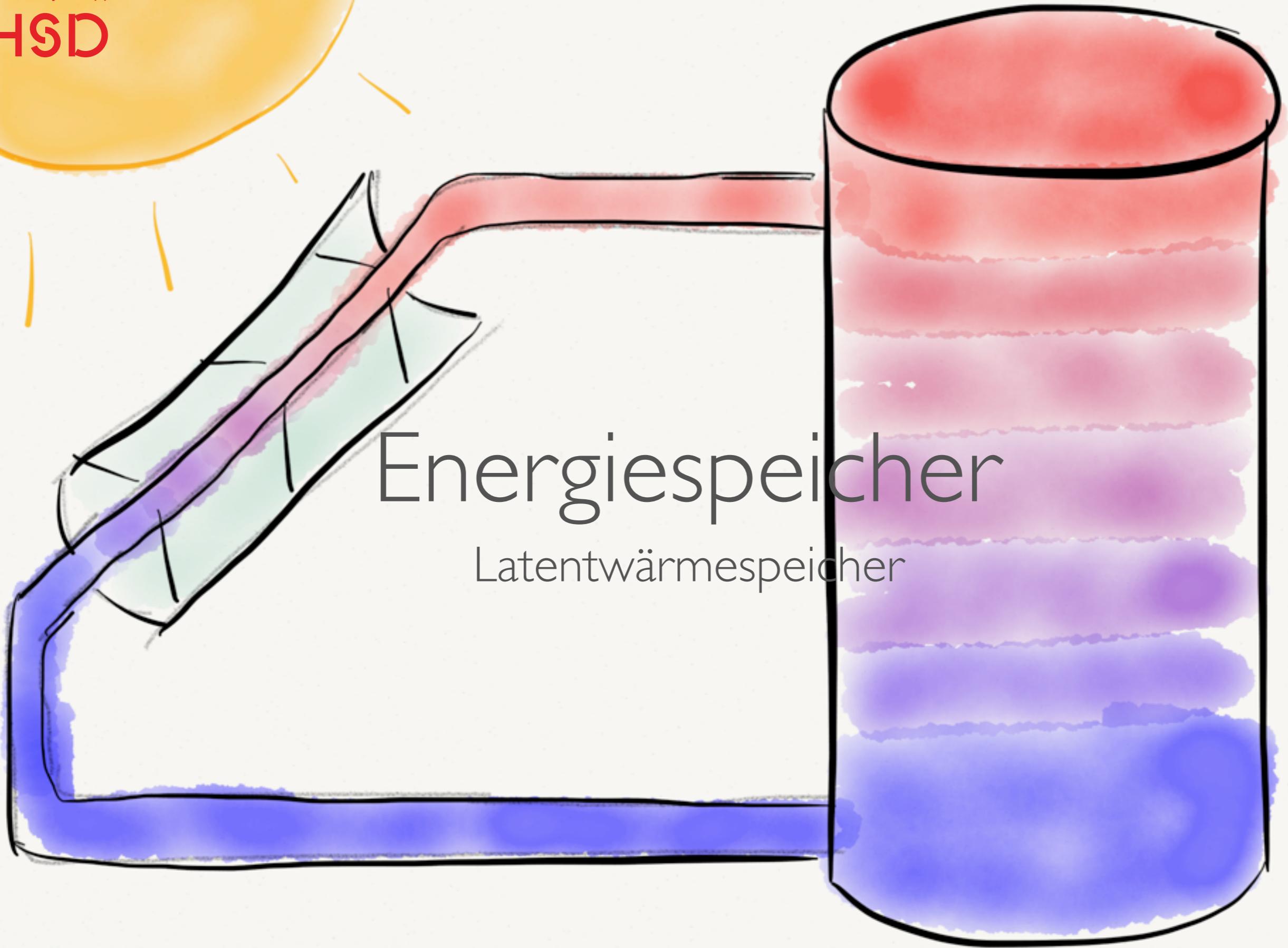


Energiespeicher

Latentwärmespeicher

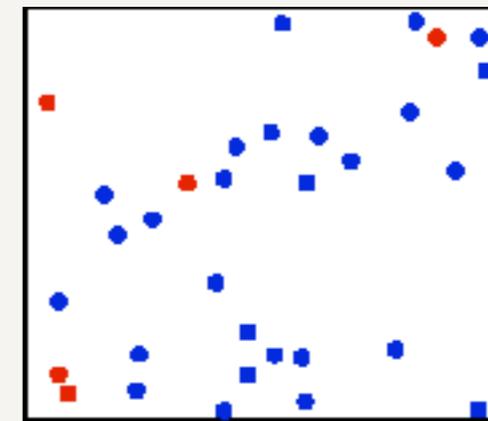


Wiederholung

Innere Energie

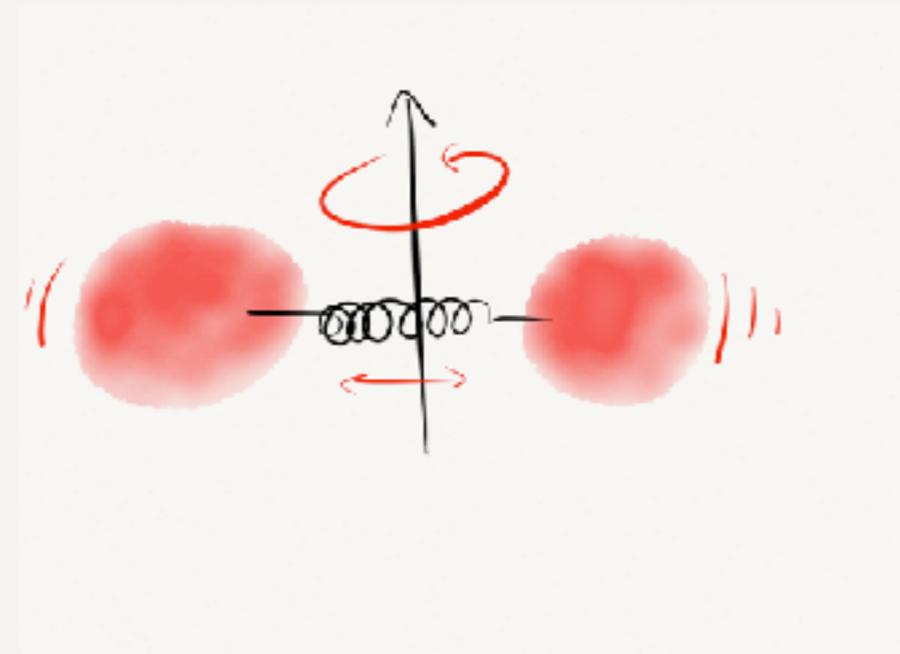
- Die innere Energie beschreibt die kinetische und potenzielle Energie aller Moleküle im System
- Sie teilt sich in translatorische, rotatorische und vibratorische Beiträge auf
- Dazu gehören auch Bindungsenergien
 - ▶ Chemische
 - ▶ Nukleare

Translation



Reales Gas

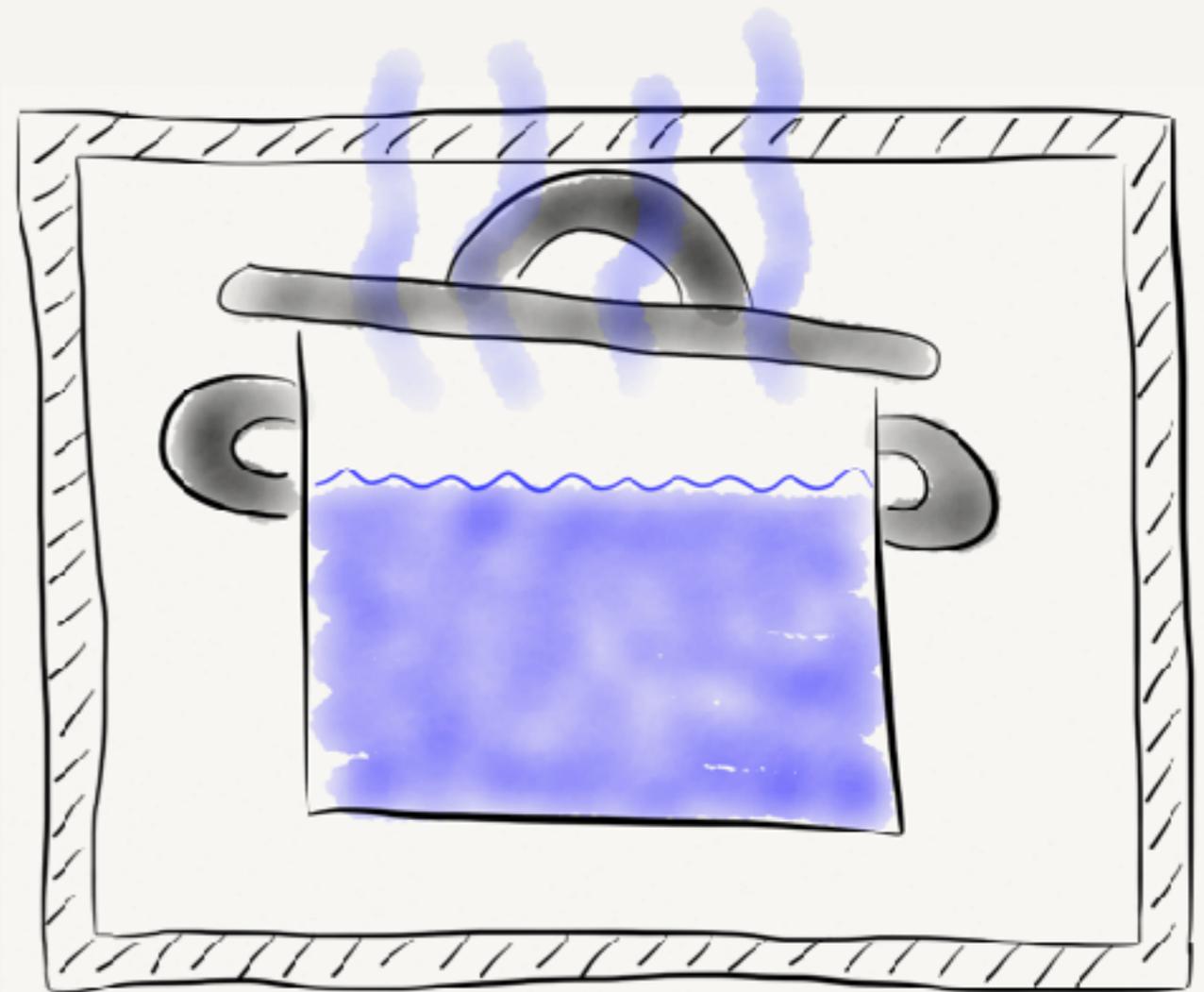
Rotation und Vibration



Thermodynamische Systeme

- Ein **abgeschlossenes** System tauscht weder Wärme noch Teilchen mit der Umgebung aus.
- Ein **geschlossenes** System kann Wärme mit der Umgebung austauschen, aber keine Teilchen.
- Ein **offenes** System kann Wärme und Teilchen mit der Umgebung austauschen.

