

Fortschrittliche Wärmespeicher

Erhöhung von solarem Deckungsgrad und Kesselnutzungsgrad und Emissionsverringering durch verringertes Takten

Projekt zum IEA-SHC Task 32

W. Streicher et al.

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

15/2007

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>

Fortschrittliche Wärmespeicher zur Erhöhung von solarem Deckungsgrad und Kessel- nutzungsgrad sowie Emissionsverringering durch verringertes Takten

IEA SHC, Task 32 behandelt fortschrittliche Wärmespeicher für Niedrigenergiehäuser. Speicher auf Basis von Phasenwechselmaterialien in solaren Kombisystemen reduzieren durch verringertes Takten die Emissionen von Biomasse- und Gas-Wärmeerzeugern stark und erhöhen den Kessel-Nutzungsgrad und die solare Deckung

IEA SHC, Task 32 deals with advanced storage concepts for low energy buildings. In the project storages based on phase change materials are used in solar combisystems, in order to reduce the emissions and increase the efficiency of biomass- and gas boilers and to increase the solar fraction

Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Wolfgang Streicher (Projektleitung)

DI (FH) Andreas Heinz

Dr. Peter Puschnig

Dr. Hermann Schranzhofer

DI Georg Eisl

Dr. Richard Heimrath

Institut für Wärmetechnik, TU Graz

Dr. Gernot Wallner

Polymer Competence Center Leoben GmbH

Dr. Harald Schobermayr

Dr. Harald Schobermayr Kunststofftechnik

Graz, Oktober 2006

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

Projektpartner

Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe
Montanuniversität Leoben
Franz-Josef Strasse 18, A-8700 Leoben

Polymer Competence Center Leoben GmbH
Parkstraße 11, 8700 Leoben

Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT. Sie wurde 2003 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT soll durch Forschung und Technologieentwicklung die Gesamteffizienz von zukünftigen Energiesystemen deutlich verbessert und eine Basis zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energieträger geschaffen werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und involvierten Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Mehrfache Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in ENERGIESYSTEME DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist, die Projektergebnisse – sei es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit leicht zugänglich zu machen, was durch die Homepage www.ENERGIESYSTEMEderZukunft.at und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula

Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

INHALT

KURZFASSUNG	VII
ABSTRACT.....	VIII
KURZFASSUNG II	IX
ABSTRACT II.....	XIV
1 EINLEITUNG	1
1.1 PROBLEMBESCHREIBUNG.....	1
1.2 AUFGABENSTELLUNG	2
1.3 AUFBAU DER ARBEIT	2
2 STAND DER TECHNIK IM BEREICH DER PHASENWECHSEL-MATERIALIEN	3
3 DEFINITION DER RANDBEDINGUNGEN FÜR DEN KOMMERZIELLEN EINSATZ VON SPEICHERN	7
4 UNTERSUCHUNG VON POLYMEREN PHASENWECHSEL-MATERIALIEN (PCCL LEOBEN).....	9
4.1 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG	9
4.2 GRUNDLAGEN.....	10
4.3 WERKSTOFFE.....	14
4.4 EXPERIMENTELLES	17
4.4.1 <i>Compoundierung von Phasenwechselmaterialien.....</i>	<i>17</i>
4.4.2 <i>Prüfverfahren.....</i>	<i>18</i>
4.4.3 <i>Auslagerung von Phasenwechselmaterialien.....</i>	<i>19</i>
4.5 ERGEBNISSE.....	20
4.5.1 <i>Schmelz- und Kristallisationseigenschaften.....</i>	<i>20</i>
4.5.2 <i>Spezifische Wärmekapazität.....</i>	<i>32</i>
4.5.3 <i>Spezifisches Volumen.....</i>	<i>35</i>
4.5.4 <i>Wärmeleitfähigkeit.....</i>	<i>39</i>
4.5.5 <i>Masseverlust infolge Auslagerung.....</i>	<i>41</i>
4.6 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	43
5 AUSWAHL UND BESCHREIBUNG DER PCM-MATERIALIEN FÜR DIE VERWENDUNG IM PROJEKT.....	45
6 KONZEPTION UND ENTWICKLUNG VON 3-DIMENSIONALEN TRÄGERSTRUKTUREN FÜR PHASENWECHSELMATERIALIEN (DR. HARALD SCHOBERMAYR KUNSTSTOFFTECHNIK).....	48
6.1 AUFGABENSTELLUNG	48
6.2 KONZEPT	48
6.3 AUSFÜHRUNG	48
6.3.1 <i>Folienschlauch-Modul.....</i>	<i>49</i>
6.3.2 <i>Rohr-Modul.....</i>	<i>50</i>
6.3.3 <i>Aufnahmerahmen.....</i>	<i>55</i>
7 EXPERIMENTELLE ARBEITEN MIT VERSCHIEDENEN PCM-SPEICHERN UND MATERIALIEN	57
7.1 PCM SLURRY	57
7.2 PCM-SPEICHER MIT ZYLINDRISCHEN PCM-MODULEN	61
7.3 PCM-SPEICHER MIT INTEGRIERTEM WÄRMETAUSCHER.....	68
8 MESSTECHNISCHE UNTERSUCHUNG ZUM EMISSIONSVERHALTEN VON HEIZKESSELN IM TAKTBETRIEB	71
8.1 VERSUCHSAUFBAU	72
8.2 DURCHGEFÜHRTE VERSUCHE	76
8.3 AUSWERTUNG DER MESSWERTE.....	76

8.3.1	<i>Wirkungsgrad</i>	76
8.3.2	<i>Emissionen im stationären Betrieb</i>	78
8.3.3	<i>Emissionen im instationären Betrieb</i>	80
8.4	ZUSAMMENFASSUNG DER MESSERGEBNISSE	81
8.4.1	<i>Wirkungsgrad</i>	81
8.4.2	<i>Emissionen</i>	82
9	AUFBAU VON SIMULATIONSWERKZEUGEN ZUR SIMULATION VON PCM-SPEICHERN	84
9.1	TYPE 840	84
9.1.1	<i>Grundgleichungen</i>	84
9.1.2	<i>Beschreibung des Mehrknoten-Speichermodells</i>	85
9.1.3	<i>Validierung des Type 840</i>	91
9.2	TYPE 841	93
9.2.1	<i>Beschreibung des Modells und der Grundgleichungen</i>	93
9.2.2	<i>Berechnung der Wärmeübertragung an den berippten Oberflächen</i>	94
9.2.3	<i>PCM-Stoffdaten</i>	96
9.2.4	<i>Validierung des Type 841</i>	96
10	UNTERSUCHUNG DES TAKTVERHALTENS VON HEIZUNGSKESSELN ANHAND VON DYNAMISCHEN ANLAGEN-SIMULATIONEN	97
10.1	RAHMENBEDINGUNGEN FÜR DIE SIMULATION	97
10.1.1	<i>Das Simulationsprogramm TRNSYS</i>	97
10.1.2	<i>Klimadatensatz, Heizperiode und gewählte Raumtemperatur</i>	98
10.1.3	<i>Gebäude</i>	99
10.1.4	<i>Heizungs-Kessel</i>	103
10.1.5	<i>Hydraulik- und Heizungskonzepte</i>	104
10.2	SIMULATIONSERGEBNISSE	111
10.2.1	<i>Ergebnisse der Grundvarianten ohne Speicher</i>	111
10.2.2	<i>Variationsrechnungen für die Varianten ohne Speicher</i>	113
10.2.3	<i>Ergebnisse der Varianten mit Speicher</i>	115
11	BESTIMMUNG DER JÄHRLICHEN EMISSIONEN VON KESSELN AUFGRUND VON STATIONÄREN UND INSTATIONÄREN BETRIEBSZUSTÄNDEN	119
12	UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN EINER INTEGRATION VON PHASENWECHSELMATERIALIEN IN DEN ENERGIESPEICHER AUF DEN SOLAREN DECKUNGSGRAD EINES KOMBISYSTEMS	124
12.1	REFERENZBEDINGUNGEN DES TASK 32	124
12.2	INTEGRATION VON PCM-MODULEN IN DEN SOLARSPEICHER.....	127
12.3	DURCHFÜHRUNG ERSTER SIMULATIONEN UND ERGEBNISSE	128
13	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN ZU DEN PROJEKTERGEBNISSEN	130
14	AUSBLICK UND EMPFEHLUNGEN	133
	LITERATUR	134

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit stellt ein wissenschaftliches Projekt für den Task 32 der Internationalen Energieagentur „Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings“ im Rahmen des Implementing Agreement on Solar Heating and Cooling dar.

Im Projekt wurden, unter Zugrundelegung der Randbedingungen des Task 32 und der beteiligten Firmen, Kurzzeit-Speichereinheiten zur Koppelung mit Heizungskesseln und für den Einsatz in solaren Kombisystemen auf Basis von Phasenwechselmaterialien (engl. Phase Change Material, kurz PCM) entwickelt und getestet. Das Ziel ist dabei eine Reduzierung der Taktrate und damit des Emissionsausstoßes von Kesseln und eine Erhöhung des solaren Deckungsgrades.

Im Rahmen des Projekts wurden unterschiedliche als PCM in Frage kommende Materialien charakterisiert und für die weiteren Arbeiten im Projekt ausgewählt. Die Materialien wurden auf unterschiedliche Art und Weise in Versuchs-Wärmespeicher integriert, die dann detailliert vermessen wurden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Speicherkapazität im Vergleich zur sensiblen Wärmespeicherung mit Wasser und die erzielbare Be- und Entladeleistung gelegt.

Zur Bewertung der Emissionen und des Wirkungsgrades von Heizungskesseln im Taktbetrieb wurden Messungen mit einem Gas- und einem Pelletkessel durchgeführt. Mit den gewonnenen Daten wurden Emissionsfaktoren für den stationären Betrieb, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffwärme, sowie die zusätzlichen Emissionen pro Taktzyklus für CO und HC für die beiden Kessel ermittelt.

Mittels dynamischer Simulationen des gesamten Systems aus Gebäude, Heizungssystem und Kessel wurde die Anzahl der Taktzyklen, die pro Jahr bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen hinsichtlich der hydraulischen Einbindung des Kessels auftreten, ermittelt. Basierend auf diesen Ergebnissen und den gemessenen Emissionsfaktoren wurden die gesamten Emissionen aus stationären und instationären Betriebsphasen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Varianten ohne Energiespeicher die Emissionen aus dem instationären Betrieb einem Vielfachen der Emissionen aus dem stationären Betrieb entsprechen. Durch Koppelung des Kessels mit einem kleinen Energiespeicher kann die Anzahl der Taktzyklen und damit der Emissionsausstoß stark reduziert werden. Dabei ermöglicht der Einsatz von PCM-Speichern im Vergleich zu Wasserspeichern eine weitere Reduktion bei gleichem Volumen. Durch die Entwicklung einer kleinen PCM-Speichereinheit, die hohe Be- und Entladeleistungen ermöglicht, kann die Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip mit dem Speicher als Wärmequelle erfolgen.

Im Rahmen des Projekts wurde auch eine erste Untersuchung der Auswirkungen der Integration von PCM-Materialien in den Energiespeicher eines solaren Kombisystems zur Warmwasserbereitung und Heizungsunterstützung durchgeführt. Dabei wurden Simulationen eines Kombisystems mit unterschiedlichen Konfigurationen hinsichtlich der Kollektorfläche und des Speichervolumens unter den im Task 32 definierten Referenzbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine Verbesserung gegenüber Wasserspeichern, die aber insgesamt geringer als erwartet ist. Insbesondere im Bereich von kleinen Speichern, sollte sich eine deutlichere Verbesserung des solaren Deckungsgrades durch eine Erhöhung der Speicherkapazität ergeben. Diesbezüglich werden im Rahmen des Task 32 noch weitere umfangreiche Untersuchungen angestellt.

Abstract

The here described project is a scientific project for the Task 32 “Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings” in the framework of the Implementing Agreement for Solar Heating and Cooling of the International Energy Agency.

In the project short-term storage units based on Phase Change Materials (PCM) for the purpose of reducing the start/stop-emissions of boilers and for increasing the solar fraction of solar combisystems were developed and tested. This was done using the reference conditions of Task 32 and the involved companies.

Different materials, that can be used as PCM, have been characterised and chosen for the further work within the project. The materials were integrated into storage tanks using different approaches. Detailed measurements were carried out with these experimental tanks in order to determine the power that can be achieved during charging and discharging as well as the storage capacity compared to sensible heat storage with water.

In order to determine the emissions and the efficiency of boilers in start/stop operation measurements were carried out with a gas and a pellet boiler. The obtained data was used to define emission factors for the continuous operation, related on the used fuel energy, and the additional emissions of CO and HC that are caused in each start/stop cycle for both boilers.

The annual number of start/stop-cycles under different conditions concerning the hydraulic integration of the boiler into the heating system, was determined by means of dynamic simulations of the whole system consisting of the building, the heating system and the boiler. Based on these results and the measured emission factors the total emissions were calculated resulting from the continuous and the start/stop-operation. The results show that the emissions caused by the start/stop operation are much higher than the emissions of the continuous operation, if the boiler is integrated into the heating system without an energy storage. By using a small storage tank the number of cycles and thus the emissions can be reduced strongly. The use of PCM allows a further reduction of cycles compared to water tanks with the same volume. A small PCM-storage unit, that was developed within the project and that allows high charging and discharging powers, makes the instantaneous preparation of domestic hot water possible, using the storage tank as the heat source.

A first investigation of the effect of an integration of PCM materials into the storage tank of a solar combisystem for space heating and domestic hot water preparation was performed within the project. For that purpose simulations of a combisystem were carried out using the reference conditions of Task 32 and different configurations concerning the collector area and the storage volume. The results show an improvement compared to water tanks, which however is lower than expected. Especially with small tanks the improvement of the solar fraction due to the higher storage capacity should be higher. In the framework of Task 32 further investigations will be carried to improve these results.

Kurzfassung II

Motivation

Die vorliegende Arbeit stellt ein wissenschaftliches Projekt für den Task 32 der Internationalen Energieagentur „Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings“ im Rahmen des Implementing Agreement on Solar Heating and Cooling dar.

Im Projekt wurden unter Zugrundelegung von Erkenntnissen aus laufenden bzw. abgeschlossenen Forschungsvorhaben und der Randbedingungen des Task 32 und der beteiligten Firmen Kurzzeit-Speichereinheiten zur Koppelung mit Heizungskesseln und für den Einsatz in solaren Kombisystemen auf Basis von Phasenwechselmaterialien (engl. Phase Change Material, kurz PCM) entwickelt und getestet. Das Ziel ist dabei eine Reduzierung der Taktrate und damit des Emissionsausstoßes von Kesseln und eine Erhöhung des solaren Deckungsgrades.

Handelsübliche Heizungskessel können bis zu einer Teillast von 30-50 % der Nennlast kontinuierlich betrieben werden. Bei einer Wärmeanforderung, die niedriger ist als diese kleinste Teillast, arbeitet der Kessel im so genannten Taktbetrieb. Dabei muss der Brenner, um im Mittel die angeforderte niedrige Leistung zu erzeugen, immer wieder ein- und ausschalten. Die Emissionsgrenzwerte von Heizkesseln im Stationärbetrieb sind in diversen Normen festgelegt und sind in den letzten Jahrzehnten deutlich gesunken. Für den Taktbetrieb gibt es derzeit noch keine Grenzwerte, obwohl hier deutlich höhere Emissionen als im stationären Betrieb auftreten.

Die Auslegung von Heizkesseln erfolgt nach der Heizlast des Gebäudes bei Norm-Außentemperatur, die aber nur wenige Tage im Jahr auftritt. Zusätzlich wird der Kessel oft „mit einer gewissen Sicherheit“ etwas zu groß gewählt, bzw. sind bei der heutigen Niedrigenergie-Bauweise handelsübliche Kessel meist überdimensioniert. Daher treten über einen Großteil des Jahres Abnahmeleistungen auf, die niedriger sind als die kleinste stationäre Teillast der Kessels, wodurch dieser dann im Taktbetrieb betrieben werden muss.

Durch eine Koppelung des Kessels mit einem Pufferspeicher, kann die Anzahl der Taktzyklen und damit dessen Emissionsausstoß deutlich reduziert werden. Dabei kann der Kessel über einen längeren Zeitraum den Speicher laden, und der Brenner muss dann solange der Speicher entladen wird nicht wieder anfahren. Wärmespeicher werden aber aus Kosten- und Platzgründen bei reinen Heizungsanlagen oft nicht eingesetzt. Auch bei solaren Kombisystemen wird der Heizungsspeicher oft vom Heizkessel umgangen, um nicht „unnötig“ Wärme zu verlieren.

Eine Voraussetzung zur effizienten Nutzung von Solarenergie liegt in der Möglichkeit, die Sonnenenergie aufgrund der zeitlichen Differenz zwischen dem Energieangebot und der Energienachfrage zu speichern. Mit den derzeit üblichen Wasser-Speichertechnologien sind für hohe solare Deckungsgrade große Speichervolumen notwendig, die eine breite Durchsetzung dieser Technologie erschweren. Der Energiespeicher stellt derzeit die Schlüsselkomponente zur weiteren Steigerung von Effizienz und Markt-Attraktivität von Solaranlagen dar.

Mit Phasenwechselmaterialien kann gerade bei einer geringen Schwankung um die Phasenwechseltemperatur eine im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Wärmespeicherkapazität erreicht werden. Dadurch können solche Speicher im Vergleich zu Wasserspeichern verkleinert und die Akzeptanz der Speicher durch die Käufer erhöht werden.

Auswahl und Charakterisierung von PCM-Materialien

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Materialien, die für den Einsatz als PCM in fortschrittlichen Speichersystemen in Frage kommen, untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Materialien auf Polymerbasis charakterisiert und detailliert auf ihre Eignung als PCM getestet. Aufgrund der geringen Materialkosten und der guten Eigenschaftsprofile wurde bei den Polymer-Materialien ein Paraffin für die weiteren Arbeiten herangezogen. Durch das Studium von Literatur und die Teilnahme am Task 32 wurde das Projektteam weiters auf das Salzhydrat Natrium Acetat Trihydrat aufmerksam, das im Vergleich eine wesentlich höhere Schmelzwärme hat als Paraffine und als weiteren Vorteil auch eine konstante Temperatur beim Phasenwechsel aufweist. Dieses Material ist auch als Salzhydrat-Graphit-Compound erhältlich, der eine im Vergleich zum ursprünglichen Material 10-20 mal höhere thermische Leitfähigkeit hat und außerdem dessen Zyklenstabilität erhöht (Öttinger, 2004). Zusätzlich flossen auch Untersuchungen mit einem PCM-Slurry von BASF aus dem EU-Projekt PAMELA (2004) in das Projekt ein.

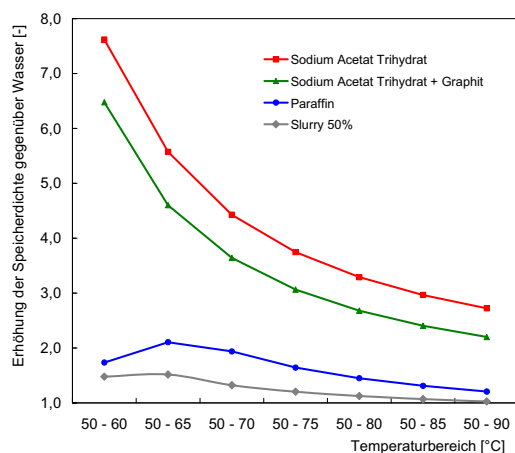


Abb. 1: Speicherdichte pro Volumen-Einheit von verschiedenen Materialien (relativ zu Wasser)

tragen und damit sinkt auch der Vorteil des PCMs. In Abb. 1 ist die volumetrische Speicherfähigkeit der verwendeten Materialien im Vergleich zu Wasser als Funktion der Anwendungstemperaturdifferenz dargestellt.

Die latente Wärmespeicherung ist im Heizungsbereich immer im Vergleich mit der konventionellen sensiblen Wärmespeicherung mit Wasser zu sehen. Der Vorteil, der sich durch das PCM ergibt, ist dabei sehr stark vom Temperaturbereich, in dem die jeweilige Anwendung betrieben wird, abhängig. Mit einem PCM können in einem sehr kleinen Temperaturbereich um den Phasenwechsellpunkt hohe Energiemengen gespeichert werden. Dadurch ergibt sich bei Anwendungen mit einer relativ kleinen Temperaturdifferenz eine im Vergleich zu Wasser z.T. wesentlich höhere Speicherfähigkeit (unter der Voraussetzung, dass ein Phasenwechsel durchlaufen wird). Mit zunehmender Temperaturdifferenz kommt die sensible Wärmespeicherung immer stärker zu

Integration von PCMs in Versuchs-Wärmespeicher

Bezüglich der Integration von PCMs in Energiespeicher wurden unterschiedliche Ansätze untersucht. Als erste Möglichkeit wurde das PCM in zylindrische Module verkapselt, die dann in einen Versuchsspeicher integriert wurden. Die Modul-Hülle dient dabei als Wärmetauscher zwischen dem PCM und dem umgebenden Speicherwasser.

Bei diesem Ansatz ergibt sich eine Einschränkung hinsichtlich der maximal möglichen Entladeleistung, aufgrund der limitierten thermischen Leitfähigkeit des PCMs bzw. der Oberfläche der PCM-Module, die als Wärmetauscher dient. Bei hohen Leistungsanforderungen, wie sie bei der Koppelung mit Kesseln, insbesondere aber bei der Warmwasserbereitung aus einem kleinen Speicher, auftreten, können derartige Speicher daher nur bedingt eingesetzt werden. Für die Anwendung im Energiespeicher von solaren Kombisystemen eignen sich PCM-Module prinzipiell gut, wobei sich vor allem ein Aufbau mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen im Speicher durch Module, die mit unterschiedlichen PCMs befüllt sind, relativ einfach realisieren lässt.

Bei Kurzzeitspeichern ist grundsätzlich eine im Verhältnis zur Speichergröße hohe Entladeleistung notwendig, was wiederum gewisse Vorkehrungen hinsichtlich der Modulgröße und damit des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses (möglichst kleine Module) bzw. der Leitfähigkeit des PCMs erfordert. Bei einer Langzeitspeicherung hingegen, wie bei Solaranlagen mit hohen Deckungsgraden, kann auch mit größeren Modulen bzw. ohne eine Verbesserung der Leitfähigkeit gearbeitet werden.

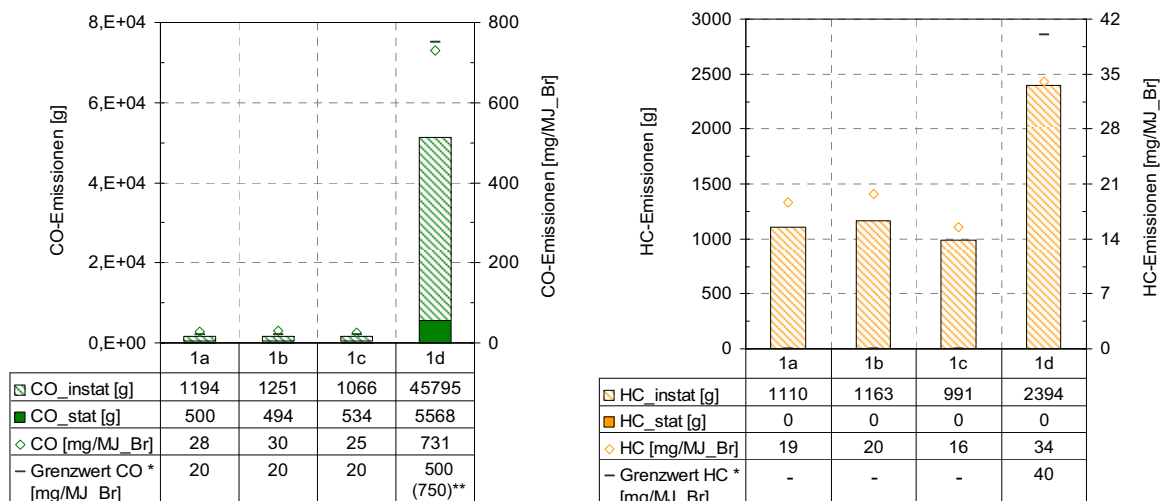
Um auch die Warmwasserbereitung aus dem PCM-Speicher zu ermöglichen, wurde ein Ansatz entwickelt, der die dafür notwendigen Entladeleistungen ermöglicht. Dabei wird ein Speicher direkt mit dem PCM befüllt und über einen geeigneten Wärmetauscher be- und entladen. Durch die Verwendung eines Luft/Wasser-Wärmetauschers, der auf der Luftseite durch die Berippung eine sehr große Oberfläche aufweist, kann mit diesem Ansatz nicht nur eine hohe Speicherkapazität sondern auch eine hohe Be- und Entladeleistung erreicht werden. Dabei ist die Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip mit dem Speicher als Wärmequelle möglich, und es ist kein zusätzlicher Warmwasserspeicher notwendig.

Emissionen von Heizungskesseln im Taktbetrieb

Im Projekt wurden Messungen mit einem Gas- und einem Pelletkessel im instationären Betrieb durchgeführt. Dabei wurden die Mehremissionen an CO und HC pro Taktzyklus sowie Emissionsfaktoren für den stationären Betrieb, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffwärme, ermittelt.

Mit Hilfe von dynamischen Simulationen des gesamten Systems aus Gebäude, Heizungssystem und Kessel wurde die Anzahl der Taktzyklen, die pro Jahr auftritt, ermittelt. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit von der hydraulischen Einbindung des Kessels in das Heizungssystem festgestellt. Insbesondere bei Kesseln mit geringem Wasserinhalt und bei einer hydraulischen Einbindung ohne Pufferspeicher kommt es zu einer hohen Anzahl an Zyklen.

Basierend auf den ermittelten Emissionsfaktoren für den stationären Betrieb und den Zusatzemissionen pro Taktzyklus wurden die Gesamtemissionen berechnet, die von den Kesseln pro Jahr abgegeben werden. Es zeigt sich dabei, dass die Emissionen aus dem instationären Betrieb einem Vielfachen der Emissionen aus dem stationären Betrieb entsprechen (siehe Abb. 2).



* Grenzwerte für den stationären Betrieb nach Landesgesetzblatt Steiermark, Gesetz vom 12. Juni 2001, FAnIG

** +50 % bei 30 % Teillast

Abb. 2: Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}] für den Gaskessel (Varianten 1a,b,c) und den Pelletkessel (Variante 1d) bei einer hydraulischen Einbindung ohne Pufferspeicher, Emissionsgrenzwerte [mg/MJ_{Br}], links: CO, rechts: HC

Unter den im Projekt angenommenen Randbedingungen und bei Zugrundelegung der ermittelten Emissionsfaktoren kommt es dadurch beim Gaskessel im Mittel zu einer Überschreitung der gültigen Grenzwerte für CO. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass bereits durch die Koppelung des Kessels mit einem kleinen Speicher die Anzahl der Zyklen und damit dessen Emissionsausstoß stark verringert werden kann, wodurch auch die Grenzwerte deutlich unterschritten werden. Beim Pelletkessel werden zwar die geltenden Grenzwerte im Mittel auch ohne die Verwendung eines Pufferspeichers nicht überschritten, aber auch hier ist das Emissions-Einsparungspotential durch die Koppelung mit einem Speicher sehr hoch.

Grundsätzlich bleibt zu bedenken, dass die dargestellten Ergebnisse aus Messungen mit nur zwei Kesseln resultieren. Vergleichbare Untersuchungen (z.B. Pfeiffer et al., 1999, Baumbach et al., 1995) zeigen aber ähnliche Ergebnisse, wobei die Emissionen im instationären Betrieb teilweise noch deutlich höher liegen als in den im Projekt durchgeführten Messungen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer Berücksichtigung der Mehremissionen bei dieser Betriebsweise.

Durch den Einsatz von PCM-Speichern lässt sich die Anzahl der Taktzyklen im Vergleich zu gleich großen Wasserspeichern aufgrund der höheren Speicherkapazität noch weiter reduzieren. Dies gilt vor allem bei kleinen Speichervolumen. Die Entwicklung einer kleinen PCM-Speichereinheit mit einem Volumen von nur 45 Litern, die auch hohe Entladeleistungen zulässt, ermöglicht neben einer Reduktion der Taktzyklen auch eine Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip. Dadurch kann auf einen Warmwasserspeicher verzichtet und zusätzlich Platz eingespart werden.

Auswirkungen der Integration von PCMs in den Energiespeicher auf den solaren Deckungsgrad von Kombisystemen

Im Rahmen des Projekts wurde auch eine erste Untersuchung der Auswirkungen der Integration von PCM-Materialien in den Energiespeicher eines solaren Kombisystems zur Warmwasserbereitung und Heizungsunterstützung durchgeführt. Dabei wurden Simulationen eines Kombisystems mit unterschiedlichen Konfigurationen hinsichtlich der Kollektorfläche und des Speichervolumens unter den im Task 32 definierten Referenzbedingungen durchgeführt.

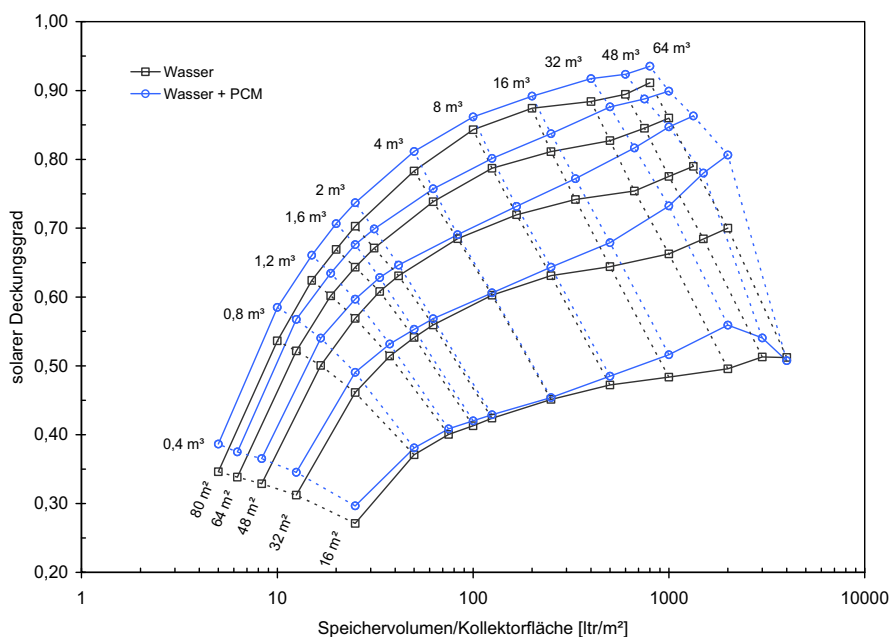


Abb. 3: Solarer Deckungsgrad des simulierten Kombisystems bei unterschiedlichen Kollektorflächen und Speichervolumen mit und ohne PCM im Speicher

Die Ergebnisse (siehe Abb. 3) zeigen bei Anlagen mit kleinen Speichern nur geringfügige Verbesserungen von wenigen Prozentpunkten. Bei großen Speichervolumen und in Richtung saisonaler Energiespeicherung ist der Vorteil etwas größer und beträgt teilweise mehr als 10 Prozentpunkte. Insgesamt scheint die Verbesserung gegenüber Wasserspeichern aber geringer als erwartet. Insbesondere im Bereich von kleinen Speichern, sollte sich eine deutlichere Verbesserung des solaren Deckungsgrades durch eine Erhöhung der Speicherkapazität ergeben.

Zu Bedenken bleibt, dass es sich hierbei um eine erste Potentialabschätzung handelt, und noch weiter in diese Richtung gearbeitet wird. Im Rahmen des Task 32, der noch bis Ende 2007 läuft, wird noch näher auf die Zusammenhänge, die zu diesen Ergebnissen führen, eingegangen. Ein möglicher Grund sind die Regelungsstrategien, die im Task 32-Referenzsystem angewendet werden, und die für die Anwendung mit Wasserspeichern entwickelt wurden. Es wird daher an einer Optimierung der Regelungsstrategien für die Verwendung mit PCM-Speichern und einer Optimierung der Integration von PCMs, auch mit unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen, gearbeitet. Als Grundlage dafür dienen PCM-Speichermodelle für die Simulationsumgebung TRNSYS (2005), die teilweise in diesem Projekt weiterentwickelt und validiert wurden.

Abstract II

Motivation

The here described project is a scientific project for the Task 32 “Advanced Storage Concepts for Solar and Low Energy Buildings” in the framework of the Implementing Agreement for Solar Heating and Cooling of the International Energy Agency.

In the project short-term storage units based on Phase Change Materials (PCM) for the purpose of reducing the start/stop-emissions of boilers and for increasing the solar fraction of solar combisystems were developed and tested. This was done using the reference conditions of Task 32 and the involved companies.

Nowadays boilers can be operated in a continuous way with a minimal partial load of 30-50 % of their nominal load. If there is a heat demand, that is lower than this minimal partial load, then the boiler is operating in the so called start/stop or cycling operation. In this mode the burner is switched on an off in order to achieve an average load that is smaller than the minimal partial load. There are regulations of the emission limits for boilers for the continuous operation in Austria. For the start/stop-operation there are no such limits, although the emissions are much higher than in the continuous operation.

The dimensioning of boilers is done according to the heat load of a building at the design ambient temperature, that occurs only for some days of the year. Additionally the nominal load of the boiler is often chosen too high or there is no boiler available with a suitable nominal load, like e.g. in low energy buildings. In these cases the heat demand is lower than the minimal partial load for most of the year and the boiler is operating in start/stop operation.

By coupling the boiler with a storage tank the number of start/stop cycles and thus the emissions can be strongly reduced. In this case the boiler can be operated in a continuous way as long as it is charging the storage tank. During the discharging of the tank the burner has not to be started again. However, storage tanks are hardly installed in heating systems because of the costs and the space requirements. Also in solar combisystems the boiler is often not connected to the storage tank, in order not to “lose energy” because of the losses of the tank.

The storage of energy is also a prerequisite for the efficient use of solar energy, because of the discrepancy of the occurrence of energy supply and demand. In order to achieve high solar fractions with the commonly used sensible heat storage with water, quite big storage volumes are necessary, which are often not accepted by customers.

With phase change materials much higher storage capacities can be achieved compared to water, especially in applications with small temperature differences. Thus the volume of storage tanks can be reduced compared to water tanks, which increases the acceptance of the customers.

Characterisation and selection of PCM materials

A range of materials, which can be used as PCMs for advanced storage concepts, have been investigated. Several polymeric materials have been characterised and tested for their suitability as a PCM. Because of its advantageous properties and its relatively low costs a paraffin was chosen for the further work. Through the participation in Task 32 the project team got to know the salt hydrate Sodium Acetate Trihydrate, which has a much higher latent heat than paraffins, and furthermore an almost constant temperature during the phase change. This material is also available as a salt hydrate-

graphite-compound, which has a thermal conductivity that is 10-20 times higher than that of the original material. Furthermore the graphite matrix also improves the cycling stability of the material (Öttinger, 2004). The work, that was done with a PCM slurry in the European Project PAMELA (2004), was also used in this project.

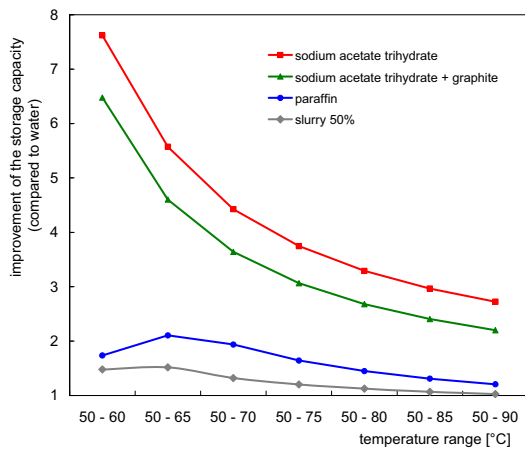


Figure 1: Improvement of the volumetric storage density (compared to water) for different materials compared to water as a function of the temperature range.

When latent heat storage is used in heating systems, it has to be compared to the commonly used sensible heat storage with water. The advantage of the PCM is strongly depending on the temperature range of operation used in the application. With a PCM high energy quantities can be stored in a small temperature range around the phase change temperature. Thus PCMs have a much higher storage capacity compared to water in applications with small temperature differences (provided that a phase change occurs within this temperature range). With an increasing temperature difference the sensible heat storage takes more and more effect, and the advantage of the PCM decreases. Figure 1 shows the improvement of the volumetric storage capacity for different materials compared to water as a function of the temperature range.

Integration of PCMs into storage tanks

Different possibilities for the integration of PCMs into storage tanks have been investigated. As a first approach the PCM was encapsulated into cylindrical modules, which were installed into an experimental tank. The surface of the modules serves as the heat exchanger between the PCM and the surrounding water.

With this approach the charging and discharging power is limited because of the thermal conductivity of the PCM and the surface area of the modules. Therefore this approach is not suitable for applications that require high charge/discharge powers, like e.g. the instantaneous preparation of domestic hot water. For the use in the storage tank of solar combisystems PCM modules serve quite well, whereby it is easily possible to use different melting points in one tank by just using modules filled with different PCMs.

For short term storage of thermal energy the discharge power has to be relatively high in comparison to the storage volume. This requires certain conditions concerning the size of the PCM modules or the surface area/volume ratio respectively (rather small modules) and/or the thermal conductivity of the PCM material. For bigger storages, that are used for long term storage, like e.g. in solar plants with a high solar fraction, also bigger modules with no enhancement of the conductivity might be sufficient.

A second approach for the integration of PCMs into storage tanks was developed, that allows high charging and discharging powers. The PCM is filled directly into a tank which is charged and discharged via an air-to-water heat exchanger. These heat exchangers have a large number of fins on the air side, that extend the heat exchanger surface and enhance the heat transfer in the PCM. This approach allows both high storage densities and high powers and makes the instantaneous preparation of domestic hot water possible, using the storage tank as the heat source. In this case no additional hot water tank is necessary.

Emissions of boilers in start/stop operation

In order to determine the emissions and the efficiency of boilers in start/stop operation measurements were carried out with a gas and a pellet boiler. The obtained data was used to define emission factors for the continuous operation, related on the used fuel energy, and the additional CO- and HC-emissions that are caused in each start/stop cycle for both boilers.

The number of start/stop cycles, that occur per year, under different conditions concerning the hydraulic integration of the boiler into the heating system, was determined by means of dynamic simulations of the whole system, consisting of the building, the heating system and the boiler. It was found that a large number of cycles occurs with boilers, that have a low water content, and with a hydraulic integration without a storage tank.

Based on these results and the measured emission factors the total emissions out of the continuous and the start/stop operation were calculated. The results show that the emissions caused by the start/stop operation are much higher than the emissions of the continuous operation (see Figure 2).

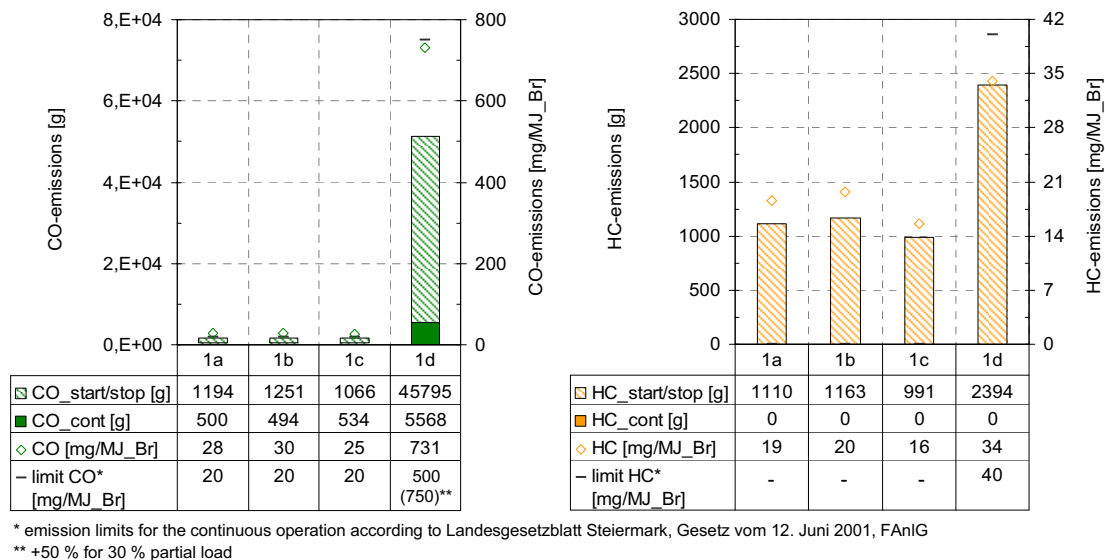


Figure 2: Emissions per year out of continuous and start/stop operation, average emission factor (related on used fuel energy) [mg/MJ_{Br}], for the gas boiler (1a,b,c) and the pellet boiler (1d) for a hydraulic integration of the boiler without storage tank; emission limits [mg/MJ_{Br}]; left: CO, right: HC

Based on the reference conditions used in the project and the determined emission factors the average CO emissions of the gas boiler exceed the emission limit. The results of the investigations show that the number of cycles and thus the emissions can be significantly reduced by coupling the boiler with a small storage tank. With the pellet boiler the emission limits can also be met without a storage tank, whereby the potential for reducing the emissions by adding a storage is very high.

These results are based on measurements with only two boilers. However, comparable investigations by other researchers show quite similar results (e.g. Pfeiffer et al., 1999, Baumbach et al., 1995), partly with emissions in the start/stop operation that are even much higher than in the measurements carried within in this project. This again confirms the importance of a consideration of this kind of operation.

The use of PCM allows a further reduction of cycles compared to water tanks with the same volume. This applies especially to tanks with a small volume. Additionally to the reduction of cycles a small PCM-storage unit with a volume of only 45 litres, that was developed within the project and that

allows high charging and discharging powers, makes the instantaneous preparation of domestic hot water possible, using the storage tank as the heat source. In this case no additional hot water tank is necessary and additional space can be saved.

Integration of PCMs into the energy storage of a solar combisystem and its effects on the solar fraction

A first analysis of the effects of an integration of PCMs into the energy storage of a solar combisystem for space heating and domestic hot water was carried out within the project. Simulations of a combisystem with different collector areas and storage volumes were performed using the reference conditions, that were defined within Task 32.

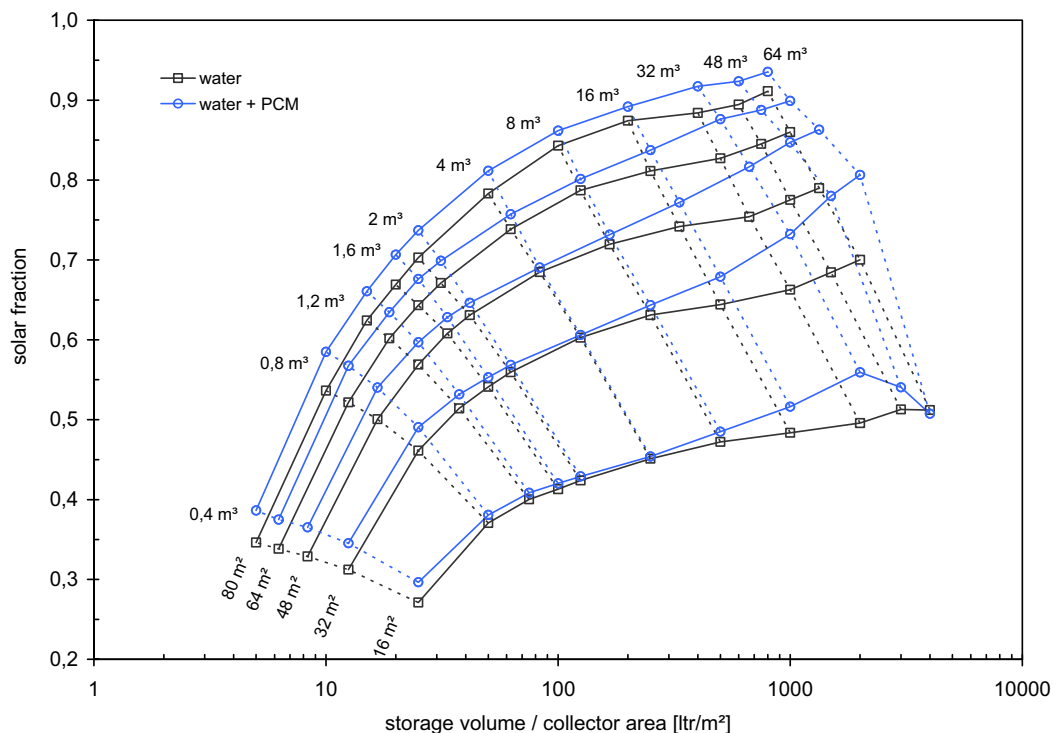


Figure 3: Solar fraction of the simulated combisystem with different collector areas and storage volumes, with and without PCM in the storage tank

According to the results (see Figure 3) the solar fraction can be improved by only a few percent with small storage tanks, with bigger tanks the improvement is partly more than 10 percent. However the improvements are lower than expected. Especially with small tanks the improvement of the solar fraction due to the higher storage capacity should be higher.

In the framework of Task 32, which will be continued until the end of 2007, further investigations will be carried out in this direction. Different reasons for these results are being considered. One possibility is that the control strategies used in the reference conditions were developed for the use with water tanks. Therefore special control strategies for PCM storages are being developed as well as an optimisation of the integration of PCMs with different melting points into the tank. As a basis for these investigations PCM storage models for the simulation program TRNSYS (2005) are used, that were partly developed and validated within this project.

1 Einleitung

1.1 Problembeschreibung

Handelsübliche Heizungskessel können bis zu einer Teillast von 30-50 % der Nennlast kontinuierlich betrieben werden. Bei einer Wärmeanforderung, die niedriger ist als diese kleinste Teillast, arbeitet der Kessel im so genannten Taktbetrieb. Dabei muss der Brenner, um im Mittel die angeforderte niedrige Leistung zu erzeugen, immer wieder ein- und ausschalten.