Gibt es nicht!



Enthalpie

Energie und Enthalpie

Energie

U

- Die **innere Energie** ist die kinetische und potentielle Energie aller Teilchen im System.
- Auch Bindungsenergien (chemisch, nuklear)

Enthalpie

H

- Die **Enthalpie** enthält zusätzlich die Energie die benötigt wurde, um bei einem Druck p das System in das Volumen V zu bringen (aus dem ‚nichts‘ dahin zu expandieren).

$$H = U + pV$$

Energie und Enthalpie

Energie

U

- Die **Innere Energie** ist die ausgetauschte Wärmemenge bei **konstantem Volumen**.
- Das ist üblicherweise ein **geschlossenes** System.

Enthalpie

H

- Die **Enthalpie** ist die ausgetauschte Wärmemenge bei **konstantem Druck**.
- Das ist üblicherweise ein **offenes** System.

Energie und Enthalpie

Energie

U

Enthalpie

H

I. Hauptsatz

$$\begin{aligned}dU &= dQ + dW \\ &= dQ - pdV\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(pV) \\ &= dU + pdV + V dp\end{aligned}$$


$$= dQ - pdV + pdV + V dp$$

$$dU = dQ \Big|_V$$

$$dH = dQ \Big|_p$$

Energie und Enthalpie

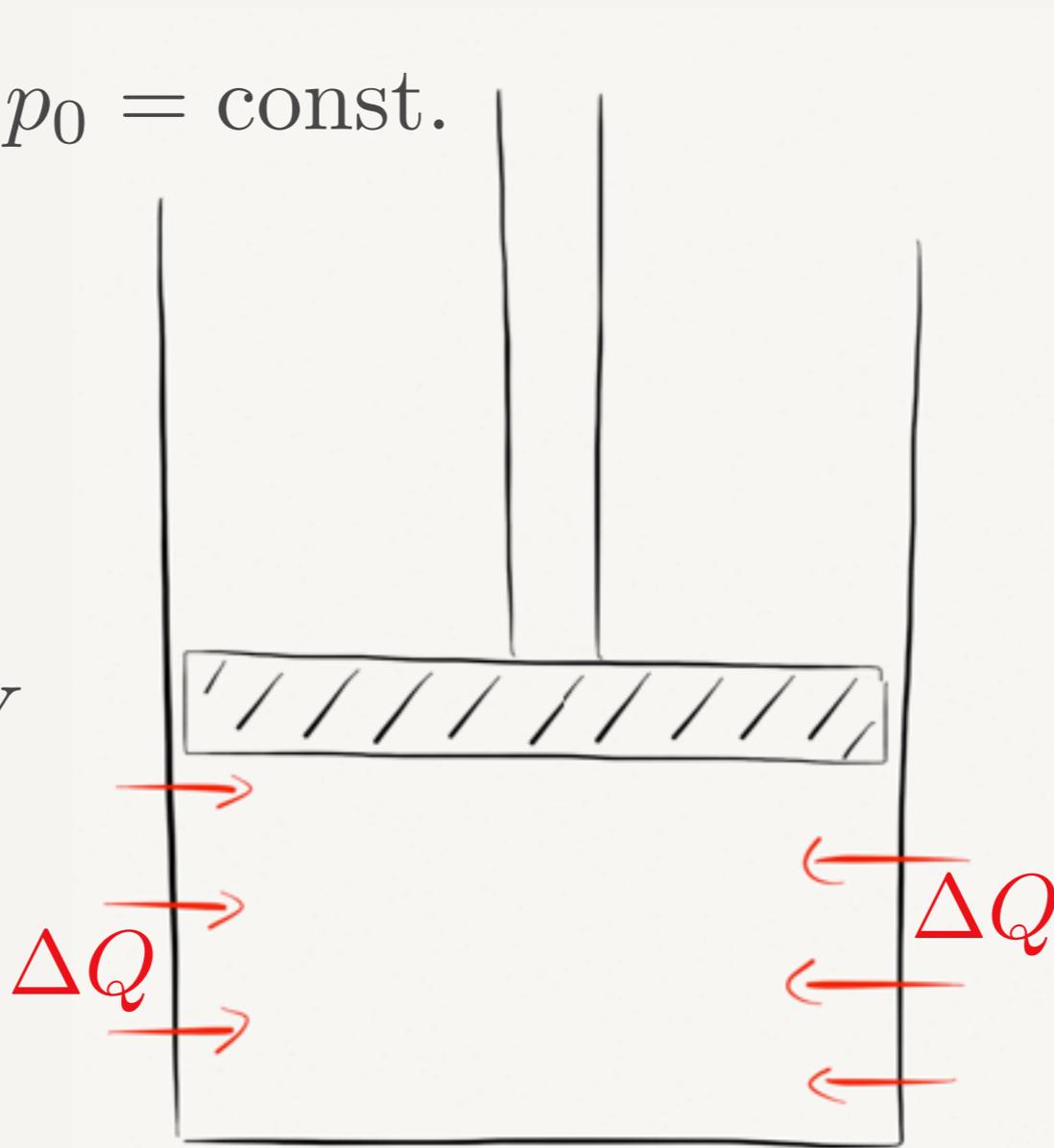
Energie

U

$p_0 = \text{const.}$

Enthalpie

H



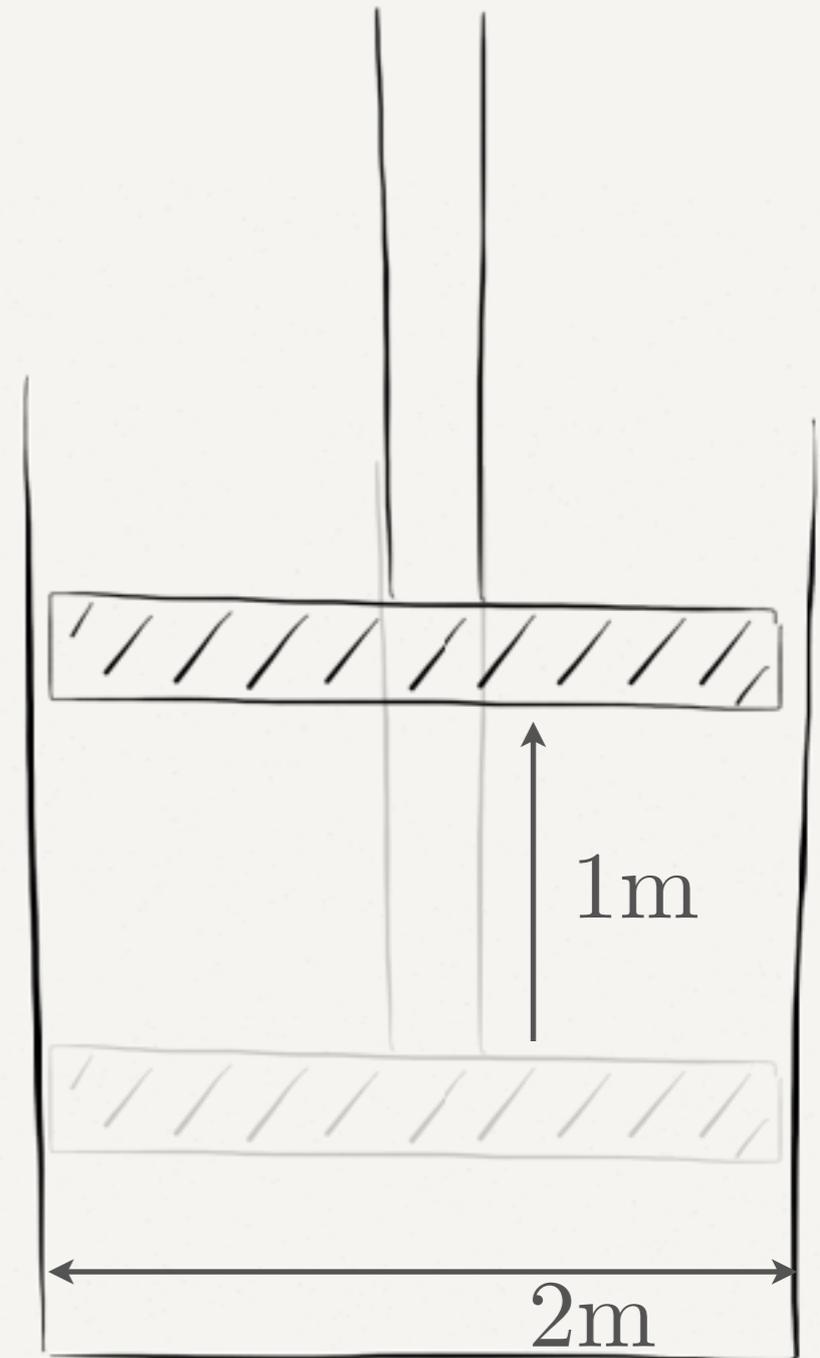
$$\Delta U = \Delta Q - p_0 \Delta V$$
$$> 0$$

$$\Delta H = \Delta U + p_0 \Delta V$$
$$= \Delta Q$$

Schöne Darstellung: http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PCI/Kap_II/Enthalpie.htm

Aufgabe

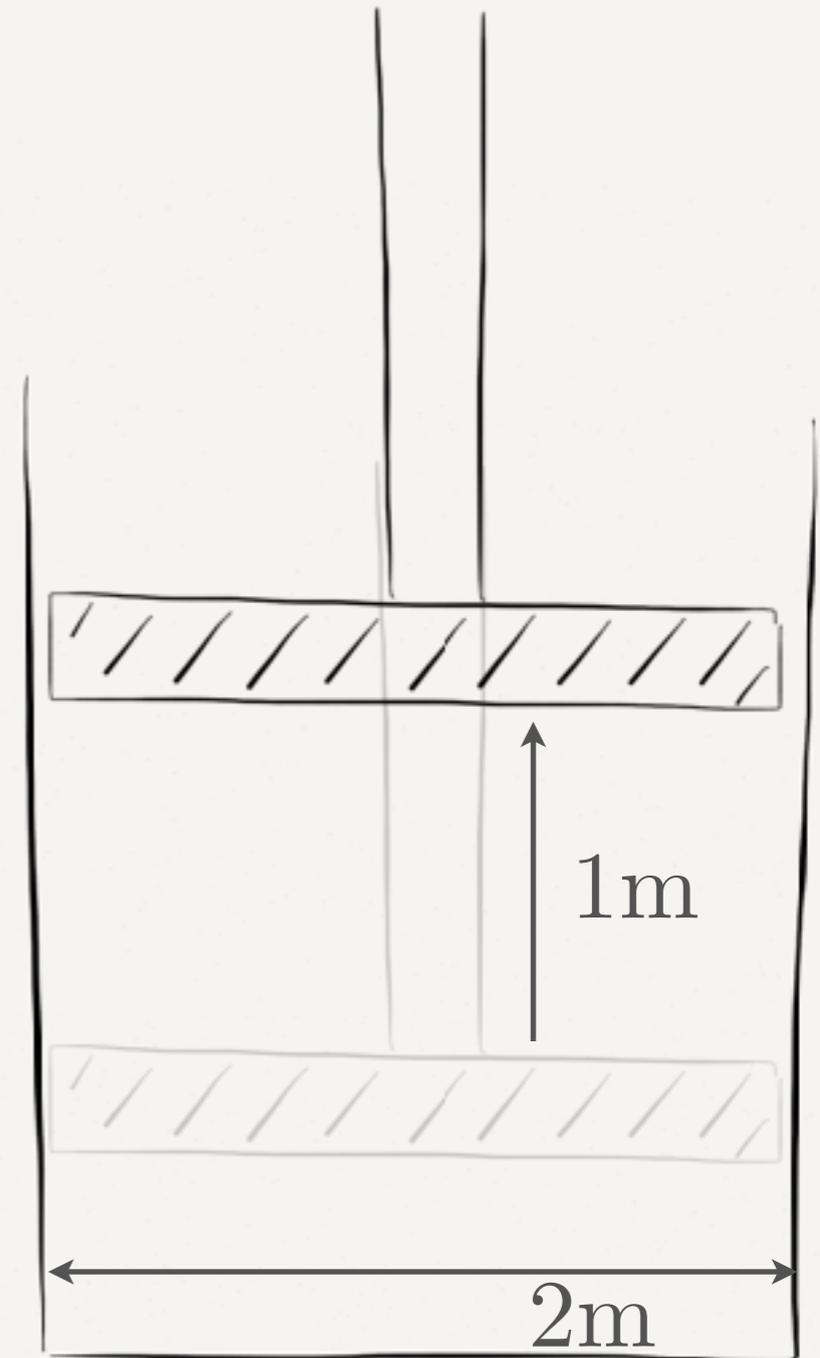
- Ihr Gas drückt den Stempel eines Zylinders gegen den Umgebungsdruck nach oben.
- Der Zylinder habe einen Durchmesser von 2m, und der Stempel wird 1m hoch gedrückt. Das Gas kann nachströmen, es wird kein Unterdruck erzeugt.
- Welche mechanische Arbeit wird verrichtet?



Aufgabe

$$\begin{aligned} W &= F \cdot x \\ &= p \cdot A \cdot x \\ &= p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p \cdot \Delta V &= 1013 \text{ mbar} \cdot 3.14 \text{ m}^3 \\ &= 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 3.14 \text{ m}^3 \\ &= 3.14 \cdot 10^5 \text{ Nm} \\ &= 3.14 \cdot 10^5 \text{ J} \\ &\approx 0.1 \text{ kWh} \end{aligned}$$



Energie und Enthalpie

Energie

U

- Die **Innere Energie** ist die ausgetauschte Wärmemenge bei **konstantem Volumen**.
- Die ausgetauschte Wärmemenge verändert die **Temperatur** bei konstantem Volumen, also ist

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

Enthalpie

H

- Die **Enthalpie** ist die ausgetauschte Wärmemenge bei **konstantem Druck**.
- Die ausgetauschte Wärmemenge verändert die **Temperatur** bei konstantem Druck, also ist

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Enthalpie-Änderung

- In der Thermodynamik sind i.A. die Zustandsgrößen nicht so interessant wie die **Änderung** der Zustandsgrößen.
- Enthalpie ist ein gutes Beispiel: der Gesamtwert ist häufig nicht interessant oder messbar, die Änderungen sehr wohl.
- Als Wärme formuliert: die Gesamtwärmemenge (über absolut Null) ist nicht interessant, aber die ausgetauschte Wärmemenge sehr wohl und auch messbar.

Also statt

$$H = U + pV$$

dann

$$dH = dU + d(pV)$$

Spezifische Enthalpie

- Oft wird die Enthalpie auf die Stoffmenge bezogen.
- Das ist die spezifische Enthalpie Δh .
- Sie wird entweder auf die Masse (kg) oder die Stoffmenge (Mol) bezogen.

Enthalpieformen

Damit beschäftigen wir uns heute

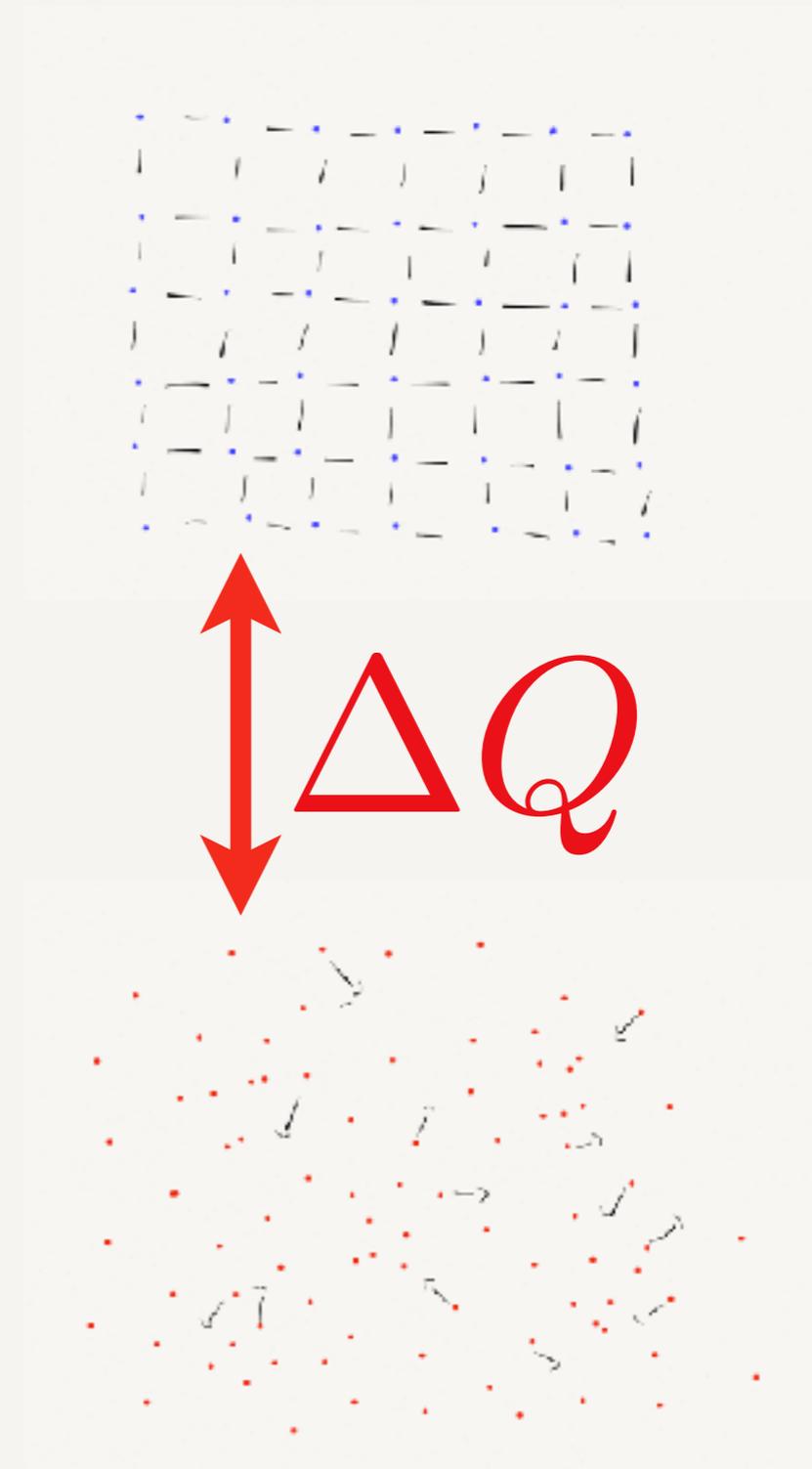
- Schmelzen / Kristallisieren
- Sieden / Kondensieren
- Lösungsenthalpie
- Gitterbildung / -umwandlung
- Reaktions- (oder Bildungs-) Enthalpie
 - ▶ Endotherm
 - ▶ Exotherm

- Allen Prozessen gemein ist die Neuordnung der Lage und Geschwindigkeit der Moleküle zueinander.
- Bei den Reaktionen entstehen zusätzlich neue Moleküle.
- Alle Prozesse laufen typischerweise einfach im Labor bei (konstantem) Umgebungsdruck ab, deswegen ist Enthalpie die geeignete Größe zur Beschreibung.

Latente Wärme

Latente Wärme

- Latente Wärme ist die Energie, die sie für eine Phasenwechsel benötigen oder erhalten.
- **Die Temperatur bleibt dabei konstant.**
- Beispiel: die Wärme, die sie zum schmelzen eines Feststoffs benötigen, oder die sie beim kristallisieren (,einfrieren') erhalten.