Die Emissionsgrenzwerte von Heizkesseln im Stationärbetrieb sind in diversen Normen festgelegt und sind in den letzten Jahrzehnten deutlich gesunken. Für den Taktbetrieb gibt es derzeit noch keine Grenzwerte, obwohl hier deutlich höhere Emissionen als im stationären Betrieb auftreten.

Die Höhe der Start- und Stoppemissionen hängt stark von der Bauart des Brenners und des Kessels ab. Nach Untersuchungen von Pfeiffer et al. (1999) hatten 5 verschiedene Gaskessel im Taktbetrieb 2 bis 50-fach höhere CO- und 3 bis 500-fach höhere HC-Emissionen als im kontinuierlichen Betrieb. Biomassekessel haben nach Baumbach et al. (1995) im Taktbetrieb 3 bis 20 mal höhere CO- und bis zu 26 mal höhere HC-Emissionen als im kontinuierlichen Betrieb. Diese Werte können aber je nach Bauart auch höher oder tiefer liegen.

Padinger (2002) stellte zudem eine Verringerung des Wirkungsgrades eines Hackgut-Biomassekessels Kessels (50 kW Nennleistung) von 10–25 % bei einem Teillastbetrieb von 1/9 Nennlast sowie von 30-40 % bei der reinen Brauchwarmwasserbereitung im Taktbetrieb fest.

Die Auslegung von Heizkesseln erfolgt nach der Heizlast des Gebäudes bei Norm-Außentemperatur, über den Großteil des Jahres treten aber wesentlich niedrigere Abnahmeleistungen auf. Auch weil bei der heutigen Niedrigenergie-Bauweise handelsübliche Kessel meist überdimensioniert sind, muss der Kessel meist über einen Großteil des Jahres im Taktbetrieb gefahren werden.

Durch eine Koppelung des Kessels mit einem Pufferspeicher, kann die Anzahl der Taktzyklen und damit dessen Emissionsausstoß deutlich reduziert werden. Dabei kann der Kessel über einen längeren Zeitraum den Speicher laden, und der Brenner muss dann, solange der Speicher entladen wird, nicht wieder anfahren.

Wärmespeicher werden jedoch aus Kosten- und Platzgründen bei reinen Heizungsanlagen oft nicht eingesetzt. Auch bei solaren Kombisystemen wird der Heizungsspeicher oft vom Heizkessel umgangen, um nicht „unnötig“ Wärme zu verlieren.

Eine Voraussetzung zur effizienten Nutzung von Solarenergie liegt in der Möglichkeit, die Sonnenenergie aufgrund der zeitlichen Differenz zwischen dem Energieangebot und der Energienachfrage zu speichern. Mit den derzeit üblichen Wasser-Speichertechnologien sind für hohe solare Deckungsgrade große Speichervolumen notwendig, die eine breite Durchsetzung dieser Technologie erschweren. Der Energiespeicher stellt derzeit die Schlüsselkomponente zur weiteren Steigerung von Effizienz und Markt-Attraktivität von Solaranlagen dar.

Mit Phasenwechselmaterialien (engl. Phase Change Materials, kurz PCM) kann gerade bei einer geringen Schwankung um die Phasenwechseltemperatur eine im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Wärmespeicherkapazität erreicht werden. Dadurch können solche Speicher im Vergleich zu Wasserspeichern verkleinert und die Akzeptanz der Speicher durch die Käufer erhöht werden.

1.2 Aufgabenstellung

Das Projekt „Fortschrittliche Wärmespeicher zur Erhöhung von solarem Deckungsgrad und Kesselnutzungsgrad sowie Emissionsverringerung durch verringertes Takten“ ist ein wissenschaftliches Projekt im Task 32 der Internationalen Energieagentur „Advanced Storage Concepts for Low Energy Buildings“ im Rahmen des Implementing Agreements für Solar Heating and Cooling.

Im Projekt sollten unter Zugrundelegung von Erkenntnissen aus laufenden bzw. abgeschlossenen Forschungsvorhaben und der Randbedingungen des Task 32 und der beteiligten Firmen Kurzzeit-Speichereinheiten zur Koppelung mit Heizungskesseln und für den Einsatz in solaren Kombisystemen auf Basis von Phasenwechselmaterialien entwickelt und getestet werden. Das Ziel ist eine Reduzierung der Taktrate und damit des Emissionsausstoßes von Kesseln und eine Erhöhung des solaren Deckungsgrades.

1.3 Aufbau der Arbeit

- Erhebung des IST-Zustandes im Bereich der fortschrittlichen Speichertechnologien auf PCM-Basis
- Definition der Randbedingungen für den kommerziellen Einsatz von Speichern
- Untersuchung von polymeren Phasenwechselmaterialien
- Konzeption und Entwicklung von 3-dimensionalen Trägerstrukturen für Phasenwechselmaterialien
- Aufbau und messtechnische Untersuchung von Versuchsspeichern auf PCM-Basis mit unterschiedlichen Arten der Integration des PCMs in den Speicher
- Messtechnische Untersuchung zum Emissionsverhalten und Wirkungsgrad eines Gas- und eines Pelletkessels im stationären und instationären Betrieb
- Aufbau von Simulationswerkzeugen zur detaillierten Simulation von PCM-Speichern
- Bewertung des Taktverhaltens von Heizungskesseln unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen anhand von dynamischen Anlagen-Simulationen
- Bestimmung der Gesamt-Emissionen von Kesseln im Jahr aufgrund von stationären und instationären Betriebszuständen
- Untersuchung der Auswirkungen einer Integration von Phasenwechselmaterialien in den Energiespeicher auf den solaren Deckungsgrad eines Kombisystems

2 Stand der Technik im Bereich der Phasenwechsel-Materialien

Latentspeichermaterialien (engl. Phase Change Materials, kurz PCM) sind seit Jahrzehnten ein Forschungsthema. Obwohl es eine Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen zu diesem Thema gibt, sind am Markt, insbesondere im Heizungsbereich, wenige Anwendungen bekannt. In Übersichtsartikeln ist der aktuelle Stand der Technik auf dem Gebiet der Phasenwechselmaterialien beschrieben (Zalba et al., 2003; Farid et al., 2004, Cabeza, 2005).

Klassifizierung der Materialien

Abhat (1983) gab eine Übersicht über Materialien zur thermischen Energiespeicherung (siehe Abbildung 2.1). Umfangreiche Arbeiten bzgl. Materialklassifizierung, der Vor- und Nachteile der Materialien sowie unterschiedlicher Messmethoden zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Materialien beim Schmelzen und Erstarren wurden von Abhat (1983), Lane (1986), Hasnain (1998), Zalba et al. (2003) und Farid et al. (2004) durchgeführt.

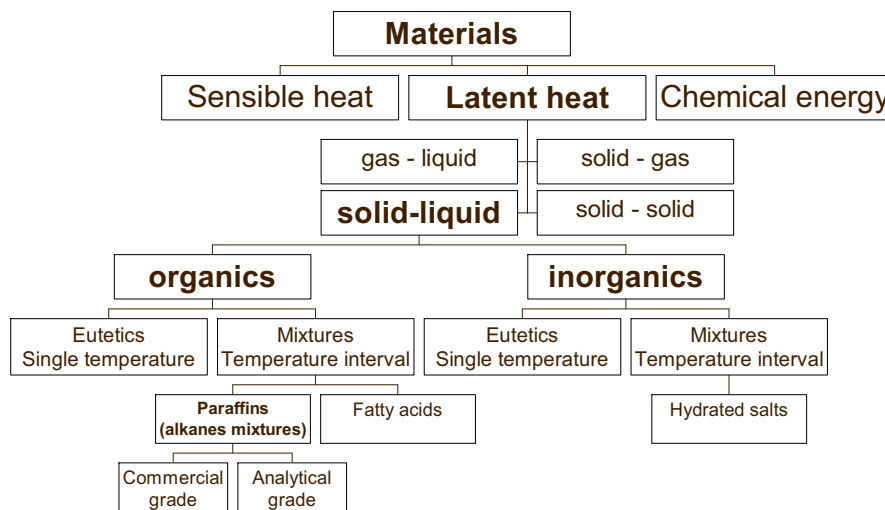


Abbildung 2.1: unterschiedliche Materialien zur Energiespeicherung

Kommerzielle / nicht kommerzielle Materialien

Eine Vielzahl an Materialien wurde als potentielle PCMs untersucht, wobei nur einige auch kommerziell als solche erhältlich sind.

In Cabeza (2005) ist eine Übersicht an Substanzen mit deren thermischen Stoffwerten (Schmelzpunkt, Schmelzwärme, thermische Leitfähigkeit, Dichte) angeführt, die von unterschiedlichen Einrichtungen untersucht wurden. Tabelle 2.1 zeigt als Beispiel eine Reihe von kommerziell erhältlichen Materialien mit den von den Herstellern angegebenen Stoffwerten.

Tabelle 2.1: kommerziell verfügbare PCM-Materialien (Cabeza, 2005)

PCM Name	Materialart	Schmelztemperatur (°C)	Schmelzwärme (kJ/kg)	Dichte (kg/L)	Quelle
RT20	Paraffin	22	172	0,88	Rubitherm GmbH
ClimSel C 24	n.v.	24	108	1,48	Climator
RT26	Paraffin	25	131	0,88	Rubitherm GmbH
STL27	Salzhydrat	27	213	1,09	Mitsubishi Chemical
AC27	Salzhydrat	27	207	1,47	Cristopia
RT27	Paraffin	28	179	0,87	Rubitherm GmbH
TH29	Salzhydrat	29	188	n.v.	TEAP
STL47	Salzhydrat	47	221	1,34	Mitsubishi Chemical
ClimSel C 48	n.v.	48	227	1,36	Climator
STL52	Salzhydrat	52	201	1,3	Mitsubishi Chemical
RT54	Paraffin	55	179	0,90	Rubitherm GmbH
STL55	Salzhydrat	55	242	1,29	Mitsubishi Chemical
TH58	n.v.	58	226	n.v.	TEAP
ClimSel C 58	n.v.	58	259	1,46	Climator
RT65	Paraffin	64	173	0,91	Rubitherm GmbH
ClimSel C 70	n.v.	70	194	1,7	Climator

n.v.: nicht verfügbar

Organische / anorganische Materialien

Eine Übersicht über die Vor- und Nachteile von organischen und anorganischen Materialien ist in Tabelle 2.2 angeführt.

Tabelle 2.2: Vergleich von organischen und anorganischen Materialien (Cabeza, 2005)

organisch	anorganisch
<u>Vorteile</u> <ul style="list-style-type: none"> • nicht korrosiv • chemisch und thermisch stabil • keine oder geringe Unterkühlung 	<u>Vorteile</u> <ul style="list-style-type: none"> • hohe Schmelzwärme • hohe Dichte
<u>Nachteile</u> <ul style="list-style-type: none"> • niedrigere Schmelzwärme • niedrigere Dichte • brennbar 	<u>Nachteile</u> <ul style="list-style-type: none"> • Unterkühlung • korrosiv • teilweise mangelhafte Zyklenstabilität

Bei den organischen Materialien sind vor allem Paraffine zu nennen, die sich durch ihre hohe Zyklenstabilität auszeichnen, d.h. sie können sehr viele Phasenwechsel-Zyklen durchlaufen, ohne ihre thermischen Eigenschaften zu verändern. Allerdings weisen sie eine vergleichsweise geringe Schmelzwärme und Dichte auf.

Anorganische Materialien wie Salzhydrate haben eine wesentlich höhere Schmelzwärme und spezifische Wärmekapazität als organische Materialien. Das Problem bei Salzhydraten liegt vor allem in ihrer Korrosivität und der Zyklenstabilität, die oft nur unter Einhaltung bestimmter Kriterien sichergestellt werden kann. Ein weiterer Nachteil der meisten Salzhydrate ist die so genannte Unterkühlung.

Anforderungen an PCM-Materialien

Um für eine technische Anwendung geeignet zu sein, sollten PCM-Materialien die in Tabelle 2.3 angeführten Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 2.3: Eigenschaften, die potentielle PCM-Materialien aufweisen sollten (Cabeza, 2005)

Thermische Eigenschaften	Physikalische Eigenschaften	Chemische Eigenschaften	Sonstige Eigenschaften
Passende Phasenwechsel-Temperatur	geringe Volumen-änderung beim Phasenwechsel	Zyklenstabilität	Preisgünstig und ausreichend verfügbar
Hohe Enthalpiedifferenz im Bereich der Anwendungstemperatur	Hohe Dichte	Keine Phasentrennung (Entmischung)	
Hohe thermische Leitfähigkeit (nicht immer erforderlich)	Keine oder geringe Unterkühlung	Kompatibilität mit Containermaterial	
		Ungiftig, nicht brennbar, ökologisch unbedenklich	

Entmischungs- und Unterkühlungs-Problematik

Die hohe Speicherkapazität von Salzhydraten kann mit zunehmender Anzahl an Phasenwechsel-Zyklen abnehmen. Dies liegt daran, dass sich nicht hydriertes Salz aufgrund seiner höheren Dichte absetzen kann und so nicht mehr am Phasenwechsel teilnimmt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Senkung der Speicherkapazität.

Dieses Problem wurde erstmals in den 70er Jahren detailliert untersucht (Furbo, 1978). Dabei wurde durch Zugabe von zusätzlichem Wasser zum Salzhydrat sichergestellt, dass im flüssigen Zustand das gesamte Salz im Wasser gelöst vorliegt.

Die Entmischung von Salzhydraten kann auch durch Zugabe von zusätzlichen Materialien, die das Absinken von Komponenten mit höherer Dichte verhindern, in den Griff bekommen werden (Cabeza, 2003). Dabei werden Geliermittel oder Verdickungsmittel eingesetzt, die eine Struktur innerhalb des Salzhydrates bilden oder die Viskosität erhöhen, um eine Entmischung zu verhindern.

Ein anderes Problem, das hauptsächlich bei Salzhydraten auftritt, ist die Unterkühlung. Dabei kristallisiert das Material beim Abkühlen nicht bei der Schmelztemperatur, sondern erst bei einer Temperatur, die teilweise weit tiefer liegt. Das Ausmaß der Unterkühlung kann allerdings durch Beimischung von so genannten Keimbildnern stark verringert werden (Lane, 1986, Grausch, 2004).

Verkapselung von PCM-Materialien

Auch die Verkapselung von PCM-Materialien war schon Thema umfangreicher Forschungsarbeiten. Lane (1986) diskutierte Vor- und Nachteile von unterschiedlichen Verkapselungen aus verschiedenen Materialien, mit unterschiedlichen Geometrien und deren Kompatibilität mit PCM-Materialien.

Kommerziell erhältliche PCM-Module sind z.B. die von der französischen Firma Cristopia (www.cristopia.com) entwickelten so genannten „Nodules“. Dabei handelt es sich um Kunststoff-Hohlkugeln aus Polyolefinen, die mit einem Blasformverfahren in unterschiedlichen Größen

hergestellt und mit PCMs gefüllt werden. Der Hauptanwendungsbereich liegt dabei aber bisher bei der Verwendung in Eisspeichern (Wasser als PCM).

Eine relativ neue Technologie ist die Mikroverkapselung von PCM-Materialien, die unter anderem von BASF entwickelt wurde (Jahns, 2004). Dabei werden Paraffine in Kunststoffkapseln mit einer Größe von nur 5-20 μm verpackt. Diese Materialien werden z.B. mit Baustoffen vermischt, um die Wärmekapazität von Bauteilen wie Gipskartonplatten oder Putzschichten zu erhöhen (Schossig et al., 2003). Mikrokapseln werden auch in Wärmeträgerfluide (z.B. Wasser) gemischt, um deren Wärmekapazität zu erhöhen. Derartige Suspensionen werden PCM-Slurry genannt (EU-Projekt PAMELA, 2004).

Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit

Ein Hauptproblem der thermischen Energiespeicherung mit PCMs ist die niedrige thermische Leitfähigkeit der Materialien, die den Wärmetransport in oder aus dem Speicher beim Laden und Entladen erschwert. Eine Möglichkeit, die geringe Leitfähigkeit zu umgehen, ist die Benutzung von sehr kleinen PCM Modulen, oder aufwändigen Wärmetauschergeometrien.

Auf der anderen Seite gibt es verschiedene Ansätze, um die Leitfähigkeit der Materialien zu verbessern. So wurden z.B. von Velraj et al. (1999) unterschiedliche Materialien in einen zylindrischen Paraffinspeicher integriert, und die Auswirkungen auf die Be- und Entladevorgänge untersucht. Hamada et al. (2002) benutzten Karbonfasern, um die Wärmübertragung von einem im Speicher integrierten Wärmetauscher auf ein Paraffin zu erhöhen. Stritih (2003) benutzte berippte Rohre als Wärmetauscher und schlug die Benutzung von Wasser-Luft-Wärmetauschern in PCM-Speichern vor.

Von SGL Carbon wurde in Zusammenarbeit mit dem ZAE Bayern ein Salzhydrat-Graphit-Compound entwickelt (Öttinger, 2004), in dem das PCM in einer Graphit-Matrix eingebettet ist. Dadurch wird nicht nur die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 10-20 erhöht, sondern als weiterer Vorteil auch eine Trägerstruktur geschaffen, die eine Entmischung von Salzhydraten verhindert und somit deren Zyklenstabilität erhöht.

3 Definition der Randbedingungen für den kommerziellen Einsatz von Speichern

Gemeinsam mit den beteiligten Kesselfirmen wurde versucht, die Randbedingungen für den Einsatz von fortschrittlichen Speichertechnologien festzulegen. Dies geschah zum einen im Rahmen von vier Workshops mit den Projektpartnern, sowie zum anderen über einen Fragebogen, der von den Firmen ausgefüllt wurde. Dabei wurde auf die folgenden Fragestellungen eingegangen.

Verringerung des Emissionsausstoßes von Kesseln als Verkaufsargument

Es sollte die Frage geklärt werden, ob eine Verringerung der Taktvorgänge und damit eine Verringerung des Emissionsausstoßes durch den Einsatz eines Wärmespeichers, als Verkaufsargument für eine Kessel-Speicher-Kombination genutzt werden kann, obwohl sich durch den zusätzlichen Wärmespeicher höhere Kosten und auch ein höherer Platzbedarf ergeben.

Nach Aussage der Kesselhersteller ist ein verringerter Emissionsausstoß derzeit nur bedingt als ein Verkaufsargument einsetzbar. Verringerte Betriebskosten als Folge von höheren Nutzungsgraden wären aber gut argumentierbar.

Bei einer Berücksichtigung von Taktvorgängen bei der Kesselprüfung und einer Schaffung von gesetzlichen Emissions-Grenzwerten für den Taktbetrieb, ist aber ein gesteigertes Bewusstsein hinsichtlich des Emissions-Einsparungspotentials und damit eine höhere Akzeptanz von Wärmespeichern beim Kunden zu erwarten.

Maximale Mehrkosten einer Kessel-Speicher-Einheit gegenüber einem üblichen Kessel

Aufgrund des hohen Preisdrucks bei Heizungskesseln sollten bei Gaskesseln nicht mehr als maximal 1500 € an Mehrkosten entstehen. Bei Pelletkesseln dürfen die Kosten eines derzeitigen Systems aus Pelletkessel und Pufferspeicher nicht überschritten werden.

Zusätzlicher Platzbedarf

Der zusätzliche Platzbedarf für einen Wärmespeicher, der mit dem Kessel gekoppelt wird, wurde für einen durchschnittlichen Haushalt von den Herstellern folgendermaßen bewertet:

Pelletkessel: maximal der derzeitige Platzbedarf für einen Pelletkessel und einen Pufferspeicher

Gaskessel: Höhe: 200 cm, Breite: 120 cm, Tiefe: 79 cm

Grundsätzlich gilt aber: Je kleiner desto besser.

Speziell bei der Modernisierung sollte auf eine gute Einbringbarkeit in bestehende Keller geachtet werden.

Bestehende Messungen zum Emissionsausstoß von Kesseln im Taktbetrieb

Die Kesselhersteller wurden befragt, ob bereits firmeninterne Messungen im Taktbetrieb mit ihren Kesseln durchgeführt wurden und ob die evtl. vorhandenen Messergebnisse eingesehen werden können.

Beim Gaskessel-Hersteller wurden schon Messungen durchgeführt, eine Einsichtnahme ist aber aus firmenpolitischen Gründen nicht möglich. Beim Pelletkessel-Hersteller wurden noch keine Messungen im Taktbetrieb durchgeführt.

Es sind aber durchaus Messdaten aus anderen Studien zu diesem Thema vorhanden (z.B. Pfeiffer et al. (1999), Baubach et al. (1995)).

Lebensdauerverlängerung durch Verringerung des Taktbetriebes

Die Fragestellung, ob durch eine Verringerung des Taktbetriebes eine Verlängerung der Lebensdauer des Kessels vorstellbar wäre, wurde von beiden Herstellern mit „Eher nein“ beantwortet.

Maßnahmen zur Verringerung der Taktrate

Beide Hersteller verwenden bestimmte Maßnahmen hinsichtlich der hydraulischen Einbindung bzw. der Regelung, um die Anzahl der Taktzyklen ihrer Kessel im Betrieb einzugrenzen:

Gaskessel:

- Brennerstart mit unterster Modulationsstufe, Hochfahren einer Rampe
- Brennersperrzeit (Mindest-Stillstandszeit) nach dem Ausschalten

Pelletkessel:

- Empfehlung der Installation eines Pufferspeichers
- Erhöhung der Wiedereinschalt-Hysterese

Andere Fragestellungen

Andere Fragestellungen an die Kesselhersteller waren z.B. der genaue Ablauf eines Start- und Stoppvorganges beim jeweiligen Kessel, sowie gängige Hydraulikkonzepte für die Einbindung ihrer Kessel in Heizungssysteme.

4 Untersuchung von polymeren Phasenwechsel-materialien (PCCL Leoben)

4.1 Problemstellung und Zielsetzung

Das Polymer Competence Center Leoben GmbH wurde mit der Bearbeitung des Arbeitspaketes 1 „Recherche, Identifikation, Auswahl und Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien auf Basis modifizierter Polymere“ und des Arbeitspaketes 3 „Konzeption und Entwicklung von 3-dimensionalen Trägerstrukturen für Phasenwechselmaterialien und Herstellung eines Prototypen für den Versuchsspeicher“ beauftragt. Der vorliegende Zwischenbericht beschreibt die Ergebnisse der Arbeiten zu Arbeitspaket 1 („Recherche, Identifikation, Auswahl und Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien auf Basis modifizierter Polymere“ und „Charakterisierung thermodynamischer Stoffwerte“) und zu Arbeitspaket 3 („Analyse von PCM Materialien“).

Auf dem Gebiet der Latentwärmespeicher wird seit etwa 20 Jahren Forschung betrieben. Was die Materialien anlangt, wurden sowohl organische als auch anorganische Materialsysteme entwickelt und zum Teil in praktische Anwendungen übergeführt. In Übersichtsartikeln ist der aktuelle Stand der Technik auf dem Gebiet der Phasenwechselmaterialien beschrieben (Zalba et al., 2003; Farid et al., 2004). Als organische Phasenwechselmaterialien werden derzeit vornehmlich Paraffine (aliphatische Kohlenwasserstoffmoleküle) und Fettsäuren mit Schmelztemperaturen im Bereich zwischen 0 und 100 °C verwendet. Da anorganische Phasenwechselmaterialien wie beispielsweise Salzhydrate eine stark korrosive Wirkung zeigen, werden derartige Materialien oftmals mit inerten Werkstoffen eingekapselt.

Die Haupteinsatzgebiete von Phasenwechselmaterialien liegen zur Zeit im Tief- und Niedrigtemperaturbereich. Für den Einsatztemperaturbereich um 0 °C werden beispielsweise von der Fa. Cristopia (www.cristopia.com) salzhydratgefüllte Kunststoffkugeln (aus Polyolefinen) mit einem Durchmesser von etwa 7 cm hergestellt und für Kühlsysteme (Luftkühlung, Prozesskühlung) verwendet.

Organische Phasenwechselmaterialien auf Paraffinbasis haben insbesondere für den Temperaturbereich um 20 °C für die Gebäudetechnik technische Bedeutung erlangt. Beispielsweise werden gekapselte Paraffine mit Durchmessern im Mikrometerbereich in Form von integrierten Systemen für Wandapplikationen (Gipsverputz) eingesetzt (Kruse und Friedrich, 2002).

Im Temperaturbereich von 60 bis 80 °C liegt ein potentiell Anwendungsgebiet vornehmlich im Bereich der Wärmespeicher für Warmwasser-, Heiz- und Kühlanwendungen. Für diesen Temperaturbereich wurden kommerzielle Paraffintypen (www.rubitherm.de) entwickelt. Im Rahmen des gegenständlichen Projektes wird ein Speichersystem mit einer Suspension von mikroverkapseltem Paraffin in Wasser (PCM-Slurry, Fa. BASF) untersucht. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (Paraffine) werden mit einem Kunststoffmantel (aus Polyacrylat) versehen und in Wasser dispergiert. Derartige Suspensionen sind bis zu einem Festkörpergehalt von 50 Vol.% fließfähig.

Recherchen haben gezeigt, dass für den Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C hochmolekulare (polymere) Materialien prinzipiell zur Verfügung stehen. Allerdings wurden polymere Phasenwechselmaterialien bisher nicht systematisch untersucht. Die bisherigen Arbeiten zeigten, dass sich Polymere insbesondere für die Einkapselung (Kern/Schale PCM; Brown et al., 1998; Jahns, 1999) oder Einbettung (PCM Compounds oder Composites (Stark, 1990; Inaba und Tu, 1997; Lee und Choi,

1998; Beginn, 2003; Peng et al., 2004)) von Phasenwechselmaterialien sowie als Keimbildner für paraffinbasierende PCMs (Eder, 2004) eignen. Als Einkapselungs- oder Einbettmaterialien wurden bisher ausschließlich Polymere verwendet, die im relevanten Temperaturbereich keine Phasenübergänge zeigen. Prinzipiell wäre jedoch der Einsatz von polymeren Einkapselungs- und Einbettungsmaterialien mit Phasenübergängen möglich. Zur weiteren Verbesserung der Effizienz insbesondere von PCM Compounds oder Compositen sollte die Matrix eine möglichst gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Zur Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit werden bei organischen Materialien üblicherweise Kohlenstoffpartikel mit Größenordnungen im Mikrometerbereich (Russ, Graphit) beigemischt. Eine weitere Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit bei geringerem Additivanteil ist durch den Einsatz von Partikeln im Nanometer-Größenordnungsbereich möglich. Derartige Additive wurden für Phasenwechselmaterialien bisher nicht untersucht.

Aufgrund der beschriebenen Problemstellung wurden für den vorliegenden Zwischenbericht folgende Schwerpunkte festgelegt:

- Recherche von nieder- und hochmolekularen (polymeren) organischen Phasenwechselmaterialien mit Übergangstemperaturen im Temperaturbereich von 60 bis 80 °C
- Recherche von Additiven zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften von nieder- und hochmolekularen organischen Phasenwechselmaterialien (Wärmeleitfähigkeitsverbesserer, Keimbildner, Additive zur Erhöhung der Schmelzenthalpie)
- Identifikation und Auswahl von Referenzmaterialien für experimentelle Untersuchungen
- Compoundierung von nieder- und hochmolekularen organischen Phasenwechselmaterialien
- Thermische Charakterisierung von Einsatzstoffen und Phasenwechselmaterialcompounds und Bestimmung der Eigenschaften als Funktion der Auslagerungszeit

Während bei den hochmolekularen Stoffen eine umfassende Auswahl relevanter Materialien getroffen werden sollte, lag der Schwerpunkt bei den niedermolekularen organischen Stoffen bei den vornehmlich eingesetzten Paraffinen (aliphatische Kohlenwasserstoffe).

4.2 Grundlagen

Makromoleküle, Polymere und Kunststoffe

Makromoleküle sind Moleküle aus einer großen Zahl von Atomen. Alle Makromoleküle enthalten immer mindestens eine sich durch das ganze Molekül hindurchziehende Kette aus miteinander verknüpften Atomen. Dieses Rückgrat kann aus Kohlenstoffatomen oder Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen oder Kohlenstoff- und Stickstoffatomen oder aber auch ganz ohne Kohlenstoffatomen aufgebaut sein. Die Bindungen zwischen den Kettenatomen sind meist covalent. Jede Kette besteht aus konstitutiven Struktureinheiten (z.B. $-\text{CH}_2-$) und aus Endgruppen. Der Grundbaustein (auch Mer, Monomerbaustein oder Monomereinheit genannt) (z.B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, Ethylen) gibt die Herkunft der konstitutiven Struktureinheiten an. Ein Polymer ist als eine Substanz definiert, die aus Molekülen aufgebaut ist, die sich durch vielfache Wiederholung von konstitutiven Einheiten auszeichnen und die groß sind, dass sich ihre Eigenschaften bei Zugabe oder Wegnahme einer oder weniger der konstitutiven Einheiten nicht wesentlich ändern. Die Anzahl N der in einer makromolekularen Kette vereinigten Grundbausteine ist als Polymerisationsgrad X definiert. Die meisten Polymeren bestehen aus Mischungen von Makromolekülen verschiedenen

Polymerisationsgrades: sie sind polymolekular oder molekularuneinheitlich. Polymere mit zwei bis zwanzig konstitutiven Einheiten werden in der Chemie synthetischer Polymerer als Oligomere bezeichnet (Elias, 1981). Polymere aus Makromolekülen mit nur einer Sorte von Grundbausteinen heißen Homopolymere. Copolymere entstehen aus zwei, drei usw. Sorten von Monomeren und werden daher auch Bipolymere, Terpolymere usw. genannt.

Strukturelemente, Grundbausteine, Endgruppen und Polymerisationsgrade beschreiben die Konstitution einer unverzweigten („linearen“) Kette. Die Konfiguration gibt die räumliche Anordnung der Substituenten um ein bestimmtes Atom und die Aufeinanderfolge („Sequenz“) derartiger Mikrokonfigurationen innerhalb einer Kette wieder. Die Konformation beschreibt die bevorzugte Lagerung von Atomgruppen bei der Drehung um Einfachbindungen. Unter Orientierung versteht man die Vorzugsrichtung von Molekülen oder Molekülverbänden im festen Zustand ohne Ausbildung einer Ordnung über größere Bereiche. Die Kristallinität setzt dagegen nicht nur eine eindimensionale Vorzugsordnung der Ketten voraus, sondern auch strenge gegenseitige Beziehungen zwischen den Gitterpunkten eines Kristallgitters. Konstitution und Konfiguration zählt man zur chemischen Struktur, Orientierung und Kristallinität zur physikalischen. Die Konformation wird sowohl der chemischen als auch der physikalischen Struktur zugeordnet (Elias, 1981).

Der Begriff des „Kunststoffes“ ist nicht eindeutig definiert. Im weiteren Sinne sind „Kunststoffe“ alle künstlich hergestellten Mischungen von Kunststoff-Rohstoffen und Additiven, unabhängig von Erscheinungsform und Verarbeitungsverhalten (Thermoplaste, Duromere, Elastomere, Elastoplaste), Verarbeitungsform (Werkstoffe, Überzüge, Fasern) oder Endverbrauch (Formstücke, Textilien, Lacke, Klebstoffe, Ionenaustauscher usw.). Als eigentliche Kunststoffe bezeichnet man in der Regel jedoch nur solche Mischungen, die während der Verarbeitung „plastische“ Zustände durchlaufen und als Werkstoffe verwendet werden. Kunststoff-Rohstoffe sind synthetische Polymere und Oligomere, sowie eine Reihe von abgewandelten natürlichen Polymeren. Additive können nieder- oder hochmolekular sein. Thermoplaste sind aus linearen oder schwach verzweigten Polymeren aufgebaut. Duromere und Elastomere entstehen aus Polymeren oder Oligomeren (= Präpolymeren) durch irreversible Vernetzung der Moleküle über covalente Bindungen. Duromere weisen im Gegensatz zu den Elastomeren eine hohe Vernetzungsdichte auf. Während Duromere meist aus niedermolekularen Oligomeren hergestellt werden, weisen die Elastomer-Rohstoffe in der Regel höhere molare Massen auf. Elastoplaste oder thermoplastische Elastomere sind im Gegensatz zu den Elastomeren reversibel vernetzt. Die reversible Vernetzung wird durch einen zweiphasigen Aufbau erzeugt (Elias, 1981).

Thermische Umwandlungen

Im Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C kann es bei Polymeren zu reversiblen thermischen Umwandlungen wie den Glasübergang, das Schmelzen/Kristallisieren oder die Umkristallisation kommen. Während das Schmelzen/Kristallisieren und die Umkristallisation thermodynamisch bedingt sind, ist der Glasübergang keine echte thermodynamische Umwandlung. Beim Schmelzen/Kristallisieren wird Energie aufgenommen oder freigesetzt. Beim Glasübergang kommt es hingegen zu einem stufenförmigen Anstieg in der Wärmekapazität ohne signifikanter Wärmeaufnahme oder -abgabe. Wegen der Bedeutung der Energieaufnahme/-abgabe für Phasenwechselmaterialien wird im folgenden lediglich das Schmelzen/Kristallisieren erläutert.

Niedermolekulare Substanzen ändern mit steigender Temperatur ihren Stoffzustand und gehen bei der Schmelztemperatur sichtbar vom Kristall in eine Flüssigkeit und bei der Siedetemperatur von der Flüssigkeit in ein Gas über. Jeder dieser Übergänge ist thermodynamisch durch eine sprunghafte Änderung der Enthalpie oder des Volumens gegeben. Bei niedermolekularen Substanzen nimmt die Siedetemperatur kontinuierlich mit steigendem Polymerisationsgrad zu. Die Schmelztemperatur wird

dagegen bei sehr hohen Polymerisationsgraden praktisch unabhängig von der molaren Masse (siehe Abbildung 4.1). Zwischen den nieder- und hochmolekularen Vertretern einer polymerhomologen Reihe besteht daher keine scharfe Grenze.

Die in Abbildung 4.1 dargestellte Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Anzahl der Methylengruppen gibt charakteristische Schmelztemperaturen sowohl für Paraffine (niedermolekulare n-Alkane) als auch für Polyethylen (PE, hochmolekulares n-Alkan) wieder. Für niedermolekulare n-Alkane mit etwa 14 bis 34 Methylengruppen nimmt die Schmelztemperatur kontinuierlich von etwa 0 °C auf 100 °C zu. Für das hochmolekulare Polyethylen liegt die Schmelztemperatur bei etwa 142 °C (Elias, 1981).

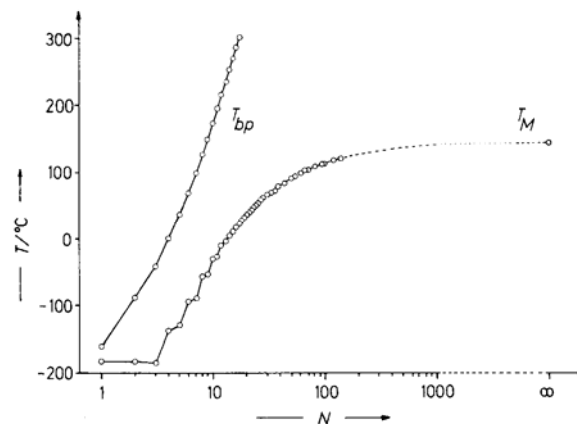


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Schmelztemperatur T_M und der Siedetemperatur T_{bp} von der Anzahl N (oder Polymerisationsgrad X) der Methylengruppen in Alkanen $H(CH_2)_N H$.

In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Polymerisationsgrad-Parameter $(\ln X)/X$ für PE, Polyoxymethylen (POM) und Polyethylenoxid (PEOX) gezeigt. Während für POM mit dem Strukturelement $O-CH_2$ die Schmelztemperaturen deutlich höher liegen als für PE, weist PEOX mit dem Strukturelement $O-(CH_2)_2$ deutlich niedrigere Schmelztemperaturen auf. Der funktionale Zusammenhang ergibt sich als Abhängigkeit von der Schmelzenthalpie und der Schmelzentropie der Endgruppen und des Grundbausteins. Neben niedermolekularen n-Alkanen (oder Paraffin) zeigen auch niedermolekulares Oxymethylen (Paraformaldehyd) und Polyethylenoxide (PEOX) relevante Schmelztemperaturen im Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C.

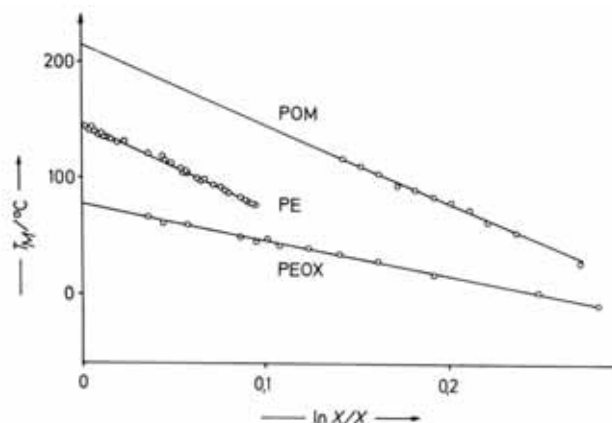


Abbildung 4.2: Zusammenhang zwischen thermodynamischer Schmelztemperatur (T_M) und Polymerisationsgrad (X) der Polymere PE (Polyethylen), POM (Polyoxymethylen) und PEOX (Polyethylenoxid).

In Tabelle 4.1 sind Schmelzenthalpien (ΔH_M), Schmelzentropien (ΔS_M), Schmelztemperaturen (T_M) und Änderungen der Volumina beim Schmelzen (Δv_M) für unterschiedliche Polymere zusammengestellt. Hervorzuheben sind die Schmelzenthalpien für 100%-kristallines PE (294 J/g), POM (326 J/g) und PEOX (197 J/g). Wie in Tabelle 4.1 dargestellt, ist die Änderung der Volumina beim Schmelzen für POM oder PEOX deutlich niedriger als für PE. Neben PEOX weisen weitere Polymere wie beispielsweise aliphatische Polyester, Poly(α -olefine) oder Polyethylencopolymere Schmelztemperaturen im Bereich zwischen 60 und 80 °C auf; in Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Schmelztemperatur isotaktischer Poly(α -olefine) von der Zahl N der Methylengruppen in der Seitengruppe dargestellt. Die Schmelzenthalpien für 100%-kristalline Polyester, Poly(α -olefine) oder Polyethylencopolymere liegen jedoch lediglich um oder unter 150 J/g (Elias, 1981).

Tabelle 4.1: Schmelzenthalpien ΔH_M , Schmelzentropien ΔS_M , Schmelztemperaturen T_M und Änderungen der Volumina Δv_M beim Schmelzen von Polymeren. N = Anzahl „freier Kettenglieder pro Strukturelement (Elias, 1981)

Strukturelement der Polymeren	N	$\Delta H_M / (\text{kJ mol}^{-1})$		$\Delta S_M / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$		$T_M / ^\circ\text{C}$	$\Delta v_M / (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
		pro Struktur- element	pro Ketten- glied	pro Struktur- element	pro Ketten- glied		
CF ₂	1	3,42	3,42	5,69	5,7	327	0,065
CH ₂	1	4,11	4,11	9,91	9,9	142	0,173
CH ₂ -CH(CH ₃) (it)	2	6,94	3,47	15,1	7,6	187	0,112
CH ₂ -CH(C ₂ H ₅) (it)	2	7,01	3,51	17,0	8,5	139	0,112
CH ₂ -CH(C ₃ H ₇) (it)	2	6,31	3,16	15,6	7,8	131	0,093
CH ₂ -CH(C ₆ H ₅) (it)	2	10,0	5,00	19,4	9,7	242	0,061
CH ₂ CH=CHCH ₂ (cis)	3	9,20	3,07	32	10,7	14	0,121
CH ₂ CH=CHCH ₂ (trans)	3	3,61	1,20	8,7	2,9	142	0,157
CH ₂ CCH ₃ =CHCH ₂ (eis)	3	4,36	1,45	14,4	4,8	30	0,108
CH ₂ CCH ₃ =CHCH ₂ (trans)	3	12,9	4,3	36,4	12,1	81	0,153
O-CH ₂	2	9,79	4,90	21,4	10,7	184	0,085
O-(CH ₂) ₂	3	8,66	4,33	25,3	8,4	69	0,081
O-(CH ₂) ₅	6	14,4	2,4	43,7	7,3	56	0,116
OOC-CH ₂	3	11,1	3,7	22	7,3	231	0,078
OOC-(CH ₂) ₂	4	9,08	2,27	25,5	6,4	83	0,041
OOC(CH ₂) ₅	7	16,2	2,31	48,1	6,9	64	0,076
OOC(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂	10	21,0	2,10	62,2	6,2	64	0,092
OOC(CH ₂) ₆ COO(CH ₂) ₂	12	26,6	2,22	76,6	6,4	74	0,115
OOC(CH ₂) ₈ COO(CH ₂) ₂	14	32,0	2,29	89,8	6,4	83	0,132
OOC ₆ H ₅ COO(CH ₂) ₂	7	26,9	3,84	48,6	6,9	280	0,088
NH(CH ₂) ₅ CO	7	26,0	3,71	48,8	7,0	260	0,077
NH(CH ₂) ₄ NHCO(CH ₂) ₆ CO	14	67,9	4,85	123	6,8	279	0,111
Cellulosetributyrat	(5)	12,6	2,52	26,2	5,24	208	

Sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenthalpie von Polymeren sind maßgeblich durch weitere Einflussfaktoren wie die Aufheizgeschwindigkeit, die Art der Kristallisation (aus Lösung oder Schmelze) oder die Bedingungen bei der Kristallisation (Druck, Temperaturführung, Keimbildner) abhängig. Als Keimbildner werden je nach Polymertyp unterschiedliche externe Nukleierungsmittel verwendet. Die Wirkung der Keimbildner hängt sowohl von der Benetzbarkeit durch die Polymerschmelze als auch von der Oberfläche der Keimbildner ab. Wirksame Nukleierungsmittel weisen auf ihrer Oberfläche flache Furchen auf, die die absorbierten Polymermoleküle zwingen, eine gestreckte Konformation einzunehmen, was die Vorstufe für eine Kristallisation unter Kettenfaltung ist (Elias, 1981). Neben einer Induzierung der Kristallisation können keimbildende Substanzen auch zu einer Erhöhung der Schmelzwärme beitragen. Für PEOX wurde beispielsweise berichtet, dass ein

Zusatz von bis zu 20 Gew.% MnCl_2 -Salz zu einer signifikanten Steigerung der Schmelzwärme führt (Saq'an et al., 2003).

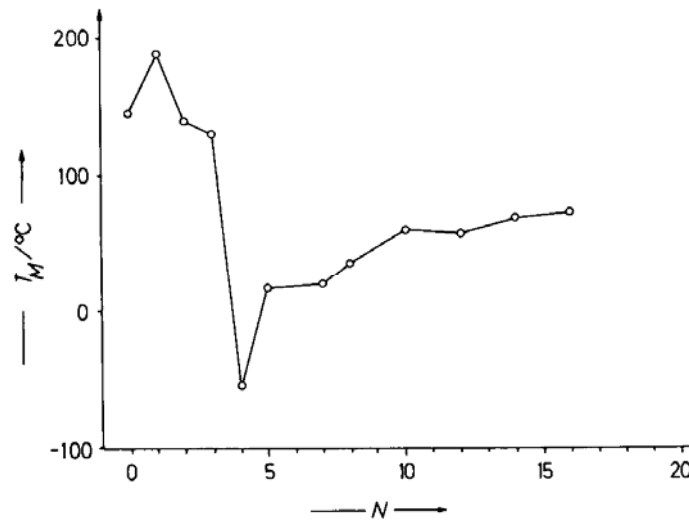


Abbildung 4.3: Schmelztemperaturen T_M isotaktischer Poly(α -olefine) $-(\text{CH}_2\text{-CHR-})_n$ als Funktion der Zahl N der Methylengruppen in den Resten $R = (\text{CH}_2)\text{NH}$.

Aufgrund der Uneinheitlichkeit der Molmassen und sterischer Behinderung erreichen Polymere keine 100%ige Kristallinität. Gut kristallisierende Polymere sind eher einfach aufgebaut. Schlecht kristallisierende, weitgehend amorphe Polymere weisen oftmals sperrige und ataktisch angeordnete Seitengruppen auf, die eine Faltung des Kettenmoleküls verhindern. Zu den gut kristallisierenden Polymeren zählen Polyethylen (PE), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polypropylen (PP), Polyoxymethylen (POM) oder Polyethylenoxid (PEOX). Typische Kristallinitätsgrade von PE liegen im Bereich von 70%. Als Phasenwechselmaterialien eignen sich teilkristalline Polymere, die einerseits Kristallisations- und Schmelzvorgänge und andererseits in einigen Fällen Kristallumwandlungen aufweisen.

4.3 Werkstoffe

Bei der Recherche, Identifikation und Auswahl von organischen Phasenwechselmaterialien für die experimentellen Untersuchungen wurden sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare organische Werkstoffe berücksichtigt. Zudem wurden Additive recherchiert und für weiterführende Untersuchungen ausgewählt, die eine Verbesserung der thermischen Eigenschaften (Kristallinität und Schmelzwärme, Wärmeleitfähigkeit) mit sich bringen.

Bezüglich der niedermolekularen organischen Phasenwechselmaterialien wurden einerseits die derzeit vorrangig verwendeten erdölbasierenden Paraffine und Wachse recherchiert und ausgewählt. Andererseits wurden aber auch mittels Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellte Paraffine als geeignete Materialien identifiziert und in die Untersuchungen miteinbezogen. In Tabelle 4.2 sind die ausgewählten niedermolekularen organischen Materialien auf Paraffinbasis mit Angaben zum Produktnamen, zur Zusammensetzung und zur Herstellerfirma zusammengestellt. Neben diesen Materialien wurden Recherchen zu Oxymethylenen (Paraformaldehyd) vorgenommen. Paraformaldehyd ist lediglich mit Molmassen ab 200 g/mol und Schmelztemperaturen um 120 °C kommerziell verfügbar. Zudem neigt Paraformaldehyd bei Kontakt mit Wasser oder bei erhöhten Temperaturen (im Schmelzbereich) zur Depolymerisation (Lerch, 2004).