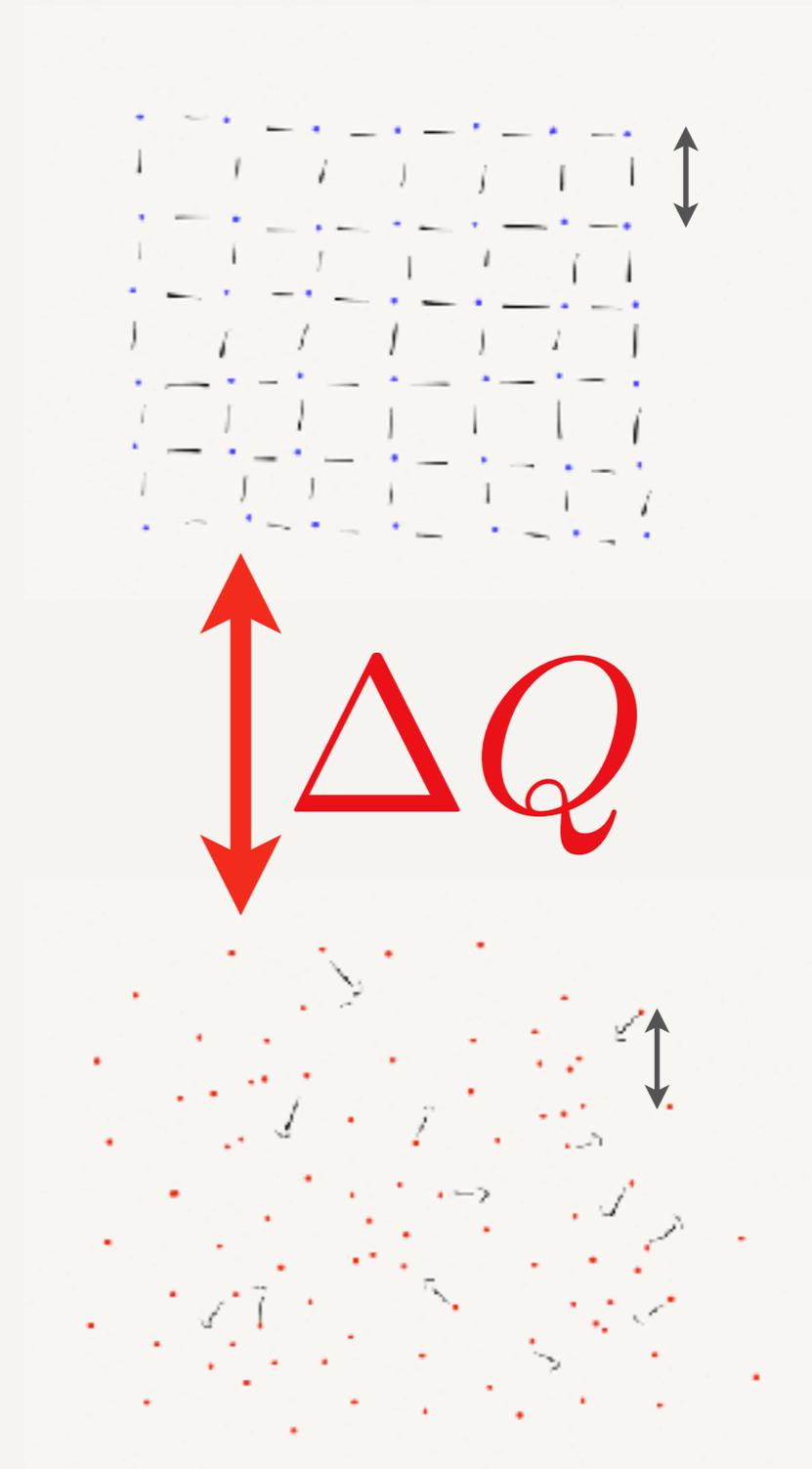


Aufgabe

- Wasser hat eine Schmelzenthalpie von $\Delta h = 333 \text{ kJ/kg}$, d.h. um 1 kg Eis zu Wasser zu schmelzen werden **333 kJ** Wärme benötigt.
- Wenn Sie bei 0°C starten: wie weit können Sie dieses Kilogramm Wasser mit noch einmal **333 kJ** erwärmen?
- Wir werden im folgenden auch viel mit der Einheit Mol rechnen. Rechnen Sie die Schmelzenthalpie in **kJ / Mol** um.

Schmelzen / Kristallisieren

- Beim Schmelzen bleibt der Abstand zwischen den Molekülen vergleichbar.
- Deswegen ändert sich bei diesem Phasenwechsel das Volumen kaum (typischerweise, um die 10%), d.h. die Dichte bleibt vergleichbar.
- Für technische Anwendungen ist das eine große Vereinfachung.



Sieden / Kondensieren

- Beim Sieden vergrößert sich der Abstand zwischen den Molekülen gewaltig.
- Deswegen ändert sich das Volumen bzw. die Dichte deutlich.
- In der technischen Anwendung müssen dann hohe Drücke berücksichtigt werden.

Phase	Dichte / kg /m ³
Eis	917
Wasser	1000
Wasserdampf	0.6

Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserdampf#Begriffe_und_Stoffwerte

Aufgabe

- Beim idealen Gas nimmt ein Mol des Stoffes 22.4 l Volumen ein.
- Berechnen Sie wie gut das mit dem zuvor genannten Wert für die Dichte von Wasserdampf übereinstimmt.

Phasenwechsel-Enthalpien

Tab. 8.3 Thermophysikal. Daten einiger Latentspeichermedien sowie deren volumenspezifische Wärmekapazität und gewichtsspezifischen Kosten. (Stand 2008)

Speichermedium	T_{melt}	T_{siede}	ρ	$\Delta h_{\text{schmelz}} / \Delta h_{\text{siede}}$	λ	c_p	$(c_p \cdot \rho)$	Kosten/kg
	(°C)	(°C)	(kg/m ³)	(kJ/kg)	(W/(m·K))	(J/(kgK))	((kWh/ (m ³ K))	US \$/kg
Wasser	0	100	1000	333 2257	0.67	4180	1.161	10 ⁻⁴
Natriumnitrat NaNO ₃	306	380	2260	182.3 -	0.50	1365	0.857	0.20
Kaliumnitrat KNO ₃	334	750 (Zersetzung)	2110	267 -	0.50	1560	0.914	0.30
Kaliumhydroxid KOH	360	1320	2040	150 -	0.50	850	0.482	24
Salzkeramik, (NaCO ₃ -BaCO ₃ / MgO	500-850	-	2600	420 -	5.00	3000	2.160	17
Kochsalz NaCl	801	1465	2170	7035 6604	5.00	854	0.514	1.2
Natriumcarbonat Na ₂ CO ₃	851	1600	2530	520	5.00	276	0.194	2.6

Im Phasenwechsel steckt sehr viel Energie!

Phasenwechselspeicher

Phasenwechselspeicher

- Phasenwechselspeicher (engl. *phase change material*, PCM) nutzen die latente Wärme um Energie zu speichern.
- In einem **engen Temperaturbereich** kann sehr viel Wärme gespeichert werden.
- PCM haben zusätzlich zur latenten natürlich auch eine sensible Komponente.

Materialien

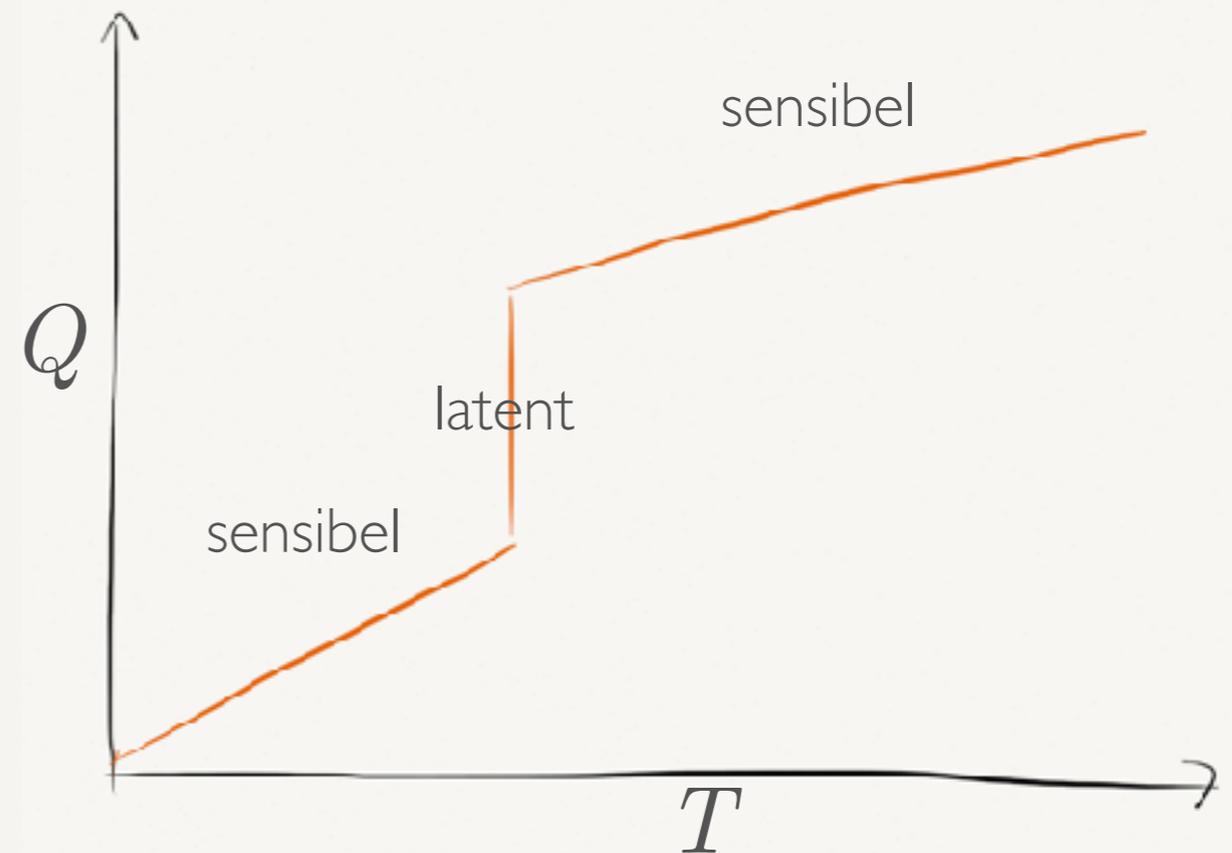
- Paraffine
- Salze
- Natriumacetat

Aufgabe

- Skizzieren Sie in einem Q - T -Diagramm qualitativ die Energiemenge Q die in einem Latentwärme-Speicher gespeichert werden kann.
- Zuerst überlegen: Welche Temperaturbereiche haben Sie?

Kapazität

- Die Gesamtkapazität ist die Summe aus
 - ▶ sensibler Wärme (fest)
 - ▶ latente Wärme
 - ▶ sensible Wärme (flüssig)



Kapazität

- Die Gesamtkapazität ist die Summe aus

- ▶ sensibler Wärme (fest)

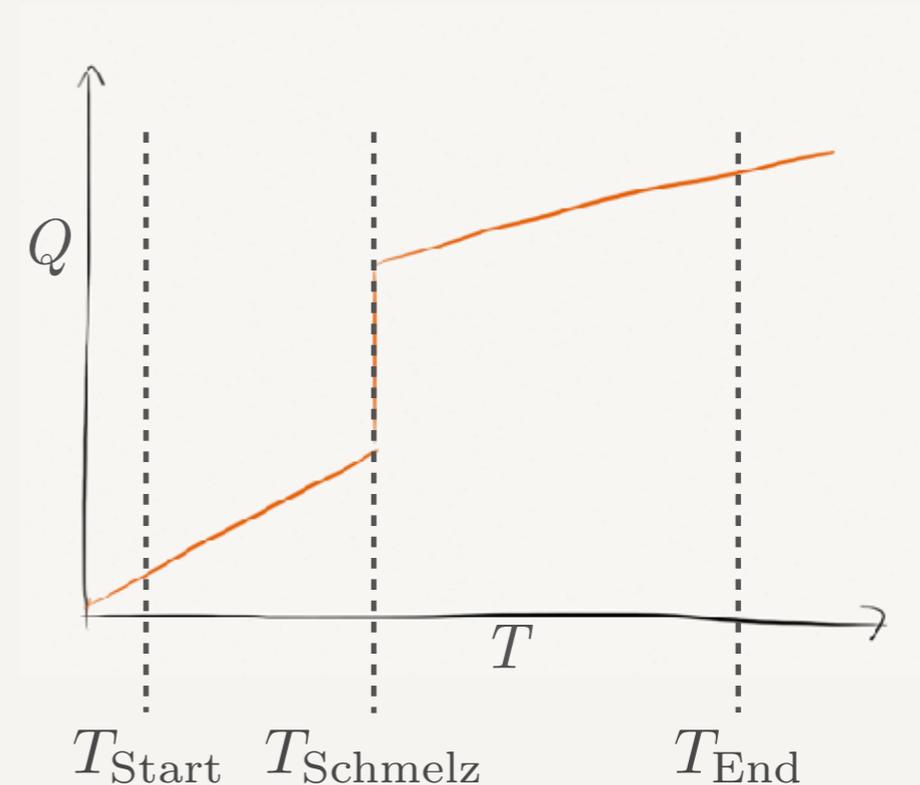
- ▶ latente Wärme

- ▶ sensible Wärme (flüssig)

$$\Delta Q = m \cdot c_{\text{fest}} (T_{\text{Schmelz}} - T_{\text{Start}})$$

$$+ m \cdot \Delta h$$

$$+ m \cdot c_{\text{flüssig}} (T_{\text{End}} - T_{\text{Schmelz}})$$



Aufgabe

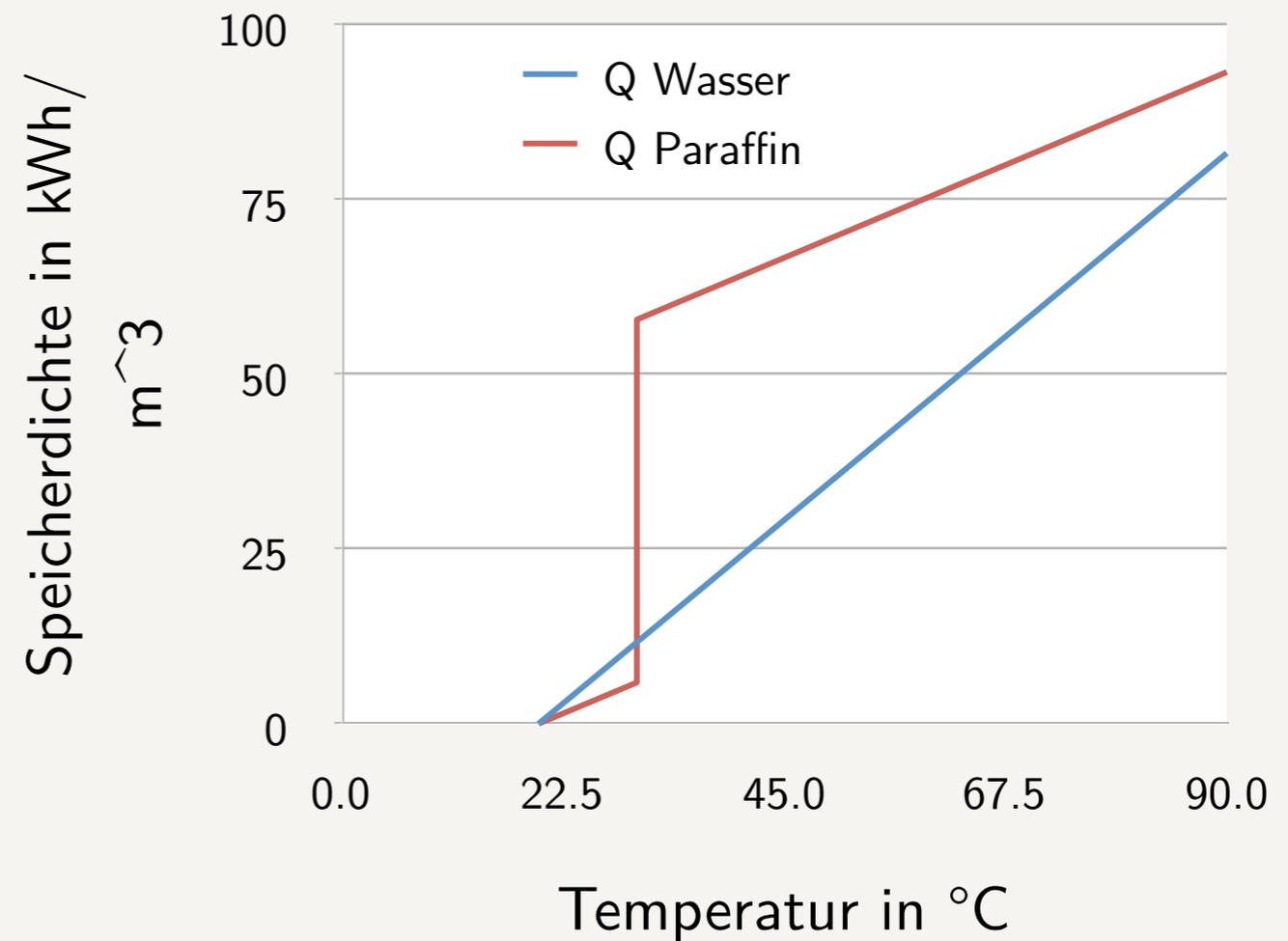
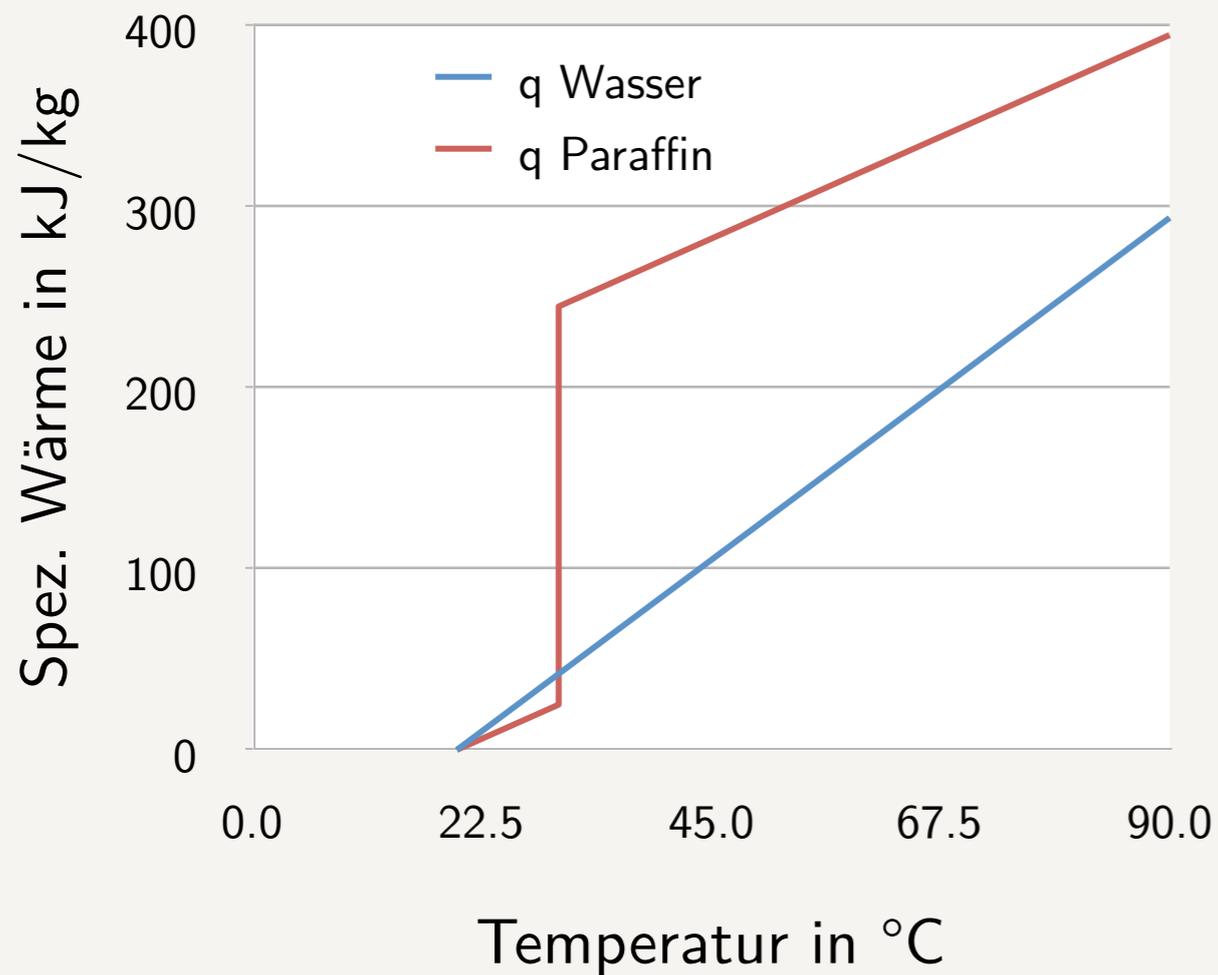
- Können Sie mit einem einzigen Eiswürfel von 20g (bei -18°C) ein Bier (Cocktail, ...) mit 200g von Raumtemperatur (20°C) auf 10°C Trinktemperatur abkühlen?
- Nehmen Sie an das Getränk sei aus Wasser.

Eis	$1.9 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
Wasser	$4.2 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
Schmelzenthalpie	$333 \text{ kJ} / \text{kg}$

Aufgabe

- Vergleichen Sie die Speicherdichte eines Kubikmeters Wasser mit $\Delta T = 50\text{K}$ (s. letzte Vorlesung) mit der Speicherdichte eines Latentwärmespeichers mit Paraffin der zwischen 10°C und 60°C arbeitet.
- Schmelzenthalpie von Paraffin sei 220 kJ/kg .
- Schmelztemperatur sei 30°C .
- spez. Wärmekapazität $2.5 \text{ kJ}/(\text{kg K})$
- Dichte nehmen Sie zu 850 kg/m^3 an.
- Skizzieren Sie zum Vergleich beide Verläufe im Q-T-Diagramm.

Vergleich sensible und latente Wärme



Speicherdichte

- Die für die Anwendung zugängliche Temperaturdifferenz gibt die mögliche Speicherdichte vor.
- Bei geringen Differenzen speichern Latentwärmespeicher wesentlich mehr Energie als sensible Wärmespeicher.
- Bei großen Differenzen wird der Vorteil der latenten Wärme kleiner.
- In einer technischen Gesamtbetrachtung (Umsetzung, Kosten) muss deswegen latente Wärme nicht automatisch einen Vorteil bieten.

Latente Wärme

$$\frac{\Delta Q}{V} = \frac{m \cdot \Delta h}{V}$$
$$= \rho \Delta h$$

Sensible Wärme

$$\frac{\Delta Q}{V} = \frac{m \cdot c \cdot \Delta T}{V}$$
$$= \rho \cdot c \cdot \Delta T$$

Umsetzung

- Viele PCM-Materialien können deutlich unterkühlt werden, d.h. der Phasenwechsel tritt nicht von selber ein.
- Die Phasen können sich entmischen (unterschiedliche Dichte).
- Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials beschränkt die mögliche Leistung des Speichers.
- Zu allen drei Punkten könnte man deutlich mehr sagen als wir jetzt Zeit haben. Interessierte mögen mal folgendes Buch reinschauen: „Heat and cold storage with PCM“.

<http://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-68557-9>

Anwendungen

Anwendungen Überblick

- Kleinere Anwendungen
- Thermische Speicher für Solarkraftwerke
- Passive Kühlung in Gebäuden
- Industrielle Nutzung:
 - ▶ Verwertung industrieller Abwärme
 - ▶ Prozess-Stabilität

Kleine Anwendungen

- **Wärmekissen** werden durch kochen aufgeladen.
- Medium: Natriumacetat (Schmelzpunkt ca. 58°C)
- Anschließend liegen sie als unterkühlte Flüssigkeit vor.
- Ein ‚Knackfrosch‘ gibt den Kristallisations-Impuls.
- **Kühlakkus** werden durch einfrieren aufgeladen.
- Zum Schmelzen muss von außen die Schmelzenthalpie eingebracht werden.
- Dadurch wird die Umgebung (z.B. in der Kühltasche) kälter während der Kühlakku wärmer wird.