Als niedermolekulare Phasenwechselmaterialien wurden unterschiedliche Paraffine ausgewählt. Von der Firma Rubitherm GmbH wurden die aus Erdölfraktionen hergestellten Paraffintypen RT58 und RT65 sowie die modifizierten Paraffinhalbzeuge PX52 (Paraffin-Silikat-Compound), GR41 (Paraffin-Kieselerde-Compound) und FB80 (Paraffin-Holz-Pressplatte) bereitgestellt. Den Paraffintypen RT58 und RT65 liegen veredelte (fraktioniert und mit Polyethylen-Keimbildnern modifiziert) Materialien der Firma Sasol Wax GmbH (C80 und M3E) zugrunde. Diese wurden ebenfalls untersucht. Von der Firma Sasol Wax GmbH wurden zudem mittels Fischer-Tropsch-Verfahren aus Synthesegas (H_2 und CO) hergestellte Paraffintypen 6805 und 4110 bereitgestellt. Ebenfalls mittels Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt sind die von der Firma Total Fina Elf Deutschland GmbH gelieferten Paraffine des Typs 60/62 und 68/70.

Bei der Recherche hochmolekularer (polymerer) Materialien lag der Fokus sowohl bei potentiellen Phasenwechselmaterialien als auch bei Einkapselungs- oder Matrixmaterialien mit verbessertem Wärmeaufnahmevermögen. Derartige Einkapselungs- oder Matrixmaterialien wären beispielsweise vernetzbare teilkristallinen Materialien, die im Anwendungstemperaturbereich einen Phasenübergang aufweisen (Schmelzen oder Umkristallisation). Von Bader, 2002 wurden bereits unvernetzte Polymere mit Phasenwechseleigenschaften untersucht. In Tabelle 4.3 sind die ausgewählten hochmolekularen organischen Materialien mit Angaben zum Produktnamen, zur Zusammensetzung und zur Herstellerfirma aufgelistet. Neben Poly(α -olefin)-Copolymeren mit der Bezeichnung Polywax 400, Vybar 103 und Bareco BW3250 der Firma Baker Hughes wurden lineare Polyethylenwachse geringer Dichte (PE-LD) der Firma Dow AG (Elite 5400, EG8200, KC8852, DPT1450.01) und der Firma Borealis GmbH (FG5190 und FT3200), vernetzbare Ethylenvinylacetatcopolymeren (EVA) der Firma Specialized Technology Ressources (EVA 15295 und EVA A9918 mit 33 Gew.% Vinylacetat (VA)), eine EVA-Copolymerfolie ohne Vernetzungsmittel der Firma Polimeri Europa GmbH (Greenflex FD 20 (5 Gew.% VA)) sowie Polyethylenoxide unterschiedlicher Molmasse der Firma Alfa Aesar GmbH (PEOX4000 mit 4 Mio. g/mol, PEOX6000 mit 6 Mio. g/mol und PEOX8000 mit 8 Mio. g/mol) ausgewählt. Zudem wurden Polypropylenwachse recherchiert. Da mittels Ziegler-Natta Katalysatoren hergestellte Polypropylenwachse jedoch Schmelztemperaturen größer $130\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen (Hess, 2004), wurden sie nicht weiter untersucht.

Als Additive wurden sowohl Keimbildner als auch Wärmeleitfähigkeitsverbesserer ausgewählt. In Tabelle 4.4 sind die verwendeten Additive mit Angaben zum Produktnamen, zur Zusammensetzung und zur Herstellerfirma zusammengestellt. Die Graphittypen 0690, 0899,5 und MX200 wurden von der Firma Graphitbergbau Kaisersberg bereitgestellt. Die Kennzeichnung der Graphittypen 0690 bzw. 0899,5 bedeutet $0,6\text{ }\mu\text{m}$ Dicke und 90 Gew.% Graphitanteil bzw. $0,8\text{ }\mu\text{m}$ Dicke und 99,5 Gew.% Graphitanteil. MX200 ist ein expandierter Graphit mit Schichtdicken im Nanometerbereich (Nanographit). Neben Graphit sollte der Einfluss von Carbon-Nanotubes auf die thermischen Eigenschaften von Paraffinen untersucht werden. Um den Einfluss von $MnCl_2$ auf das Kristallisationsverhalten von PEOX zu bestimmen, wurden $MnCl_2$ Perlkörner mit einer Reinheit von 98% von der Firma Sigma-Aldrich bezogen.

Tabelle 4.2: Ausgewählte niedermolekulare organische Materialien (Paraffine) mit Angaben zu den Produktnamen, zur Zusammensetzung, zur Herstellerfirma und zum Preis.

Produktname	Zusammensetzung	Firma	Website	Preis, €/kg
RT58, RT65, PX52, GR41, FB80	RT: Raffination von erdöl-basierenden Paraffinen PX: Paraffin/Silikat- Compound GR: Paraffin/Kieselerde- Compound FB: Paraffin/Holz	Rubitherm GmbH, Hamburg, D	www.rubitherm.de	RT: 2,9 PX:4,2 GR: 2,1 FB: 11,9 (pro Platte)
Sasol C80 Sasol M3E Sasol 6805 Sasol 4110	Erdöl-basierende Paraffine und Fischer-Tropsch Paraffine	Sasol Wax GmbH, Hamburg, D	www.sasolwax.com	1,2 bis 1,5
Total 60/62 Total 68/70	Fischer-Tropsch Paraffine	TotalFina Elf GmbH, Düsseld., D	www.total.de	2,3 2,5

Tabelle 4.3 Ausgewählte hochmolekulare organische Materialien mit Angaben zu den Produktnamen, zur Zusammensetzung, zur Herstellerfirma und zum Preis.

Produktname	Zusammensetzung	Firma	Website	Preis €/kg
Bareco BW 3250 Polywax 400 Vybar 103	Poly(α -olefine)-Copolymere und Blends	Baker Hughes, Paris, F	www.bakerhughes.com	6,5 4,0 5,5
Elite 5400 Affinity EG 8200 KC8852 DPT1450.01	LLDPE VLDPE lineares PE-LD Wachs VLDPE	Dow AG, Horgen, CH	www.dow.com	1,6 2,3 2,5 -
FG5190 FT3200	lineares PE-LD	Borealis GmbH, Linz, A	www.borealis- group.com	1,0
EVA 15295 EVA A9918	Ethylvinylacetat- Copolymer mit Vernetzungsmittel, 33 Gew.% VA	Specialized Technology Resources Inc., Enfield, USA	www.strlab.com	2,0
Greenflex FD 20	Ethylvinylacetat (FD20 - 5 Gew.% VA)	Polimeri Europa GmbH, Oberhausen, D	www.polimeri europa.it	2,0
PEOX4000 PEOX6000 PEOX8000	Polyethylenoxid Molmasse: 4, 6 bzw. 8 Mio. g/mol	Alfa Aesar GmbH, Wien, A	www.alfa- chemcat.com	39,7 156,2 46,5

LLDPE steht für „Linear Low Density Polyethylene“; VLDPE steht für „Very Low Density Polyethylene“.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Additive mit Angaben zu den Produktnamen, zur Zusammensetzung, zur Herstellerfirma und zum Preis.

Produktname	Zusammensetzung	Firma	Website	Preis €/kg
Graphit 0690	90Gew.% Graphit; Dicke: 0,6 µm	Graphitbergbau Kaisersberg, A	www.strlab.com	1,8
Graphit 0899,5	99,5Gew.% Graphit; Dicke: 0,8 µm			2,2
Graphit MX200	Nanographit.			10
Carbon-Nanotubes	-	Univ. of Houston, USA	www.uh.edu	-
MnCl ₂	98% MnCl ₂ - Perlkörner	Sigma-Aldrich, Wien, A	www.sigmaaldrich.com	45

4.4 Experimentelles

Ausgehend von den ausgewählten Phasenwechselmaterialien wurden unterschiedliche Compounds (Paraffin/Additiv, Polymer/Additiv, Paraffin/Polymer) gefertigt. Sowohl die eingesetzten Phasenwechselmaterialien als auch die Compounds wurden im Hinblick auf deren thermische Eigenschaften Schmelzenthalpie (ΔH), Wärmekapazität (c_p), spezifisches Volumen als Funktion von Temperatur und Druck (v_{sp}) und Wärmeleitfähigkeit (λ) charakterisiert.

4.4.1 Compoundierung von Phasenwechselmaterialien

Paraffin/Additiv-Compound

Der Einfluss von Graphit oder Carbon Nanotubes auf die thermischen Eigenschaften von Paraffin wurde ausschließlich am Paraffin RT58 (Hersteller Rubitherm GmbH) untersucht. Die Mischungen Paraffin (RT58) mit Graphit (0690 oder 0899,5 oder MX200) erfolgte auf einem Minicompounder der Firma Haake (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, D). Die hergestellten Compounds mit einem Graphitanteil von 10 Gew.% hatten eine Masse von etwa 4 bis 5g. Beim Compoundieren wurde die Temperatur im Schneckenzyylinder auf 65 bis 70 °C eingestellt. Die Drehzahl betrug 100 U/min; das Drehmoment lag bei maximal 50 Ncm.

Zur Herstellung von Paraffin/Carbon Nanotube Compounds wurde das Paraffin RT58 an Prof. Krishnamoorti (University of Houston, Department of Chemical Engineering) gesandt. In einem ersten, nicht erfolgreichen Versuch wurde versucht, Carbon Nanotubes homogen in die Graphitschmelze einzuarbeiten. Derzeit wird an der Compoundierung über Graphitlösungen gearbeitet. Die Paraffin/Carbon Nanotube Compounds stehen derzeit noch nicht zur Verfügung.

Polymer/Additiv-Compounds

Wie von Saq'an et al., 2003 dargelegt, bewirkt die Zugabe von MnCl₂-Salz zu PEOX eine deutliche Steigerung der Schmelzwärme. Um dies zu überprüfen, wurde ein Polymer/Additiv-Compound aus PEOX mit 10 Gew.% MnCl₂ hergestellt. Sowohl PEOX als auch MnCl₂ wurden bei etwa 100 °C in Methanol gelöst und anschließend etwa 12 Stunden unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer vermischt. Die Mischung wurde anschließend abgekühlt und im Vakuumofen bei Raumtemperatur 12 Stunden lang entlüftet.

Paraffin/Polymer-Compounds

Da in der Literatur für EVA-Copolymere Kristallumwandlungen im Bereich zwischen 40 und 80 °C beschrieben sind (zB. Oreski, 2004), wurde im Rahmen des Projektabschnittes versucht, Paraffin/Polymer-Compounds mit verbessertem Wärmeaufnahmevermögen herzustellen. Für diese Untersuchungen wurde ein vernetzbares EVA der Type 15295 (Specialized Technology Resources Inc.) verwendet. Diese EVA-Type dient beispielsweise als Einbettungsmaterial für Siliziumsolarzellen. Das EVA 15295 wurde im unvernetzten Zustand mit unterschiedlichen Paraffinen (RT58, Sasol M3E, Total 60/62) vermischt. Die Compoundierung erfolgte auf einem Knetter des Typs Brabender (Duisburg, D). Die Mischdauer betrug etwa 35 Minuten. In Tabelle 4.5 sind die hergestellten Mischungen mit Angaben zur eingestellten Drehzahl und zur Temperatur aufgelistet. Neben Mischungen bestehend aus 20 Gew.% EVA und jeweils 80 Gew.% RT58, Sasol M3E und Total 60/62 wurde auch eine Mischung aus 80 Gew.% EVA mit 20 Gew.% RT58 hergestellt. Zur Vernetzung der EVA-Phase wurden die Compounds etwa 1,5 Stunden an Luft bei 155 °C in einem Wärmeschrank ausgelagert.

Tabelle 4.5: Zusammenstellung der hergestellten Paraffin/Polymer-Compounds mit Angaben zu den Mischbedingungen

Mischungstyp in Gew.%	20 % EVA / 80 % RT58	80 % EVA/ 20 % RT58	20 % EVA/ 80 % Sasol M3E	20 % EVA/ 80 % Total 60/62
Drehzahl	25-80 U/min			
Temperatur	105 °C	115 °C	110 °C	105 °C

4.4.2 Prüfverfahren

Als relevante Stoffdaten von niedermolekularen und hochmolekularen PCMs wurde die Enthalpie im Schmelzbereich (ΔH_s , J/g), die Wärmekapazität (c_p , J/(gK)), das spezifische Volumen (v_{sp} , g/cm³) und die Wärmeleitfähigkeit (λ , W/(mK)) bestimmt. Im folgenden sind die verwendeten Prüfmethode beschrieben.

4.4.2.1 Differentialthermoanalyse (DSC, Differential Scanning Calorimetry)

Die DSC-Untersuchungen zur Bestimmung der Schmelzenthalpie und der spezifischen Wärmekapazität wurden am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben mit einem Gerät vom Typ Mettler Star^e 821 Differential Scanning Calorimeter (Mettler Toledo AG, Schwerzenbach, CH) mit Intra Cooler in Anlehnung an DIN 51007 durchgeführt. Es wurden sowohl gelochte als auch ungelochte Al-Tiegel (40 μ l) eingesetzt; die Umgebungsatmosphäre war Luft.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme wurden Versuche zwischen Raumtemperatur bis über Schmelzbereich mit einer Aufheizrate von 1 K/min durchgeführt. Es wurden zyklische Messungen mit zwei Aufheiz- und Abkühlsegmenten gefahren. Die Schmelzenthalpie wurde als Integral über den Schmelzpeak ermittelt, wobei ein Mittelwert aus beiden Aufheizkurven gebildet wurde. Die Integrationsgrenzen sind im Ergebnisteil dargelegt.

Die Schmelzwärme wurde als Auswahlkriterium für weiterführende Tests verwendet. So wurden die Wärmekapazität, das spezifische Volumen und die Wärmeleitfähigkeit lediglich für jene Materialien bestimmt, die Schmelzwärmen größer 100 J/g aufwiesen. Eine Ausnahme bildeten die für die PCM-Compounds verwendeten EVA-Typen.

Die Messung der Wärmekapazität erfolgte mittels Saphirmethode im Aufheizmodus im Temperaturbereich zwischen 25 °C bis 100 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Das DSC-Signal der Probe wurde mit dem DSC-Signal der Justierprobe bekannter spezifischer Wärmekapazität (Saphir) verglichen. Insgesamt waren je Versuch 3 Messungen (Blindmessung, Saphirmessung und Probemessung) erforderlich. Die Auswertung wurde mit der Software Mettler STARe SW 7.01 vorgenommen. Die erzielbare Genauigkeit liegt bei etwa $\pm 3\%$.

4.4.2.2 Druck-Volumen-Temperatur-(pVT)-Bestimmung

Das spezifische Volumen bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck wurde mittels pVT-Gerät (Wiegmann et al., 1990) am Institut für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben ermittelt. Die Probe wurde als Feststoff in den Zylinder der pVT-Prüfapparatur der Fa. SWO Polymertechnik GmbH (Krefeld, D) gefüllt und mit 6 K/min aufgeheizt und aufgeschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze unter Druck (200, 220, 240, 260, 280 und 300 bar) mit einer Abkühlrate von 6 K/min abgekühlt. Die Masse der Probe und der Weg des Druckkolbens wurden gemessen, um das spezifische Volumen als Funktion der Temperatur und des Druckes zu bestimmen. Da die verwendete Apparatur nur über eine Luftkühlung verfügt, war die Messung nur bis 40 °C möglich; teilweise wurden die Messkurven bis auf 20 °C extrapoliert. Die Messkurven wurden mathematisch gefittet und daraus die Isobare bei 1 bar rechnerisch ermittelt.

4.4.2.3 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden am Institut für Kunststoffverarbeitung mit einem Gerät vom K-System II (Advanced CAETechnology Inc., Ithaca, NY, USA) durchgeführt. Die Apparatur basiert auf dem Prinzip der Wärmeleitung zwischen einer idealen Wärmequelle in der Zylinderachse und der Zylinderwand (Lobo und Cohen, 1990) nach ASTM D5930-97. Die Messungen erfolgten zwischen 30 und 90 bzw. 130 °C in 10 °C Schritten. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde im Abkühlmodus und bei Umgebungsdruck vorgenommen. Bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde bei jeder Temperatur eine Messung durchgeführt. Die für die Probe Sasol M3E durchgeführten Reproduktionsmessungen ergaben eine hinreichende Übereinstimmung.

4.4.3 Auslagerung von Phasenwechselmaterialien

Um die Beständigkeit ausgewählter Phasenwechselmaterialien in Wasser bei erhöhten Temperaturen zu bestimmen, wurden Auslagerungsversuche durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden insbesondere an den hydrophilen EVA Copolymeren und an den Paraffin/EVA-Compounds vorgenommen. Sowohl unvernetzte als auch vernetzte EVA-Folien des Typs EVA 15295 und EVA A9918 wurden in Form von Folien in Wasser bei 60, 70 und 80 °C jeweils für 2,5 h gelagert. Anschließend wurde der Masseverlust bestimmt. Zudem wurden an sämtlichen Paraffin/EVA-Compounds (nach der Vernetzung des EVA) Wasserlagerungstests vorgenommen.

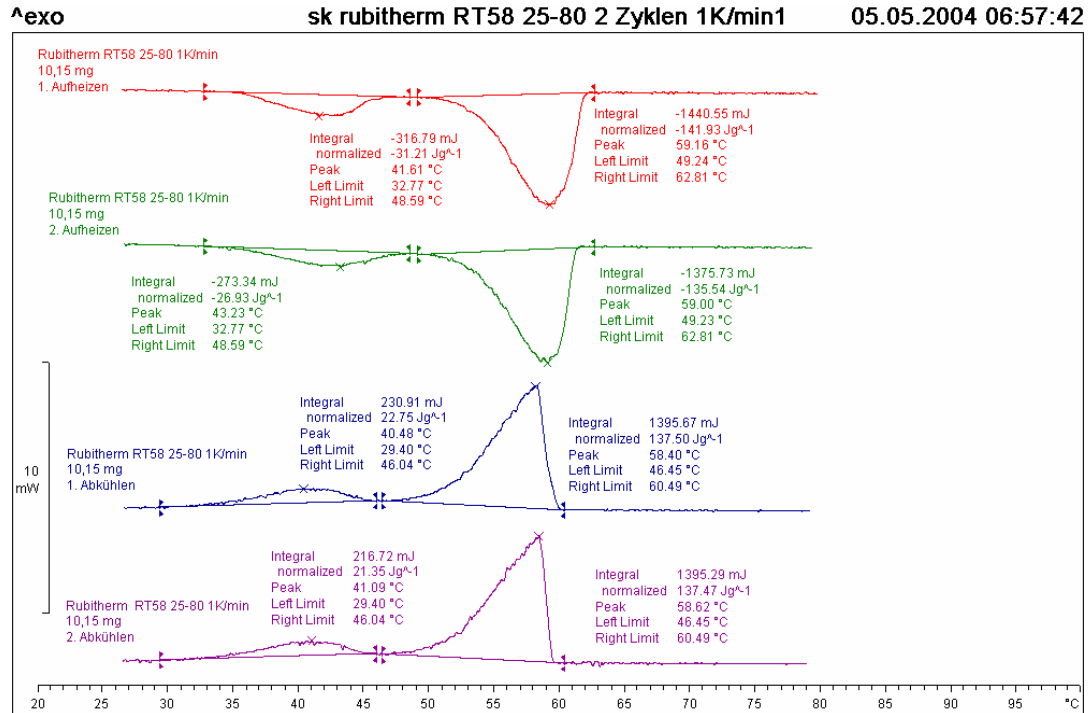
4.5 Ergebnisse

Für die untersuchten Phasenwechselmaterialien und -Compounds werden im folgenden die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse (DSC) dargelegt und diskutiert. Dabei wird vornehmlich auf die DSC-Kurven und die daraus ermittelten Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen eingegangen. Anschließend sind die Ergebnisse der Wärmekapazitäts-Messungen graphisch dargestellt. Was die Druck-Volumen-Temperatur-Beziehungen anlangt, werden ausgewählte Kurven graphisch dargestellt und die Ergebnisse der Kurvenapproximation tabellarisch aufgelistet. Abschließend werden die Resultate der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung und der Auslagerungstests dargelegt und diskutiert.

4.5.1 Schmelz- und Kristallisationseigenschaften

Niedermolekulare organische Materialien (Paraffine)

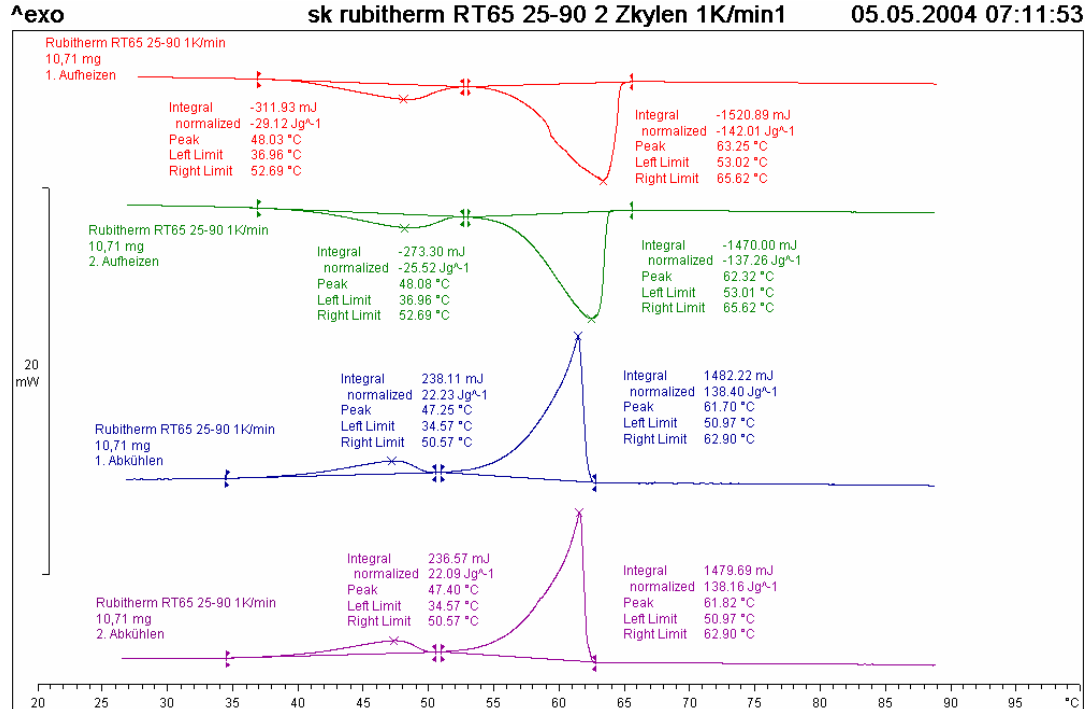
In Abbildung 4.4 bis Abbildung 4.8 sind ausgewählte DSC-Kurven für niedermolekulare organische Materialien (Paraffine; Rubitherm RT58 (Abbildung 4.4), Rubitherm RT65 (Abbildung 4.5), Sasol 6805 (Abbildung 4.6) und Sasol C80 (Abbildung 4.7) und Total 68/70 (Abbildung 4.8)) dargestellt. Für die Paraffine RT58 und RT65 sind im DSC-Signal zwei voneinander getrennte Peaks erkennbar. Während der schwächer ausgeprägte Nebenpeak (Peakfläche von 22 bis 29 J/g) mit einer Peaktemperatur von etwa 40 °C (RT58) und 48 °C (RT65) laut Herstellerangaben auf eine Kristallumwandlung von orthogonal auf rhombisch zurückzuführen ist, kennzeichnet der Hauptpeak bei Peaktemperaturen von etwa 59 °C (RT58) und 62 °C (RT65) das Aufschmelzen des Paraffins (Schmelzpeakfläche etwa 139 J/g). Die Schmelzpeaks für die Paraffine RT58 und RT65 weisen eine Breite von etwa 12 °C auf. Zudem fällt auf, dass der Kristallisationspeak nur geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Der Unterschied zwischen Schmelz- und Kristallisationspeaktemperatur beträgt lediglich 1 °C. Für die Paraffine Sasol 6805 und Sasol C80 wurde ein markanter Schmelzpeak mit Peaktemperaturen von etwa 64 °C (Sasol 6805) und etwa 83 °C (Sasol C80) bestimmt. Ein Nebenpeak war bei diesen Materialien nicht feststellbar. Im Gegensatz zu den Paraffinen RT58 und RT65 ist der Schmelzpeak deutlich breiter. Die Peakbreite der Sasol-Paraffine liegt bei etwa 25 °C. Demzufolge dürften die Sasol-Paraffine eine größere Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung aufweisen. Recherchen haben ergeben, dass zwischen den Firmen Rubitherm und Sasol eine Zusammenarbeit besteht. Während Sasol sowohl aus Erdöl als auch aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Verfahren) Paraffine herstellt, fraktioniert Rubitherm die von der Fa. Sasol hergestellten Paraffine zu Phasenwechselmaterialien mit geringer Molmassenverteilungsbreite. Dadurch lassen sich die unterschiedlichen Materialkosten (RT58 und 65 etwa 3 Euro/kg und Sasol 6805 und C80 etwa 1,2 bis 1,5 Euro/kg) erklären.



Lab: Wallner

STAR[®] SW 8.10

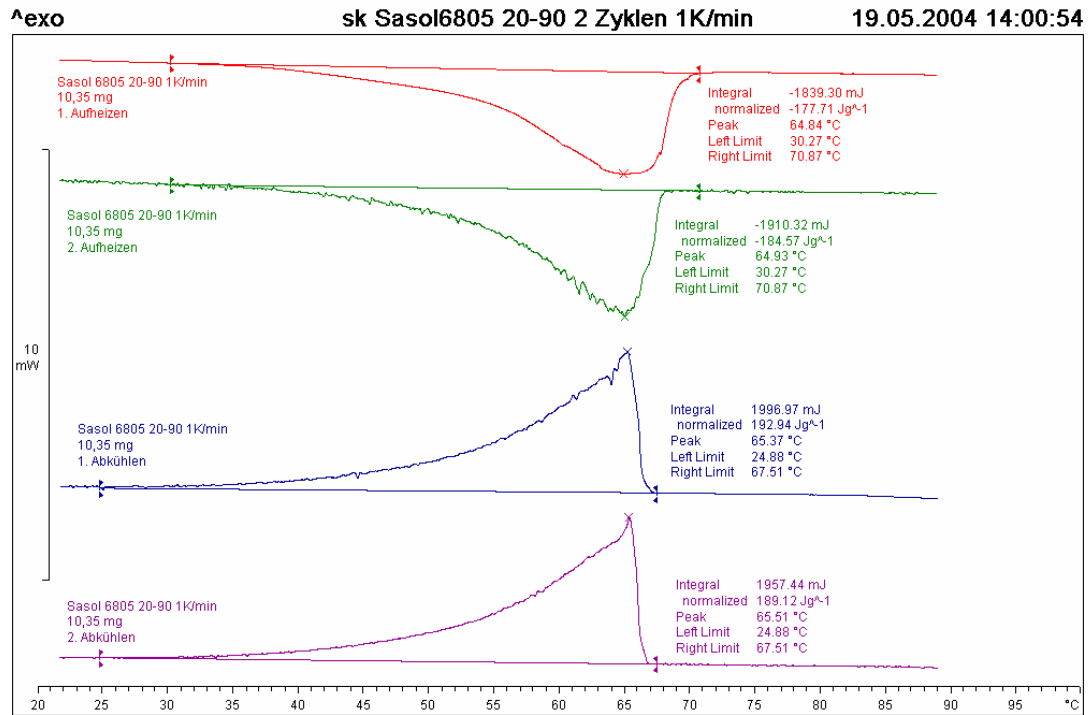
Abbildung 4.4: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und -wärme des Paraffins Rubitherm RT58.



Lab: Wallner

STAR[®] SW 8.10

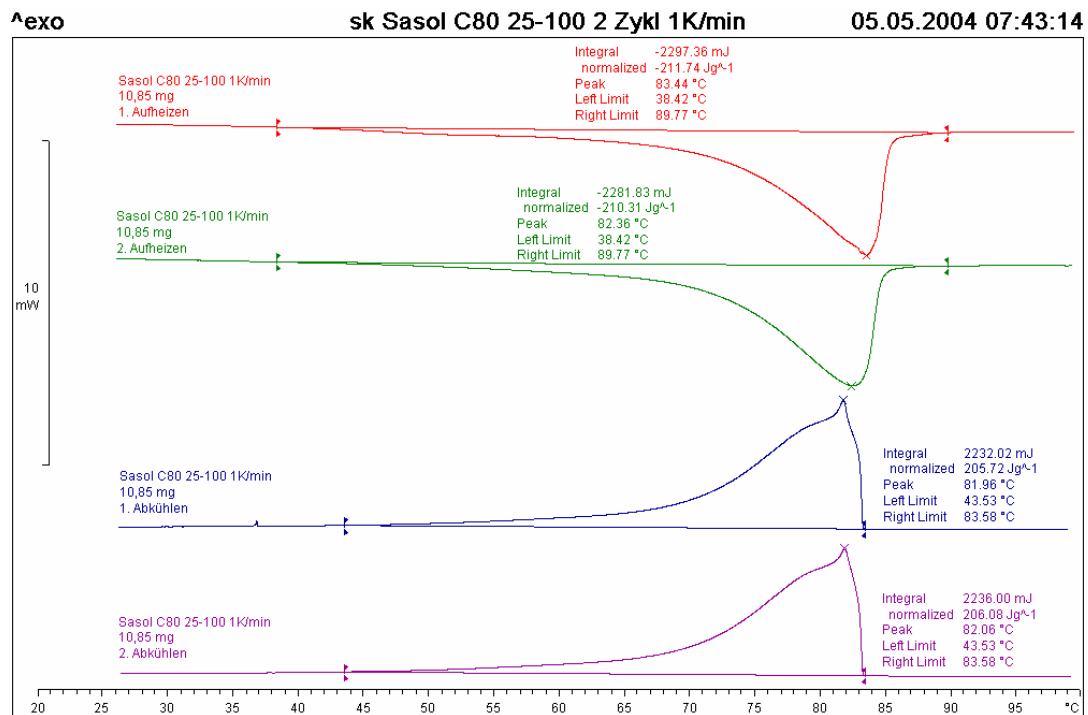
Abbildung 4.5: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und -wärme des Paraffins Rubitherm RT65.



Lab: Wallner

STAR[®] SW 8.10

Abbildung 4.6: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des Paraffins Sasol 6805.



Lab: Wallner

STAR[®] SW 8.10

Abbildung 4.7: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des Paraffins Sasol C80.

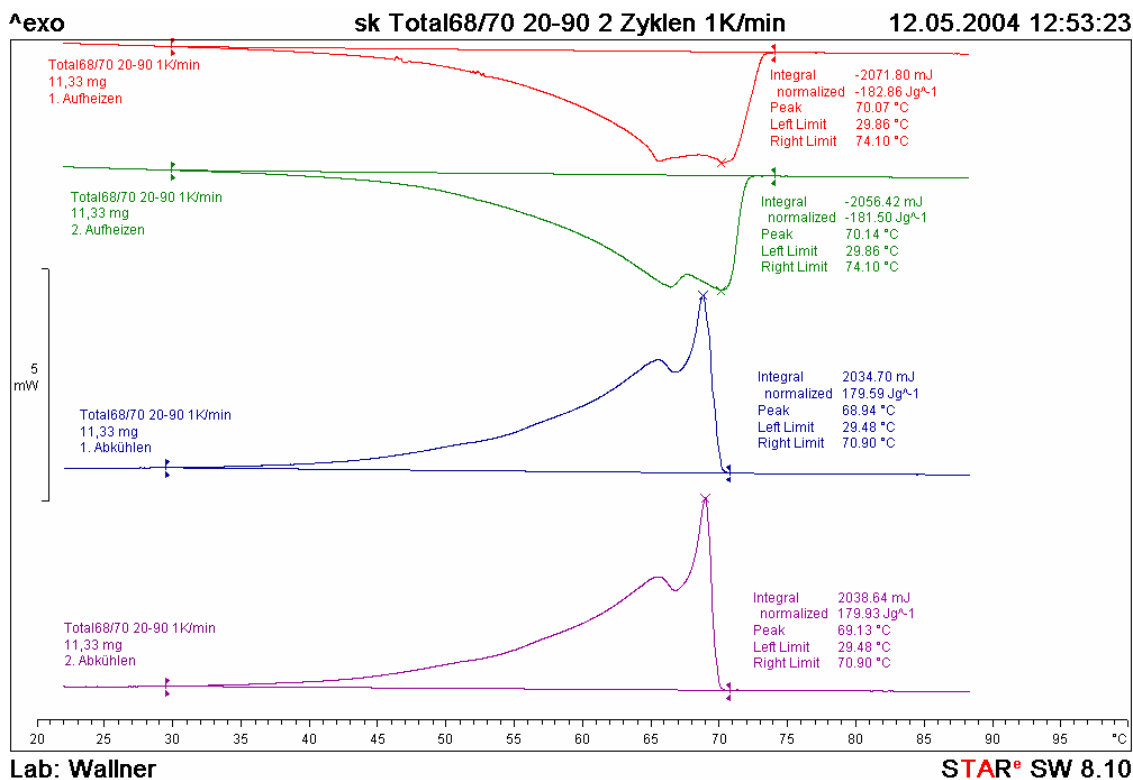


Abbildung 4.8: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und -wärme des Paraffins Total 68/70.

Die in Abbildung 4.8 dargestellten DSC-Kurven für das Paraffin Total 68/70 zeigen Doppelpeaks, wobei der Unterschied der Peaktemperaturen lediglich etwa 5 °C beträgt. Vermutlich weist diese Paraffin-Type eine bimodale Molmassenverteilung mit einer niedrigerschmelzenden Fraktion geringeren Anteils und einer höherschmelzenden Fraktion mit größerem Anteil auf. Die Breite des Schmelzpeaks liegt wie bei den Sasol-Paraffinen bei etwa 25 °C. Wie die Rubitherm-Paraffine mit enger Molmassenverteilung zeigen auch die Sasol-Paraffine mit breiterer Molmassenverteilung und die Total-Paraffine mit bimodaler Verteilung nur geringfügige Unterschiede zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperatur.

In Tabelle 4.6 sind die thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und Kristallisationswärme der untersuchten Paraffine zusammengestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Breite der Schmelz- und Kristallisationspeaks wurden für die Bestimmung der Schmelzwärme unterschiedliche Integrationsgrenzen verwendet. Die jeweils zugrundeliegenden Temperaturen sind in Tabelle 4.6 angeführt.

Die Schmelztemperaturen der untersuchten Paraffine ohne Zusatzstoffe liegen zwischen 55,5 °C (Sasol M3E) und 82,9 °C (Sasol C80). Für das gegenständliche Projekt relevante Schmelztemperaturen größer 60 °C weisen die Paraffine Total60/62 (60,9 °C), Sasol 4110 (62,2 °C), RT65 (62,8 °C), Sasol 6805 (64,9 °C), Total68/70 (70,1 °C) und SasolC80 (82,9 °C) auf. Die Schmelzwärmen liegen zwischen 138,7 J/g (RT58) und 211,0 (Sasol C80). Die deutlichen Unterschiede in den Schmelzwärmen bei den Rubitherm-Paraffinen und den Sasol- und Total-Paraffinen lassen sich durch die Unterschiede in der Schmelzpeakbreite und den Integrationsgrenzen erklären. Für sämtliche Paraffine bestehen nur geringfügige Differenzen zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperatur und zwischen Schmelz- und Kristallisationswärme. Für weiterführende Untersuchungen erscheinen aufgrund der relativ geringen Materialkosten von 1,2 bis 1,5 Euro/kg insbesondere die Sasol-Paraffine SasolC80 und Sasol 6805 interessant.

Tabelle 4.6: Schmelzpeaktemperatur (T_S in °C), Schmelzwärme (ΔH_S in J/g), Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzwärme (T_{Sli} , T_{Sre} in °C), Kristallisationspeaktemperatur (T_K in °C), Kristallisationswärme (ΔH_K in J/g) und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationswärme (T_{Kli} , T_{Kre} in °C) der untersuchten niedermolekularen organischen Phasenwechselmaterialien (Paraffine)

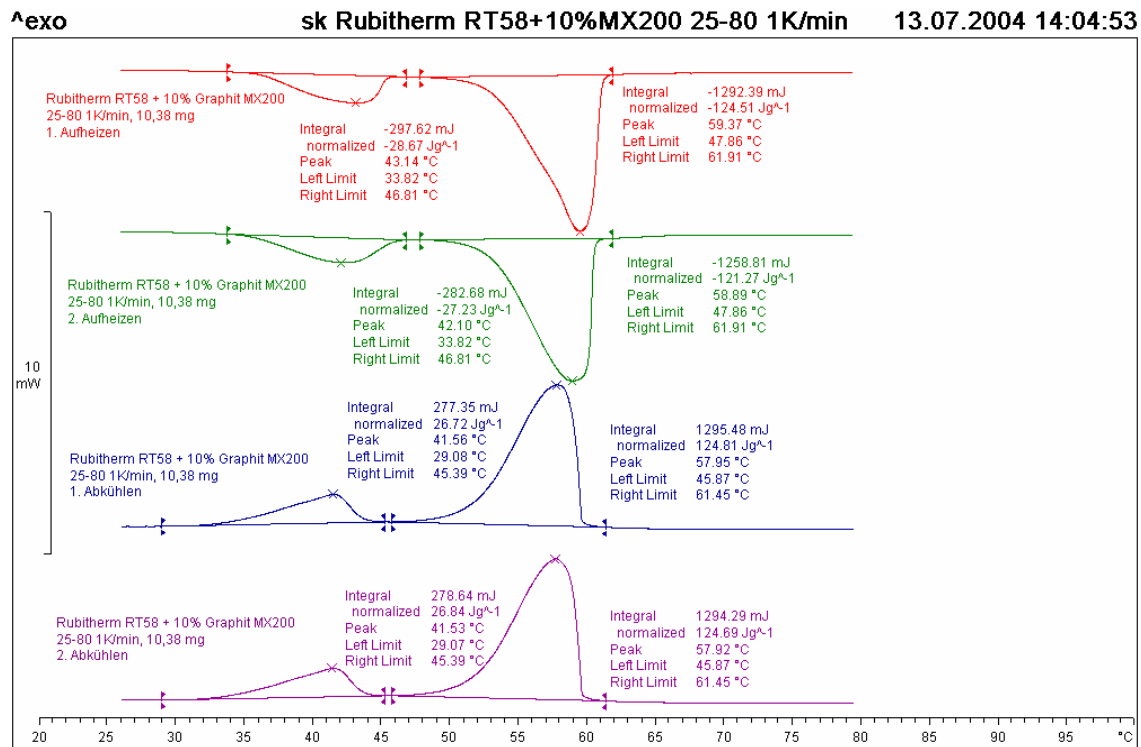
Material	Schmelzen				Kristallisieren			
	T_S	ΔH_S	T_{Sli}	T_{Sre}	T_K	ΔH_K	T_{Kli}	T_{Kre}
RT58	59,1	138,7	49,2	62,8	58,5	137,5	46,5	60,5
RT65	62,8	139,6	53,0	65,6	61,8	138,3	51,0	62,9
PX52	51,6	78,7	35,8	53,9	49,5	78,0	37,9	53,9
GR41	45,1	13,0	28,3	46,7	43,3	12,5	29,0	46,1
FB80	83,5	130,2	26,8	82,8	77,1	118,4	21,3	82,1
Sasol C80	82,9	211,0	38,4	89,8	82,7	205,9	43,5	83,6
Sasol M3E	55,5	165,1	22,0	71,4	55,2	154,5	22,4	67,8
Sasol 6805	64,9	181,1	30,3	70,9	65,6	191,0	24,9	67,5
Sasol 4110	62,2	199,4	25,4	66,3	62,0	193,9	31,1	63,2
Total 60/62	60,9	174,8	31,3	67,6	62,5	173,1	28,3	63,4
Total 68/70	70,1	182,2	29,9	74,1	69,0	179,8	29,5	70,9

Neben den Paraffinen ohne Zusatzstoffen sind in Tabelle 4.6 auch thermische Kennwerte von Paraffin-Compounds der Fa. Rubitherm zusammengestellt. Die angeführten Schmelzwärmen lassen vermuten, dass die Compounds deutliche Unterschiede in den Paraffingehalten aufweisen. Die höchste Schmelzwärme und die höchste Schmelztemperatur wurden für das Paraffin/Holz-Halbzeug FB80 ermittelt.

Paraffin/Additiv-Compounds

In Abbildung 4.9 sind repräsentative DSC-Kurven für das Compound Paraffin RT58 + 10 Gew.% Graphit MX200 dargestellt. Eine Auflistung der thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und Kristallisationswärme der untersuchten Paraffin/Graphit-Compounds sowie der Integrationsgrenzen findet sich in Tabelle 4.7. Das Compound Paraffin/Carbon Nanotubes wurde aufgrund von Problemen bei der Einmischung der Nanotubes bis dato nicht fertiggestellt.

Der Zusatz von Graphit zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die DSC-Kurven (vgl. Abbildung 4.9 und Abbildung 4.4). Lediglich der Kristallisationspeak dürfte etwas weniger scharf ausgeprägt sein. Was die thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und Kristallisationswärme anlangt (siehe Tabelle 4.7), so stimmen sowohl die Schmelz- als auch die Kristallisationstemperaturen der untersuchten Paraffin/Graphit-Compounds gut mit den Kennwerten des Paraffins RT58 überein. Trotz des 10 %igen Graphit-Anteils stimmen auch die Werte für die Schmelz- und Kristallisationswärme gut überein. Während der Zusatz von nanoskaligem Graphit MX200 eine bis zu 12%ige Erniedrigung der Schmelzwärme hervorruft, kommt es bei den Compounds mit größeren Graphitpartikeln zu einem bis zu 8 %igen Anstieg der Schmelzwärme. Zur Absicherung dieser Ergebnisse wären jedoch weiterführende Reproduktionsmessungen und detaillierte Analysen der Compounds erforderlich. Bezüglich der Kristallumwandlung bei etwa 40 °C zeigte die Zugabe von Graphit keine signifikanten Einflüsse.



Lab: Wallner

STAR[®] SW 8.10

Abbildung 4.9: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und -wärme des Compounds Paraffin RT58 + 10 Gew.% Graphit MX200.

Tabelle 4.7 Schmelzpeaktemperatur (T_S in °C), Schmelzwärme (ΔH_S in J/g), Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzwärme (T_{Sti} , T_{Sre} in °C), Kristallisationspeaktemperatur (T_K in °C), Kristallisationswärme (ΔH_K in J/g) und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationswärme (T_{Kli} , T_{Kre} in °C) des Paraffins RT58 und der untersuchten Compounds aus Paraffin RT58 und 10Gew.% Graphit des Typs MX200, 0899,5 und 0690.

Material	Schmelzen				Kristallisieren			
	T_S	ΔH_S	T_{Sti}	T_{Sre}	T_K	ΔH_K	T_{Kli}	T_{Kre}
RT58	59,1	138,7	49,2	62,8	58,5	137,5	46,5	60,5
RT58+MX200	59,1	122,9	47,9	61,9	57,9	124,8	45,9	61,5
RT58+0899,5	58,8	151,0	48,4	63,1	58,5	146,2	46,7	61,1
RT58+0690	59,0	142,8	48,4	62,2	58,3	142,2	47,0	61,1

Hochmolekulare organische Materialien (Polymere)

In Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.14 sind ausgewählte DSC-Kurven für hochmolekulare organische Materialien (Poly(α -olefin)-Copolymer Bareco BW 3250 (Abbildung 4.10), Very low density Polyethylene (VLDPE) Dow Affinity DPT1450.01 (Abbildung 4.11), vernetztes Ethylvinylacetat EVA 15295 (Abbildung 4.12), unvernetztes Ethylvinylacetat Greenflex FD 20 (Abbildung 4.13) und Polyethylenoxid PEOX8000 (Abbildung 4.14) dargestellt.

Das laut Herstellerangaben als Poly(α -olefin)-Copolymer ausgewiesene Phasenwechselmaterial Bareco BW 3250 zeigt den niedermolekularen Paraffinen ähnliche DSC-Kurven. Die Schmelzpeaktemperatur liegt bei etwa 73 °C, die Peakbreite beträgt etwa 20 °C. Die Lage der Kristallisations- und Schmelzpeaks unterscheidet sich nur geringfügig. Im Gegensatz weist das VLDPE Affinity DPT1450.01 (Abbildung 4.11) höhere Schmelz- und Kristallisationstemperaturen sowie eine signifikante Differenz von Schmelz- und Kristallisationspeaktemperatur von etwa 12 °C

auf. Für das VLDPE ist zudem ein wenig ausgeprägter Nebenpeak bei 50 bis 60 °C feststellbar, der vermutlich auf eine Kristallumwandlung zurückzuführen ist.

Für die beiden EVA-Copolymere vernetztes EVA 15295 mit 33 Gew.% Vinylacetatanteil und unvernetztes EVA Greenflex FD 20 mit 5 Gew.% Vinylacetatanteil ergaben sich deutliche Unterschiede in den DSC-Kurven. Während das EVA mit höherem Vinylacetatanteil einen breiten Schmelzpeak zwischen etwa 30 und 80 °C aufweist, liegt der Schmelzpeak beim EVA mit nur 5 Gew.% Vinylacetatanteil deutlich höher zwischen etwa 60 und 110 °C. Demzufolge beeinflusst der Vinylacetatanteil die Lage des Schmelzpeaks signifikant. Zudem lässt sich feststellen, dass bei höherem Vinylacetatanteil die Kristallinität abnimmt und daher die Schmelzwärme geringer ist. Die untersuchten EVA-Polymere wurden insbesondere als potentiell Matrixmaterial für Paraffin/Polymer-Compounds ausgewählt und untersucht. Die für die Einbettung von Siliziumsolarzellen verwendete EVA-Type 15295 ist mit einem Vernetzungssystem ausgerüstet, das eine thermische Vernetzung des Materials erlaubt. Dadurch erscheint es prinzipiell möglich, eine Elastomer mit Phasenwechseleigenschaften herzustellen, das als Träger für niedermolekulare Substanzen Verwendung finden könnte. Die thermischen Kennwerte des unvernetzten und vernetzten EVAs sind vergleichbar. Der exotherme Übergang beim 2. Aufheizen des EVAs 15295 (siehe Abbildung 4.12) kennzeichnet die beginnende Oxidation des Materials bei etwa 210 °C.