Aufgabe

- Kühltasche mit U-Wert ($0.2 \text{ W/m}^2\text{K}$).
- Umgekehrter Effekt als zuvor:
Wärmeeintrag.
- ΔT ca. 4°C zu draußen 30°C .
- Berechnen Sie die Verlustleistung als
Wärmeeintrag.
- Wie lange hilft ein Kühlakku mit
Wasser? Kann die Werbung stimmen?
Unter welchen Randbedingungen?



Quelle: <http://www.amazon.de/K%C3%BChlakku-Iceakku-220-von-EZetil/dp/B004X6GF8I>

Solarkraftwerke

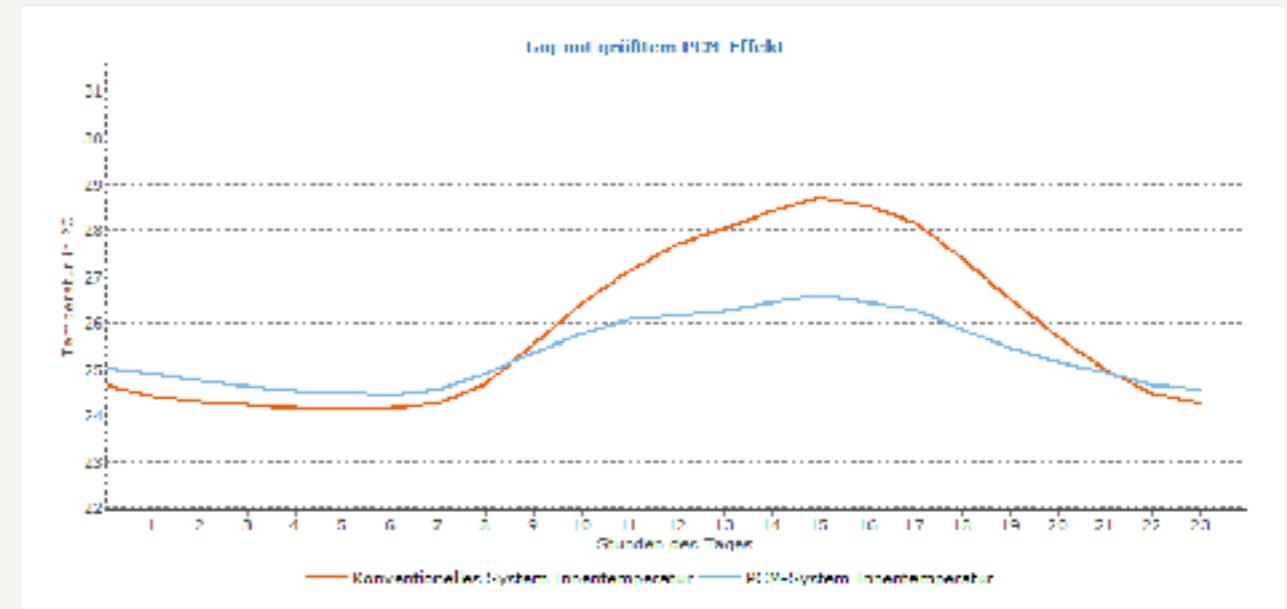
Solarkraftwerken

- Kalium- und Natriumnitrat wird in Solarkraftwerken als Salzschnmelze gebraucht, es schmilzt bei knapp über 300°C.
- Die bei sensibler Wärme vorgestellten Speicher sind also eigentlich auch Latentwärme-Speicher.

Klimatisierung

Klimatisierung

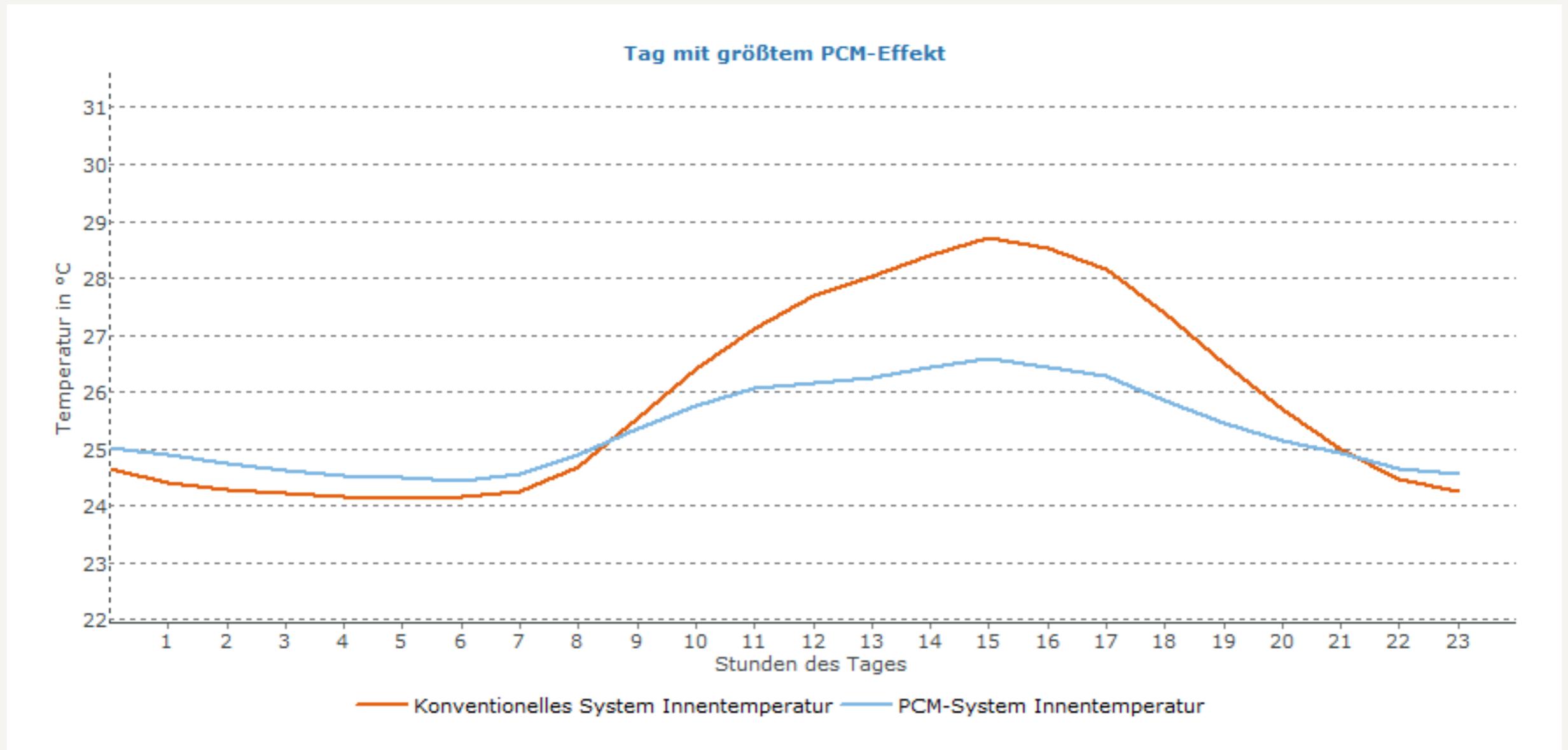
- Die thermische Masse eines Gebäudes trägt zur resultierenden Innentemperatur wesentlich bei (Wellblech-Hütte - Kölner Dom).
- Dicke Mauern speichern die Wärme des Tages und geben sie nachts wieder ab.
- Dadurch werden im Temperaturprofil die Spitzen gekappt (in beide Richtungen).



Quelle: <http://www.valentin-software.com/produkte/pcm/58/pcm-express>

Schöner Überblick: http://www.pcm-ral.de/uploads/media/EnEv_im_Bestand_07_2013_PCM_im_Baubereich.pdf

Klimatisierung

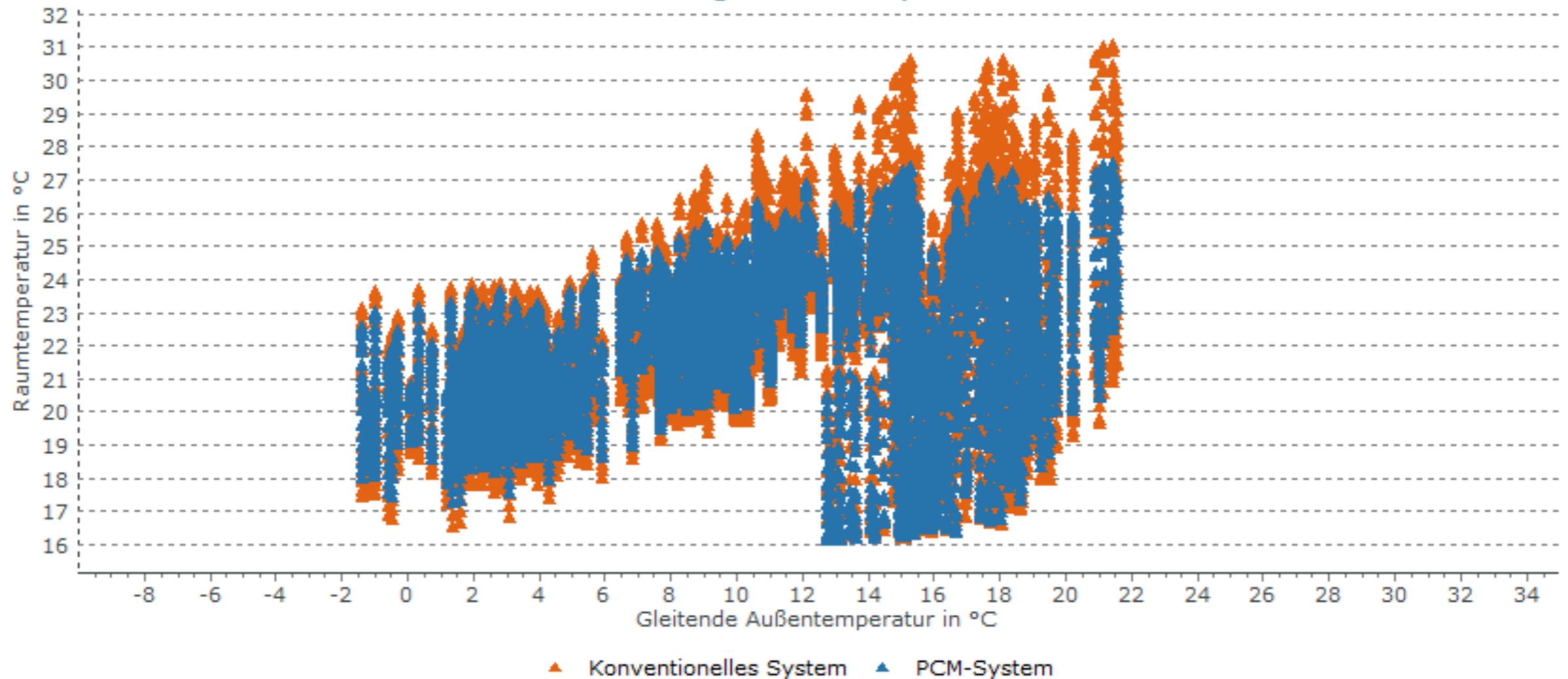


Nachts muss gelüftet werden, weil die Wärme raus muss.

Quelle: <http://www.valentin-software.com/produkte/pcm/58/pcm-express>

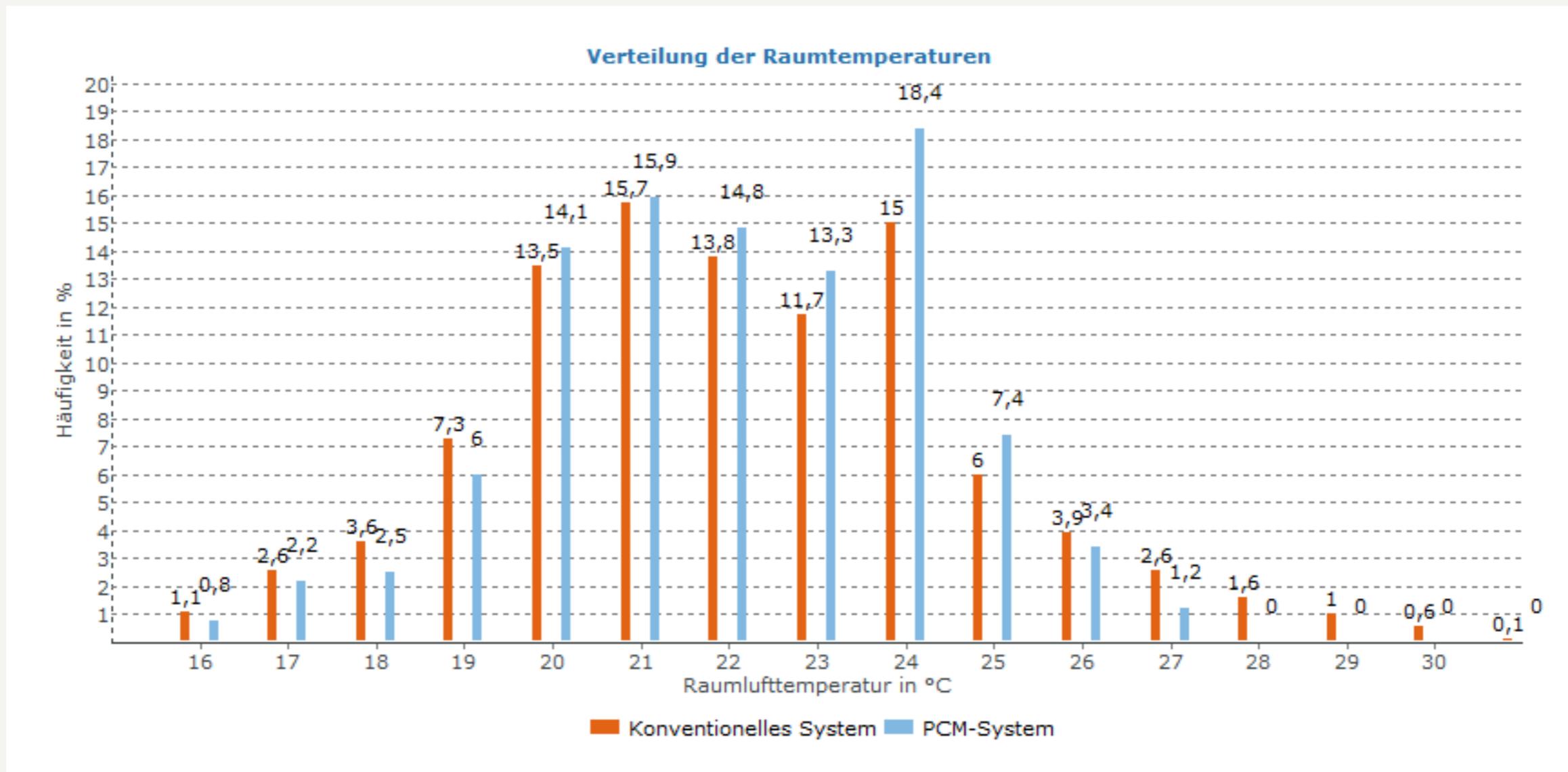
Simulation mit PCMEexpress von Valentin Software

Bewertung der Raumtemperatur



Quelle: <http://www.valentin-software.com/produkte/pcm/58/pcm-express>

Temperatur-Histogramm



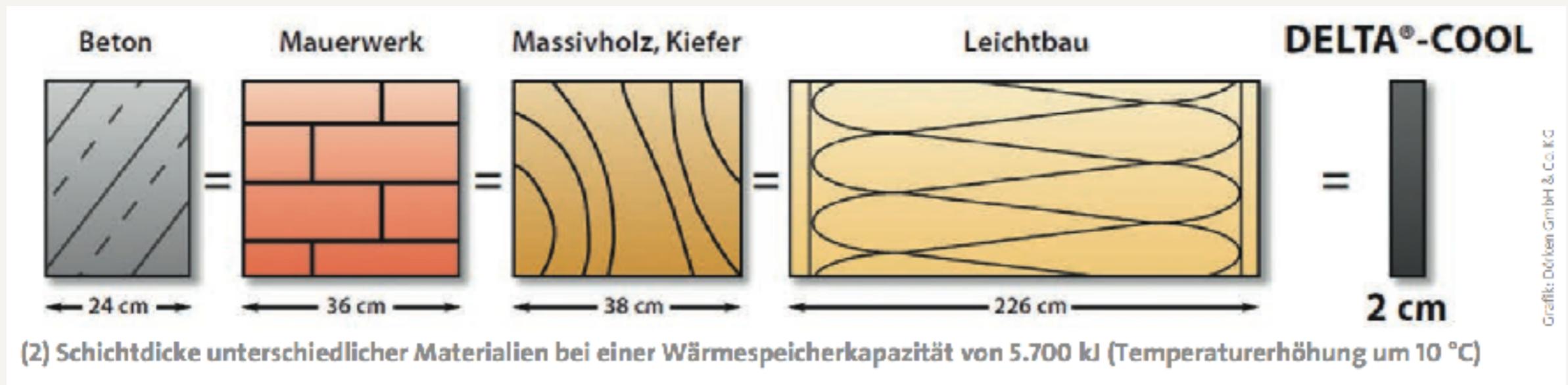
Quelle: <http://www.valentin-software.com/produkte/pcm/58/pcm-express>

Vorteile

- Komfort: im Sommer heizt sich der Innenbereich auch bei Leichtbaugebäuden nicht so auf.
- Möglichkeit Platz zu sparen (Wandstärke): für Bürogebäude interessant als passive Kühlung.
- Wirtschaftlichkeit: kann bei geeigneten Umständen und Auslegung ein aktives Kühlsystem ersetzen (eher für Bürogebäude).

Platzgewinn

kapazität einiger Baustoffe verglichen.



Quelle: http://www.pcm-ral.de/uploads/media/EnEv_im_Bestand_07_2013_PCM_im_Baubereich.pdf

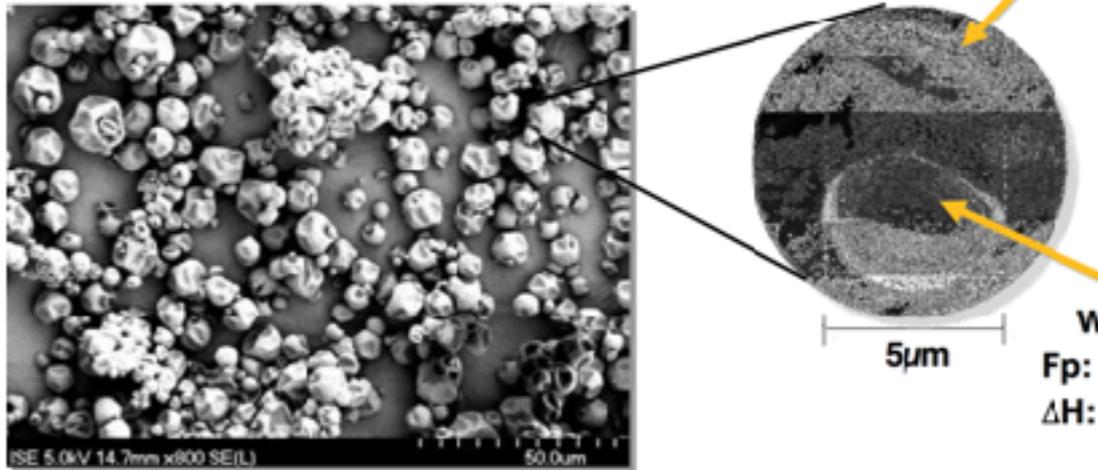
Mikroverkapselung

- Eine Möglichkeit ist der Einsatz als PCM-Putz.
- Damit das flüssig gewordene Material nicht aus der Wand fließt muss es versiegelt werden.
- Größere Kapseln sind im Putz unpraktisch (Stichwort Bohrloch).
- Deswegen wurde die Mikroverkapselung erfunden.
- Das Speichermedium (hier: Paraffin) wird in μm -großen PMMA-Kügelchen versiegelt.

Mikrokapseln = dichte Verpackung

BASF
The Chemical Company

- Tränken von Baustoffen mit PCM kann zu Ausschwitzen führen.
- Mikroverkapselte Latentwärmespeicher umgehen diese Problematik.