Die untersuchten Polyethylenoxide (siehe Abbildung 4.14 für PEOX8000) zeigen Schmelzpeaks geringer Breite (etwa 10 °C). Die Schmelzpeaktemperatur bei etwa 63 °C unterscheidet sich jedoch signifikant von der Kristallisationspeaktemperatur von etwa 44 °C. Das untersuchte PEOX weist Schmelzwärmen von über 190 J/g auf.

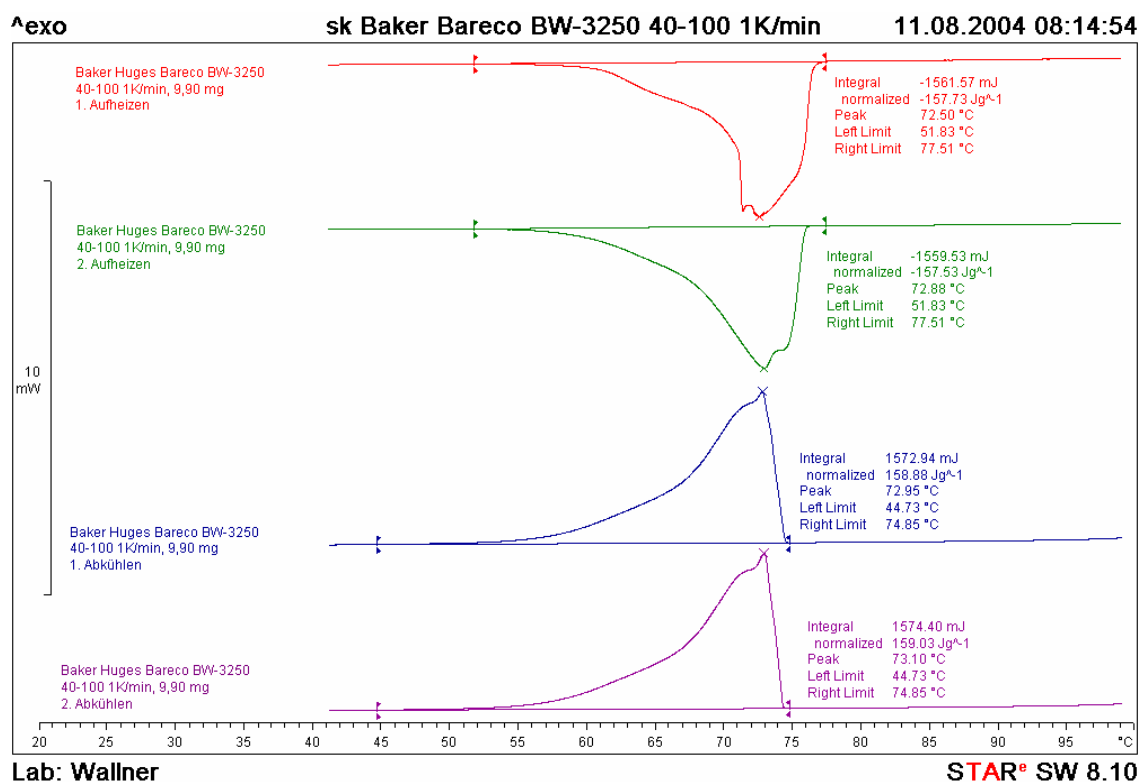
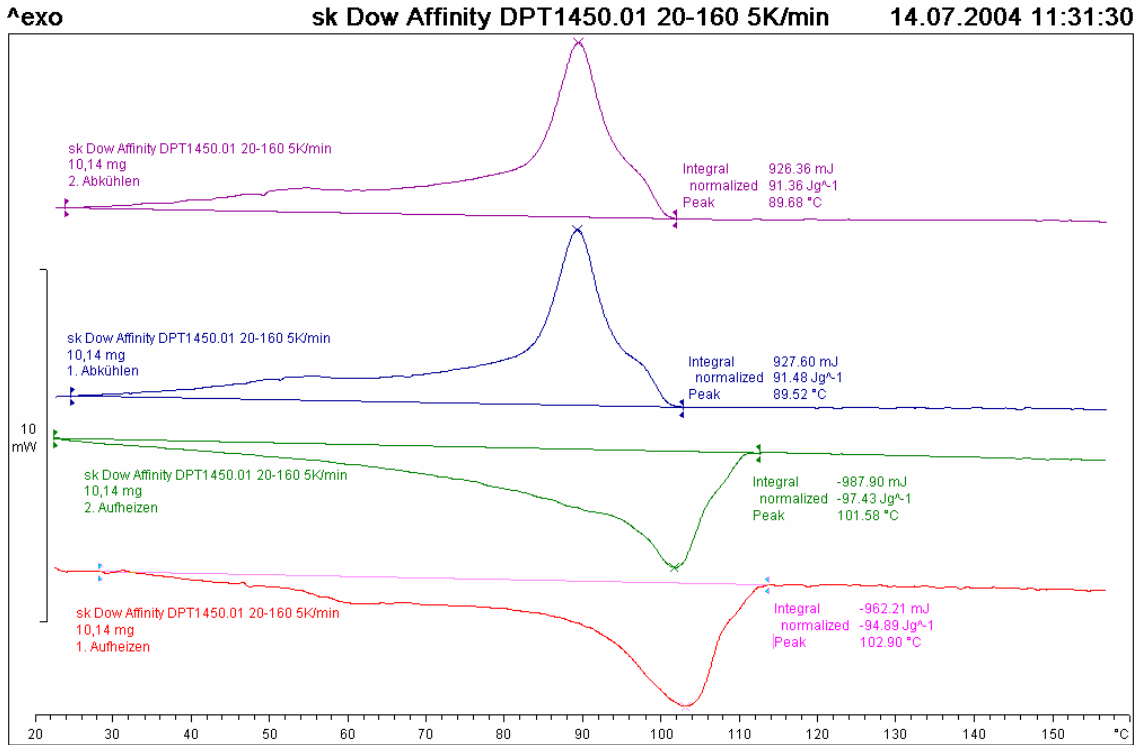


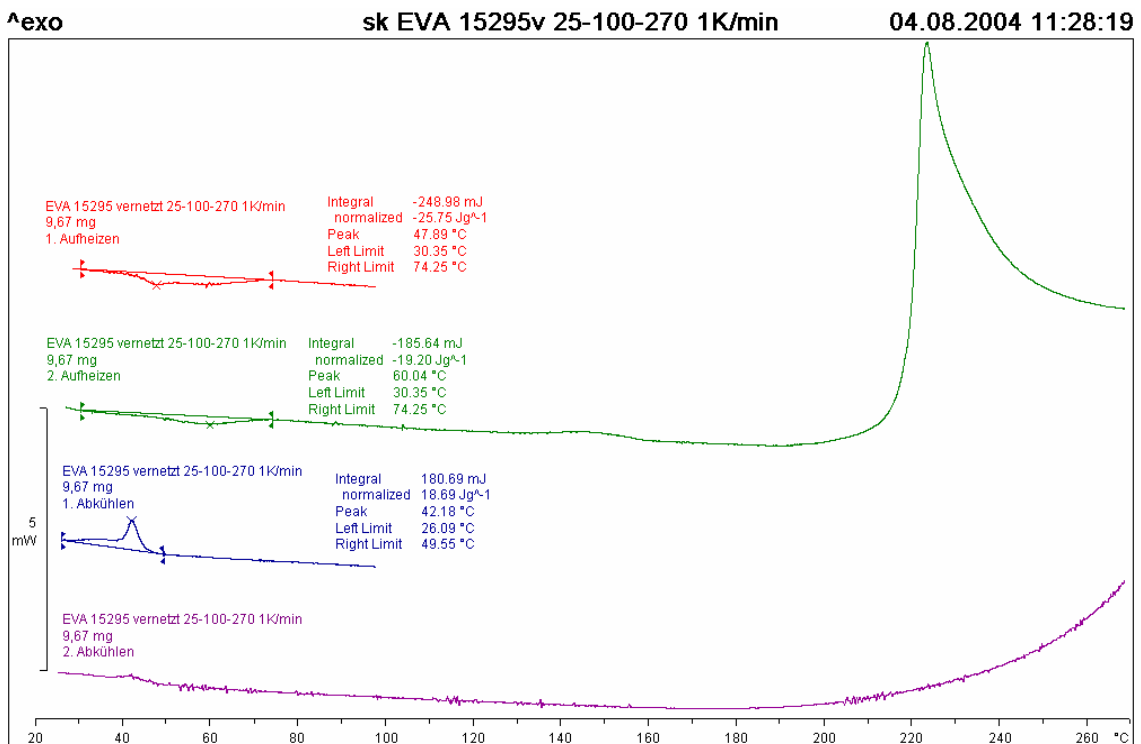
Abbildung 4.10: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und -wärme des Poly(-olefin)-Copolymers Bareco BW 3250.



Inst. f. Kunststoffkunde: Wallner

METTLER TOLEDO STAR® SW 7.01

Abbildung 4.11: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des VLDPEs Affinity DPT1450.01.



Lab: Wallner

STAR® SW 8.10

Abbildung 4.12: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des vernetzten Ethylvinylacetat-Copolymers EVA 15295.

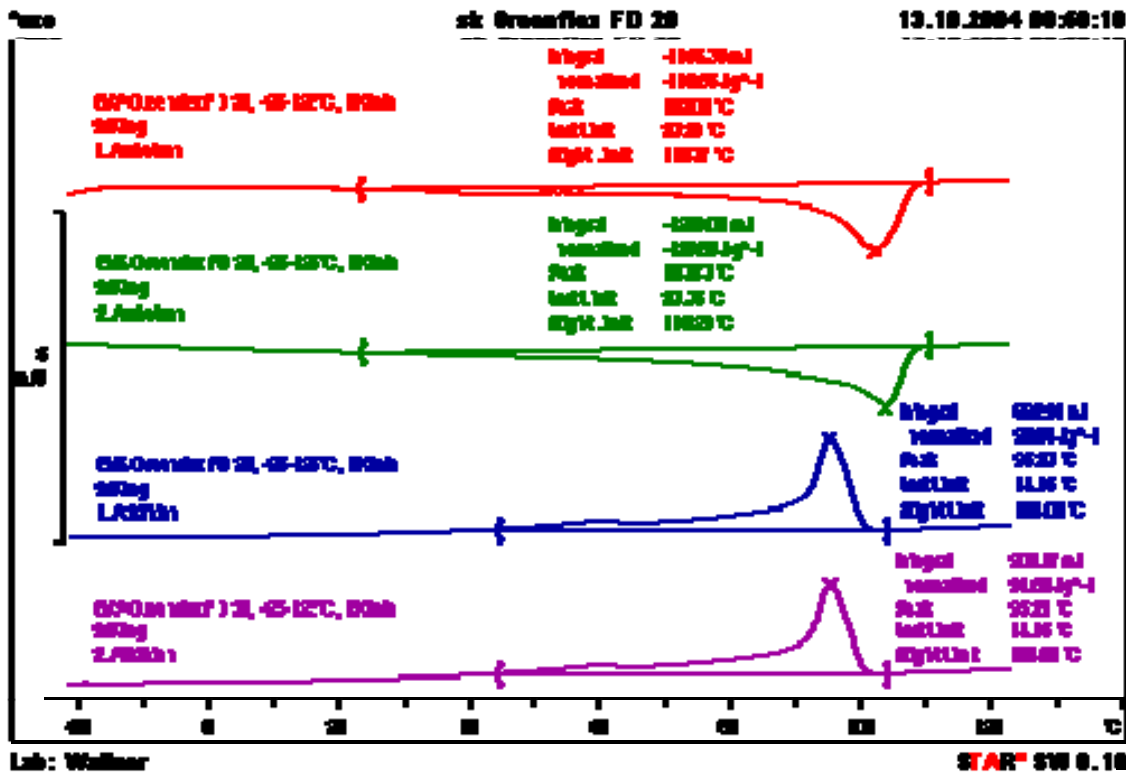


Abbildung 4.13: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des Ethylvinylacetat-Copolymer Greenflex FD20.

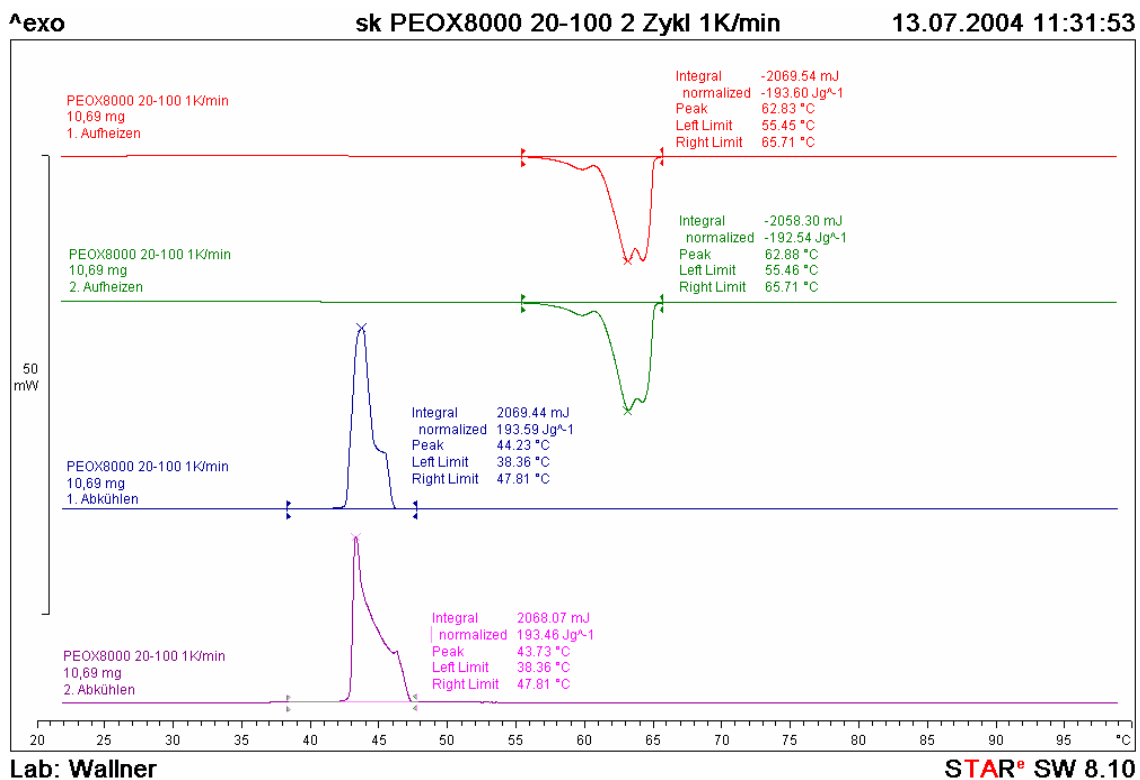


Abbildung 4.14: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des Polymer PEOX8000.

In Tabelle 4.8 sind die thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und Kristallisationswärme der untersuchten Polymere zusammengestellt. Aufgrund der

unterschiedlichen Breite der Schmelz- und Kristallisationspeaks wurden für die Bestimmung der Schmelzwärme unterschiedliche Integrationsgrenzen verwendet. Die jeweils zugrundeliegenden Temperaturen sind in Tabelle 4.8 angeführt.

Die Schmelztemperaturen der untersuchten Polymere liegen zwischen 55,0 °C (EVA A9918) und 125,3 °C (FG3200). Für das gegenständliche Projekt relevante Schmelztemperaturen zwischen 60 und 80 °C weisen die Poly(α -olefin)-Copolymere Polywax 400, Vybar 103, Bareco BW 3250, die LDPE-Typen EG8200 und KC8852, die EVA-Copolymere mit hohem Vinylacetatanteil EVA 15295 und A9918 sowie die untersuchten Polyethylenoxide PEOX4000, 6000 und 8000. Während die Schmelzwärmen der Poly(α -olefin)-Copolymere mit Werten bis zu 169 J/g für Phasenwechselmaterialien als technisch interessant erscheinen, liegen die Schmelzwärmen der EVA-Copolymere und der Low Density Polyethylene unter 100 J/g. Die EVA-Copolymere und Low Density Polyethylene eignen sich deshalb eher als Matrixmaterialien für Phasenwechselcompounds. Der Nachteil der Polyethylenoxide liegt in der großen Differenz zwischen Schmelz- und Kristallisationsbereich. Für das gegenständliche Projekt erscheinen daher ausschließlich die Poly(α -olefin)-Copolymere Polywax 400 und Bareco BW 3250 geeignet. Im Vergleich zu den Sasol-Paraffinen liegen die Materialkosten der Poly(α -olefin)-Copolymere jedoch um den Faktor 4 höher.

Tabelle 4.8: Schmelzpeaktemperatur (T_S in °C), Schmelzwärme (ΔH_S in J/g), Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzwärme (T_{Sli} , T_{Sre} in °C), Kristallisationspeaktemperatur (T_K in °C), Kristallisationswärme (ΔH_K in J/g) und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationswärme (T_{Kli} , T_{Kre} in °C) der untersuchten hochmolekularen organischen Phasenwechselmaterialien (Polymere)

Material	Schmelzen				Kristallisieren			
	T_S	ΔH_S	T_{Sli}	T_{Sre}	T_K	ΔH_K	T_{Kli}	T_{Kre}
Polywax 400	72,5	168,8	41,5	87,3	70,7	167,0	41,0	80,4
Vybar 103	63,5	92,0	41,2	72,9	60,7	73,9	41,2	67,5
Bareco BW 3250	72,7	157,6	51,8	77,5	73,0	159,0	44,7	74,9
Elite 5400	124,3	91,3	62,1	129,2	113,0	91,3	71,6	117,6
EG8200	62,6	37,1	22,0	86,3	55,3	18,4	20,0	72,2
KC8852	74,2	27,6	42,8	90,6	63,1	17,4	42,4	70,8
DPT1450.01	102,3	96,2	27,9	113,5	89,6	91,4	26,2	103,3
FG5190	112,5	83,0	77,4	115,5	102,0	79,7	73,4	106,6
FG3200	125,3	79,9	90,9	128,5	114,8	76,9	87,2	118,7
EVA 15295	55,1	27,0	29,1	84,1	51,8	12,1	33,9	64,4
EVA A9918	55,0	26,1	29,3	83,1	50,5	11,6	29,6	62,9
EVA FD20	102,9	123,4	23,3	110,3	96,2	93,5	44,2	104,0
PEOX4000	62,3	138,1	55,4	63,9	47,0	146,3	43,8	50,4
PEOX6000	62,4	176,8	50,7	65,4	45,9	164,5	35,2	50,2
PEOX8000	62,9	193,1	55,5	65,7	44,0	193,5	38,4	47,8

Polymer/Additiv-Compounds

In Abbildung 4.15 sind repräsentative DSC-Kurven für das Compound PEOX8000 + 10 Gew.% Manganchlorid dargestellt. Eine Auflistung der thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und Kristallisationswärme der untersuchten PEOX/MnCl₂-Compounds sowie der Integrationsgrenzen findet sich in Tabelle 4.9.

Der Zusatz von MnCl₂ Graphit zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die DSC-Kurven (vgl. Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15). Der bei PEOX8000 auftretende Doppelpeak beim Schmelzen ist beim Compound nicht gegeben. Eine signifikante Verschiebung oder Verstärkung der Peaks liegt jedoch nicht vor. Was die thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie

Schmelz- und Kristallisationswärme anlangt (siehe Tabelle 4.9), so stimmen sowohl die Schmelz- als auch die Kristallisationstemperaturen der untersuchten PEOX/MnCl₂-Compounds insbesondere für PEOX höherer Molmasse gut mit den Kennwerten der unmodifizierten PEOXe überein. Bei den PEOX geringerer Molmasse zeigt sich eine tendenzielle Erniedrigung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen. Hervorzuheben ist, dass im Gegensatz zu Angaben in der Literatur (Saq'an et al., 2003) durch die Zugabe von MnCl₂-Salz zu PEOX keine deutliche Steigerung der Schmelzwärme erreicht wurde.

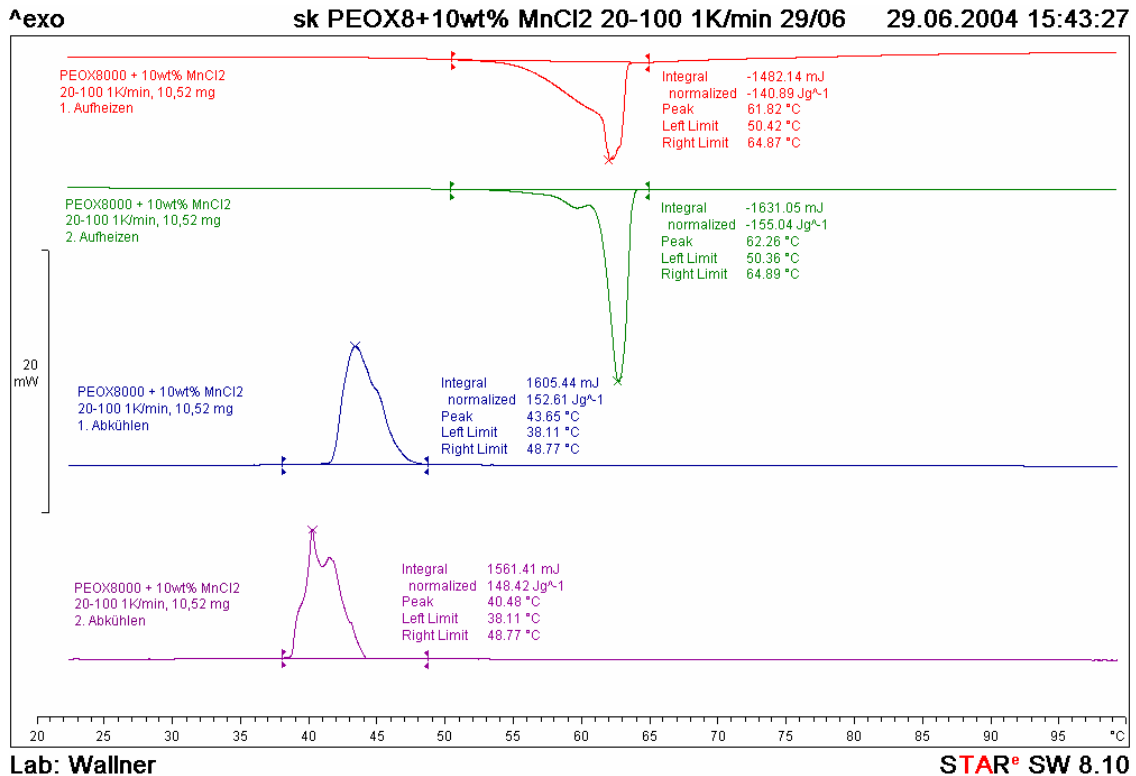


Abbildung 4.15: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisations-temperatur und –wärme des Compounds PEOX8000 + 10 Gew.% MnCl₂.

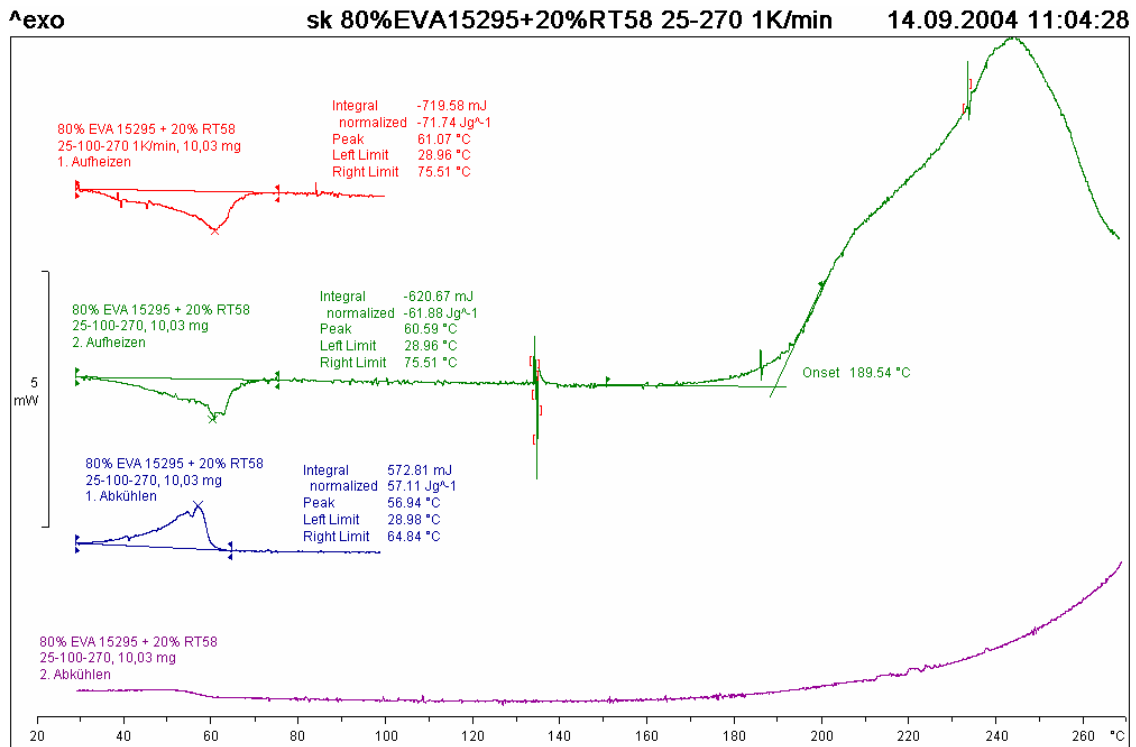
Tabelle 4.9: Schmelzpeaktemperatur (T_S in °C), Schmelzwärme (ΔH_S in J/g), Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzwärme (T_{Sli} , T_{Sre} in °C), Kristallisationspeaktemperatur (T_K in °C), Kristallisationswärme (ΔH_K in J/g) und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationswärme (T_{Kli} , T_{Kre} in °C) der untersuchten PEOX/MnCl₂-Compounds

Material	Schmelzen				Kristallisieren			
	T_S	ΔH_S	T_{Sli}	T_{Sre}	T_K	ΔH_K	T_{Kli}	T_{Kre}
PEOX4000	62,3	138,1	55,4	63,9	47,0	146,3	43,8	50,4
PEOX4000	62,4	176,8	50,7	65,4	45,9	164,5	35,2	50,2
PEOX8000	62,9	193,1	55,5	65,7	44,0	193,5	38,4	47,8
PEOX4000+MnCl ₂	56,4	133,9	39,7	62,5	41,9	128,8	32,1	46,9
PEOX6000+MnCl ₂	59,8	136,2	40,6	64,6	42,8	130,0	34,9	48,8
PEOX8000+MnCl ₂	62,9	194,7	50,4	66,2	44,0	193,5	38,1	48,8

Paraffin/Polymer-Compounds

In Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 sind repräsentative DSC-Kurven für das Compound Paraffin + EVA (15295) im Verhältnis 20:80 (Abbildung 4.16) und 80:20 (Abbildung 4.17) dargestellt. Eine Auflistung der thermischen Kennwerte Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie Schmelz- und

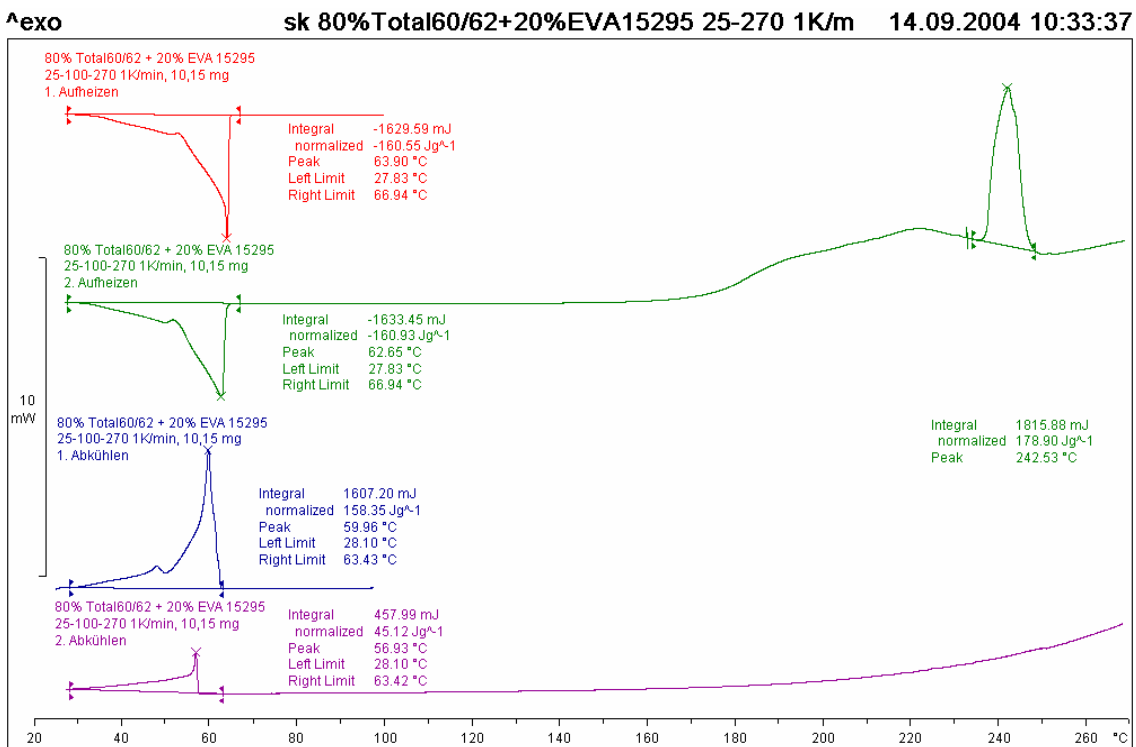
Kristallisationswärme der untersuchten Paraffin/EVA-Compounds sowie der Integrationsgrenzen findet sich in Tabelle 4.10.



Lab: Wallner

STAR® SW 8.10

Abbildung 4.16: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisationstemperatur und -wärme des Compounds Paraffin RT58 + EVA 15295 im Verhältnis 20:80.



Lab: Wallner

STAR® SW 8.10

Abbildung 4.17: DSC-Kurve beim 1. und 2. Aufheizen und Abkühlen sowie Schmelz- und Kristallisationstemperatur und -wärme des Compounds Paraffin Total 60/62 + EVA 15295 im Verhältnis 80:20.

Tabelle 4.10: Schmelzpeaktemperatur (T_S in °C), Schmelzwärme (ΔH_S in J/g), Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Schmelzwärme (T_{Sli} , T_{Sre} in °C), Kristallisationspeaktemperatur (T_K in °C), Kristallisationswärme (ΔH_K in J/g) und Integrationsgrenzen für die Bestimmung der Kristallisationswärme (T_{Kli} , T_{Kre} in °C) der untersuchten Paraffin/EVA-Compounds und der Paraffine und des EVA 15295.

Material	Schmelzen				Kristallisieren			
	T_S	ΔH_S	T_{Sli}	T_{Sre}	T_K	ΔH_K	T_{Kli}	T_{Kre}
RT58	59,1	138,7	49,2	62,8	58,5	137,5	46,5	60,5
Total 60/62	60,9	174,8	31,3	67,6	62,5	173,1	28,3	63,4
Sasol M3E	55,5	165,1	22,0	71,4	55,2	154,5	22,4	67,8
EVA 15295	55,1	27,0	29,1	84,1	51,8	12,1	33,9	64,4
RT58/EVA (2:8)	60,8	66,3	29,0	75,5	28,5	28,6	29,0	64,8
RT58/EVA (8:2)	59,3	127,1	29,0	75,5	28,6	64,2	45,8	60,4
60/62/EVA (8:2)	63,3	160,7	27,8	66,9	60,0	158,4	28,1	63,4
M3E/EVA (8:2)	56,4	133,2	26,2	70,7	53,0	79,2	26,3	68,2

Aus den DSC-Kurven der Paraffin/EVA-Compounds wird die Überlagerung der Schmelzpeaks des Paraffins und des EVA-Copolymers deutlich. Zudem fällt auf, dass die Oxidation der Compounds bei etwa 180 °C einsetzt. Im Vergleich dazu liegt die Oxidationstemperatur des EVA 15295 bei über 200 °C. Demzufolge lässt sich vermuten, dass die Oxidation des Paraffins bei geringeren Temperaturen einsetzt als beim EVA. Diese Vermutung wird durch die deutliche Abnahme der Kristallisationswärme nach dem 2. Abkühlen im Vergleich zum 1. Abkühlen bestätigt (siehe Abbildung 4.17). Ein signifikanter Anteil des Paraffins Total 60/62 dürfte beim 2. Aufheizen auf Temperaturen bis zu 280 °C oxidiert worden sein.

Die in Tabelle 4.10 angeführten Schmelzwärmen der Compounds machen deutlich, dass durch die Verwendung von EVA als Matrixmaterial eine signifikante Verbesserung der Schmelzwärme im Vergleich zu Matrixmaterialien ohne Phasenwechsel möglich ist. 20 Gew.% RT58 hätten eine Schmelzwärme von 27,7 J/g. Das Paraffin/Polymer-Compound mit 20 Gew.% RT58 weist jedoch eine Schmelzwärme von 66,3 J/g auf. Ebenso zeigt sich, dass bei den Compounds mit 80 Gew.% Paraffin annähernd die Schmelzwärmen der reinen Paraffine erreicht werden. Die Schmelzwärmen der Compounds mit 80 Gew.% Paraffin sind lediglich um etwa 10 % niedriger. Demzufolge erscheint das verwendete EVA-Copolymer als prinzipiell geeignet für Paraffin/Polymer-Compounds mit verbesserten Schmelzwärmen.

4.5.2 Spezifische Wärmekapazität

In Abbildung 4.18 bis Abbildung 4.21 sind ausgewählte Verläufe der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für Paraffine (Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19), für Polymere (Abbildung 4.20) und für Paraffin/Polymer-Compounds (Abbildung 4.21) dargestellt. Die untersuchten Materialien zeigen bei Raumtemperatur und oberhalb der Schmelztemperatur spezifische Wärmekapazitäten von 2 bis 3 J/(gK). Bei den Rubitherm-Paraffinen bestätigt die spezifische Wärmekapazität die Ergebnisse der Schmelzwärmebestimmung. Für das Compound aus RT58 und grobkörnigem Graphit hoher Reinheit (0899,5) wurde eine höhere Schmelzwärme bestimmt als für das Reinparaffin RT58. Vermutlich lässt sich diese Verbesserung durch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit begründen. Bei den Sasol-Paraffinen und den Paraffin/Polymer-Compounds decken sich die Ergebnisse der spezifischen Wärmekapazität mit den Ergebnissen der Schmelzwärmebestimmung. Für Sasol C80 und Sasol 4110 wurden die höchsten Schmelzwärmen ermittelt. Für die untersuchten Polymere mit hoher Schmelzwärme fällt auf, dass die spezifische Wärmekapazität im Schmelzpeak geringfügig höher liegt als für die Paraffine.

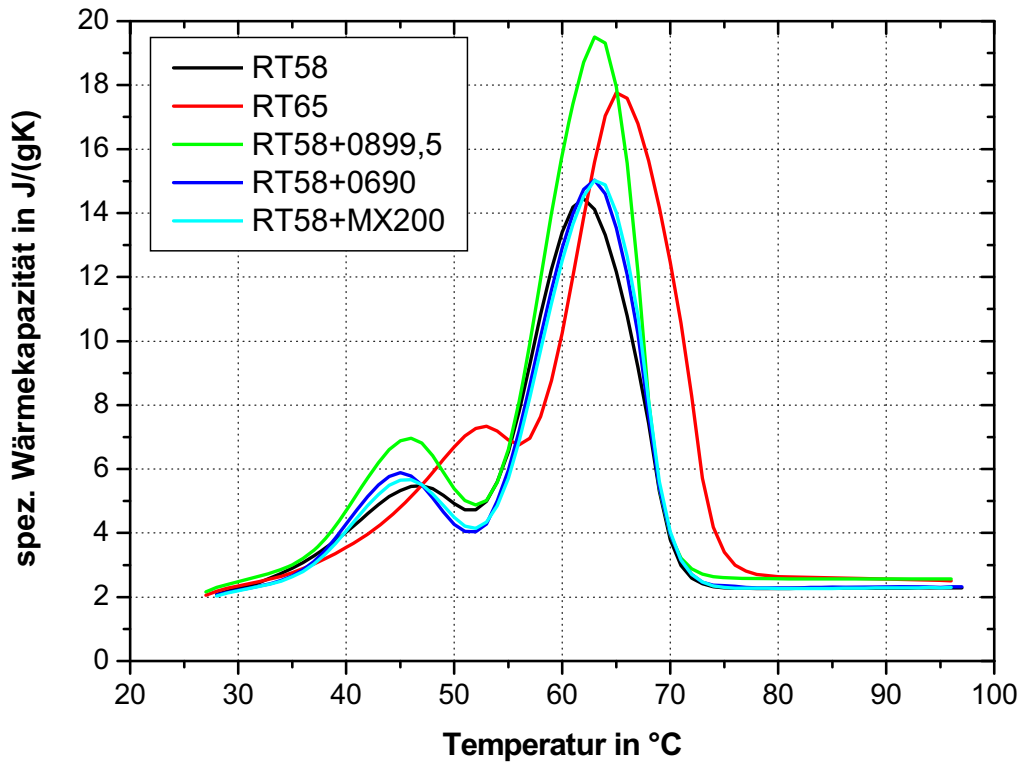


Abbildung 4.18: Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für die untersuchten Paraffine RT58 und RT65 und die Paraffin/Graphit-Compounds.

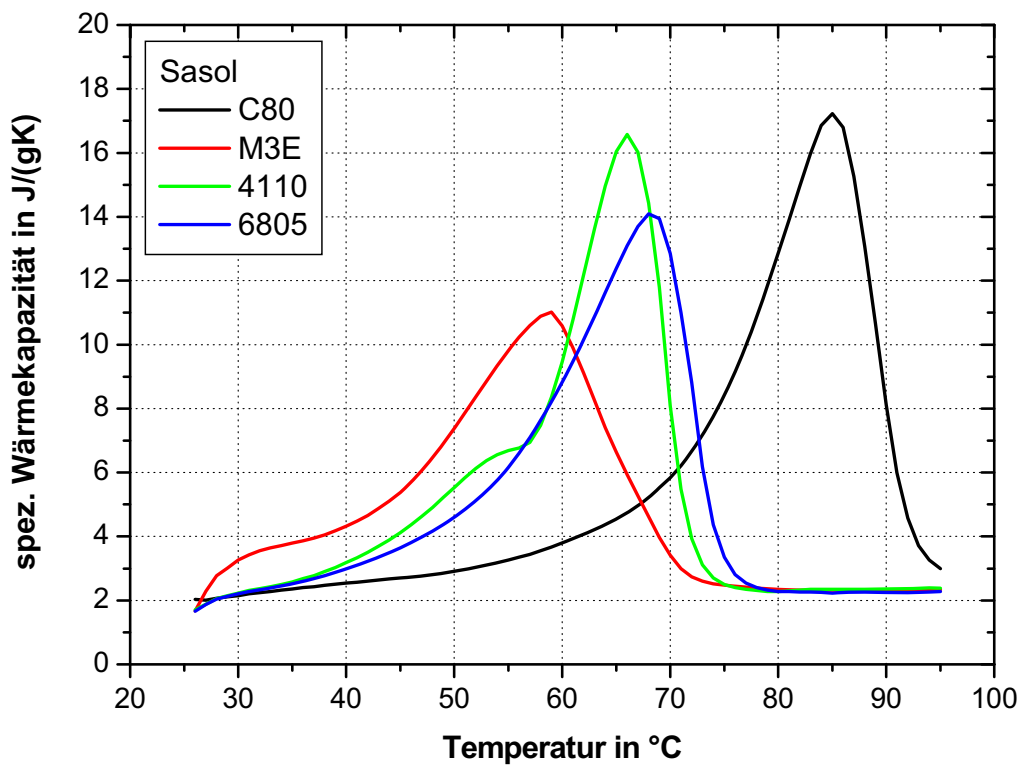


Abbildung 4.19: Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für die untersuchten Sasol-Paraffine C80, M3E, 4110 und 6805.

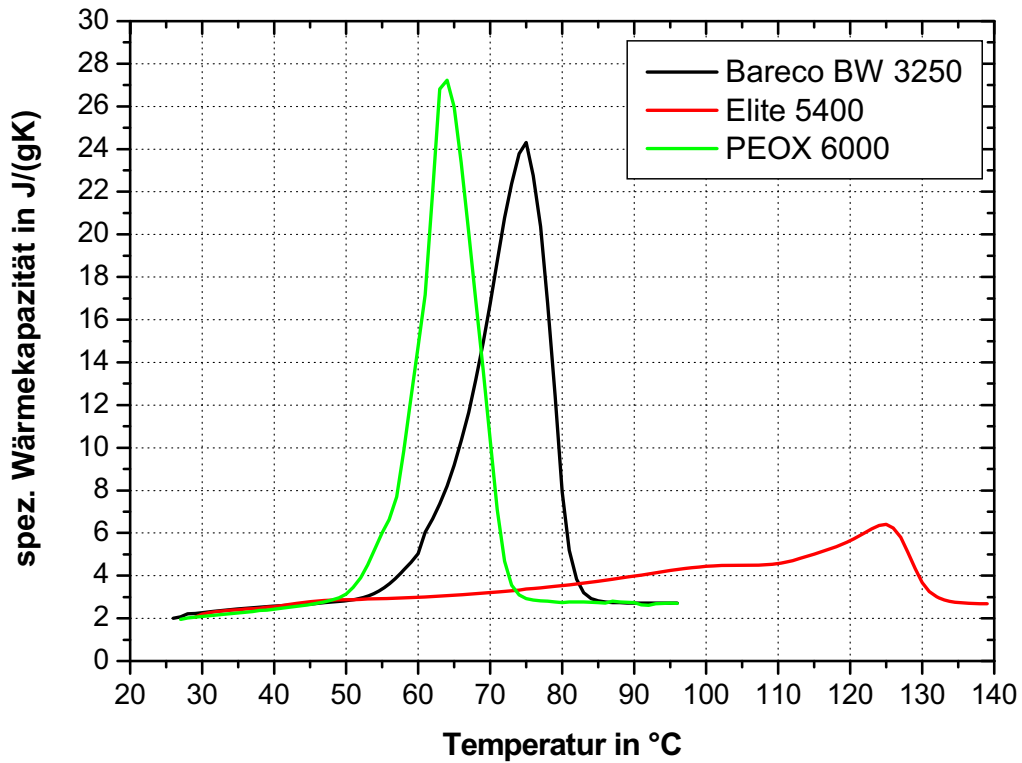


Abbildung 4.20: Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für die ausgewählte Polymere Bareco BW 3250, Elite 5400, PEOX 6000 und PEOX 8000.

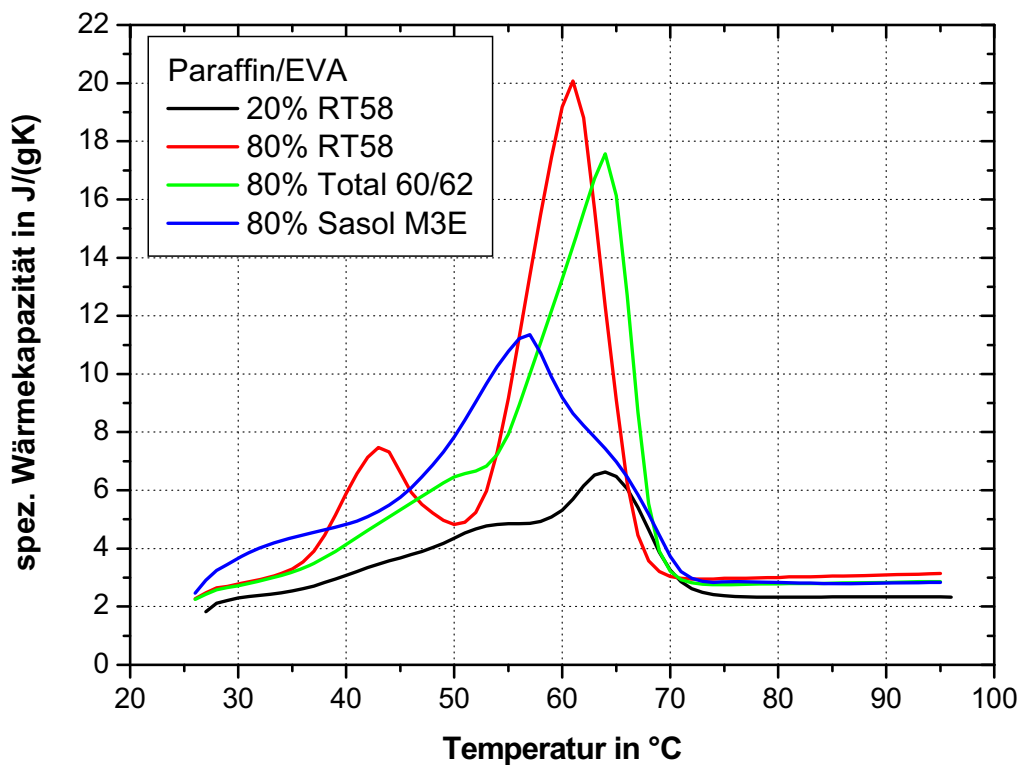


Abbildung 4.21: Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur für die untersuchten Paraffin/EVA-Compounds.