Polymerhülle

Wachs
Fp: ca. 26°C
 ΔH : 110J/g

5 μm

ISE 5.0kV 14.7mm x800 SE(L) 50.0um

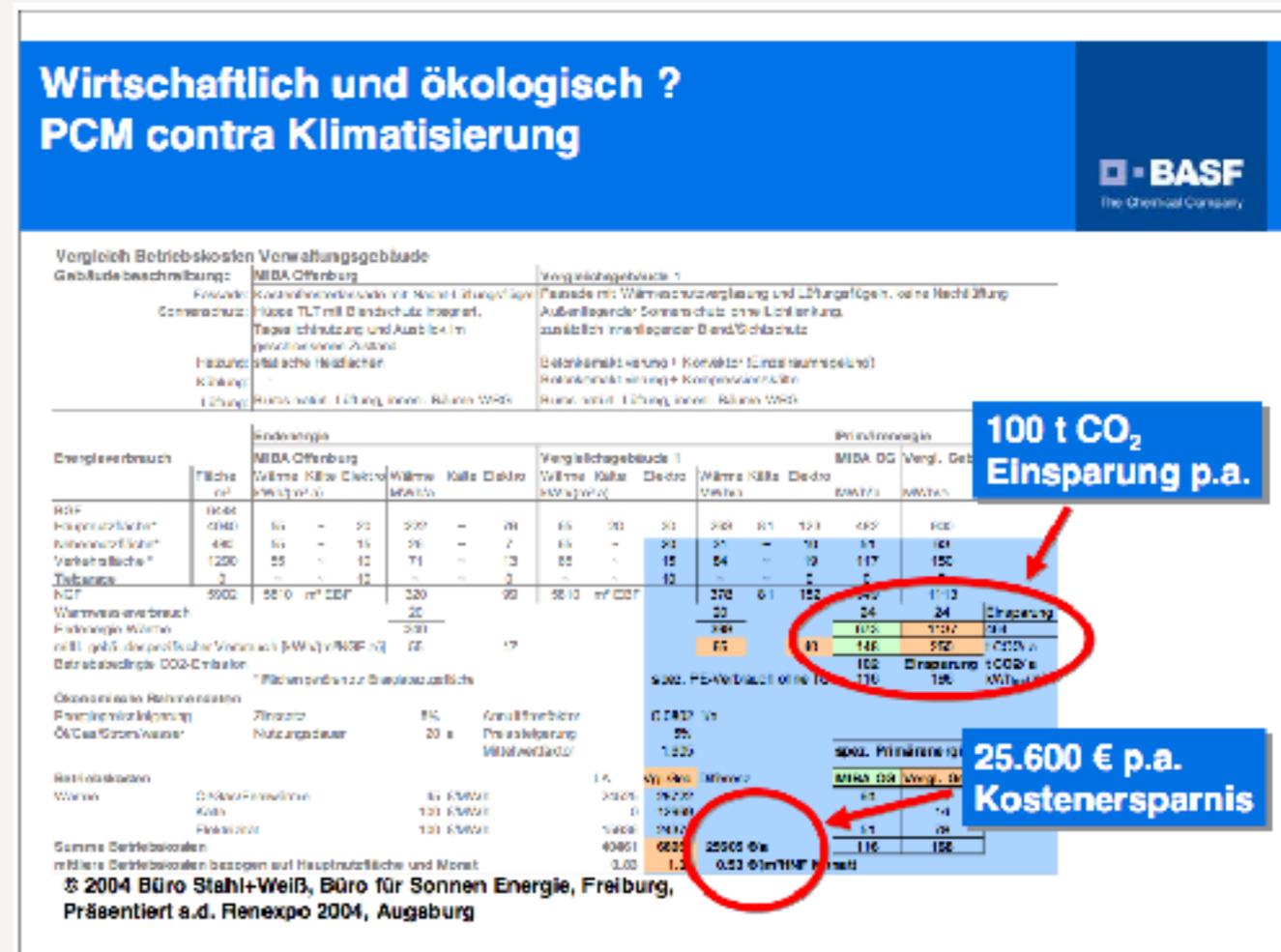
Quelle: http://www.micronal.de/portal/load/fid513382/2010_04%20Micronal%20PCM%20Katalog.pdf

Status

- Ist als Produkt einigermaßen ausentwickelt und kann einfach gekauft werden.
- Hat sich aber anscheinend noch nicht durchgesetzt.
- Es gibt im Netz aber eine ganze Anzahl von Projekten die bereits erfolgreich (auch kommerziell) umgesetzt wurden (vor allem im Bereich der Büro-Gebäude).

Beispiel Micronal

- 25.600€ Einsparung
- Genannte Amortisationszeit knapp 2 Jahre => ca. 50.000€ Investitionskosten.
- Ich hatte den Eindruck das wird noch etwas schön gerechnet.
- Aber selbst bei 4 Jahren Amortisationszeit ist das für Gebäude lohnenswert.



Industrielle Nutzung

Nutzung industrieller Abwärme

- Idee: Wärmespeicher wird mit industrieller Abwärme aufgeheizt.
- Die Wärme wird zu einem Verbraucher gefahren.
- Latentwärmespeicher auf Basis von Natriumacetat.
- Gewicht Speicher: 27t
- 17m^3 Natriumacetat.
- Speicherkapazität $> 2\text{MWh}$.



Quelle: <http://latherm.de/index.php?id=73&L=0>

Beitrag beim WDR (ca. ab Min. 16 oder 17)

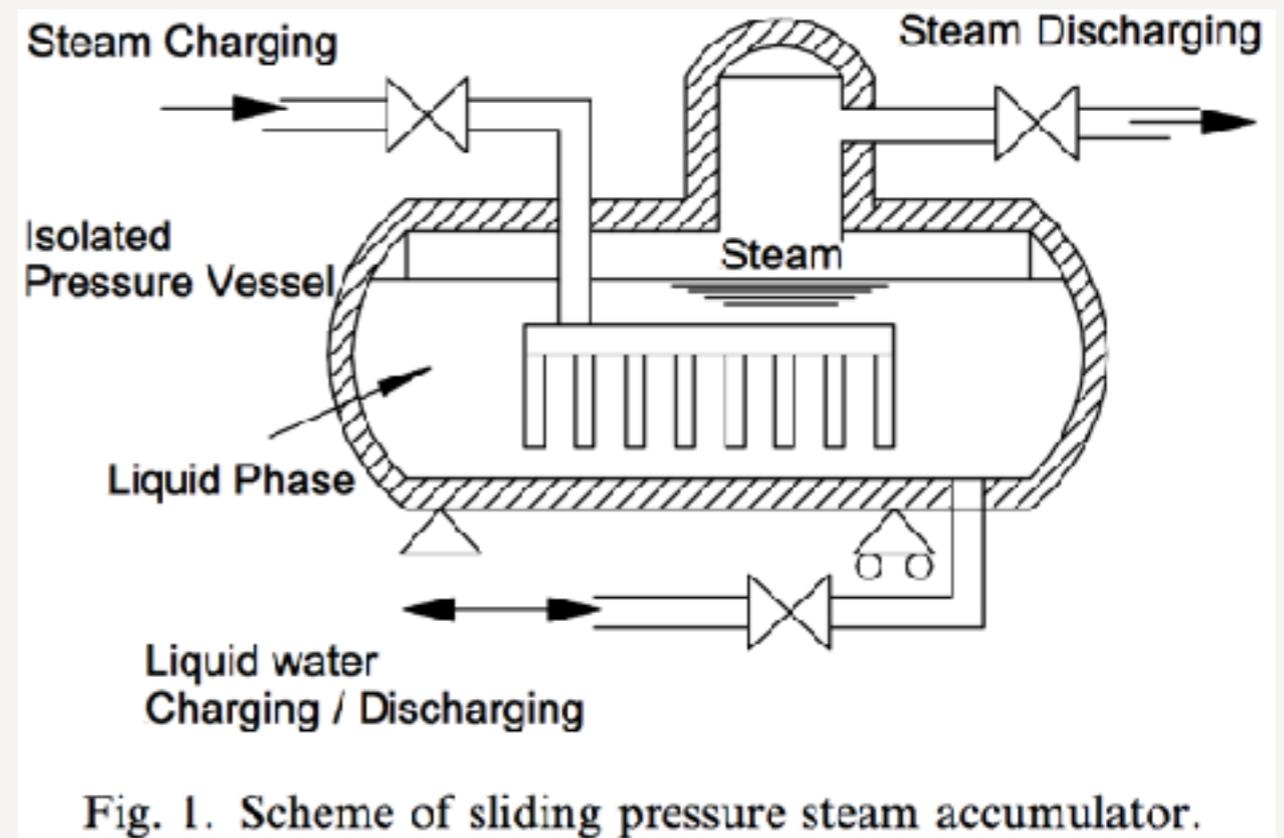
http://www1.wdr.de/mediathek/video/sendungen/markt/videomarkscannerheizkonzeptederzukunft100_size-L.html?autostart=true#banner

Aufgabe

- Vergleichen Sie die Speicherkapazität des Natriumacetat-Speichers mit einem gleich großem (17m^3) Wasserspeicher (z.B. für ein Sonnenhaus).
- Vergleichen Sie dies mit dem Heizwärme-Bedarf eines gut gedämmten Hauses im Winter (Januar).

Ruths-Speicher

- Industrie-Prozesse mit Energiebedarf bei konstanten (hohen) Temperaturen.
- Es wird der Phasenwechsel Wasser-Dampf genutzt.
- Der Speicher kann direkt oder indirekt (Ruths-Speicher) beladen werden.
- Der Speicher kann mit Dampf oder Wasser beladen werden.
- Technische Herausforderungen:
 - ▶ Große Drücke
 - ▶ Druckabfall beim Entladen



Quelle: http://elib.dlr.de/46677/1/paper_storage.pdf

Anwendungsbeispiel: belüfteter Beton

- Beton mit viel Luft drin zur Isolierung.
- Müssen in Autoklaven für viele Stunden bei 130°C - 200°C ausgebacken werden.
- Um die Wärme für den nächsten Prozess-Schritt zu speichern ist der Ruths-Speicher ideal.

Manufacture of aerated concrete

Aerated concrete is a lightweight, porous construction material with relatively good thermal insulation properties, but rather low noise insulation. As it is easy to process, it is also a popular choice for use in interior work. Aerated concrete is made from sand, cement, lime, plaster and water. Adding aluminium powder to this alkaline mixture produces hydrogen gas, and thus causes the porous structure. The foaming mixture precures in a mould, and is then cut into blocks or plates which, when exposed to steam, harden in pressurised steam tanks, so-called autoclaves, within 8-12 hours at temperatures between 130 and 200 °C. Afterwards, the steam flows away. Usually, it is used to fill a second, alternately operated autoclave, insofar as the steam pressure suffices. It takes around

Fig. 2: Hardening of aerated concrete stones in autoclaves



155 kg of steam at 12 bar to produce 1 m³ of aerated concrete, which requires about 87 kWh of thermal energy. Generally, the steam is provided by steam generators with an output range of 5-10 MW. Ruths storage tanks are used for intermediate storage of waste heat.

Forschungsthemen

Wärmeleitfähigkeit

- Für schnelles Be- und Entladen muss das Material selber eine gute Wärmeleitfähigkeit haben.
- Ansonsten dauert der Energieübertrag im Wärmetauscher zu lange.

Zusammenfassung

Latentwärmespeicher

Eigenschaft	Wasser	PCM-Micronal Paraffin	Natriumacetat
Kapazität	4.2 kJ / (kg K)	110 kJ / kg + 1.75 kJ/(kg K)	Hausaufgabe!
Speicherdichte	1.16 kWh / (m ³ K) 63.8 kWh / m ³ @ ΔT = 55K	Dichte 300 kg / m ³ 12.1 kWh / m ³ @ ΔT = 55K	
Leistung	n.a. (für Hausbetrieb, einige kW)	n.a. (für Hausbetrieb, einige kW)	
Zeitskala	Tage	Stunden	
Wirkungsgrad	fast 100%	fast 100%	
Temperaturbereich	30 - 95°C	15 - 35°C	
Anzahl Ladezyklen	beliebig	beliebig	
Verluste *	Halbwertszeit 3 Tage	n.a. (keine Isolierung)	
Kosten	€27 / kWh _{th}	ca. 6€ / kg: 150 - 200€ / kWh	

Gemeinsame Liste

- Wie können wir eine gemeinsame Excel-Datei bearbeiten?
- Git und .xls