4.5.3 Spezifisches Volumen

Bei der Bestimmung des spezifischen Volumens wurden die Messungen bei erhöhten Drücken durchgeführt, die Kurven gefittet und extrapoliert und aus der Approximation das spezifische Volumen bei einem Druck von 1 bar als Funktion der Temperatur im Schmelzbereich berechnet. Im folgenden werden ausgewählte pVT-Diagramme (Druck-Volumen-Temperatur) in Abbildung 4.22 bis Abbildung 4.27 dargestellt. In Tabelle 4.11 bis Tabelle 4.13 sind die Koeffizienten der Approximation beschrieben. Die Approximation wurde für das druck- und temperaturabhängige spezifische Volumen im Feststoff- und Schmelzgebiet sowie für die druckabhängige Schmelztemperatur durchgeführt.

Für das spezifische Volumen ($v(p,T)$) und die Schmelztemperatur ($T_s(p)$) wurde folgende Fitfunktion unter Verwendung der Konstanten $K(1)$ bis $K(9)$ verwendet, wobei die Temperatur (T) in °C und der Druck (p) in bar einzusetzen ist:

$$v(p, T) = \frac{K(1)}{p + K(4)} + \frac{K(2) \cdot T}{p + K(3)} + K(5) \cdot \exp^{(K(6) \cdot T - K(7) \cdot p)} \quad (4-1)$$

$$T_s(p) = K(8) + K(9) \cdot p \quad (4-2)$$

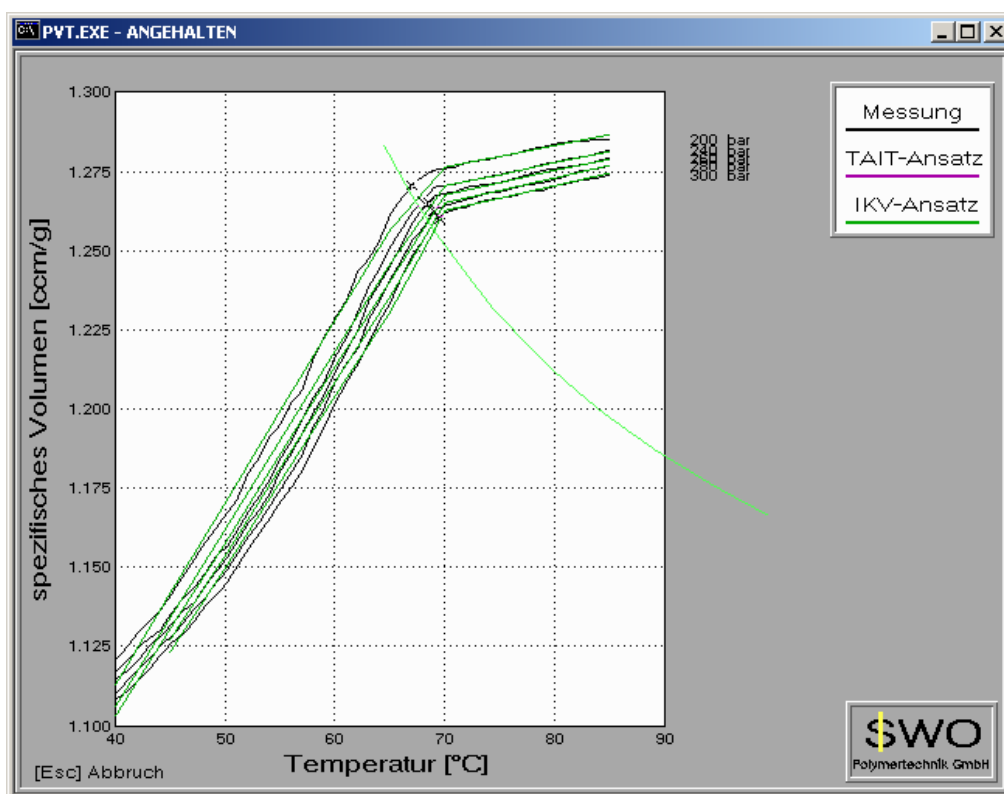


Abbildung 4.22: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Paraffin RT58 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

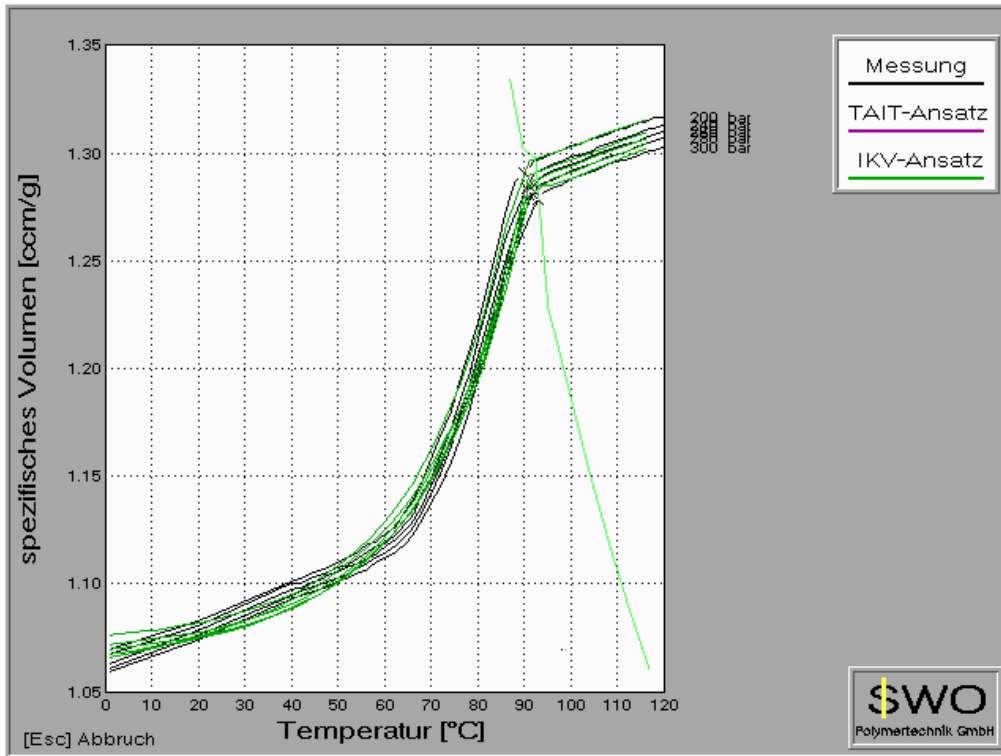


Abbildung 4.23: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Paraffin Sasol C80 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

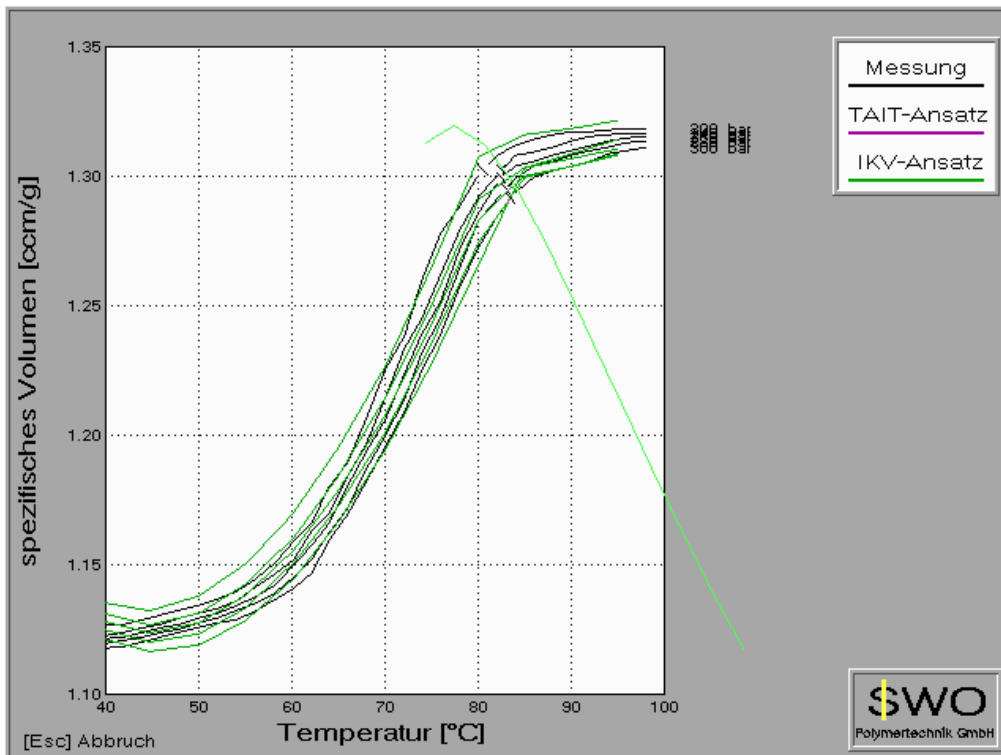


Abbildung 4.24: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Polymer Bareco BW 3250 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

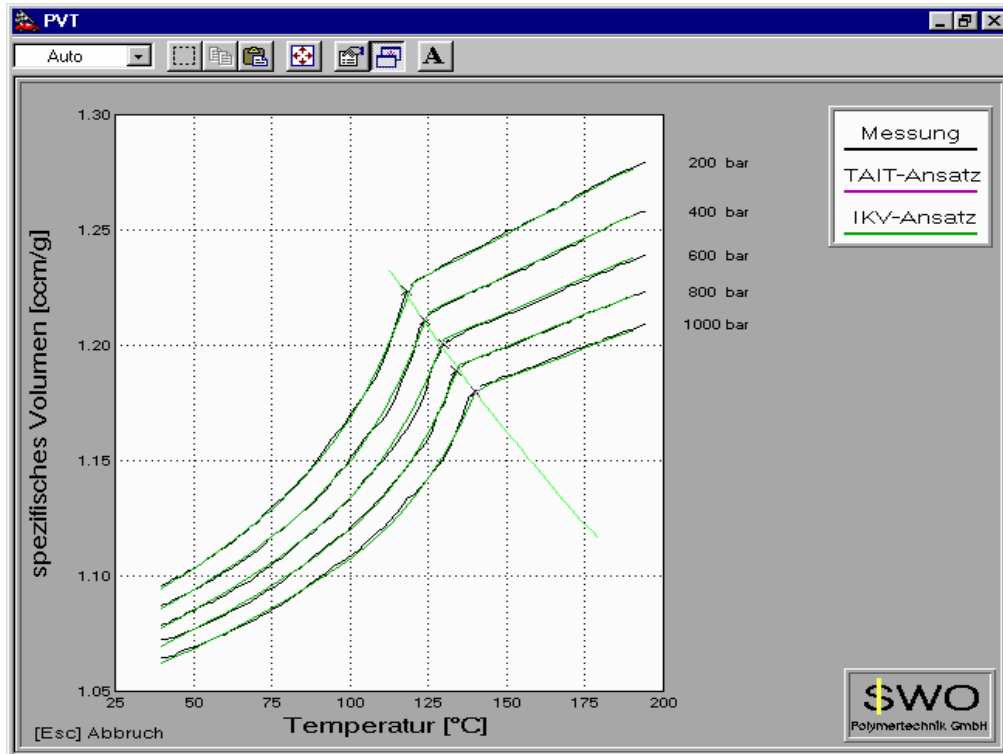


Abbildung 4.25: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Polymer Elite 5400 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

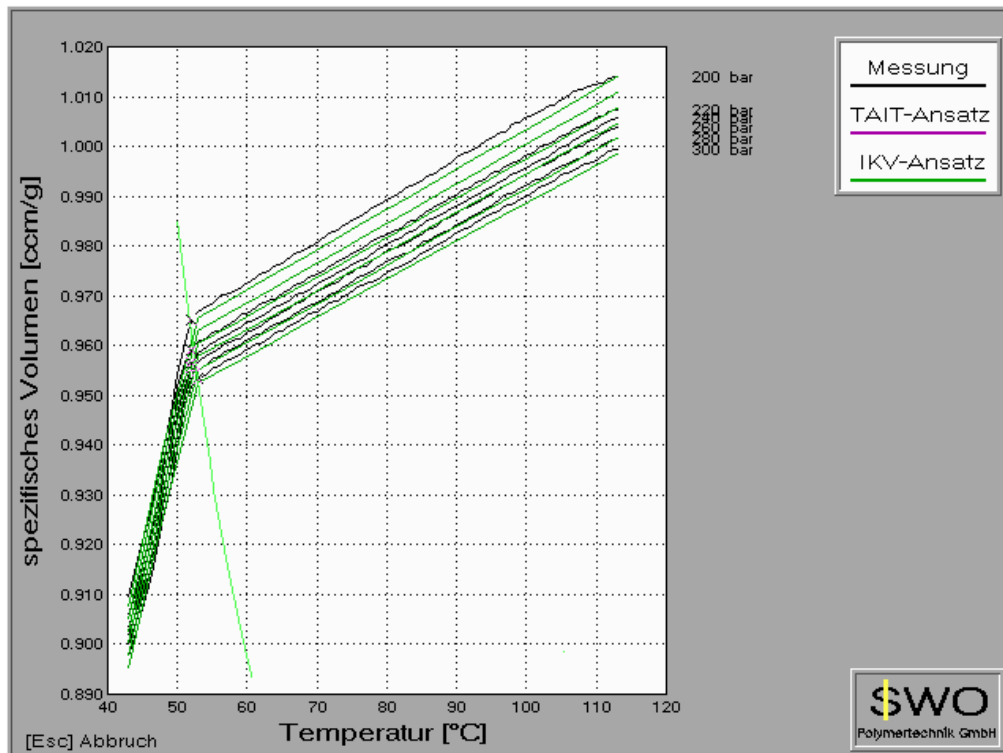


Abbildung 4.26: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Polymer PEOX8000 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

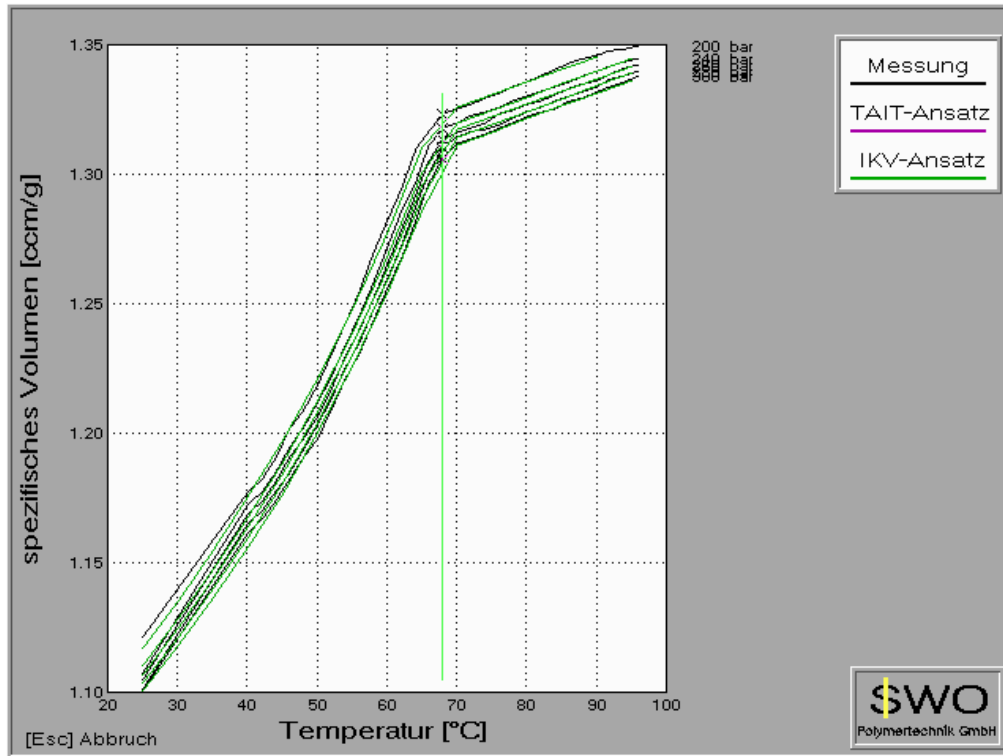


Abbildung 4.27: Spezifisches Volumen als Funktion von Druck und Temperatur für das Paraffin/EVA-Compound mit RT58 und EVA 15295 im Verhältnis 8:2 (Messung: schwarze Kurve, Fit: grüne Kurve).

Tabelle 4.11: Fitparameter K(1) bis K(9) für das spezifische Volumen ($v(p,T)$) im Feststoffbereich (F) und Schmelzbereich (S) und die Schmelztemperatur ($TS(p)$) der untersuchten Paraffine.

Paraffin		K(1)	K(2)	K(3)	K(4)	K(5)	K(6)	K(7)	K(8)	K(9)
RT58	F	102820	7,886	1172	116210	-	-	-	62	0,025
	S	6965	-0,513	-938	5475	-	-	-		
Total 60/62	F	1554	-10,501	-1917	1512	-	-	-	64,2	0,030
	S	4565	-0,210	-509	3335	-	-	-		
Total 68/70	F	1645	-12,161	-2480	1747	-	-	-	68,2	0,044
	S	30937	0,911	1166	25506	-	-	-		
Sasol 4110	F	6079	20,709	2833	7117	-	-	-	66,0	0,019
	S	7008	-0,755	-1044	5433	-	-	-		
Sasol 6805	F	5915	20,411	3103	7202	-	-	-	66,7	0,030
	S	5105	-0,184	-528	4026	-	-	-		
Sasol C80	F	11052	-0,007	-321	10098	0,0043	0,0491	0,0023	84,4	0,027
	S	6436	-0,767	-1214	5045	-	-	-		
Sasol M3E	F	-8771	4,997	745	-9747	-	-	-	58,4	0,045
	S	18761	4,595	5519	15180	-	-	-		

Tabelle 4.12: Fitparameter K(1) bis K(9) für das spezifische Volumen ($v(p,T)$) im Feststoffbereich (F) und Schmelzbereich (S) und die Schmelztemperatur ($TS(p)$) der untersuchten Polymere.

Polymer		K(1)	K(2)	K(3)	K(4)	K(5)	K(6)	K(7)	K(8)	K(9)
Bareco 3250	F	-1727	32,512	1210	920	3,3626	-0,014	0,0005	74,5	0,031
	S	2575	-0,121	-407	1833	-	-	-	-	-
Elite 5400	F	34641	2,626	3342	32403	0,0005	0,0438	0,0015	112,8	0,028
	S	31573	1,429	1810	27455	-	-	-	-	-
DPT 1450.01	F	15337	5,735	7232	13564	0,0032	0,0338	0,0014	100,8	0,025
	S	4725	-0,511	-834	3757	-	-	-	-	-
PEOX4000	F	-1229	4,523	429	-2291	-	-	-	45,5	0,023
	S	6261	2,389	2734	6686	-	-	-	-	-
PEOX6000	F	-4408	4,993	656	-6729	-	-	-	45	0,025
	S	5647	2,934	3297	5877	-	-	-	-	-
PEOX8000	F	34301	15,165	2163	54084	-	-	-	50,1	0,009
	S	7637	1,645	1841	8075	-	-	-	-	-
EVA 15295	F	15629	3,890	1756	14905	-	-	-	46,4	0,010
	S	11924	15,961	20238	10688	-	-	-	-	-

Tabelle 4.13: Fitparameter K(1) bis K(9) für das spezifische Volumen ($v(p,T)$) im Feststoffbereich (F) und Schmelzbereich (S) und die Schmelztemperatur ($TS(p)$) der untersuchten Compounds.

Compound		K(1)	K(2)	K(3)	K(4)	K(5)	K(6)	K(7)	K(8)	K(9)
PEOX8+MnCl ₂	F	-1803	9,706	938	-3548	3,3626	-0,014	0,0005	46,0	0
	S	4410	2,349	2804	4704	-	-	-	-	-
EVA+RT58 8:2	F	5969	-0,171	-439	5493	0,0214	0,0365	0,0052	59,3	0,031
	S	7062	-0,649	-1081	6071	-	-	-	-	-
EVA+RT58 2:8	F	8862	2,925	1007	8451	0,0134	0,0350	0	68,0	0
	S	9738	-4,315	-4592	7458	-	-	-	-	-

Aus den pVT-Kurven in Abbildung 4.22 bis Abbildung 4.27 wird deutlich, dass die niedermolekularen Materialien eine deutlich geringere Abhängigkeit des spezifischen Volumens und der Schmelztemperatur vom Druck zeigen wie die hochmolekularen Substanzen (z.B. Abbildung 4.25 für das Polymer Elite 5400). Bei Betrachtung eines Temperaturbereiches von 20 °C unterhalb der Schmelztemperatur lässt sich bezüglich der Abnahme des spezifischen Volumens folgende Reihung der Materialien vornehmen:

$$\text{Paraffin, Poly}(\alpha\text{-olefin}), \text{PEOX } (>0,12\text{cm}^3/\text{g}) > \text{LDPE } (0,07\text{cm}^3/\text{g}) > \text{EVA } (0,04\text{cm}^3/\text{g})$$

Die Änderung des spezifischen Volumens steht mit der Schmelzwärme bzw. Kristallinität im Zusammenhang. Je höher die Schmelzwärme umso höher ist der Abfall des spezifischen Volumens.

Für die Interpretation der Messdaten ist anzumerken, dass die Messungen bei erhöhten Drücken ab 200 bar durchgeführt wurden. Für manche Materialien, wie beispielsweise Bareco BW 3250 wird deutlich, dass die Approximation der Schmelztemperatur (siehe Abbildung 4.24) keine kontinuierliche Abnahme mit fallendem Druck zeigt. Demzufolge dürfte bei diesem Werkstoff ein Mess- und Extrapolationsfehler vorliegen. Insbesondere bei den niedermolekularen Materialien erscheint eine experimentelle Absicherung der dargelegten Daten für das spezifische Volumen bei Umgebungsdrücken sinnvoll.

4.5.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 4.28 für die untersuchten Paraffine sowie das LDPE Elite 5400 und in Abbildung 4.29 für die untersuchten Paraffin/EVA-

Compounds dargestellt. Oberhalb der Schmelztemperatur zeigen die Paraffine Wärmeleitfähigkeiten von 0,17 bis 0,20 W/(mK). Im Feststoffbereich kommt es bei den Paraffinen zu unterschiedlichen Trends. Während die Materialien Sasol M3E und Sasol 6805 einen Anstieg zeigen, nehmen die Wärmeleitfähigkeiten der Paraffine RT58 und RT65 geringfügig und die Wärmeleitfähigkeiten der Paraffine Total 60/62 und Sasol C80 stark ab. Diese uneinheitlichen Trends, insbesondere die starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich, sind vermutlich auf Messartefakte zurückzuführen. Das verwendete Messgerät wurde für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten an Schmelzen konzipiert. Aufgrund der Abnahme des Volumens beim Kristallisieren kann es zur Hohlraumbildung zwischen Zylinderwand und Material kommen, woraus eine scheinbare Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit resultiert. Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich ist typisch für teilkristalline Materialien (Lobo und Cohen, 1990 und Wiegmann und Oehmke, 1990). Obwohl Wiederholungsmessungen für Sasol M3E reproduzierbare Resultate ergaben, kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Feststoffbereich Messfehler vorliegen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Polymers Elite 5400 liegt über den Werten der Paraffine. Im Schmelzbereich oberhalb 130 °C wurde für Elite 5400 eine Wärmeleitfähigkeit von 0,24 W/(mK) bestimmt. Wie in Abbildung 4.29 gezeigt, weist das Ethylvinylacetat-Copolymer EVA 15295 nur geringfügig höhere Wärmeleitfähigkeiten als das Paraffin RT58 auf. Der Unterschied liegt im Bereich der Messunsicherheit.

Aufgrund zu geringer Probenmengen war die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit an den Paraffin/Graphit-Componds nicht möglich.

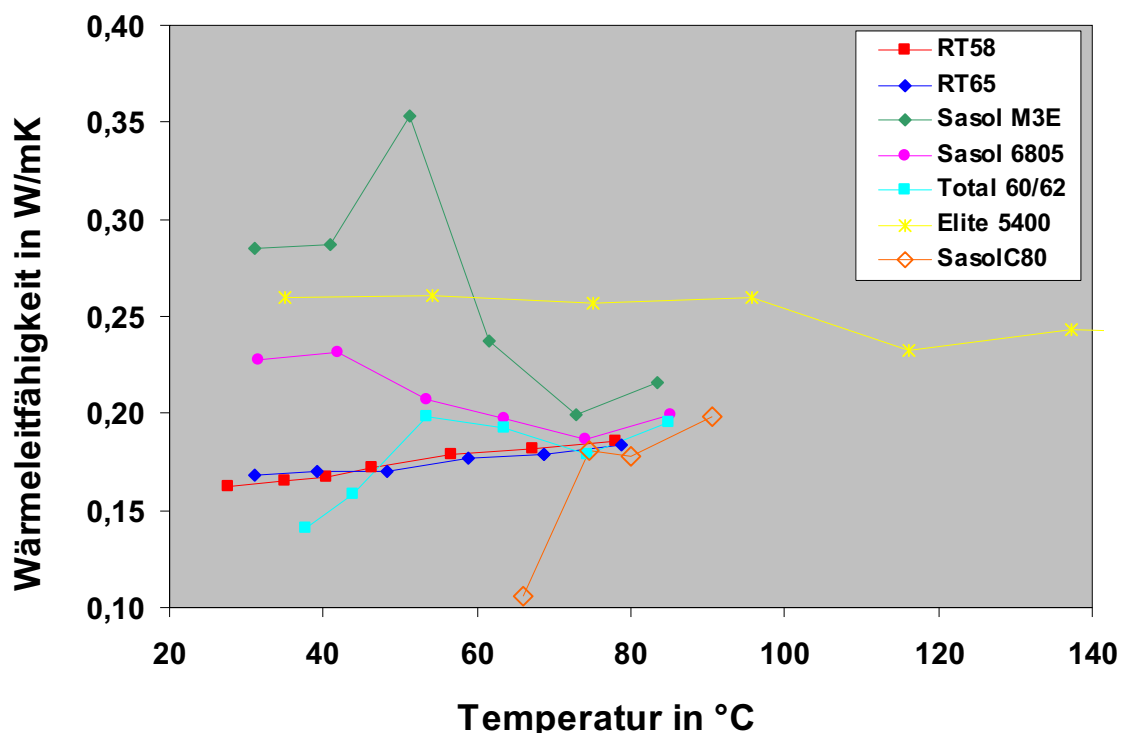


Abbildung 4.28: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für die untersuchten Paraffine und das Polymer LLDPE Elite 5400.

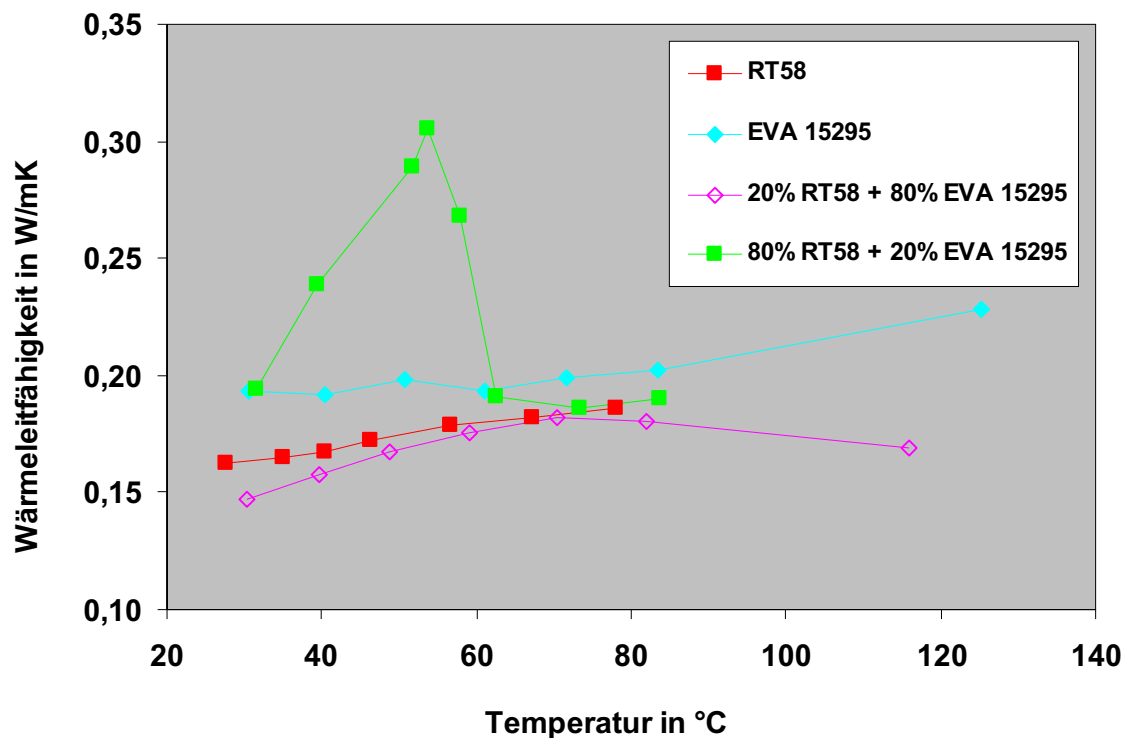


Abbildung 4.29: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für die untersuchten Paraffin/EVA-Compounds.

4.5.5 Masseverlust infolge Auslagerung

Wasserlagerungstests bei 60, 70 und 80 °C wurden an den unvernetzten und vernetzten EVA-Folien A9918 und 15295 und an den Paraffin/EVA-Compounds vorgenommen. In Abbildung 4.30 und Abbildung 4.31 sind die Masseänderungen infolge Auslagerung für die unvernetzten und vernetzten EVA-Copolymere (Abbildung 4.30) und für die Paraffin/EVA-Compounds (Abbildung 4.31) zusammengestellt.

Bei den unvernetzten EVA-Proben ergab sich bei 2,5-stündiger Lagerung in Wasser bei 60 °C eine geringfügige Abnahme der Masse. Bei Lagerung in Wasser bei 70 und 80 °C kam es bei den unvernetzten Proben zu einem Verkleben der Folienstücke.

Die vernetzten EVA-Proben zeigten bei allen Temperaturen (60, 70 und 80 °C) nur eine geringfügige Abnahme der Masse infolge Wasserlagerung. Die vernetzten Proben verklebten nicht. Der Masseverlust ist vermutlich auf das Rauslösen flüchtiger, niedermolekularer Bestandteile (zB. Additive) zurückzuführen.

Bezüglich der Paraffin/EVA-Compounds ergab sich für das Blend 80 % vernetztes EVA 15295 und 20 % Paraffin RT58 keine signifikante Masseänderung infolge Wasserlagerung. Bei den Compounds mit hohem Paraffinanteil kam es jedoch bei Wasserlagerung bei 70 und 80 °C zu einem vollständigen Auflösen der Proben. Bei 60 °C zeigte lediglich die Probe mit dem Paraffin Total 60/62 eine Wasserlagerungsbeständigkeit. Die Proben mit den Paraffinen Sasol M3E und Rubitherm RT58 waren auch bei 60 °C teilweise bzw. vollständig aufgelöst.

Aus den Wasserlagerungstests lässt sich schließen, dass Paraffin mit vernetztem EVA mit 33 %igem Vinylacetatgehalt eine unverträgliches Compound ergibt, dass bei Wasserlagerung bei erhöhten

Temperaturen aufgelöst wird. Die im Rahmen des Projektes entwickelten und geprüften Paraffin/EVA-Compounds sind deshalb nicht für die Anwendung in Warmwasserspeichern geeignet. Mögliche Problemlösungsansätze stellen eine chemische Anbindung des Paraffins an das EVA oder die Verwendung von vernetzbaren EVA-Typen mit geringeren Vinylacetatgehalten (kleiner 33 %) dar.

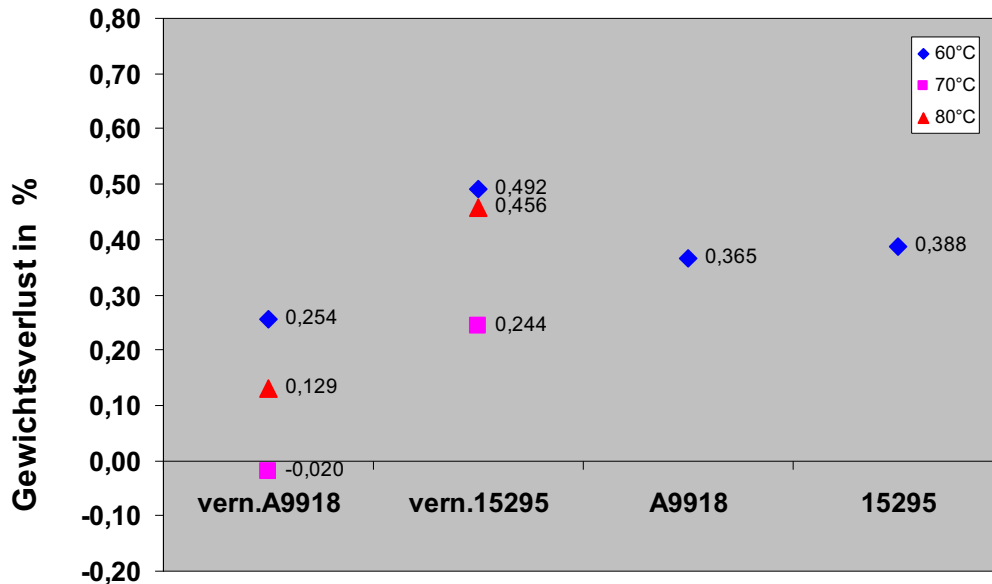


Abbildung 4.30: Masseverlust infolge Lagerung in Wasser bei 60, 70 und 80 °C für vernetzte und unernetzte EVA-Copolymere des Typs A9918 und 15295.

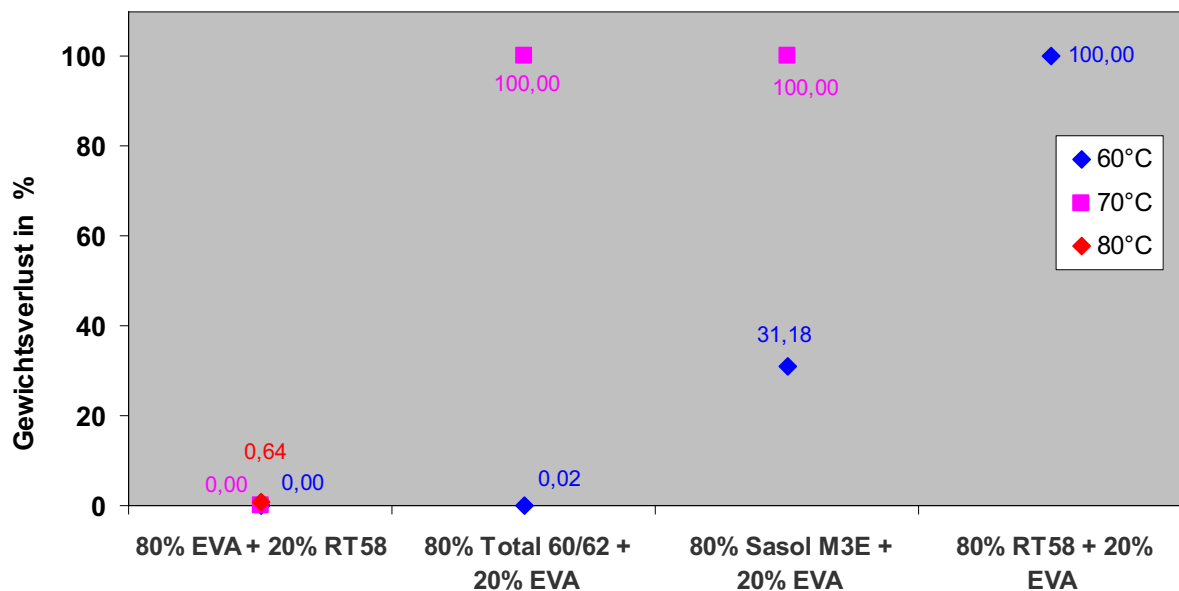


Abbildung 4.31: Masseverlust infolge Lagerung in Wasser bei 60, 70 und 80 °C für die untersuchten Paraffin/EVA-Compounds.

4.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Der vorliegende Zwischenbericht zum Thema „Untersuchung von polymeren Phasenwechselmaterialien“ hatte die Recherche von nieder- und hochmolekularen (polymeren) organischen Phasenwechselmaterialien mit Übergangstemperaturen im Temperaturbereich von 60 bis 80 °C, die Recherche von Additiven zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften von nieder- und hochmolekularen organischen Phasenwechselmaterialien, die Identifikation und Auswahl von Referenzmaterialien für experimentelle Untersuchungen, die Compoundierung von nieder- und hochmolekularen organischen Phasenwechselmaterialien und die thermische Charakterisierung von Einsatzstoffen und Phasenwechselmaterialcompounds und Bestimmung der Eigenschaften als Funktion des Auslagerungszeit zum Ziel.

Neben 11 unterschiedlichen kommerziell erhältlichen niedermolekularen Paraffinen wurden für die Untersuchungen 15 hochmolekulare Werkstoffe auf Basis Poly(α -olefin), Polyethylen geringer Dichte, Ethylvinylacetatcopolymer (EVA) und Polyethylenoxid (PEOX) ausgewählt. Dabei wurde einerseits ein Augenmerk auf die Eignung der Werkstoffe als Phasenwechselmaterial andererseits aber auch als Matrixwerkstoff für Phasenwechselmaterialcompounds mit verbesserten Eigenschaften gelegt. Als Additive wurden sowohl unterschiedliche Graphite als auch Chloridsalze zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften recherchiert und für Compoundiersuche ausgewählt.

Basierend auf den recherchierten Rohstoffen wurden Compounds aus Paraffin und Graphit sowie aus Polyethylenoxid und Manganchlorid hergestellt. Zudem wurden Mischungen aus Paraffin und Polymer mit Paraffin:Polymer-Mischungsverhältnissen von 20:80 und 80:20 compoundiert. Bei den Paraffin/Polymer-Compounds lag die Zielsetzung darin, formstabile, in Wasser dispergierbare Phasenwechselmaterialcompounds herzustellen. Als Matrixmaterial wurden vernetzbare Werkstoffsysteme mit Phasenumwandlungen im Anwendungstemperaturbereich herangezogen.

Die ausgewählten Werkstoffe und die im Rahmen des Projektes gefertigten Compounds wurden einer umfassenden thermischen Charakterisierung unterzogen. Dabei lag der Schwerpunkt bei der Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationseigenschaften. Zudem wurden an ausgewählten Werkstoffsystemen die spezifische Wärmekapazität als Funktion von Druck und Temperatur, die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur sowie die Beständigkeit bei Lagerung in Wasser bei erhöhten Temperaturen bestimmt.

Für die untersuchten Paraffine ohne Zusatzstoffe wurden Schmelzpeaktemperaturen zwischen 55,5 °C (Sasol M3E) und 82,9 °C (Sasol C80) ermittelt. Für das gegenständliche Projekt relevante Schmelztemperaturen größer 60 °C hatten die Paraffine Total60/62, Sasol 4110, RT65, Sasol 6805, Total68/70 und SasolC80. Die Schmelzwärmen lagen zwischen 138,7 J/g (RT58) und 211,0 (Sasol C80). Für sämtliche Paraffine wurden nur geringfügige Differenzen zwischen Schmelz- und Kristallisationstemperatur und zwischen Schmelz- und Kristallisationswärme festgestellt. Für weiterführende Untersuchungen im Rahmen des Projekts wurden aufgrund der geringen Materialkosten von 1,2 bis 1,5 Euro/kg und der guten Eigenschaftsprofile die Paraffine SasolC80 und Sasol 6805 identifiziert.

Die Schmelztemperaturen der untersuchten Polymere lagen zwischen 55,0 °C (EVA A9918) und 125,3 °C (FG3200). Schmelztemperaturen zwischen 60 und 80 °C wurden bei den Werkstoffen auf Basis Poly(α -olefin) Polywax 400, Vybar 103, Bareco BW 3250, bei den Polyethylenen geringer Dichte EG8200 und KC8852, bei den EVA-Copolymeren EVA 15295 und A9918 sowie bei den Polyethylenoxiden PEOX4000, 6000 und 8000 gemessen. Während für die Poly(α -olefine)

Schmelzwärmen von bis zu 169 J/g bestimmt wurden, ergaben sich für die EVA-Copolymere und für die Polyethylene geringer Dichte Werte unter 100 J/g. Der wesentliche Nachteil der Polyethylenoxide mit Schmelzwärmen bis zu 193 J/g liegt in der großen Differenz (18 °C) zwischen Schmelz- und Kristallisationsbereich. Für das gegenständliche Projekt erscheinen die Poly(α -olefin)-Werkstoffe Polywax 400 und Bareco BW 3250 geeignet. Im Vergleich zu den Sasol-Paraffinen liegen die Materialkosten der Poly(α -olefin)-Werkstoffe jedoch um den Faktor 4 höher. Die EVA-Copolymere und die Polyethylene geringer Dichte eignen sich aufgrund der moderaten Werte für die Schmelzwärme lediglich als Matrixmaterialien für Phasenwechselcompounds.

Der Zusatz von Graphit zu Paraffin zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Schmelz- und Kristallisationseigenschaften. Während der Zusatz von nanoskaligem Graphit MX200 eine bis zu 12%ige Erniedrigung der Schmelzwärme hervorrief, kam es bei den Compounds mit größeren Graphitpartikeln zu einem bis zu 8%igen Anstieg der Schmelzwärme.

Für die untersuchten Paraffin/Polymer-Compounds wurde nachgewiesen, dass durch die Verwendung von EVA als Matrixmaterial eine signifikante Verbesserung der Schmelzwärme im Vergleich zu Matrixmaterialien ohne Phasenwechsel möglich ist. Für Compounds mit 80 Gew.% Paraffin wurden annähernd die Schmelzwärmen des reinen Paraffins erreicht. Während die Paraffin/EVA-Compounds vielversprechende thermische Eigenschaften zeigten, wurde eine geringe Beständigkeit der Compounds bei Wasserlagerung bei erhöhten Temperaturen festgestellt. Die im Rahmen des Projektes entwickelten und geprüften Paraffin/EVA-Compounds sind deshalb nicht für die Anwendung in Warmwasserspeichern geeignet. Mögliche Problemlösungsansätze stellen eine chemische Anbindung des Paraffins an das EVA oder die Verwendung von vernetzbaren EVA-Typen mit geringeren Vinylacetatgehalten unter 33 % dar.

Für die untersuchten Materialien wurden bei Raumtemperatur und oberhalb der Schmelztemperatur spezifische Wärmekapazitäten von 2 bis 3 J/(gK) gemessen. Für die untersuchten Polymere mit hoher Schmelzwärme wurden im Bereich des Schmelzpeaks höhere spezifische Wärmekapazitäten als für die Paraffine festgestellt. Bezüglich der Änderung des spezifischen Volumens im Schmelzbereich wurden für die Paraffine und für die Poly(α -olefine) sowie für die Polyethylenoxide vergleichbare Werte von etwa 0,12 bis 0,15 cm³/g ermittelt. Deutlich geringere Änderungen des spezifischen Volumens mit Werten kleiner gleich 0,07 cm³/g ergaben sich für die Polymere mit Schmelzwärmen unter 100 J/g. Bezüglich der Wärmeleitfähigkeit im Schmelzbereich ergaben sich für die untersuchten Paraffine und Polymere nur geringfügige Unterschiede; die Werte lagen zwischen 0,17 und 0,24 W/(mK).

Aufgrund der dargelegten Ergebnisse werden die Paraffine Sasol C80 und Sasol 6805 für die weiterführenden Untersuchungen im gegenständlichen Projekt empfohlen. Für diese Werkstoffe wurden gute thermische Eigenschaftsprofile und relativ geringe Materialkosten von 1,2 bis 1,5 Euro/kg identifiziert.

5 Auswahl und Beschreibung der PCM-Materialien für die Verwendung im Projekt

PCM-Materialien sollten grundsätzlich die in Tabelle 2.3 dargestellten Eigenschaften aufweisen, um als Wärmespeichermedium geeignet zu sein. Die Schmelztemperaturen der für das Projekt auszuwählenden Materialien sollten jedenfalls über 50 °C liegen, da die zu entwickelnden Speicher auch für die Warmwasserbereitung eingesetzt werden sollen. Da eines der vorrangigen Ziele, im Zusammenhang mit der latenten Wärmespeicherung und auch in diesem Projekt, die Einsparung von Speichervolumen ist, besteht die Anforderung nach einer hohen Schmelzwärme [kJ/kg] und einer hohen Dichte [kg/m³] bzw. folglich einer hohen volumetrischen Schmelzwärme [kJ/m³].

Ein Ziel des Projektes war die Entwicklung von Phasenwechselmaterialien auf Polymerbasis, die erstmals systematisch für die Anwendung in Wärmespeichern untersucht wurden. Aufgrund der in Kap. 4 dargelegten Ergebnisse bei der Charakterisierung von Polymer-Materialien und im Hinblick auf die Zielsetzung des Projektes wurde aber beschlossen, auf ein Paraffin als PCM zurückzugreifen. Durch das Studium von Literatur und die Teilnahme am IEA SHC Task 32 wurde das Projektteam außerdem auf Salzhydrate aufmerksam, die ebenfalls als Speichermedien im Projekt verwendet wurden. Zusätzlich wurden auch mit dem PCM-Slurry von BASF aus dem EU-Projekt PAMELA (2004) Untersuchungen durchgeführt. Eine Aufstellung der im Projekt verwendeten Materialien mit ihren wichtigsten Stoffdaten erfolgt in Tabelle 5.1, eine Beschreibung und ein Vergleich der einzelnen Materialien erfolgt ebenfalls in diesem Kapitel.

Tabelle 5.1: Stoffdaten der im Projekt verwendeten PCM-Materialien

	Paraffin Sasol 6805	Sodium Acetat Trihydrat	Sodium Acetat Trihydrat + Graphit	PCM Slurry BASF *
Schmelzpunkt / Schmelzbereich [°C]	50-67	58	58	50-63
Schmelzwärme [kJ/kg]	~180 **	~250	~200	~125 **
mittlere Dichte [kg/dm ³]	~0,825	~1,4	~1,3	~0,93
Schmelzwärme [kJ/dm ³]	~145 **	~350	~260	~110 **
c _p [kJ/(kg.K)]	~2,5	~3,5	~3,5	~2,7
Wärmeleitfähigkeit [W/(m.K)]	0,2	~0,4	4-8	

* Stoffwerte bezogen auf Mikrokapseln ohne Wasser

** reine Schmelzwärme ohne sensible Wärmekapazität im Schmelzbereich

Paraffine zeichnen sich im Allgemeinen vor allem durch ihre sehr gute Zyklenstabilität aus, d.h. sie können sehr viele Phasenwechsel-Zyklen durchlaufen, ohne ihre thermischen Eigenschaften zu verändern. Allerdings weisen sie eine vergleichsweise geringe Schmelzwärme und Dichte auf. Dagegen besitzen Salzhydrate eine deutlich höhere Schmelzwärme und spezifische Wärmekapazität. Das Problem bei Salzhydraten liegt vor allem in ihrer Korrosivität und der Zyklenstabilität, die oft nur unter Einhaltung bestimmter Kriterien sichergestellt werden kann. Ein weiterer Nachteil der meisten Salzhydrate ist ihre Neigung zur Unterkühlung. Dies bedeutet, dass das Material beim Abkühlen aus dem flüssigen Zustand nicht bei der eigentlichen Schmelztemperatur kristallisiert, sondern erst bei einer Temperatur, die teilweise weit tiefer liegt. Das Ausmaß der Unterkühlung kann allerdings durch die Beimischung von so genannten Keimbildnern stark reduziert werden.

Auch bei dem im Projekt verwendeten Salzhydrat Natrium Acetat Trihydrat (mit Keimbildnern) tritt beim Abkühlen eine Unterkühlung auf. Abbildung 5.1 zeigt einen Vergleich der Temperatur-Enthalpie-Funktionen beim Aufheizen und Abkühlen. Diese wurden mit der so genannten T-History-Methode (Marín et al., 2002, Sandnes et al., 2006) am Institut für Wärmetechnik gemessen. Es zeigt sich eine Unterkühlung des Materials von ca. 5-8 K. Nach dem Einsetzen der Kristallisation steigt die Temperatur wieder an, erreicht aber nicht ganz die Schmelztemperatur. Den Effekt, dass die Schmelztemperatur beim Kristallisieren nicht erreicht wird, nennt man Hysterese. Für das angestrebte Anwendungsgebiet ist das Ausmaß der Unterkühlung bei Natrium Acetat Trihydrat akzeptabel. Es muss allerdings darauf geachtet werden, dass bei Verwendung dieses Materials im Speicher, beim Entladen Temperaturen verwendet werden, die tiefer liegen als die Temperatur, bei der die Kristallisation des PCM einsetzt.

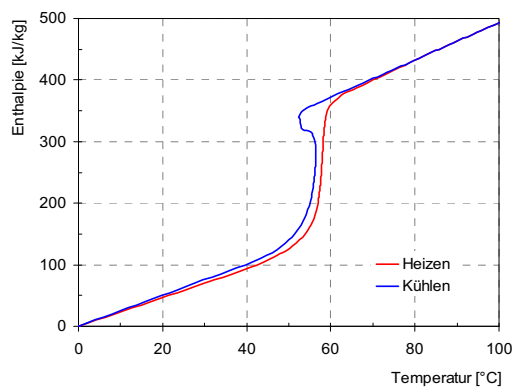


Abbildung 5.1: Vergleich der Temperatur-Enthalpie-Funktion von Natrium Acetat Trihydrat beim Aufheizen und Abkühlen

Wie bereits in Kap. 2 erläutert, ist ein Nachteil fast aller als PCM verwendeten Materialien ihre niedrige Wärme-Leitfähigkeit. Von der deutschen Firma SGL Carbon (www.sglcarbon.de) wurde in Zusammenarbeit mit dem ZAE Bayern (www.zae-bayern.de) ein Compound aus Natrium Acetat Trihydrat und Graphit entwickelt, der den Teilnehmern des IEA SHC Task 32 für die durchgeführten Forschungsarbeiten zur Verfügung gestellt wurde. Durch die Graphit-Matrix soll die Leitfähigkeit des Materials um den Faktor 10-20 erhöht werden (Öttinger, 2004). Als weiterer Vorteil wird durch das Graphitmaterial auch eine Trägerstruktur geschaffen, die eine Entmischung des Salzhydrates verhindert, und somit dessen

Zyklusstabilität gewährleistet. Die Speicherdichte des Materials nimmt aber durch den Graphitanteil von ca. 10 % etwas ab.

Bei dem PCM-Slurry von BASF handelt es sich um ein Paraffin, das in Mikrokapseln mit Durchmessern von 5-10 μm verkapselt ist (siehe Abbildung 5.2). Durch den geringen Durchmesser der Kapseln ergibt sich ein sehr hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis und die geringe Leitfähigkeit des PCMs stellt hinsichtlich der Wärmübertragung kein Problem dar. Die Mikrokapseln werden mit Wasser vermischt, dadurch ergibt sich ein so genanntes PCM-Slurry. Dieses Gemisch stellt ein pumpfähiges Medium dar, das sowohl als Wärmespeicher- als auch als Wärmetransportmedium geeignet ist. Eine Mikroverkapselung von Salzhydraten, mit denen deutlich höhere Speicherkapazitäten erreichbar wären, ist derzeit technisch nicht möglich (Jahns, 2004).

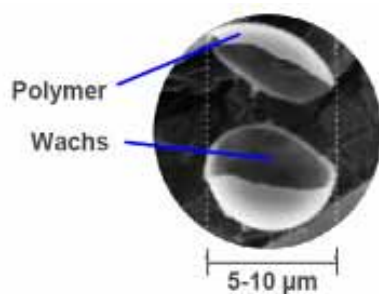


Abbildung 5.2: PCM Mikrokapsel (BASF)

Abbildung 5.3 zeigt die gespeicherte Energie je Masseinheit und je Volumen-Einheit als Funktion der Temperatur für die im Projekt verwendeten Materialien. Die dargestellten Daten wurden ebenfalls mit der T-History-Methode (Marín et al., 2002, Sandnes et al., 2006) gemessen. Die Daten des PCM-Slurry sind dabei für eine Konzentration von 50 % (Massenanteil an Mikrokapseln in Wasser) angegeben, da das Material in dieser Konzentration geliefert wird. Die Speicherkapazität ist durch den hohen Wasseranteil im Vergleich zu den restlichen Materialien deutlich geringer. Das Slurry hat aber den Vorteil, dass es, aufgrund der Verkapselung des PCMs in extrem kleine Mikrokapseln, pumpbar ist.

Bei dem Slurry zeigt sich, wie auch bei dem Paraffin Sasol 6805, ein Schmelzbereich von einigen Kelvin. Dadurch ergibt sich im Vergleich zu Natrium Acetat Trihydrat der Nachteil, dass die Temperatur des Materials beim Phasenwechsel nicht konstant bleibt, und dass zur Nutzung der gesamten Schmelzwärme zumindest dieser Temperaturbereich durchfahren werden muss. Bei Natrium Acetat Trihydrat erfolgt der Phasenwechsel bei einer Temperatur von 58 °C, wobei die Temperatur über den Vorgang des Schmelzens bzw. Erstarrens konstant bleibt. Auch die Speicherkapazität pro Volumen-Einheit ist bei dem Salzhydrat wesentlich höher als bei dem Paraffin und dem PCM Slurry.

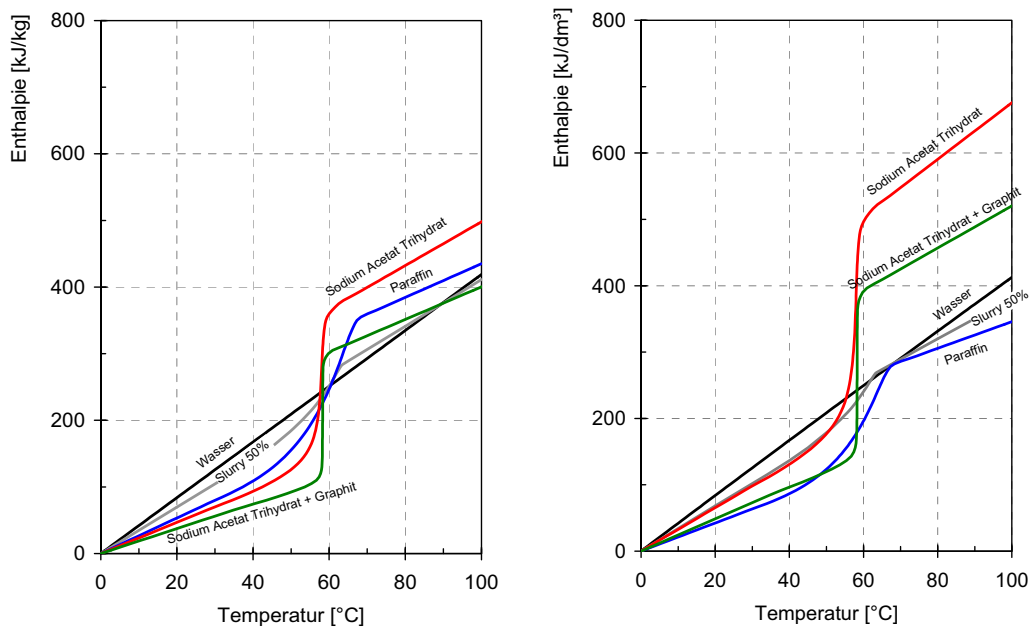


Abbildung 5.3: Enthalpie als Funktion der Temperatur für die verwendeten Materialien, je Masseinheit [kJ/kg] (links) und je Volumen-Einheit [kJ/dm³] (rechts)

Ein wichtiges Kriterium bei der Anwendung von PCMs im Heizungsbereich, ist der Vergleich zur konventionellen sensiblen Wärmespeicherung in Wasser. In Abbildung 5.4 ist die volumetrische Speicherdichte der Materialien im Vergleich zu Wasser als Funktion der Anwendungstemperaturdifferenz dargestellt. Vor allem bei Anwendungen mit kleinen Temperaturdifferenzen um den Phasenwechsel können mit PCMs im Vergleich zu Wasser relativ hohe Speicherdichten erreicht werden. Mit den auf Salzhydraten basierenden Materialien können aufgrund der höheren Schmelzwärme wesentlich höhere Werte erreicht werden als mit dem Paraffin und dem Slurry. Mit steigender Temperaturdifferenz wird der Vorteil gegenüber Wasser bei allen Materialien geringer, da die sensible Wärmespeicherung immer stärker ins Gewicht fällt. Daher ist vor allem bei Anwendungen mit relativ hohen Temperaturdifferenzen nicht nur die Schmelzwärme des Materials, sondern auch die spezifische Wärmekapazität [kJ/(kg.K)] ein wichtiges Kriterium.

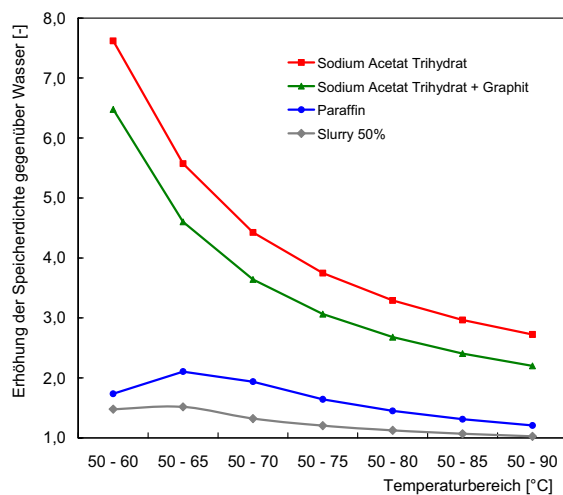


Abbildung 5.4: Speicherdichte pro Volumen-Einheit von verschiedenen Materialien (relativ zu Wasser)

6 Konzeption und Entwicklung von 3-dimensionalen Trägerstrukturen für Phasenwechselmaterialien (Dr. Harald Schobermayr Kunststofftechnik)

6.1 Aufgabenstellung

Für das vorliegende Projekt wurde vom Polymer Competence Center Leoben (PCCL) an die Dr. Harald Schobermayr Kunststofftechnik die Aufgabe übertragen, Prototypen für PCM-Module zu entwickeln und herzustellen, die am Institut für Wärmetechnik der technischen Universität Graz einer messtechnischen Überprüfung und einer rechnerischen Charakterisierung mit Hilfe geeigneter Simulationsmodelle (siehe Kap. 9) unterzogen werden.

Als Geometrie der PCM-Module wurde in Übereinstimmung mit der Modellierung des am Institut für Wärmetechnik entwickelten Simulationsprogrammes eine Zylinderform gewählt. Der Durchmesser der Zylinder sollte auf Grund von Ergebnissen der Simulationsrechnungen ca. 50 mm betragen.

Derartige Module wurden in einen Versuchsspeicher, der am Institut für Wärmetechnik gebaut wurde, zur messtechnischen Auswertung eingesetzt. Dieser Speicher hat eine zylindrische Form, sein Innendurchmesser beträgt 210 mm, die Höhe 1000 mm.

Es wurden jeweils 7 Stück PCM-Module mit der gleichen PCM-Füllung geliefert, wovon ein Modul mit Thermoelementen zur Temperaturmessung an der Zylinderwand und in der Zylindermitte ausgerüstet sein sollte.

Als PCMs waren ursprünglich ein Paraffin (Paraffin Sasol 6850) und ein Salzhydrat (Natrium Acetat Trihydrat) geplant, in weiterer Folge wurde die Versuchsreihe um ein zur Verbesserung der Wärmeleitung mit Graphit versetztes Salzhydrat (ebenfalls Natrium Acetat Trihydrat) erweitert.

6.2 Konzept

Das ursprüngliche Konzept sah vor, als Werkstoff für die Umhüllung der PCMs einen Kunststoff zu verwenden, der auf Grund seiner chemischen Beständigkeit sowohl für Paraffine als auch für Salze geeignet ist. Besonders im Falle des Salzhydrates bieten sich Kunststoffe wegen der guten Korrosionsbeständigkeit an. Um eine günstige Wärmeübertragung zu erzielen, sollte die Wanddicke der Umhüllung so klein wie möglich gehalten werden.

Bei der Wahl des Kunststoffes wurde das Augenmerk in erster Linie auf Eigenschaften wie Chemikalienbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit gelegt. Untersuchungen über das Langzeitverhalten unter Temperaturwechsel wurden im Rahmen des Projekts nicht durchgeführt.

6.3 Ausführung

Die Aufgabenstellung umfasste Konzeption, Konstruktion und Herstellung der Einzelkomponenten für drei Sätze an PCM-Modulen zu je 7 Modulen, wobei jeweils ein Modul pro Satz mit je 8 Stück Thermoelementen zu bestücken war. Um das Handling zu erleichtern und um eine exakte Positionierung der Module zu gewährleisten, war ein entsprechender Aufnahmerahmen mitzuliefern.

Des Weiteren waren alle Geräte und Vorrichtungen, die zum Verfüllen der Module erforderlich waren, vom Auftragnehmer beizustellen bzw. zu konzipieren, konstruieren und anzufertigen.

Vorversuche zur Klärung der Verarbeitbarkeit der PCMs waren teilweise auf Grund fehlender Herstellerangaben unumgänglich.

6.3.1 Folienschlauch-Modul



Abbildung 6.1: Folienmodule mit Paraffinfüllung im festen (links) und flüssigen (rechts) Zustand

Als erster Ansatz zur Herstellung eines zylindrischen PCM-Moduls mit möglichst geringer Wanddicke wurde ein Folienschlauch-Modul gewählt.

Die geringe Wanddicke sollte einerseits eine günstige Wärmeübertragung ermöglichen, der geringe Werkstoffaufwand und die Schlauchkonstruktion mit Schweißverbindung sollten für eine zukünftige Produktion Vorteile in Bezug auf Kosten und Produktion ergeben. Für die Versuche wurde daher ein handelsüblicher Folienschlauch aus Kunststoff verwendet.

Für die Verschweißung des Folienschlauches wurde eine Schweißvorrichtung gebaut, die es ermöglichte, mit Flüssigkeit befüllte Schläuche zu verschweißen. Zur Optimierung der Schweißparameter und der Qualität der Schweißnaht wurden Schweißungen und Dichtheitsproben an mit heißem Wasser befüllten Referenzproben durchgeführt.

Als PCM für die Befüllung des Schlauchmoduls wurde ein Paraffin (Paraffin Sasol 6850) gewählt. Da das Paraffin im flüssigen Zustand ein größeres Volumen aufweist als im festen Zustand, ist die Volumenausdehnung zu berücksichtigen, um ein Bersten des Schlauches während des Phasenwechsels zu verhindern. Aus diesem Grund wurde der Folienschlauch mit flüssigem PCM befüllt und an den Enden verschweißt.

Zu diesem Zweck wurde Paraffin im vorgegebenen Temperaturbereich im temperaturgeregelten Wasserbad aufgeschmolzen, anschließend das gewünschte Volumen im flüssigen Zustand mit Hilfe einer speziell für diesen Zweck konstruierten Abfüll- und Schweißstation volumetrisch in den Schlauch dosiert. Sofort nach der Befüllung wurde der Schlauch verschweißt und anschließend vor der Entformung in einer Kühlstation abgekühlt. Abbildung 6.1 zeigt je ein Folienmodul mit Paraffin im flüssigen und festen Zustand.

Um die Beanspruchung der Module beim Aufschmelzen und Abkühlen zu simulieren, wurden fünf Referenzproben mit einer Zylinderlänge von 20 cm in einem Wasserbad Aufheiz- und Abkühlzyklen unterworfen. Dabei zeigte 1 Modul eine kleine Undichtheit. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob diese auf einen Fehler in der Schweißnaht oder einen Materialfehler in der Folie zurückzuführen war.

Zum gleichen Zeitpunkt wurde auch beschlossen, dass zu den ursprünglich gewählten PCMs eine zusätzliche Versuchsreihe mit Modulen aus einem Salzhydrat-Graphit-Compound durchgeführt werden sollte. Als Vorinformation zu diesem Material wurde mitgeteilt, dass dieses im flüssigen Zustand mechanisch zu verdichten sei. Da dies in den dünnwandigen Schlauchfolien-Modulen nicht durchführbar schien, sollte dieser Werkstoff in Metallrohre eingebracht werden.

Um durch die Fehlersuche und -behebung am Folienschlauch-Modul den Zeitplan der Projektabwicklung nicht zu verzögern, wurde kurzfristig beschlossen, alle Module anstelle von dünnwandigen Schlauch-Modulen als Rohr-Module auszuführen. Somit wurden alle sieben bereits gefertigten mit Paraffin gefüllten Schlauch-Module, aufgrund des ungeklärten Schadensfalles an einem Testmuster aus Sicherheitsgründen erneut eingeschmolzen, um das Paraffin für die Rohr-Module verwenden zu können.

Technische Daten Schlauch-Modul:

Werkstoff:	LDPE
Dicke:	0,1 mm
Breite flach:	80 mm
Schlauchdurchmesser:	ca. 50,9mm
Gesamtlänge:	905 mm
Volumen:	ca. 1625 cm ³
Befüllung:	Paraffin Sasol 6850

6.3.2 Rohr-Modul

Die Rohr-Module mit Paraffin- und Salzhydrat-Füllung wurden aus Kunststoff ausgeführt, für die Variante mit graphitgefüllter Salzfüllung wurde zur Verbesserung der Wärmeleitung eine Konstruktion aus rostfreiem Stahl verwendet.

Rohr-Modul aus Kunststoff

Das Rohrmodul besteht im Wesentlichen aus dem Hüllrohr, welches über zwei Verschlussstopfen verschlossen wird. Diese sind konstruktiv so ausgeführt, dass ein einfacher Einbau in einen Aufnahmerahmen möglich ist, der je sieben Stück Einzelmodule zu einer transportfähigen Einheit verbindet, welcher leicht in den Versuchsspeicher eingesetzt werden kann.

An ihren Enden wurden die Rohre mit Verschlussstopfen verschlossen, die zwei Nuten für O-Ringe zur Abdichtung aufweisen. Für die mit Paraffin gefüllten Rohre wurden Dichtungsringe aus Viton, für die mit Salz gefüllten Rohre Dichtringe aus EPDM verwendet. Die aus PP gedrehten Verschlussstopfen wurden nach dem Zusammenbau mit je 4 Kerbstiften aus rostfreiem Stahl mit der Rohrwand verstiftet, um sie gegen axiale Verschiebung zu sichern.

Die Verschlussstopfen weisen an den Außenseiten zentrale Sacklochbohrungen auf, in welche Zentrierstifte der Befestigungselemente des Aufnahmerahmens eingreifen. Sie ermöglichen einerseits eine radiale Anordnung und Fixierung der Rohrmodule am Aufnahmerahmen und gewährleisten andererseits eine spannungsfreie Kompensation der unterschiedlichen Wärmeausdehnung zwischen Kunststoffrohr und Aufnahmerahmen in axialer Richtung.

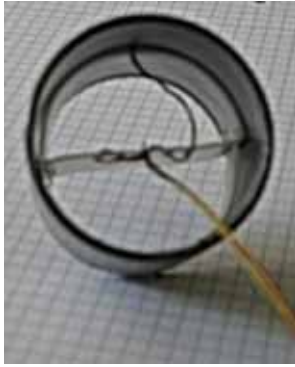


Abbildung 6.2: Klemmring zur Aufnahme der Thermo-elemente im Rohrmodul

Das im Aufnahmerahmen zentral in der Mittelachse angeordnete Rohrmodul ist mit Thermo-elementen ausgestattet. Ein Klemmring aus PP, der sich an die Innenwand des Rohres legt, presst den Fühler eines Thermo-elementes an die Innenseite des Kunststoffrohres, ein weiteres Thermo-element ist mittig auf dem zentralen Mittelsteg des Klemmrings befestigt (siehe Abbildung 6.2). Auf diese Weise kann in der durch die Einbauhöhe des Klemmrings definierten Querschnittsebene die Temperatur an der Wand und in der Rohrmitte gemessen werden. Pro Modul sind 4 Klemmringe mit je 2 Messstellen eingesetzt. Die Messleitungen werden durch eine Bohrung im oberen Verschlussstopfen nach außen geführt. Die Durchführung durch den aus PVC gefertigten Verschlussstopfen ist zur Abdichtung mit Epoxidharz vergossen.

Rohr-Modul mit Paraffinfüllung

Durch die Entscheidung, alle Module als Rohr-Module auszuführen, wurde zwar die für die Schlauch-Modul-Fertigung konzipierte und gebaute Füll- und Schweißvorrichtung samt Kühlung hinfällig, die Vorrichtungen zum Aufschmelzen der Paraffine konnten aber weiterverwendet werden.

Die vorbereiteten Rohre wurden an der Unterseite mit den Verschlussstopfen abgedichtet, anschließend mit flüssigem Paraffin, welches volumetrisch eindosiert wurde, bis 22 mm unter den oberen Rand gefüllt und sofort mit dem Verschlussstopfen an der Oberseite verschlossen. Im verschlossenen Zustand ergab sich eine Luftkammer von 4 mm Höhe zwischen flüssiger Paraffinoberfläche und Unterseite des Verschlussstopfens.

Die befüllten Module wurden bei Raumtemperatur in Luft abgekühlt, wobei keinerlei Verformung an der Außenseite erkennbar war.

Um die Beanspruchung der Module beim Aufschmelzen und Abkühlen zu simulieren, wurden Referenzproben mit einer Zylinderlänge von 20 cm in einem Wasserbad Aufheiz- und Abkühlzyklen unterworfen. Alle Proben erwiesen sich als dicht und zeigten keinerlei Verformung.

Technische Daten Rohr-Modul

Rohrabmessung:	50 x 1,8 mm (Außendurchmesser x Wanddicke)
Gesamtlänge:	905 mm
Volumen:	1567 cm ³
Rohrwerkstoff:	PP
Verschlussstopfen:	PP / PVC
Befüllung:	Paraffin Sasol 6850
Masse Modul leer	320 g
Masse PCM im Modul:	1150 g
Liefermenge:	6 Stück
	1 Stück mit 8 Thermo-elementen

Rohr-Modul mit Salzfüllung

Laut Herstellerangabe ist beim Erwärmen und Verfüllen des Salzes ein Wasserverlust zu vermeiden. Aus diesem Grund war für das Aufschmelzen ein größeres temperaturgeregeltes Wasserbad erforderlich, da die Gesamtmenge im geschlossenen Originalgebinde aufzuschmelzen war. Die Dosierung und Befüllung der Module machte ebenfalls eine Umstellung auf ein geschlossenes System erforderlich, um Wasserverlust zu vermeiden.

Das im Wasserbad im Originalgebinde zur Gänze aufgeschmolzene Natrium Acetat Trihydrat wurde im Originalgebinde in eine Temperierkammer der Dosier- und Abfüllstation eingebracht und von dort im flüssigen Zustand über eine Schlauchleitung volumetrisch in die Rohr-Module verfüllt.

Der weitere Ablauf bis zum Verschluss der Module gleicht dem der Module mit Paraffinfüllung. Die befüllten Module wurden bei Raumtemperatur in Luft abgekühlt, wobei keinerlei Undichtheiten oder Verformungen auftraten.

Technische Daten Rohr-Modul

Rohrabmessung:	50 x 1,8 mm (Außendurchmesser x Wanddicke)
Gesamtlänge:	905 mm
Volumen:	1567 cm ³
Rohrwerkstoff:	PP
Verschlussstopfen :	PP / PVC
Befüllung:	Sodium Acetat Trihydrat
Masse Modul leer	320 g
Masse PCM im Modul:	1770 g
Liefermenge:	6 Stück
	1 Stück mit 8 Thermoelementen

Rohr-Modul aus Stahl

Da der Graphit/Salzhydrat-Compound im Vergleich zu den anderen verwendeten PCM-Materialien eine um den Faktor 10-20 höhere thermische Leitfähigkeit aufweist, wurde beschlossen, dieses Material in Metall-Module zu verpacken. Durch eine Kunststoff-Modulwand würde die höhere Leitfähigkeit des Materials im Modul durch die niedrige Leitfähigkeit des Kunststoffes insgesamt nicht den erwünschten Vorteil bringen.

Am unteren Ende des Rohres ist ein Boden aus Stahl verschweißt, der mittig eine Hülse für den Zentrierstift des Befestigungselementes trägt. Am oberen Ende ist das Rohr mit einem Verschlussstopfen verschlossen, der zwei Nuten für O-Ringe zur Abdichtung aufweist. Es werden Dichtringe aus EPDM verwendet. Die aus rostfreiem Stahl gedrehten Verschlussstopfen wurden nach dem Zusammenbau mit je 4 Kerbstiften aus rostfreiem Stahl mit der Rohrwand verstiftet, um sie gegen axiale Verschiebung zu sichern.

Die Verschlussstopfen weisen an den Außenseiten zentrale Sacklochbohrungen auf, in welche Zentrierstifte der Befestigungselemente des Aufnahmerahmens eingreifen. Sie ermöglichen eine radiale Anordnung und Fixierung der Rohrmodule am Aufnahmerahmen .

Das am Stativ zentral in der Mittelachse angeordnete Rohrmodul ist mit Thermoelementen ausgestattet. Die Thermoelemente zur Messung der Rohrwandtemperatur sind an der Außenseite des Rohres in definierten Abständen aufgelötet. Die Thermoelemente der entsprechenden Messstellen zur Messung der Temperaturen in der Rohrmitte sind an der Außenseite eines axial angeordneten Kunststoffrohres in den korrespondierenden Höhen angebracht. Dieses mit Thermoelementen bestückte Rohr (Durchmesser 6 mm) wurde nach der Bestückung des Moduls mit Tabletten (siehe unten), die eine zentrale Bohrung aufweisen, nachträglich mittig eingeschoben. Die Messleitungen sind im Rohr nach oben und durch eine Bohrung im oberen Verschlussstopfen nach außen geführt. Die Durchführung durch den aus PVC gefertigten Verschlussstopfen ist zur Abdichtung mit Epoxidharz vergossen.



Abbildung 6.3: Modul mit Salzhydrat-Graphit-Tabletten vor der Befüllung

Die Rohr-Module aus Stahl sind mit dem für die Rohrmodule aus Kunststoff in Bezug auf ihre Befestigung im Aufnahmerahmen kompatibel und können jederzeit gegeneinander ausgetauscht werden.

Über die Handhabung der graphitgefüllten Salzfüllung während der Verarbeitung waren nur wenige Hinweise bekannt, auch die Herstellerangaben waren nur sehr allgemein gehalten. Daher wurde über Vorversuche nach einer befriedigenden Methode gesucht, um die Rohr-Module befüllen zu können.

Im Anlieferungszustand lag das graphitgefüllte Salzhydrat in Form eines Granulates mit unregelmäßiger Kornverteilung vor, die von Feinanteil in Staubform bis zu Korngrößen von mehreren Millimetern (max.ca. 8–10 mm) reichte. Auch bei diesem Material war während des Aufschmelz- und Verarbeitungsprozesses Wasserverlust zu vermeiden, was geschlossene Systeme voraussetzt. Das Gleiche gilt auch für den Mischprozess, der im flüssigen Zustand des Salzes den Graphitanteil gleichmäßig verteilt, und der auch während des Füll- und Dosiervorganges aufrechterhalten werden muss.

Ein weiteres Problem stellt die Verdichtung des Granulates dar, die erforderlich ist, um den Luftanteil zwischen den Granulateilchen zu eliminieren, und somit die Dichte zu erhöhen. Versuche, dies im flüssigen Zustand durchzuführen, zeigten, dass unter Druck zwar die Luft ausgetrieben werden kann, gleichzeitig aber auch das flüssige Salz aus der Graphitmatrix gepresst wird. Dadurch kommt es zu einer Entmischung der beiden Phasen, die die gewünschte gleichmäßige Wärmeleitung teilweise behindert oder gar zur Gänze verhindert.

Um all diese Probleme zu umgehen, wurde ein anderer Lösungsweg eingeschlagen:

Das angelieferte Granulat wurde im festen Zustand zu Formkörpern verpresst, die anschließend in die Rohr-Module eingesetzt werden konnten. Diese Methode erforderte zwar zusätzlich entsprechende Press- und Kalibrierwerkzeuge sowie eine geeignete Vorrichtung zum Verpressen des Granulates in Tablettenform, wies aber in der Verarbeitung große Vorteile auf:

- Verarbeitung des Granulates im festen Zustand
- kein Aufschmelzprozess

- kein Wasserverlust
- kein Entmischungsvorgang
- einfache Reduktion des Luftanteiles
- homogene Eigenschaften über den Querschnitt
- einfache Handhabung bei der Verfüllung

Für die Herstellung der Tabletten wurde ein Presswerkzeug mit 50 mm Innendurchmesser angefertigt, welches die Herstellung von Tabletten mit ca. 50 mm Dicke ermöglichte. Diese Tabletten weiteten sich nach der Entformung im Durchmesser auf ca. 50,2 mm auf, und wurden daher nachträglich in einem entsprechenden Kalibrierwerkzeug auf den exakten Innendurchmesser des Stahlrohres von 50 mm kalibriert. Die auf diese Weise hergestellten Tabletten wurden im Schiebesitz in die Modulrohre eingepresst. Nach dem ersten Aufschmelzen ist ein guter Kontakt des Materials mit der Rohrwand gegeben. In Abbildung 6.3 ist ein Modul mit den Salzhydrat-Graphit-Tabletten vor der Befüllung dargestellt.

Zur Füllung eines Moduls waren je 17 Stück Tabletten erforderlich.

Die Herstellung der Tabletten erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

- Volumetrisches Befüllen des Presswerkzeuges mit Granulat
- Verpressen mit einer Presskraft von 100 kN
- Entformen der zylindrischen Tablette
- Kalibrieren der Tablette auf Innendurchmesser des Modul-Rohres



Abbildung 6.4 Tabletten mit zentraler Bohrung im Modul zur Aufnahme von Thermoelementen (links), Standardmodul mit Tabletten (rechts)

Einen zusätzlichen Arbeitsschritt erforderte die Herstellung der Tabletten für das Modul mit den Temperaturfühlern, da diese zentrisch mit einer Bohrung (6 mm Durchmesser) versehen sein mussten (siehe Abbildung 6.4). Durch diese Bohrung wurde nachträglich das Rohr mit den Thermoelementen eingeschoben.

Da das Metallrohr-Modul im Gegensatz zu den anderen Modulen, die in der flüssigen Phase befüllt wurden, mit Tabletten in fester Form bestückt wurde, musste die Volumenzunahme im flüssigen Zustand berücksichtigt werden. Da hierüber keine zahlenmäßigen Angaben in Erfahrung gebracht werden konnten, wurde die Ausdehnung an einem baugleichen Referenzmodul durch Aufschmelzen seines Inhaltes bestimmt. Zu diesem Zweck wurde ein mit Tabletten bestücktes Modul mit einem verschiebbaren Kolben abgedichtet, um einerseits Flüssigkeitsverlust während des Aufschmelzvorganges zu verhindern, und andererseits an seiner Verschiebung die Volumenausdehnung beurteilen zu können.

Technische Daten Rohr-Modul

Rohrabmessung:	53 x 1,5 mm (Außendurchmesser x Wanddicke)
Gesamtlänge:	905 mm
Volumen:	1708 cm ³

Rohrwerkstoff:	1.4301 (rostfreier Stahl)
Verschlussstopfen :	1.4305 (rostfreier Stahl)
Befüllung:	Natriumacetat mit Graphit
Masse Modul leer	2100 g
Masse PCM im Modul:	1950 g
Liefermenge:	6 Stück
	1 Stück mit 8 Thermoelementen

6.3.3 Aufnahmerahmen

Der Aufnahmerahmen dient zur Aufnahme der Rohr-Module, und verbindet diese zu einer Einheit.

Er soll folgende Anforderungen erfüllen:

- Einfache Montage von sieben Rohr-Modulen im Aufnahmerahmen
- Einfacher Einbau des bestückten Rahmens in den Speicher
- Exakte Positionierung der Module im Speicher
- Möglichkeit zur Verschiebung der Module in radialer Richtung
- Möglichkeit der Austauschbarkeit unterschiedlicher Module
- Ausgleich der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen Stahl/Kunststoff
- Geringer Strömungswiderstand
- Geringes Gewicht
- Rostfreie, stabile Konstruktion

Für den Aufnahmerahmen wurde eine hexagonale Anordnung der Rohr-Module gewählt, wobei das siebte Modul, das mit Thermoelementen bestückt war, in der Mittelachse eingesetzt wird.



Abbildung 6.5: Aufnahmerahmen mit Kunststoff-Rohrmodulen

Im Zentrum des 6-speichigen Sternes an der Ober- und Unterseite des Aufnahmerahmens ist jeweils ein fester Zentrierstift angeordnet, der im Spielsitz in die Deckelbohrung des mittleren Rohrelementes eingeführt wird. An den 6 Speichen sind bewegliche Zentrierstifte für die übrigen Module angeordnet, die mit Inbusschrauben an beliebiger Stelle festgeklemmt werden können, wodurch die Verschiebbarkeit und exakte Positionierung der Module gewährleistet ist. Drei senkrecht angeordnete Verbindungsholme, die mit ihren Querbohrungen auf jede zweite Speiche des oberen und unteren Sternes geklemmt werden, verbinden den bestückten Rahmen zu einer kompakten Einheit. Eine Gewindebohrung im Zentrum des oberen Sternes erlaubt das Einschrauben einer Ringschraube um den Aufnahmerahmen zur Montage in den Speicher heben zu können. Abbildung 6.5 zeigt den Aufnahmerahmen, bestückt mit Kunststoff-Rohrmodulen.

Technische Daten Aufnahmerahmen

Werkstoff:	für alle Komponenten rostfreier Stahl
Einbaudurchmesser:	200 mm
Einbauhöhe:	inkl. Stellschrauben 1000 ± 10 mm
Bestückung:	max. 7 Stück Rohrmodule
Liefermenge:	1 Stück

7 Experimentelle Arbeiten mit verschiedenen PCM-Speichern und Materialien

Am Institut für Wärmetechnik wurden unterschiedliche Arten der Einbindung von PCMs in Wärmespeicher untersucht. Dabei wurden umfangreiche Messungen an drei verschiedenen Speichertypen, von denen zwei im Rahmen des Projekts gebaut wurden, durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die messtechnische Erfassung der Wärmeübertragungsvorgänge im PCM und vom PCM an das jeweilige Wärmetransport-Medium, sowie die Messung der Speicherkapazität der Materialien direkt am Speicher. Weiters wurden die gewonnenen Daten zur Validierung von den am Institut für Wärmetechnik entwickelten Simulationsmodellen für PCM-Speicher verwendet (siehe Kap. 9). Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden laufend bei Meetings des Task 32 sowie auf Tagungen und Konferenzen präsentiert (Heinz et al. 2005, 2006, Schranzhofer et al. 2006, Puschnig et al. 2005).

7.1 PCM Slurry

Im Rahmen des EU-Projektes PAMELA (2004) wurde am Institut für Wärmetechnik ein PCM-Slurry von BASF mit einem mikroverkapselten Paraffin mit einem Schmelzbereich von 50 - 63 °C untersucht. Hier werden die wichtigsten Ergebnisse von Versuchsmessungen mit einem Wärmespeicher und unterschiedlichen Wärmetauschern sowie unterschiedlichen Konzentrationen des Slurry wiedergegeben.

Stoffdaten und erreichbare Speicherkapazitäten

Abbildung 7.1 zeigt die spezifische Enthalpie des PCM-Slurry als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Konzentrationen (Massenanteil an Mikrokapseln in Wasser). Der Nullpunkt der Enthalpie wurde für diese Darstellung auf 40 °C gesetzt. Die Erhöhung der Speicherkapazität pro Volumen-Einheit gegenüber Wasser ist ebenfalls für unterschiedliche Konzentrationen, abhängig vom Anwendungs-Temperaturbereich, dargestellt.

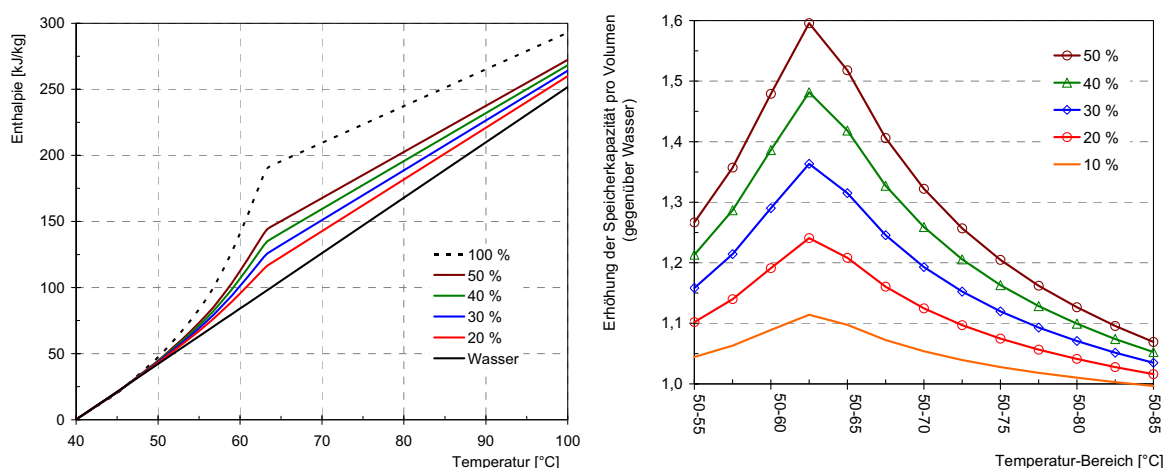


Abbildung 7.1: Spezifische Enthalpie als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Konzentrationen des Slurry (links); Erhöhung der Speicherkapazität pro Volumen-Einheit gegenüber Wasser für unterschiedliche Temperaturbereiche und Konzentrationen des Slurry (rechts)

Messungen mit internem Wärmetauscher

Am Institut für Wärmetechnik wurde ein Versuchsspeicher aus Plexiglas mit einem Volumen von 200 Litern gebaut, der über einen internen Wärmetauscher be- und entladen werden kann. Dieser wurde als Glattrohrwärmetauscher ausgeführt, wie er häufig in Warmwasser- und Heizungs-Pufferspeichern zum Einsatz kommt. Der Wärmetauscher besteht aus einer Spirale aus Kupferrohr mit einem Durchmesser von 35 cm, der Rohrdurchmesser beträgt 20 mm, die Gesamt-Rohrlänge ca. 25 m. Abbildung 7.2 zeigt den Wärmetauscher im Versuchsspeicher.

Da das Slurry vor allem bei Konzentrationen über 30 % sehr hohe Viskositäten aufweist (Egolf et al., 2004), war die Messung des Wärmeüberganges durch Naturkonvektion vom Wärmetauscher auf das Speicherfluid von besonderem Interesse. Um die Temperaturen im Speicherfluid bzw. an der Wärmetauschoberfläche in unterschiedlichen Positionen zu erfassen, wurden insgesamt 16 Thermoelemente in den Speicher eingebaut. Zur Ermittlung der Wärmetauscherleistung wurden die Temperaturen am Wärmetauscherein- und Austritt mittels Pt100-Widerstandssensoren gemessen.



Abbildung 7.2: Glattrohrwärmetauscher im Versuchsspeicher (hier gefüllt mit Wasser)

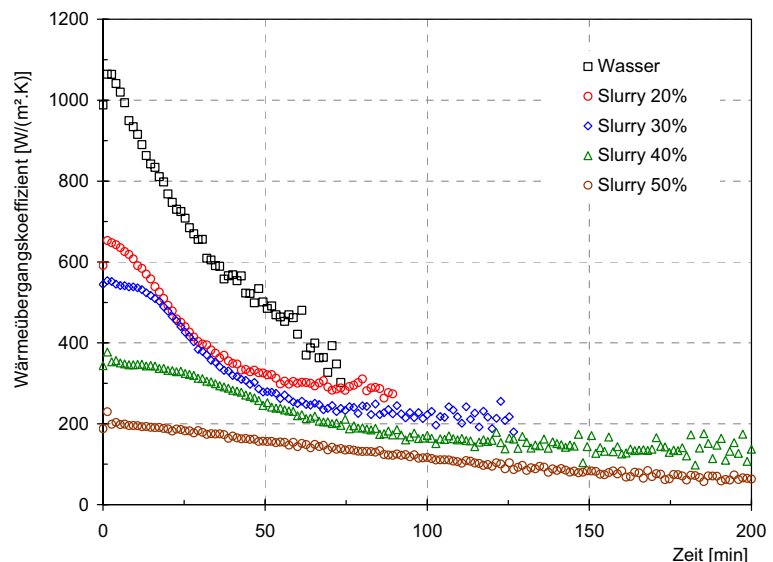


Abbildung 7.3: gemessener Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten (Naturkonvektion) über die Dauer der Beladung des Versuchsspeichers bei unterschiedlichen Speicherfluiden, Durchfluss durch den Wärmetauscher: 1500 l/h

In der durchgeführten Messreihe wurde der Speicher jeweils von einer Ausgangs-Temperatur von 50 °C auf 70 °C aufgeheizt. Der Wärmetauscher wurde dabei in den einzelnen Versuchen von Wasser mit unterschiedlichen Massenströmen und einer konstanten Eintrittstemperatur von 70 °C durchflossen. Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch die ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten bei einem Durchfluss durch den Wärmetauscher von 1500 l/h (Wasser) und unterschiedlichen Fluiden im Speicher. Bei zunehmender Beladung zeigt sich aufgrund der abnehmenden Temperaturdifferenzen zwischen Wärmetauscher und Speicherfluid ein Sinken des Wärmeübergangskoeffizienten. Aufgrund der steigenden Viskosität sinkt der Wärmeübergangskoeffizient mit steigender Konzentration an Mikrokapseln im Wasser, wobei bei der niedrigsten verwendeten Konzentration von 20 % der Wärmeübergang nur ca. halb so groß ist wie bei Wasser.

Messungen mit externem Platten-Wärmetauscher

Mit einem Platten-Wärmetauscher sollte ermittelt werden, wie sich der Wärmedurchgangskoeffizient (k -Wert [$W/(m^2 \cdot K)$]) ändert, wenn der Wärmetauscher auf einer Seite von einem Slurry durchflossen wird. Der verwendete geschraubte Platten-Wärmetauscher besteht aus 9 Platten (160 mm Breite, 745 mm Länge) und hat eine Gesamt-Wärmeübertragungsfläche von $0,49 \text{ m}^2$.

Als Referenzfall wurde der Wärmetauscher in der ersten Messreihe auf beiden Seiten mit Wasser durchflossen. Danach wurden auf der kalten Seite des Wärmetauschers Slurries mit unterschiedlichen Konzentrationen an Mikrokapseln verwendet. Es wurden jeweils Messungen mit 2 verschiedenen Massenströmen auf der warmen und 5 verschiedenen Massenströmen auf der kalten Seite des Wärmetauschers durchgeführt.

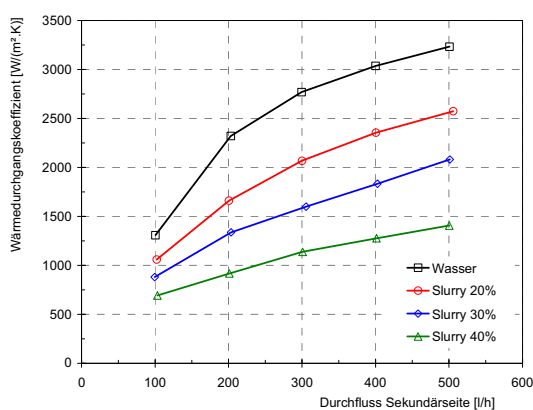


Abbildung 7.4: k -Wert des Wärmetauschers für Wasser und unterschiedliche Konzentrationen des Slurries als Funktion des sekundärseitigen Durchflusses, primärseitiger Durchfluss Wasser mit 400 l/h

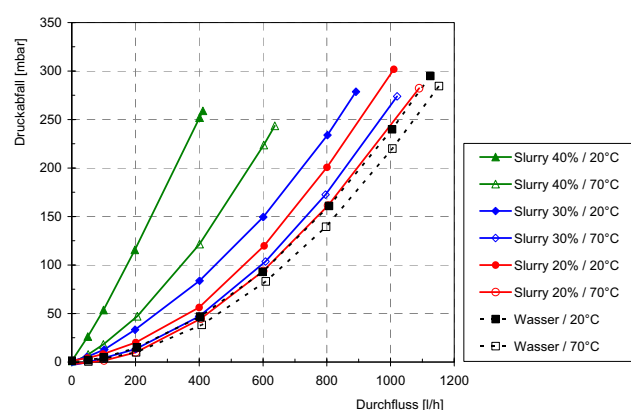


Abbildung 7.5: Druckabfall über den Wärmetauscher für Wasser und verschiedene Konzentrationen des Slurries bei unterschiedlichen Temperaturen als Funktion des Durchflusses

Die aus den Messungen ermittelten k -Werte sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Der Wärmeübergang auf der Sekundärseite verschlechtert sich, aufgrund der höheren Viskosität und der schlechteren thermischen Leitfähigkeit des Fluides mit zunehmender Konzentration. Dadurch sinkt der k -Wert. Bei der niedrigsten verwendeten Konzentration von 20 % ist der k -Wert ungefähr um 30 % niedriger als bei Wasser, bei einer Konzentration von 40 % sinkt er auf weniger als die Hälfte.

Der Druckverlust über den Plattenwärmetauscher wurde ebenfalls für unterschiedliche Slurry-Konzentrationen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Bemerkenswert ist zum einen der große Unterschied zwischen den Konzentrationen von 30 % und 40 %, der auf den großen Unterschied in der Viskosität zurückzuführen ist, und zum anderen auch die starke Temperaturabhängigkeit des Druckverlustes (zurückzuführen auf die hohe Temperaturabhängigkeit der Viskosität). Zum Pumpen des Slurries ist eine Konzentration von 30 % vertretbar, bei einer Konzentration von 40 % treten bereits sehr hohe Druckverluste auf.

Schlussfolgerungen

Das Slurry weist bei Konzentrationen über 30 % sehr hohe Viskositäten auf, und ist daher nicht mehr gut pumpbar. Die Speicherkapazität bei einer Konzentration von 30% und darunter ist im Vergleich zu Wasser, bei im Heizungsbereich üblichen Temperaturdifferenzen von 10 – 30 K nicht wesentlich

höher. PCM-Slurries auf Basis von mikroverkapselten Paraffinen sind daher eher für die Kältetechnik interessant, da hier mit wesentlich geringeren Spreizungen gearbeitet wird. Eine Mikroverkapselung von Salzhydraten, die deutlich höhere Speicherkapazitäten aufweisen als Paraffine, ist derzeit technisch nicht möglich (Jahns, 2004).

Beim hier verwendeten PCM-Slurry treten bei längeren Stillstandsphasen (mehrere Wochen) auch dadurch Probleme auf, dass sich die Mikrokapseln aufgrund der etwas geringeren Dichte nach oben absetzen. Dies führte bei den Versuchen zur Bildung einer festen Schicht aus Mikrokapseln im oberen Teil des Wärmespeichers, und kann bei sehr langen Stillstandsphasen auch eine Verstopfung von Ventilen und Rohrleitungen verursachen.

Aus diesen Gründen wurde das PCM-Slurry für die weiteren Untersuchungen in diesem Projekt nicht mehr in Betracht gezogen.

7.2 PCM-Speicher mit zylindrischen PCM-Modulen

Versuchsaufbau

Ein zweiter Ansatz für die Integration von PCMs in Wärmespeicher, der im Rahmen des Projekts untersucht wurde, ist die so genannte Makroverkapselung. Dabei werden PCMs in Module verpackt, wobei vor allem kugelförmige und, wie in unserem Fall, zylindrische Geometrien verwendet werden. Diese Module können in konventionelle Wasserspeicher integriert werden, wobei die Modul-Hülle als Wärmetauscher zwischen dem PCM und dem umgebenden Speicherfluid dient. Im Projekt wurden zylindrische Module mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 905 mm verwendet. Es wurden 3 Sätze zu je 7 Modulen, die jeweils mit unterschiedlichen PCMs gefüllt waren, vermessen. Der Aufbau und die Herstellung der Module ist in Kap. 6 ausführlich beschrieben.

Durch die Integration der PCMs in den Speicher soll die Speicherkapazität erhöht werden, um das Speichervolumen für die zu untersuchenden Anwendungen verringern zu können. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die erzielbare Entladeleistung gelegt werden, insbesondere da auch die Anwendung des Speichers zur Warmwasserbereitung angedacht ist.

Die Module wurden in einen zylindrischen Versuchsspeicher aus rostfreiem Stahl mit einem Volumen von ca. 34 Liter (Innendurchmesser 210 mm, Höhe 1000 mm) eingebaut. Der Speicher wird durch je einen Anschluss am Deckel und am Boden be- und entladen. Durch die 7 eingebauten PCM-Module ergibt sich ein PCM-Volumen-Anteil von ca. 30 %. Die theoretischen Speicherkapazitäten des Versuchsspeichers (aufgrund der Stoffdaten aus Abbildung 5.3 und des PCM-Volumen-Anteiles von 30 %) für die drei verwendeten PCMs, Paraffin Saso 6805, Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound, sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Abhängig vom Durchmesser der PCM-Module könnten höhere PCM-Volumen-Anteile erreicht werden, was auch zu einer Erhöhung der Speicherkapazität führen würde.

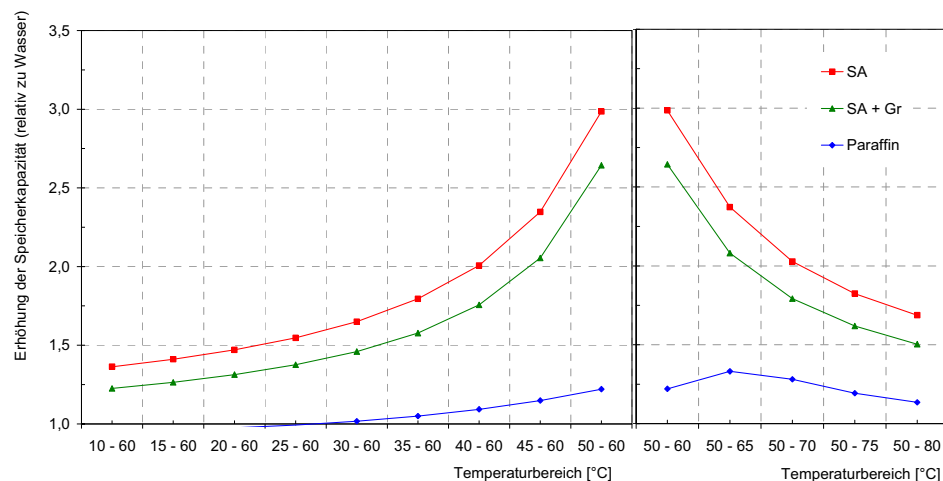


Abbildung 7.6: theoretische Speicherkapazität des Versuchsspeichers abhängig vom Temperaturbereich mit unterschiedlichen PCM-Materialien bei einem PCM-Volumen-Anteil von 30 %,

Im Speicher werden in vier verschiedenen Höhen je vier Temperaturen über Thermolemente gemessen:

- die Temperatur im Wasserraum an zwei Stellen
- die Temperatur in der Mitte eines PCM-Moduls

- die Temperatur an der Oberfläche eines PCM-Moduls

Bzgl. der Temperaturen an der Oberfläche des PCM-Moduls muss angemerkt werden, dass bei den Modulen mit Paraffin und Natrium Acetat Trihydrat (Kunststoffmodule), die Temperatursensoren aus konstruktiven Gründen (siehe Kap. 6) an der Innenseite des Moduls platziert wurden. Bei den Modulen mit dem Natrium Acetat Trihydrat Graphit Compound (Metallmodule) wurden die Sensoren an der Außenseite der Modulwand angelötet.

Die Ein- und Austrittstemperaturen in den Speicher wurden über Pt100-Widerstandssensoren gemessen. Der Versuchsspeicher und dessen schematischer Aufbau ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Die Pfeile kennzeichnen dabei die Ebene, für die die Speicher-Wassertemperatur, die Oberflächentemperatur am PCM-Modul sowie die Temperatur in der Mitte des PCM-Moduls in Abbildung 7.8 bis Abbildung 7.10 dargestellt sind.

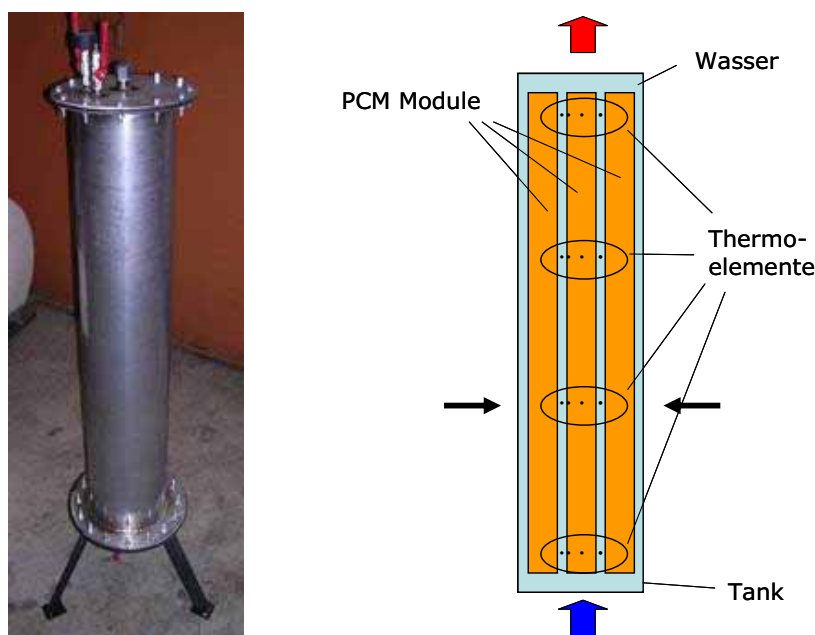


Abbildung 7.7: der Versuchsspeicher (hier ohne Wärmedämmung) und dessen schematischer Aufbau

Durchgeführte Messungen

Ziel der Untersuchungen war zum einen die Bewertung der mit den Materialien erzielbaren Entladeleistung, sowie der erreichbaren Speicherkapazität, und zum anderen sollte eine Datengrundlage für die Validierung des am Institut für Wärmetechnik entwickelten PCM-Speichermodells geschaffen werden.

In den hier dargestellten Versuchen wurde der Speicher über die Anschlüsse am Deckel und am Boden mit einem konstanten Massenstrom von 100 kg/h (Wasser) und einer konstanten Vorlauftemperatur von ca. 50 °C entladen. Die Ausgangsbedingung war dabei jeweils eine (ungefähr) homogene Temperatur des gesamten Speichers von 70 °C.

Die Ergebnisse eines Entladeversuches mit dem Paraffin als PCM sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Zu Beginn des Versuches wird das heiße Wasser vom von unten in den Speicher dringenden kälteren Wasser verdrängt. Dadurch ergibt sich über ca. 15 Minuten eine konstante, relativ hohe Leistung. Durch das kältere Wasser im Speicher werden nun die PCM-Module entladen. Dies geschieht aber mit einer niedrigen Leistung, sichtbar am starken Leistungsabfall nach ca. 15 min, und dem relativ kleinen

Temperaturhub zwischen Vor- und Rücklauf. Der Hauptgrund dafür ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit des PCMs, die man auch an dem sehr hohen Unterschied zwischen den Temperaturen an der Oberfläche und der Mitte der PCM-Module erkennen kann. Nach ca. 100 min ist der Temperaturhub zwischen dem Speicherein- und Austritt schon nahezu Null, da die Verluste des Speichers an die Umgebung den Wärmefluss aus den Modulen übersteigen, obwohl die Temperatur in der Mitte der Module noch über 60 °C beträgt. Nachteilig wirkt sich auch die Tatsache aus, dass das Paraffin einen Phasenwechsel-Bereich von mehreren K aufweist, da die Leistung dadurch über den Phasenwechsel nicht konstant bleiben kann.

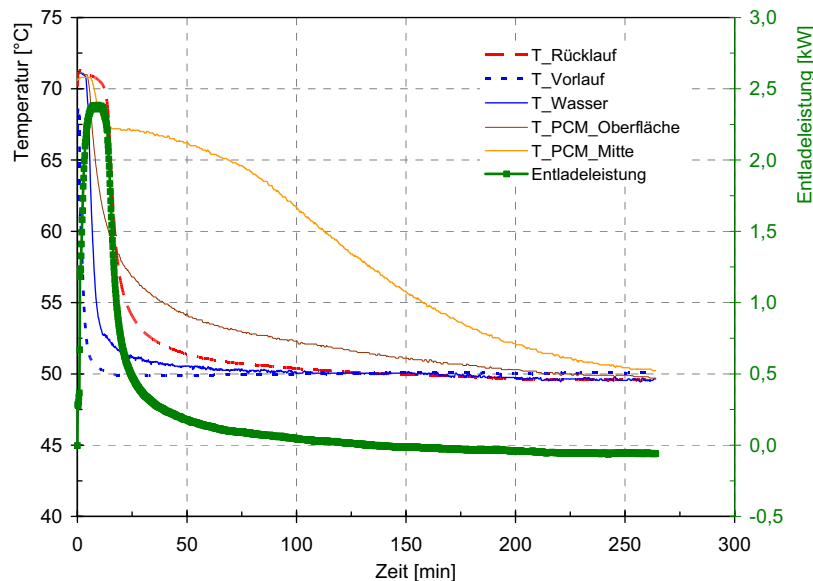


Abbildung 7.8: Entladung des Speichers mit Paraffin als PCM; Verlauf der Vor- und Rücklauftemperatur und der Entladeleistung; Verlauf der Wassertemperatur, der Temperatur auf der Oberfläche des PCM -Moduls und der Temperatur in der Mitte des PCM-Moduls auf der in Abbildung 7.7 gekennzeichneten Höhe im Speicher

Mit Natrium Acetat Trihydrat als PCM ist die Entladeleistung etwas höher, insgesamt allerdings immer noch sehr niedrig (siehe Abbildung 7.9). Durch die höhere Speicherkapazität des Materials im Vergleich zu Paraffin und durch die Temperaturkonstanz beim Phasenwechsel, bleibt die Entladeleistung bis zum Ende der Entladung positiv. In den Temperaturverläufen wird die Unterkühlung des Materials sichtbar, wobei die PCM-Temperatur nach dem Einsetzen des Kristallisationsvorganges wieder fast auf die Schmelztemperatur ansteigt. Durch die Unterkühlung des Materials entsteht auch ein lokales Minimum der Entladeleistung.

Beim Entladevorgang mit dem Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound, der eine um den Faktor 10-20 höhere Leitfähigkeit aufweist, als die anderen Materialien, zeigt sich ein wesentlich höherer Temperaturhub, der über die Dauer des Kristallisationsvorganges auch annähernd konstant bleibt. Die Dauer des Entladevorganges beträgt im Vergleich zu dem Material ohne Graphit, wie in Abbildung 7.10 ersichtlich, weniger als die Hälfte. Die Temperaturdifferenz zwischen der Moduloberfläche und der Modulmitte ist wesentlich geringer als bei dem Material ohne Graphit-Zusatz. Auch hier zeigt sich eine Unterkühlung von einigen Kelvin, mit einem Temperaturanstieg beim Einsetzen der Kristallisation.

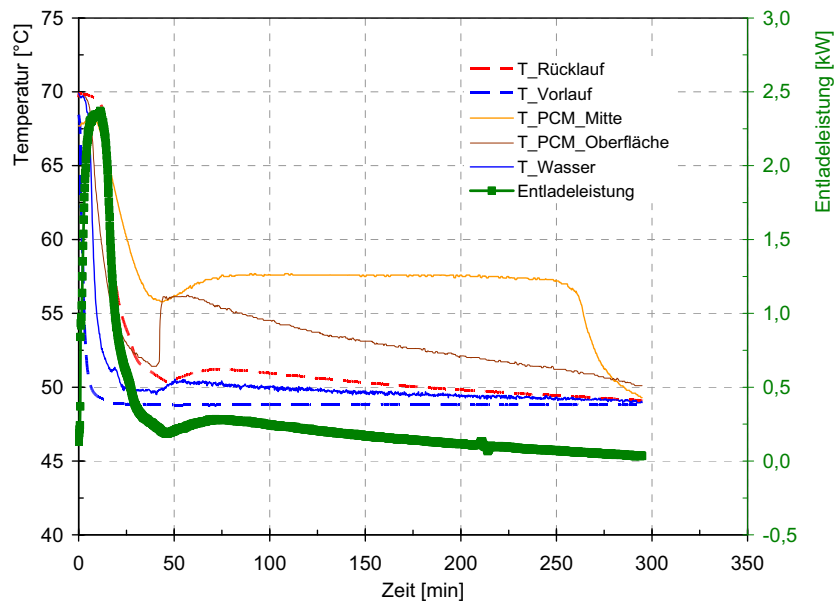


Abbildung 7.9: Entladung des Speichers mit Natrium Acetat Trihydrat als PCM; Verlauf der Vor- und Rücklauf­temperatur und der Entladeleistung; Verlauf der Wassertemperatur, der Temperatur auf der Oberfläche des PCM-Moduls und der Temperatur in der Mitte des PCM-Moduls auf der in Abbildung 7.7 gekennzeichneten Höhe im Speicher

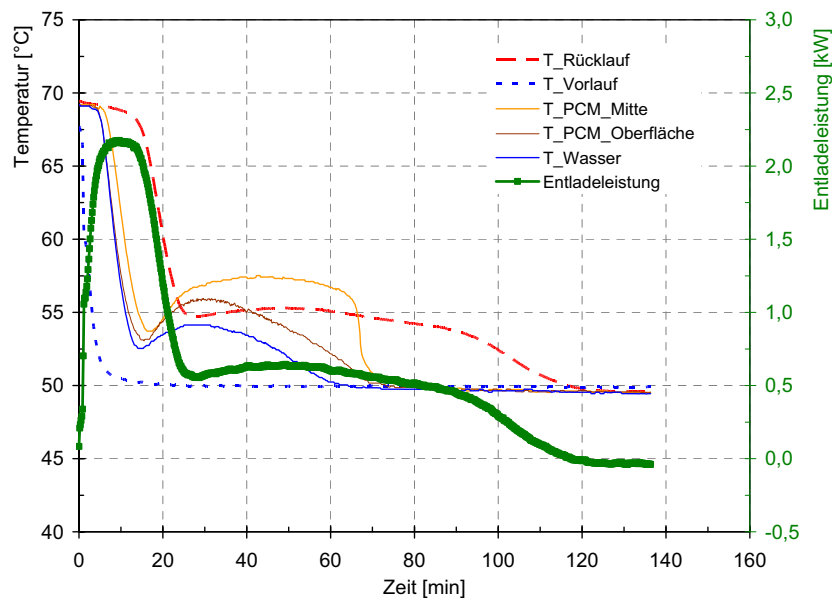


Abbildung 7.10: Entladung des Speichers mit dem Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound als PCM; Verlauf der Vor- und Rücklauf­temperatur und der Entladeleistung; Verlauf der Wassertemperatur, der Temperatur auf der Oberfläche des PCM-Moduls und der Temperatur in der Mitte des PCM-Moduls auf der in Abbildung 7.7 gekennzeichneten Höhe im Speicher

Abbildung 7.11 zeigt zur besseren Vergleichbarkeit die Entladeleistung bei den Versuchen mit einem reinen Wasser-Speicher und mit unterschiedlichen PCM-Materialien in einem Diagramm. In dieser Darstellung wurden die Verluste des Speichers aus der Entladeleistung herausgerechnet.

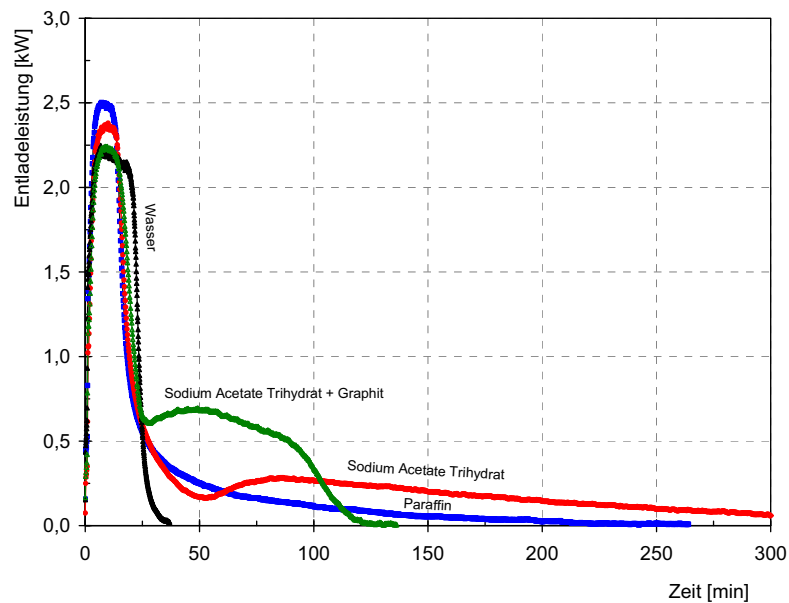


Abbildung 7.11: Entladeleistung bei Verwendung eines reinen Wasser-Speichers sowie bei unterschiedlichen PCM-Materialien

Da mit dem Graphit-Compound die besten Ergebnisse erzielt wurden, wurden mit diesen Modulen weitere Messungen mit unterschiedlichen Vorlauftemperaturen und Massenströmen durchgeführt. Abbildung 7.12 zeigt exemplarisch die Entladeleistung und die Rücklauftemperatur aus dem Speicher, bei einer Vorlauftemperatur von 30 °C und unterschiedlichen Massenströmen. Auch hier ist selbst bei relativ hohen Massenströmen eine Austrittstemperatur von über 50 °C möglich.

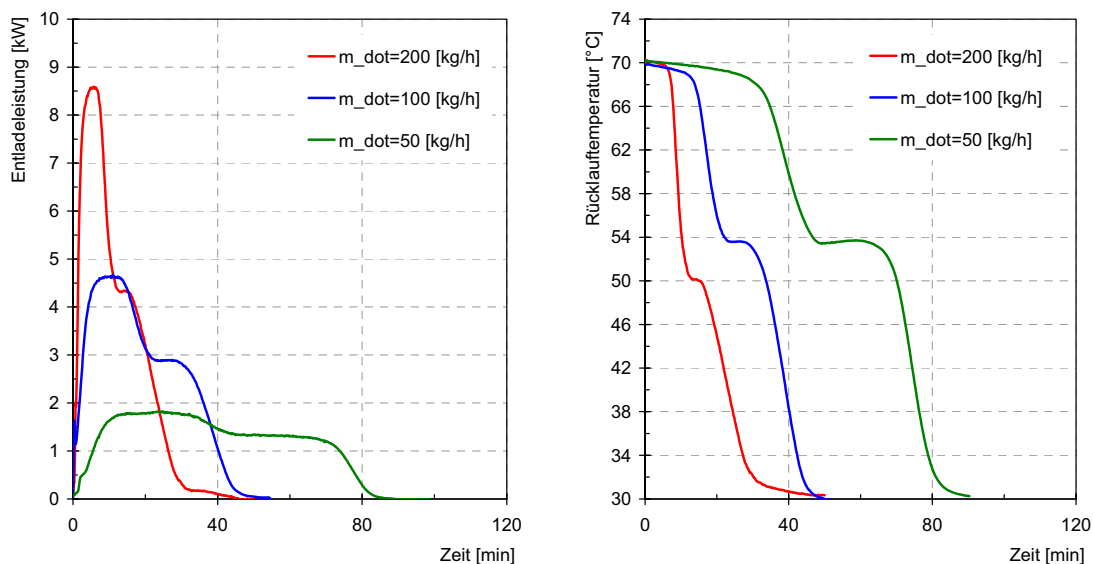


Abbildung 7.12: Entladeleistung (links) und Rücklauftemperatur (rechts) mit dem Natrium Acetat Trihydrat Compound bei einer Vorlauftemperatur von 30 °C und unterschiedlichen Massenströmen

Um zu überprüfen, ob die Speicherkapazitäten der Materialien, die mit kleinen Proben (wenige Gramm) gemessen wurden (siehe Abbildung 5.3), auch im größeren Maßstab erreicht werden, wurden Messungen der Speicherkapazität direkt am Versuchsspeicher durchgeführt.

Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

- genaue Bestimmung der Massen der im Speicher integrierten Speichermaterialien, sowie des Speichermantels
- Bestimmung der Speicherverluste
- Anfangsbedingung: konstante Temperatur des kompletten Speichers
- Integrieren der Be- bzw. Entladeleistung über die Versuchszeit
- Berücksichtigung der Speicherverluste und der Speicherkapazitäten des Speichermantels und des PCM-Modulmaterials
- Randbedingung für Versuchsende: konstante Temperatur des kompletten Speichers
- Vergleich der gemessenen Speicherkapazität mit der theoretisch zu erwartenden Speicherkapazität aufgrund des im Versuch durchfahrenen Temperaturbereiches, der Stoffwerte des verwendeten PCMs und der Stoffwerte von Wasser

Abbildung 7.13 zeigt als Beispiel die Ergebnisse bei der Verwendung des Salzhydrat-Graphit-Compounds. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den theoretischen Werten ist zufrieden stellend. Auch mit Paraffin und mit Natrium Acetat Trihydrat wurden gute Ergebnisse erzielt.

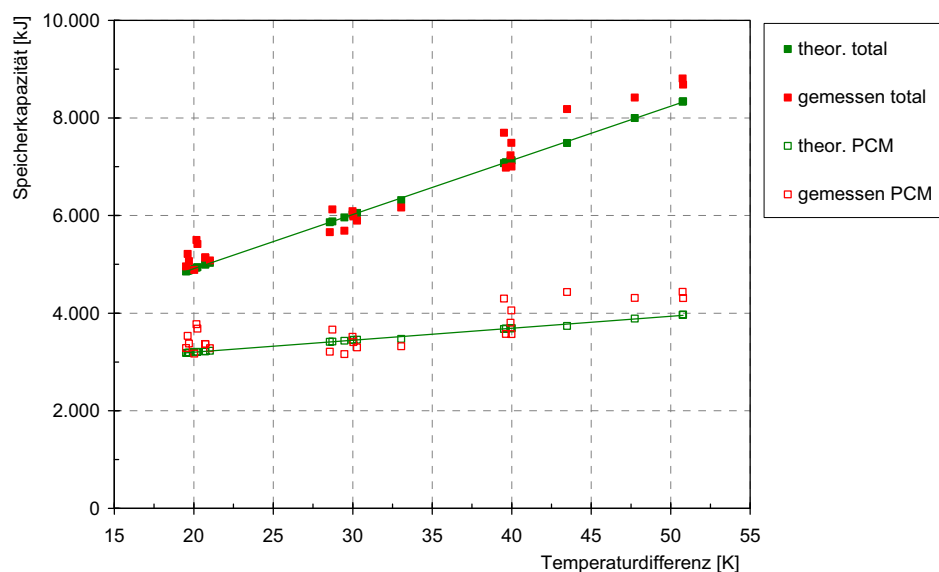


Abbildung 7.13: Vergleich der gemessenen Speicherkapazität des Versuchsspeichers (total: gesamte Speicherkapazität von Wasser+PCM), mit dem Natrium Acetat Trihydrat Graphit-Compound bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen mit den theoretisch zu erwartenden Werten

Schlussfolgerungen

Durch den Einbau von PCM-Modulen in einen Wasserspeicher lässt sich die Speicherkapazität relativ einfach, auch nachträglich, erhöhen. Eine Steigerung der Speicherkapazität im Vergleich zum hier verwendeten Versuchsspeicher ließe sich durch eine Erhöhung des PCM-Volumen-Anteiles realisieren.

Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der PCM-Materialien ist die erzielbare Leistung beim Be- und Entladen und damit das Anwendungsgebiet für derartige Speicher beschränkt. Auch mit dem verwendeten Graphit-Compound können beispielsweise die zur Erzeugung von Warmwasser (im Durchlaufprinzip) notwendigen Leistungen nicht erreicht werden. Eine Möglichkeit zur Steigerung der

Leistung wäre eine weitere Verkleinerung der PCM-Module, um die Distanzen für die Wärmeleitung im PCM zu verkürzen und das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Module zu erhöhen. Dies würde jedoch den Herstellungs-Aufwand und die damit verbundenen Kosten zusätzlich erhöhen.

Bei Kurzzeitspeichern, wie sie im Projekt für die Koppelung mit Heizungskesseln entwickelt werden sollen, ist eine im Verhältnis zur Speichergröße hohe Entladeleistung notwendig, was wiederum gewisse Vorkehrungen hinsichtlich der Modulgröße bzw. der Leitfähigkeit des PCMs erfordert. Bei einer Langzeitspeicherung, wie bei Solaranlagen mit hohen Deckungsgraden, hingegen kann unter Umständen auch mit größeren Modulen bzw. ohne eine Verbesserung der Leitfähigkeit gearbeitet werden.

7.3 PCM-Speicher mit integriertem Wärmetauscher

Ein weiterer Ansatz zur Integration von PCMs besteht darin, das Material direkt in einen Speicher einzubringen und diesen dann über einen geeigneten Wärmetauscher zu be- und entladen. Dabei



Abbildung 7.14: Luft-Heizregister

entfällt der Aufwand für die Verpackung des PCMs in Module und aufgrund der direkten Einbringung sind auch höhere PCM-Anteile im Speicher möglich. Als Wärmetauscher eignen sich z.B. Luft-Heizregister (siehe Abbildung 7.14), die in der Lüftungs- und Klimatechnik für die Konditionierung von Luft verwendet werden. Diese Wärmetauscher weisen eine aufwändige Berippung auf, die die niedrigen Wärmeübergangszahlen auf der Luft-Seite des Wärmetauschers durch eine Vergrößerung der Oberfläche kompensieren soll. Diese Berippung kann aber auch zur Verbesserung der Wärmeübertragung in PCM-Speichern genutzt werden (Stritih, 2003).

Versuchsaufbau

Am Institut für Wärmetechnik wurde im Rahmen des Projektes ein derartiger Versuchsspeicher gebaut und vermessen. Dabei wurde ein handelsüblicher Luft-Wärmetauscher in ein rechteckiges Gehäuse aus Edelstahl eingebaut und dieses mit Natrium Acetat Trihydrat befüllt. Der PCM-Volumen-Anteil beträgt ca. 80 % des gesamten Speichervolumens. Abbildung 7.15 zeigt schematisch den Aufbau des Versuchsspeichers. Da der Speicher drucklos, d.h. in Kontakt mit der Umgebung, betrieben wird, und beim verwendeten PCM ein Wasserverlust zu vermeiden ist, wurde an der Oberfläche des PCMs eine Öl-Schicht aufgebracht, um den direkten Kontakt des Materials mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Die Funktion dieser „Sperrschicht“ wurde in Vorversuchen getestet. Die Speicherkapazität im Vergleich zu Wasser bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen ist in Abbildung 7.16 dargestellt. Dabei entspricht Variante a einem Vergleich mit einem Wasserspeicher, der gleich aufgebaut ist wie der PCM-Speicher (inkl. Wärmetauscher, Luftspalt), Variante b entspricht einem Vergleich mit einem Speicher, der vollständig mit Wasser gefüllt ist. Tabelle 7.1 zeigt die wichtigsten Daten des Speichers.

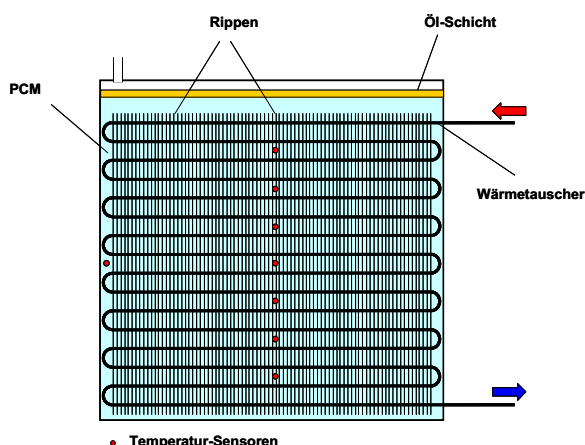


Abbildung 7.15: Schematischer Aufbau des Versuchsspeichers

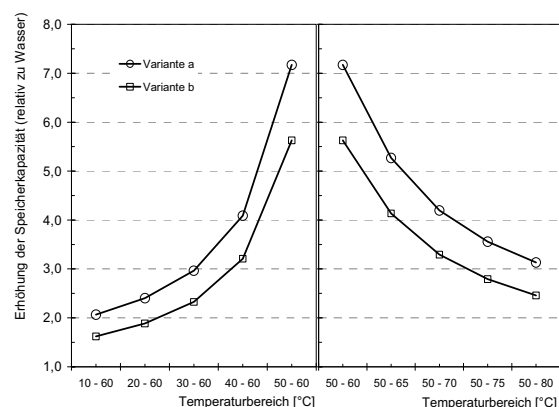


Abbildung 7.16: Speicherkapazität des Versuchsspeichers im Vergleich zu einem Wasserspeicher mit gleichem Volumen

Im Speicher wurden an den in Abbildung 7.15 gekennzeichneten Stellen die Temperaturen im PCM mittels sehr dünnen (0,5 mm) Thermoelementen gemessen. Die Temperatursensoren sind dabei in dem sehr engen Zwischenraum zwischen den Rippen des Wärmetauschers angebracht. Die Messung der Ein- und Austrittstemperaturen in den Speicher erfolgt über Pt100-Widerstandssensoren.

Tabelle 7.1: Daten des Versuchsspeichers

Speicher	
Volumen Speicher	45 l
Masse PCM	45 kg
Masse Öl	1,7 kg
Wärmetauscher	
Durchmesser Kernrohr	11,5 mm
Anzahl der Kernrohre	3
Länge pro Kernrohr	8,5 m
Rippendicke	0,3 mm
Rippenteilung	3,3 mm

Durchgeführte Versuche

In den Versuchen wurde, wie bei dem Speicher mit zylindrischen PCM-Modulen, mit einer konstanten Vorlauftemperatur und einem konstanten Massenstrom be- und entladen.

In Abbildung 7.17 ist als Beispiel ein Entladeversuch mit einem Massenstrom von 600 kg/h und einer Vorlauftemperatur von 25 °C dargestellt. Die Rücklauftemperatur aus dem Speicher liegt über einen Großteil des Entladevorganges über 45 °C, die Entladeleistung beträgt dabei über 15 kW. Die PCM-Temperaturen an den in der Abbildung gekennzeichneten Stellen zeigen eine Unterkühlung des Materials um einige Kelvin, nach dem Einsetzen der Kristallisation steigt die Temperatur wieder annähernd auf die Schmelztemperatur.

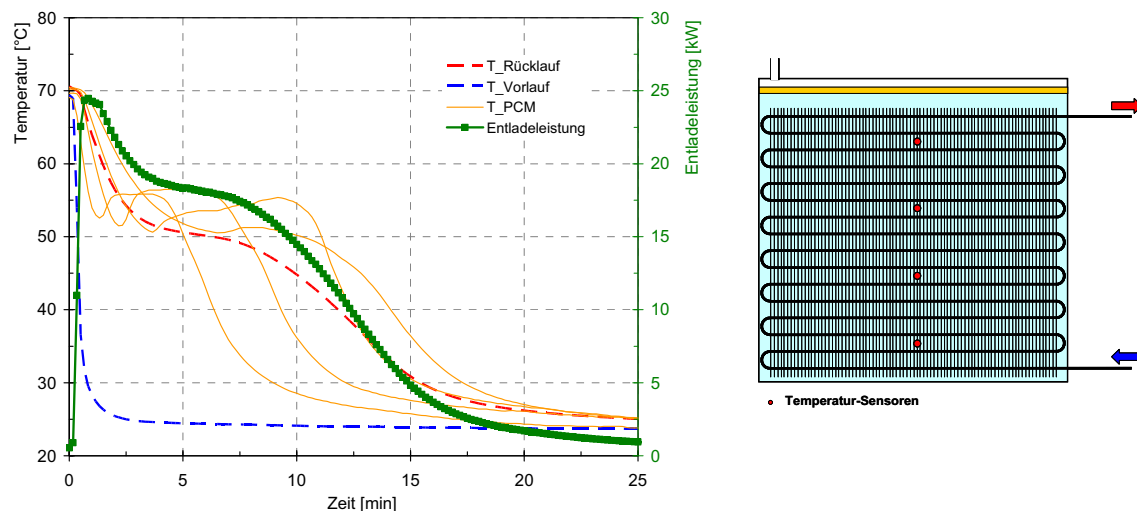


Abbildung 7.17: Entladung des Speichers mit einer Vorlauftemperatur von 25 °C und einem Massenstrom von 600 kg/h (Wasser); Verlauf der Vor- und Rücklauftemperatur und der Entladeleistung; Verlauf der Temperaturen im PCM an den gekennzeichneten Stellen

Mit dem vorhandenen Versuchsaufbau waren leider keine noch höheren Massenströme oder niedrigere Vorlauftemperaturen möglich, Berechnungen mit einem Simulationsmodell, das anhand der vorhandenen Messdaten validiert wurde, zeigen aber, dass auch Leistungen bis zu 30 kW möglich sein

sollten. Daher sollte mit dieser Art von Speicher auch eine Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip möglich sein. Dies wurde, wie in Kap. 9 beschrieben, anhand von Simulationen untersucht.

Schlussfolgerungen

Mit diesem Ansatz können aufgrund der aufwändigen Berippung und der sehr hohen Wärmetauscherfläche wesentlich höhere Leistungen erreicht werden, als bei dem Speicher mit PCM-Modulen. Auch die erreichbare Speicherkapazität ist durch den hohen PCM-Anteil relativ hoch.

Dadurch dass der verwendete Wärmetauscher im Randbereich, an den Biegungen der Wärmetauscherrohre, keine Berippung aufweist, kann das PCM an diesen Stellen aufgrund der unzureichenden Wärmeübertragung nicht optimal genutzt werden. Dies wurde anhand des in diesem Bereich platzierten Thermoelements festgestellt. Der Anteil des Materials in diesem Bereich beträgt bei dem Versuchsspeicher allerdings nur wenige Prozent.

Ein weiteres Problem könnte sich durch die Werkstoffkombination im Speicher ergeben. Luft-Wärmetauscher bestehen normalerweise aus Kernrohren aus Kupfer und Aluminium-Rippen. Aufgrund dieser Kombination von unterschiedlichen Metallen und einem Salzhydrat ist mit Korrosionsproblemen zu rechnen. Der Versuchsspeicher hat zwar die Dauer der Versuche unbeschadet überstanden, allerdings wurde die Korrosionsproblematik im Rahmen dieses Projekts nicht näher untersucht. Eine Studie zum Korrosionsverhalten von Natrium Acetat Trihydrat in Kombination mit unterschiedlichen metallischen Werkstoffen hat eine gute Verträglichkeit mit Aluminium und nicht rostendem Stahl ergeben (Brandt et al., 2004). Eine Lösung könnten daher Wärmetauscher darstellen, die vollständig aus Aluminium oder Edelstahl gefertigt sind. Dahingehende Untersuchungen bleiben aber einem weiteren Projekt vorbehalten.

Grundsätzlich ist dieser Ansatz sehr viel versprechend für Anwendungen, bei denen hohe Leistungen gefordert sind. Dies ist z.B. bei der Koppelung eines Heizungskessels mit einem Speicher zur Reduktion von Taktvorgängen oder bei der Warmwasserbereitung aus einem Pufferspeicher der Fall.

8 Messtechnische Untersuchung zum Emissionsverhalten von Heizkesseln im Taktbetrieb

Bei der vorliegenden Arbeit muss grundsätzlich zwischen den Begriffen stationärer und instationärer Betrieb unterschieden werden. Ein instationärer Betrieb tritt dann auf, wenn die abgenommene Leistung kleiner als die kleinste stationäre Leistung des Kessels ist. Der Kessel arbeitet dabei so lange mit der kleinsten stationären Leistung, bis er eine bestimmte Temperatur (meistens die vorgegebene Solltemperatur plus eine Hysterese) überschreitet. Dann wird der Brenner gestoppt und der Heizkessel kühlt aus. Nach dem Unterschreiten einer bestimmten Temperatur wird wieder gezündet. Diese Betriebsweise bezeichnet man als instationären Betrieb oder Taktbetrieb. Beim stationären Betrieb liefert die Feuerung genau die Leistung, die auf der Abnehmerseite gefordert ist. Diese Art des Betriebes ist nur zwischen der Nennleistung und der kleinsten stationären Teillast des Kessels (meist 30-50% der Nennlast) möglich.

Das Gesamt-Emissionsverhalten von Kesseln hängt sehr stark von der Anzahl dieser Takt-Vorgänge ab, da bei jedem Zyklus zusätzliche Emissionen frei werden.

Im vorliegenden Projekt wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (Eisl, 2006) die Emissionen und der Wirkungsgrad eines Gas- und eines Pelletkessels sowohl im stationären als auch im instationären Betrieb gemessen. Daraus wurden Emissionsfaktoren für CO und HC, bezogen auf Brennstoffenergie, im stationären Betrieb abgeleitet, und die zusätzlichen Emissionen pro Taktzyklus bewertet. Anschließend wurde mit Hilfe von Simulationen festgestellt, wie viele Taktzyklen bei unterschiedlichen Konfigurationen von Heizkessel, Heizungssystem, Gebäude usw. pro Jahr auftreten (siehe Kap 9).

Die wichtigsten Daten der vermessenen Kessel laut Herstellerangaben sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

Tabelle 8.1: Daten der vermessenen Heizkessel

Bezeichnung	Einheit	Gaskessel	Pelletsessel	Bemerkung
Nennwärmeleistung	kW	3,1 - 13	2,9 - 11	Gaskessel bei VL/RL 40/30°C
Regelung		stufenlos modulierend	mehrere Leistungsstufen	
Wirkungsgrad (Bezug H_u)	%	109	91,8	Gaskessel bei VL/RL 40/30°C
Wasserseite				
Wasserinhalt	l	ca. 3	68	Gaskessel geschätzt
Kesseltemperatur	°C	30 - 85	60 - 90	
Minimale Kesseltemp	°C	-	50	
zul Betriebsdruck	bar	3	3,5	
Rauchgasseite				
Abgasmassenstrom	kg/h	4,68 - 23,4	11,8 - 22	
Rauchgasvolumenstrom	m_n^3/h	-	8,7 - 17	
Abgastemperatur	°C	40 - 70	90 - 140	
Zugbedarf	Pa	-	6 - 10	Gaskessel gebläseunterstützt
Restförderhöhe Gebläse	Pa	100	-	Pelletsessel Saugzug
Sonstiges				
Kondenswassermenge	l/h	1,3	-	

Um den Umfang des Berichts in Grenzen zu halten, erfolgt in diesem Teil nur eine Beschreibung der wesentlichen Versuchsbedingungen und Ergebnisse. Für eine detaillierte Auseinandersetzung mit den durchgeführten Arbeiten wird auf (Eisl, 2006) verwiesen.

8.1 Versuchsaufbau

Bei der Messung der im instationären Betrieb auftretenden Emissionen sind vor allem aufgrund der sich im zeitlichen Verlauf stark ändernden Messgrößen besondere Anforderungen an die zu verwendende Messtechnik, die zeitliche Auflösung der Messung und das Auswerteverfahren zu stellen. Insbesondere die Messung des Rauchgasvolumenstromes, dessen zeitlichen Verlaufs während instationärer Betriebsphasen und die korrekte Zuordnung der Rauchgaskonzentrationen zum Volumenstrom erschweren die Messung gegenüber stationären Betriebsphasen.

Der verwendete Versuchsaufbau für den Gaskessel bzw. den Pelletkessel ist in Abbildung 8.2 bzw. in Abbildung 8.3 schematisch dargestellt.

Der Versuchsaufbau beider Kessel lässt sich grob in 4 Teilbereiche gliedern. Diese sind:

- Kessel mit Brennstoffzufuhr
- Hydraulik
- Rauchgasmessstrecke
- Abgasanalyse

Alle verwendeten Messgeräte wurden zumindest einmalig und wenn notwendig teilweise vor jeder Messung kalibriert. Die resultierenden Messfehler wurden als Eingangsgrößen für eine Fehlerrechnung verwendet, wobei für jede der zu bestimmenden Größen die Fehlerfortpflanzung aufgrund aller in die Berechnung eingehenden Parameter bestimmt wurde.

Kessel mit Brennstoffzufuhr

Der Gasanschluss für den Gaskessel ist über das institutseigene Erdgasnetz über eine Gassteckdose hergestellt, die Bestimmung des Brennstoffvolumens erfolgt über einen Balgengaszähler.

Der Pelletkessel verfügt über einen Tagesspeicher für die Pellets. Die Bestimmung der verbrauchten Brennstoffmenge erfolgt durch Abnehmen und Wiegen des Tagesbehälters und Berücksichtigung des Feuchtegehaltes der Pellets.

Beide Kessel sind über eine RS 232 Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden. Um für die Versuche relevante Betriebsparameter auslesen zu können, wurde von den Kesselherstellern jeweils eine Software zur Verfügung gestellt.

Hydraulik

Hinsichtlich der hydraulischen Einbindung unterscheidet sich die Messanordnung beim Gas- und beim Biomassekessel nur durch ein Detail: Da der Gaskessel im Gegensatz zum Pelletkessel über eine integrierte Umwälzpumpe verfügt, welche nach der Abgabeleistung geregelt wird, wurde hier eine hydraulische Weiche verwendet, um den Kesselkreis hydraulisch vom Wärmesenkenkreis zu entkoppeln.

Kesselseitig wurden die Vor- und Rücklauftemperatur des Kessels, sowie der Volumenstrom gemessen, um die Kessel-Nutzleistung bestimmen zu können. Abnehmerseitig wurde die institutseigene Wärmesenkenanlage eingesetzt. Der Volumenstrom im Kesselkreislauf kann über ein Strangreguliertventil eingestellt werden.

Rauchgasmessstrecke

Auf der Rauchgasseite ist insbesondere die Messung des Rauchgasvolumenstromes von essentieller Bedeutung, um die Umrechnung der gemessenen Rauchgaskonzentrationen auf Rauchgasmengen zu ermöglichen. Die Schwierigkeit bei der Messung besteht darin, dass das Messsystem die Druckverhältnisse im Kamin nicht zu stark beeinflussen sollte, d.h. der durch das Messsystem verursachte Druckverlust sollte relativ klein sein. Dies ist vor allem bei der Messung mit dem Biomassekessel von Bedeutung, da dieser einen konstanten Kaminzug am Abgasstutzen benötigt. In den durchgeführten Versuchen wurde ein Flügelradanemometer verwendet, das, um die Geschwindigkeit an der Messstelle und damit die Messgenauigkeit zu erhöhen, in einer Rohrstrecke mit verjüngtem Querschnitt eingebaut wurde. Diese Messstrecke zur Rauchgasvolumenstrom-Messung wurde vor jeder Messung über einen Balgengaszähler kalibriert. Ein Vergleich der gemessenen Volumenströme im stationären Zustand mit theoretischen Werten, aufgrund einer Verbrennungsrechnung und der gemessenen Rauchgaskonzentrationen, zeigte eine gute Übereinstimmung.

Der Gaskessel verfügt über einen gebläseunterstützten Flächenbrenner mit Überdruck am Abgasstutzen und wurde daher direkt an den Kamin angeschlossen. Der Pelletkessel benötigt laut Herstellerangaben einen Zug von 10 Pa. Die Rauchgasmessstrecke ist so ausgeführt, dass der erforderliche Zug in jedem Betriebszustand erreicht wird. Dies wird durch ein drehzahlgeregeltes Saugzuggebläse gewährleistet, das nach der Volumenstrom-Messstrecke eingebaut wurde.

Bei beiden Kesseln wird unmittelbar nach dem Austritt aus dem Kessel und vor der Volumenstrommessung die Rauchgastemperatur gemessen. Um auch schnelle Schwankungen der Temperatur besser erfassen zu können, wird hier ein sehr dünnes (0,5 mm) Thermoelement verwendet.

Abgasanalyse



Abbildung 8.1: Abgasmessschrank

Der Probenahmestutzen zur Abzweigung eines Teiles der Rauchgase in Richtung Abgasanalyse ist bei beiden Kesseln direkt am Austritt des Rauchgases aus dem Kessel angeordnet.

Beim Pelletkessel ist aufgrund des staubbeladenen Rauchgases direkt nach dem Probenahmestutzen ein Filter mit Glaswolle angeordnet, der Staubpartikel aus dem Messgas abscheidet und so eine Verunreinigung der Abgasanalysegeräte verhindert. Der Abgasmessschrank saugt das Messgas über eine beheizte Messgasleitung mit einer Temperatur von 160 °C ab. Ein Teilstrom wird zum Flammenionisationsdetektor (in Folge mit FID bezeichnet) zur Messung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe geführt, der zweite Teilstrom wird über einen Messgaskühler (zur Kondensation des im Messgas enthaltenen Wasserdampfs) von der Messgaspumpe in die Analysatoren (in Folge mit NDIR bezeichnet) zur Messung der O₂, CO₂ und CO-Konzentration geleitet..

Die verwendeten Rauchgas-Analysatoren wurden an jedem Messtag zumindest einer 2-Punkt-Kalibrierung, teilweise auch einer 3-Punkt-Kalibrierung, unterzogen. Dabei wurden für die einzelnen Komponenten geeignete Kalibriergase verwendet. Als Nullgas kam Stickstoff zum Einsatz.

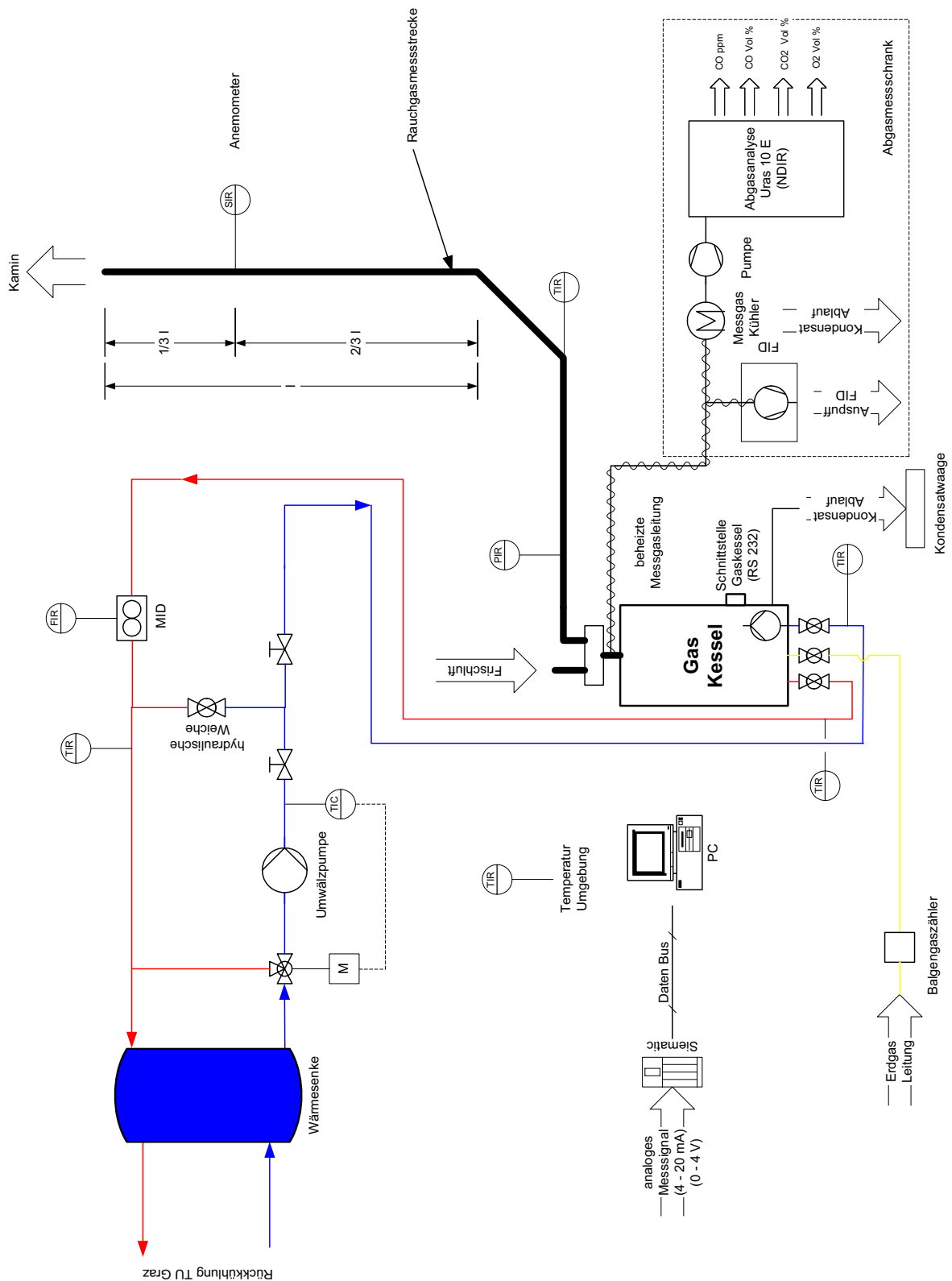


Abbildung 8.2: Schematischer Versuchsaufbau Gaskessel

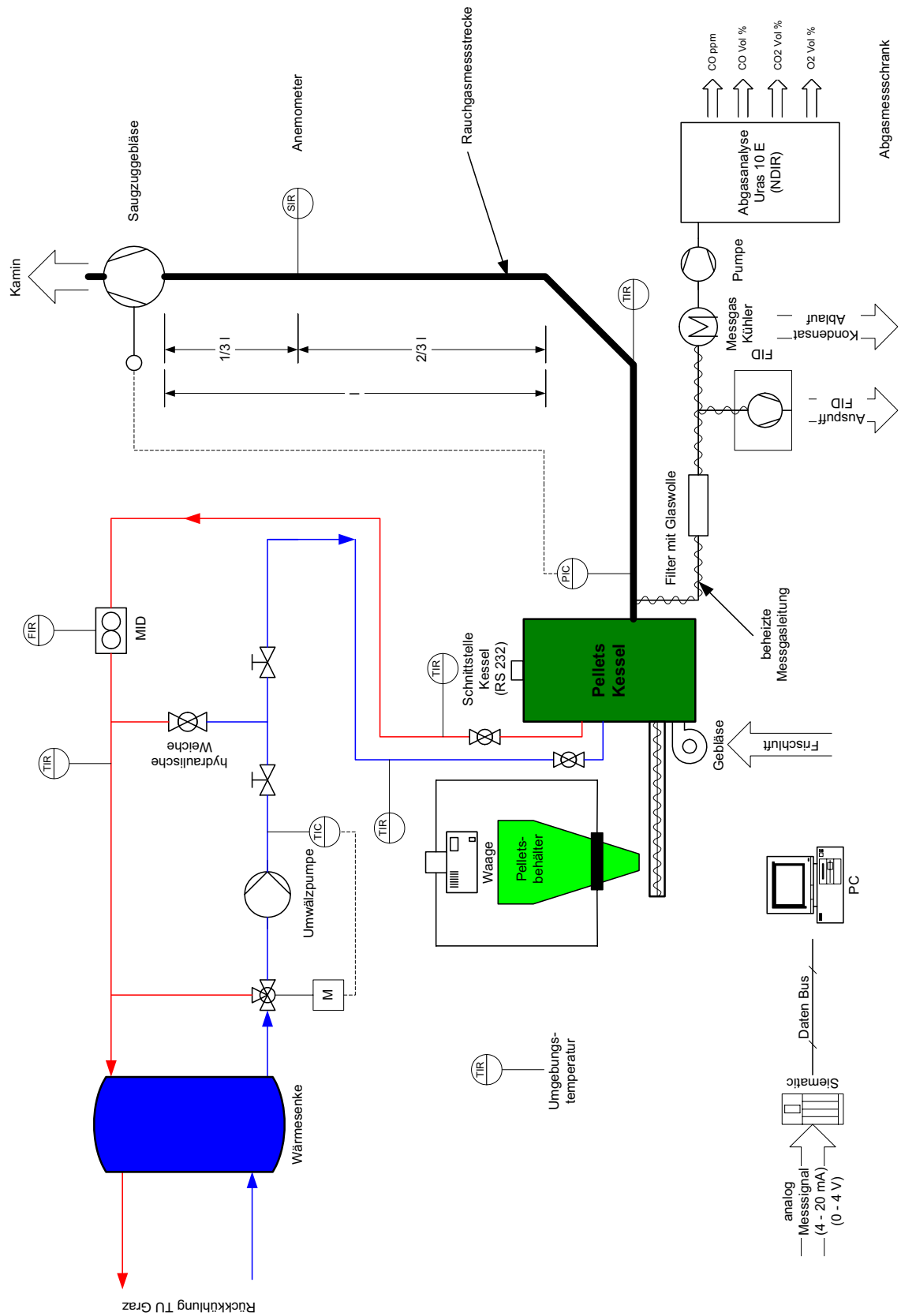


Abbildung 8.3: Schematischer Versuchsaufbau Pelletkessel

8.2 Durchgeführte Versuche

Nach dem Aufbau des Versuchsstandes wurden beide Kessel von den Kesselherstellern in Betrieb genommen und der Kesselaufbau sowie die fachgerechte Bedienung erklärt.

Vor Beginn der Versuchsreihen wurden beide Heizkessel ausgeheizt, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Lack- und Ölrückstände aus der Fertigung zu vermeiden. Dazu wurden die Kessel in einem stationären Betriebszustand über einige Tage jeweils für mehrere Stunden betrieben.

Nach dem Ausheizen der Heizkessel wurden Vorversuche durchgeführt, um die Steuerung des Kessels und dessen Einfluss auf das Takten kennen zu lernen. Beim Gaskessel wurden die Versuche bei einer Vor- und Rücklaufemperatur von 40/30 °C durchgeführt, beim Pelletkessel bei einer Temperatur von 65/50 °C. Das Messintervall für den Gaskessel beträgt aufgrund der sich im Taktbetrieb teilweise sehr schnell ändernden Messgrößen 0,5 Sekunden. Beim Pelletkessel wurde ein Messintervall von 5 Sekunden verwendet.

Für beide Kessel wurden der Wirkungsgrad und die Emissionsfaktoren je dreimal über den Leistungsbereich im stationären und instationären Betrieb gemessen. Wirkungsgrade und Emissionsfaktoren wurden zur Kontrolle der Wiederholbarkeit doppelt ermittelt.

Bei jeder Versuchsdurchführung wurde zu Beginn der Kessel auf Betriebstemperatur gefahren, daher ist der Kaltstart weder in der Wirkungsgradbestimmung noch in der Emissionsfaktorenbestimmung enthalten. Der instationäre Betrieb der Heizkessel wurde feuerungstechnisch instationär simuliert, d.h. der wasserseitige Durchfluss wurde während der Brenner-Stillstandsphasen aufrecht erhalten.

Für die Bestimmung der Emissionen und des Wirkungsgrades im Stationärbetrieb des Pelletkessels wurden die Messungen mit Hilfe der Funktion „Kessel einmessen“ durchgeführt. Mit Hilfe der Regelungs-Software des Kessels ist es einfach möglich, drei Leistungsstufen (Nennlast 10 kW; Mittellast 7,5 kW; Teillast 5 kW) mit den gleichen Kesselparametern durchzufahren, die der Kessel auch im realen Betrieb durchläuft.

8.3 Auswertung der Messwerte

8.3.1 Wirkungsgrad

Bei der Messung des Wirkungsgrades wurde die so genannte direkte Methode angewandt. Dabei wurde die abgegebene Wärme nach Gl. (8-1) für jeden Zeitschritt ermittelt und dann über die Versuchszeit aufsummiert. Die Berechnung des Wirkungsgrades erfolgt gemäß (Gl.(8-2) und Gl.(8-3)) über den Brennstoffverbrauch. Das Berechnungsschema in Anlehnung an die DIN 4702 ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

$$Q_a = (\dot{V} \cdot \rho \cdot c_p) \cdot (T_{vl} - T_{rl}) \cdot \Delta t \quad (8-1)$$

Der Heizwert beim Gaskessel ist auf Normzustand bezogen, daher ist es notwendig, das gemessene Gasvolumen gleichfalls auf den Normzustand umzurechnen.

$$\eta = \frac{Q_a}{H_u \cdot V \cdot \frac{T_n}{T_{amb}}} \quad (8-2)$$

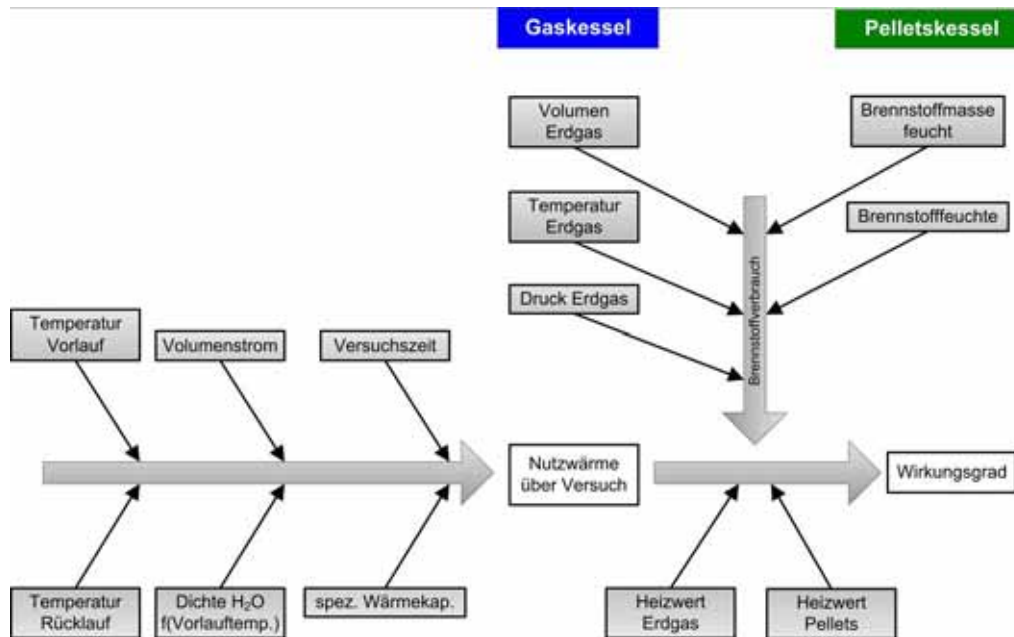


Abbildung 8.4: Schema zur Berechnung des Wirkungsgrades

Bei den Pellets ist der Heizwert in kJ/kg trockenem Brennstoff angegeben. Beim Versuch wurde die eingesetzte Brennstoffmasse im feuchten Zustand bestimmt, und auf den trockenen Zustand umgerechnet. Der Feuchtegehalt der Pellets wurde bei jeder Messung bestimmt.

$$\eta = \frac{Q_a}{H_u \cdot m_{br}} \quad (8-3)$$

Legende:

- η Wirkungsgrad [-]
- Q_a Wärmeabgabe über die Hydraulik [kJ]
- T_{vl} Vorlauftemperatur [°C]
- T_{rl} Rücklauftemperatur [°C]
- V_{dot} Volumenstrom Hydraulik [m³/s]
- ρ Dichte H₂O [kg/m³]
- c_p spezifische Wärmekapazität H₂O [kJ/kgK]
- Δt Versuchszeit [s]
- H_u Heizwert Pelletskessel [kJ/kg TS], Heizwert Gaskessel [kJ/mn³]
- T_n Temperatur bei Normzustand [K]
- T_{amb} Umgebungstemperatur [K]
- V über den Versuch verbrauchtes Brennstoffvolumen beim Gaskessel [m³]
- m_{br} über den Versuch verbrauchte Pelletmasse (feucht ermittelt) [kg TS]

Die Bestimmung des Wirkungsgrades erfolgte für den stationären und instationären Fall in gleicher Weise, wobei beim instationären Betrieb darauf geachtet wurde, dass die Kesseltemperatur zu Versuchsbeginn und –ende gleich hoch ist.

8.3.2 Emissionen im stationären Betrieb

Die Konzentrationen an CO und HC im Rauchgas werden von den Messgeräten in ppm (parts per million) ausgegeben. Für die weitere Berechnung ist die Art der Schadstoffmessung entscheidend. Der FID ermittelt die Konzentration von HC im feuchten Rauchgas und der NDIR die Konzentration von CO im trockenen Zustand. Der gemessene Rauchgas-Betriebsvolumenstrom wurde unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks auf den Normzustand umgerechnet. Der Volumenstrom, der durch den Abgasmessschrank abgesaugt wird, wurde, ebenfalls umgerechnet auf Normzustand, dazu addiert und so der gesamte Normvolumenstrom berechnet.

Um den trockenen Rauchgasvolumenstrom zu bestimmen, ist es notwendig, die Wasserdampfkonzentration im Rauchgas zu kennen. Beim Gaskessel wurde als Näherung angenommen, dass das Rauchgas mit Wasserdampf gesättigt ist, da es sich hierbei um ein Brennwertgerät handelt (Rauchgastemperaturen 35-50 °C in den einzelnen Versuchen). Mit dem Dampfdruck des Wassers im Rauchgas und der Idealgasgleichung ergibt sich die Wasserdampfkonzentration des Rauchgases. Den Molenstrom des Wassers im Rauchgas erhält man über die Wasserdampfkonzentration und den Volumenstrom des feuchten Rauchgases.

Da beim Pelletkessel das Rauchgas den Sättigungszustand nicht erreicht, wurde hier ein anderes Verfahren eingesetzt. Dabei wurde der Wassergehalt im Rauchgas über eine Verbrennungsrechnung ermittelt, in welche die Brennstoffzusammensetzung, der Feuchtegehalt des Brennstoffes und der Restsauerstoffgehalt im Rauchgas eingehen. Es entsteht ein funktioneller Zusammenhang zwischen Restsauerstoffgehalt und dem Molenbruch an Wasserdampf im Rauchgas. Für diese Berechnung muss die Brennstoffzusammensetzung möglichst genau bekannt sein. Der Feuchtegehalt der Verbrennungsluft wurde nicht berücksichtigt. Eine Abschätzung des Fehlers, der beim Gas- und beim Pelletkessel bei der Bestimmung des Wasserdampfgehaltes gemacht wird, wurde in der Fehlerrechnung berücksichtigt.

Der Massenstrom der Schadstoffe im Rauchgas ergibt sich mit dem Molvolumen von Luft, den Rauchgasvolumina trocken und feucht und dem Molekulargewicht. Für den Massenstrom an CO wurde die Berechnung nach Gl.(8-4) und für HC nach Gl.(8-5) durchgeführt.

$$m_{\dot{\text{CO}}} = \frac{\text{CO} \cdot (V_{\dot{\text{RG}}} + V_{\dot{\text{AM}}}) \cdot (p_n + \Delta p) \cdot T_n \cdot (1 - y_{w,\text{RG}}) \cdot \text{MG}_{\text{CO}}}{p_n \cdot (t_{\text{RG}} + 273,15) \cdot v_m} \quad (8-4)$$

$$m_{\dot{\text{HC}}} = \frac{\text{HC} \cdot (V_{\dot{\text{RG}}} + V_{\dot{\text{AM}}}) \cdot (p_n + \Delta p) \cdot T_n \cdot \text{MG}_{\text{HC}}}{p_n \cdot (t_{\text{RG}} + 273,15) \cdot v_m} \quad (8-5)$$

Die Emissionsfaktoren in mg/MJ eingesetztem Brennstoff berechnen sich aus der über die Versuchszeit aufintegrierten Schadstoffmenge und der eingesetzten Brennstoffenergie, nach Gl.(8-6) für den Gaskessel und nach Gl.(8-7) für den Pelletkessel.

$$m_{s,\text{Br,GK}} = \frac{m_s \cdot T}{V \cdot T_n \cdot H_{\text{un}}} \quad (8-6)$$

$$m_{s,Br,PK} = \frac{m_s}{H_u \cdot m_{br}} \quad (8-7)$$

Legende:

$V_{\dot{,}RG}$	Rauchgasvolumenstrom gemessen über das Anemometer [m^3/s]
$V_{\dot{,}AM}$	Volumenstrom, den der Abgasmessschrank zur Analyse benötigt [m^3/s]
P_n	Druck bei Normzustand [Pa]
T_n	Temperatur bei Normzustand [K]
Δp	Über- oder Unterdruck in der Rauchgasmessstrecke [Pa]
$y_{w,RG}$	Molenbruch des Wassers im Rauchgas [-]
MG_{CO}	Molekulargewicht CO [kg/kmol]
MG_{HC}	Molekulargewicht der HC – beim Gaskessel Methan und beim Pelletkessel Propan (als Äquivalent) [kg/kmol]
v_m	Molvolumen der Luft [$m^3/kmol$]
t_{RG}	Rauchgastemperatur in [$^{\circ}C$]
$m_{\dot{,}CO}$	Massenstrom des Schadstoffes CO [mg/s]
$m_{\dot{,}HC}$	Massenstrom des Schadstoffes HC [mg/s]
$m_{s,Br,GK}$	Emissionsfaktor des jeweiligen Schadstoffes für den Gaskessel [mg/MJ Br]
$m_{s,Br,PK}$	Emissionsfaktor des jeweiligen Schadstoffes für den Pelletkessel [mg/MJ Br]
m_s	Masse des Schadstoffes gesamt über den Versuch [mg]
CO	Konzentration des Schadstoffes CO [ppm v/v]
HC	Konzentration des Schadstoffes HC [ppm v/v]
T	Umgebungstemperatur [K]
V	verbrauchtes Brennstoffvolumen – Gaskessel [m^3]
H_{un}	Heizwert Erdgas bei Normzustand [kJ/ mn^3]
H_u	Heizwert Pellets [kJ/kg TS]
m_{br}	über den Versuch verbrauchte Pelletmasse (feucht ermittelt) [kg TS]

Die Abbildung 8.5 gibt einen Überblick über die Berechnung der stationären Emissionen.

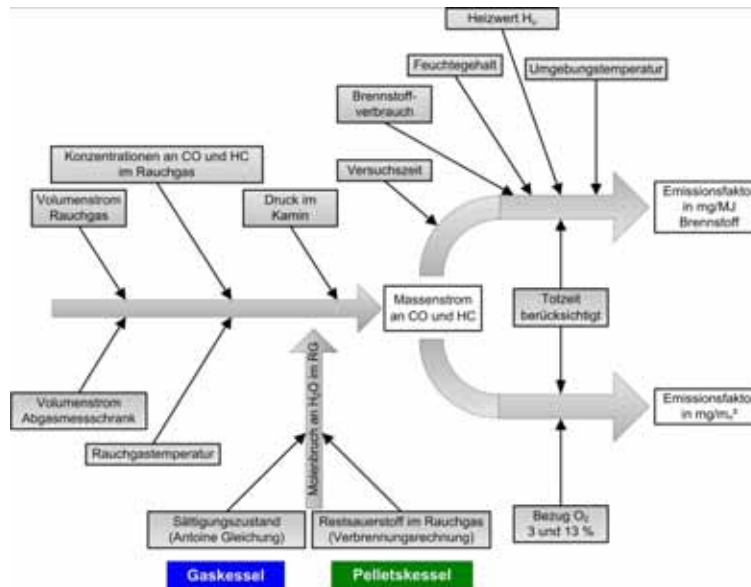


Abbildung 8.5: Schema zur Berechnung der Emissionen im stationären Betrieb

8.3.3 Emissionen im instationären Betrieb

Die Erfassung der Emissionen im instationären Betrieb gestaltet sich durch die stark schwankenden Messgrößen etwas schwieriger. Vor allem beim Gaskessel treten durch den geringen Kesselinhalt und die teilweise sehr kurzen Emissionsspitzen sehr schnelle Änderungen der Messgrößen auf. Aus diesem Grund ist die Auswertung im Vergleich zu den Messungen im stationären Betrieb etwas komplexer. Dabei ist vor allem auf die Berücksichtigung von Totzeiten und von Trägheiten der eingesetzten Gas-Analysatoren und die Zuordnung der gemessenen Konzentrationen zum richtigen Rauchgasvolumenstrom zu achten.

Bei jeder Messung wurden 5 bis 10 Takt-Zyklen durchfahren und daraus die mittleren Emissionen über den Versuch berechnet. In Abbildung 8.6 ist das Schema zur Berechnung der Emissionen im instationären Betrieb dargestellt.

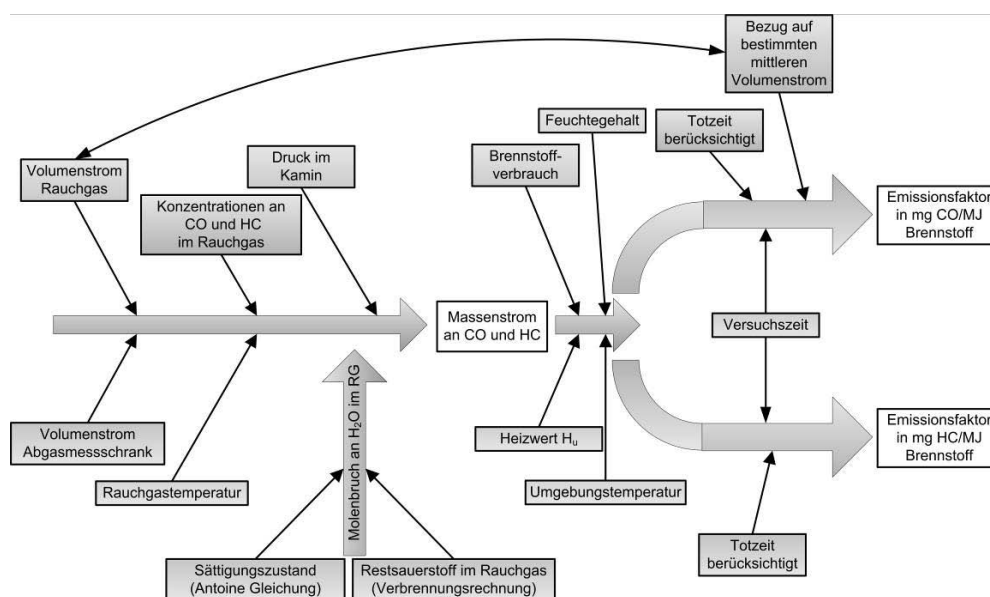


Abbildung 8.6: Schema zur Berechnung der Emissionen im instationären Betrieb des Gaskessels

8.4 Zusammenfassung der Messergebnisse

8.4.1 Wirkungsgrad

Die Messungen des Wirkungsgrades wurden bei beiden Kesseln mit unterschiedlichen Lastzuständen sowohl im stationären als auch im instationären Betrieb durchgeführt.

Beim Gaskessel wurde bei zwei unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich der Vor- und Rücklaufemperatur gemessen. Abbildung 8.7 zeigt die Ergebnisse bei einer Vorlaufemperatur von 40 °C und einer Rücklaufemperatur von 30 °C. Da es sich bei dem untersuchten Gaskessel um ein Brennwertgerät handelt, liegt der Wirkungsgrad (bezogen auf den unteren Heizwert) im stationären Betrieb bei über 100 %. Der Hersteller gibt eine minimale stationäre Teillast von 3 kW an, bei den durchgeführten Versuchen wurde aber eine Teillast unter 4 kW nicht erreicht. Im instationären Betrieb liegt der Wirkungsgrad des Kessels um einige Prozentpunkte niedriger als im stationären Betrieb.

Betrieibt man den Gaskessel mit höheren Temperaturen, insbesondere mit höherer Rücklaufemperatur, sinkt der Wirkungsgrad, aufgrund der geringeren Ausnutzung der Brennwerttechnik. Dies ist in Abbildung 8.8 für eine Vorlaufemperatur von 60 °C und eine Rücklaufemperatur von 50 °C dargestellt.

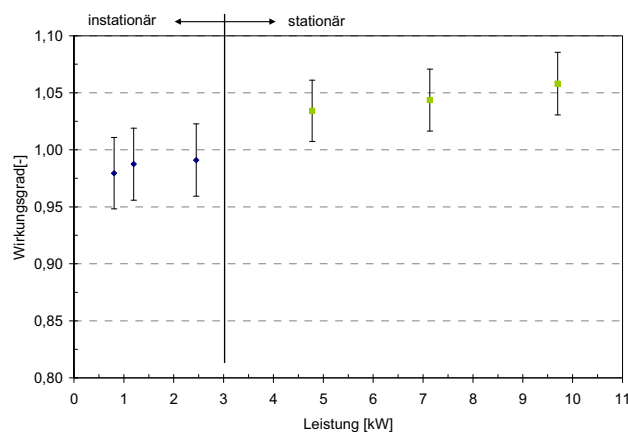


Abbildung 8.7: Wirkungsgrad des Gaskessels im stationären und instationären Betrieb bei T_{VL}/T_{RL} 40/30 °C

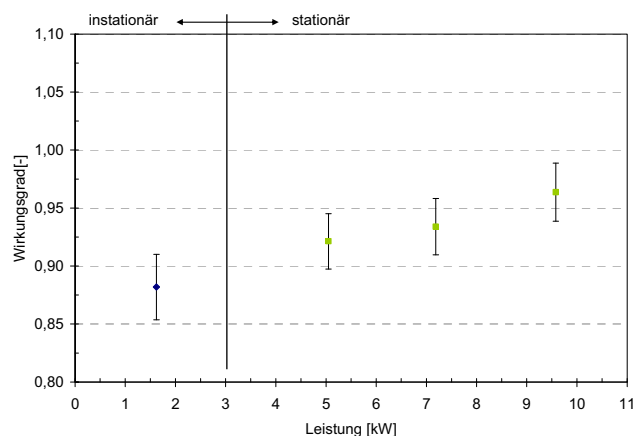


Abbildung 8.8: Wirkungsgrad des Gaskessels im stationären und instationären Betrieb bei T_{VL}/T_{RL} 60/50 °C

Der Wirkungsgrad des Pelletkessels liegt unter dem des Gaskessels, da dieser nicht mit Brennwerttechnik ausgestattet ist und mit einer Rücklauf­temperatur von über 50 °C betrieben werden muss. In Abbildung 8.9 sind die gemessenen Wirkungsgrade für eine Vorlauf­temperatur von 65 °C und eine Rücklauf­temperatur von 50 °C aufgetragen. Es ergibt sich ein Unterschied im Wirkungsgrad von ca. 15 % über das gemessene Leistungsspektrum.

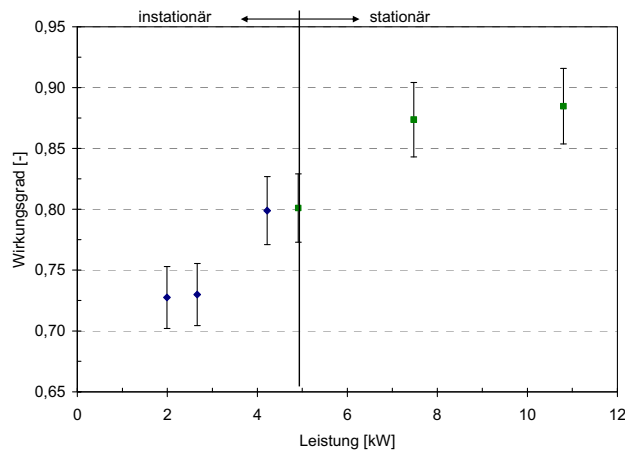


Abbildung 8.9: Wirkungsgrad des Pelletkessels im stationären und instationären Betrieb bei T_{VL}/T_{RL} 65/50 °C

Für alle Messwerte des Wirkungsgrades ist in Abbildung 8.7 bis Abbildung 8.9 zudem der Fehler, welcher durch die gesamte Messkette zur Bestimmung des Wirkungsgrades verursacht wird, als Fehlerbalken pro Messpunkt dargestellt.

8.4.2 Emissionen

Um den gesamten Emissions-Ausstoß der Kessel pro Jahr bewerten zu können, ist es notwendig, Emissionsfaktoren für die einzelnen Schadstoffkomponenten, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffenergie, im stationären Betrieb und die zusätzlichen Emissionen pro Taktzyklus zu kennen.

Stationärer Betrieb

Die Emissionen von CO und HC im stationären Betrieb wurden für beide Kessel in 3 verschiedenen Leistungsstufen gemessen. Da die Emissionen in den einzelnen Leistungsstufen nicht stark unterschiedlich sind, und um die weitere Berechnung der Gesamt-Emissionen etwas zu erleichtern, wurden aus diesen Messungen mittlere Emissionsfaktoren für den stationären Betrieb, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffenergie in mg/MJ_{Br} ermittelt. Die gemessenen Faktoren sind mit den ermittelten Fehlergrenzen in Tabelle 8.2 dargestellt. Bei beiden Kesseln waren im stationären Betrieb keine HC-Emissionen detektierbar.

Tabelle 8.2: mittlere Emissionsfaktoren für den stationären Betrieb [mg/MJ_{Br}]

	CO [mg/MJ_{Br}]	Fehler +/- in %	HC [mg/MJ_{Br}]
Gaskessel	8,4	13	ND
Pelletskessel	79,2	12	ND

ND...nicht detektierbar

Instationärer Betrieb – Zusatzemissionen pro Taktzyklus

Die Messungen im instationären Betrieb wurden ebenfalls für unterschiedliche mittlere Leistungen des Kessels durchgeführt. Bei jeder Messung wurden 5 bis 10 Taktzyklen durchfahren. In Abbildung 8.10 ist ein typischer Verlauf der Schadstoffkonzentration über einen Takt-Zyklus qualitativ dargestellt. Beim Brennerstart, also beim Zünden, und teilweise auch beim Stoppen des Brenners treten erhöhte Emissionen auf.

Um die zusätzlichen Emissionen, die durch den Taktbetrieb verursacht werden, bewerten zu können, werden von den Gesamtemissionen im Taktbetrieb die Emissionen, die der Kessel bei gleicher eingesetzter Brennstoffenergie im stationären Betrieb abgeben würde, abgezogen (vgl. Gl. (8-8)).

$$m_{s,Takt} = \frac{m_s - m_{s,Br} \cdot Q_{Br}}{n_{Takt}} \quad (8-8)$$

Aus den so gewonnenen Ergebnissen der einzelnen Versuche, wurden mittlere zusätzliche Emissionen pro Taktzyklus für beide Kessel berechnet.

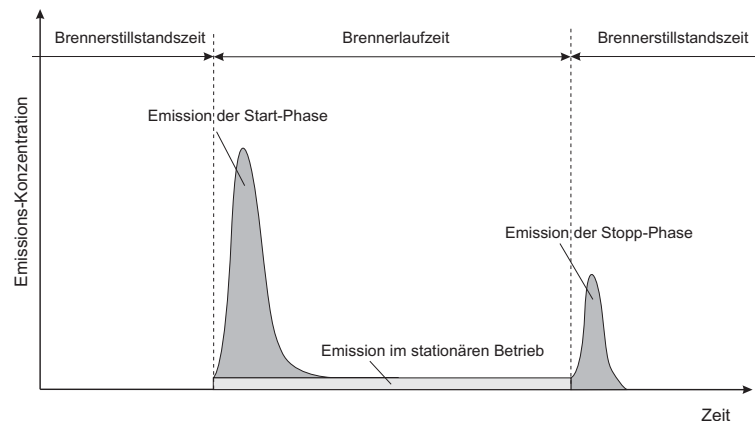


Abbildung 8.10: Qualitativer Verlauf der Schadstoffemissionen in einem Takt-Zyklus

Legende:

$m_{s,Takt}$	zusätzlich emittierte Schadstoffmasse pro Taktzyklus [mg]
m_s	emittierte Schadstoffmasse im gesamten Versuch [mg]
$m_{s,Br}$	Emissionsfaktor des jeweiligen Schadstoffes im Stationärbetrieb [mg/MJ _{Br}]
Q_{Br}	im Versuch eingesetzte Brennstoffwärme [MJ]
n_{Takt}	Anzahl der Taktzyklen über den Versuch []

Die zusätzlichen Emissionen pro Taktzyklus für den Gas- und den Pelletkessel sind mit den ermittelten Fehlergrenzen in Tabelle 8.3 dargestellt.

Tabelle 8.3: Zusatzemissionen pro Taktzyklus [mg]

	CO [mg]	Fehler +/- in %	HC [mg]	Fehler +/- in %
Gaskessel	50	11	46	10
Pelletsessel	8624	9	451	7

Beim Gaskessel besteht der weitaus größte Teil der HC-Emissionen aus CH₄.

9 Aufbau von Simulationswerkzeugen zur Simulation von PCM-Speichern

9.1 Type 840

Am Institut für Wärmetechnik wurde im Rahmen des EU-Projektes PAMELA (2004), des IEA SHC Task 32 und des vorliegenden Projektes das detaillierte Simulationsmodell Type 840 für die Simulationsumgebung TRNSYS entwickelt. Mit diesem Modell können Wärmespeicher mit integrierten PCM-Modulen unterschiedlicher Geometrien (zylindrisch, kugelförmig, plattenförmig), oder Speicher mit einem PCM-Slurry simuliert werden.

9.1.1 Grundgleichungen

Ausgangspunkt für die mathematische Modellierung des Speichers sind die Gleichungen für die Erhaltung von Masse und Energie, allgemein formuliert für ein Medium mit temperaturabhängiger spezifischer Wärmekapazität. Betrachtet man das zunächst beliebige Kontrollvolumen Ω in Abbildung 9.1, dann kann man die Erhaltung der Energie in der Form

$$\frac{dH}{dt} = \oint_{\partial\Omega} \vec{j} d\vec{A} + P + U_{\text{ext}} A (T - T_{\text{amb}}) \quad (9-1)$$

ausdrücken. Die Änderung der Enthalpie H in dem Volumen Ω ergibt sich einerseits durch den Wärmestrom j durch den Rand $d\Omega$, durch Wärmequellen innerhalb des Kontrollvolumens mit der Leistung P , und schließlich durch einen zusätzlichen Wärmeübergang an die Umgebung mit der Temperatur T_{amb} . Der Wärmestrom j besteht wiederum aus zwei Beiträgen, einem Anteil durch Wärmeleitung mit der Wärmeleitfähigkeit λ , und einem konvektiven Teil durch Strömung des Fluids mit der Geschwindigkeit v .

$$\vec{j} = \frac{\lambda(T)}{c_p(T)} \vec{\nabla} h + \rho h \vec{v} \quad (9-2)$$

Hier wurde die Wärmeleitung über den Gradienten der Enthalpiedichte h ausgedrückt, um einer Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von der Temperatur T Rechnung zu tragen, wie sie für Phasenwechselmaterialien notwendig ist. Die Gleichung für die Erhaltung der Enthalpie (9-1) zusammen mit der verallgemeinerten Definition des Wärmestroms (9-2) für ein Medium mit temperaturabhängiger spezifischer Wärmekapazität bildet die Grundlage für das Mehrknoten-Speichermodell, das nun im nächsten Kapitel behandelt wird.

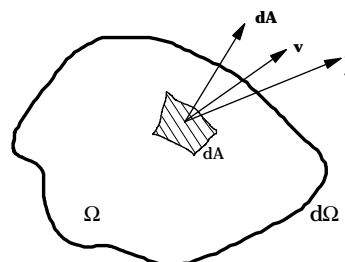


Abbildung 9.1: Das Kontrollvolumen Ω mit der Oberfläche $d\Omega$. Die Vektoren bezeichnen den Wärmestrom j , die Strömungsgeschwindigkeit v , und den Normalvektor auf das Flächenelement dA .

9.1.2 Beschreibung des Mehrknoten-Speichermodells

Beim Mehrknoten Speichermodell, wird der Speichertank in N völlig durchmischte Volumenelemente (Knoten) unterteilt. Wie aus Abbildung 9.2 ersichtlich wird jeder Knoten durch die Masse m_j , die Enthalpiedichte h_j und die Temperatur T_j charakterisiert. Wendet man die Gleichungen der Energieerhaltung des letzten Abschnitts auf das zylindrische Volumen eines Knotens j mit der Höhe Δz und der Grund- und Deckfläche A an, so erhält man die Energiebilanz des j-ten Knotens zu

$$m_j \frac{dh_j}{dt} = \dot{Q}_j^{(dp)} + \dot{Q}_j^{(hx)} + \dot{Q}_j^{(aux)} + \dot{Q}_j^{(cond)} + \dot{Q}_j^{(loss)} + \dot{Q}_j^{(module)} \quad (9-3)$$

Die linke Seite der obigen Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Enthalpie des j-ten Knotens, während die rechte Seite die verschiedenen Quellterme ausdrückt. Hierbei bezeichnet (dp) und (hx) die Enthalpieänderung durch einen Massenstrom durch die direkten Speicheranschlüsse und internen Wärmetauscher, (aux) den Term für die elektrische Zusatzheizung, (cond) die Wärmeleitung zu den benachbarten Knoten, (loss) den Energieverlust an die Umgebung, und (module) den Energieaustausch zwischen Speicherfluid und etwaigen fixen Speichereinbauten aus Phasenwechselmaterialien. Die Berechnung dieser einzelnen Beiträge erfolgt mithilfe der Gleichungen (9-1) und (9-2), und wird in den folgenden Abschnitten für jeden der Terme auf der rechten Seite von (9-3) ausgeführt.

Die zeitliche Entwicklung von (9-3) wird in der so genannten expliziten Form berechnet

$$h_j(t + \Delta t) = h_j(t) + \frac{\Delta t}{m_j} \sum \dot{Q}_j(t) \quad (9-4)$$

Das heißt, die Enthalpie zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ergibt sich explizit durch Kenntnis der entsprechenden Größen zum Zeitpunkt t .

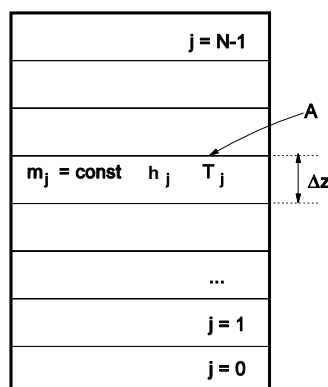


Abbildung 9.2: Das Mehrknoten Speichermodell mit N Knoten der Höhe Δz und der Boden- und Deckfläche A. Der j-te Knoten weist die Masse m_j , die Enthalpiedichte h_j , und die Temperatur T_j auf.

9.1.2.1 Direkte Anschlüsse

Das vorliegende Speichermodell erlaubt bis zu fünf direkte Doppelanschlüsse an den Speicher. Für jeden dieser Doppelanschlüsse p, wird der Massenstrom $\dot{m}_p^{(in)}$ und die spezifische Enthalpie $h_p^{(in)}$ am Einlass als Eingangsgröße in den Speicher vorgegeben. Die Änderung der Enthalpie des j-ten Speicherknottens (vgl. Gleichung (9-3)) ergibt sich dann zu

$$\dot{Q}_j^{(dp)} = \sum_p \dot{m}_p^{(in)} \left[(h_p^{(in)} - h_j) \delta_{i_p, j} + (h_{j+d_p} - h_j) \varepsilon_{i_p, j, o_p} \right] \quad (9-5)$$

Hierbei bezeichnet δ das übliche Kronecker Symbol

$$\delta_{i_p, j} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } i_p = j \\ 0 & \text{wenn } i_p \neq j \end{cases} \quad (9-6)$$

d_p die Flussrichtung

$$d_p = \begin{cases} +1 & \text{wenn } i_p \geq o_p \\ -1 & \text{wenn } i_p < o_p \end{cases} \quad (9-7)$$

und ε_{ij} folgende Beziehung

$$\varepsilon_{i_p, j, o_p} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } 0 < d_p (i_p - j) \leq d_p (i_p - o_p) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9-8)$$

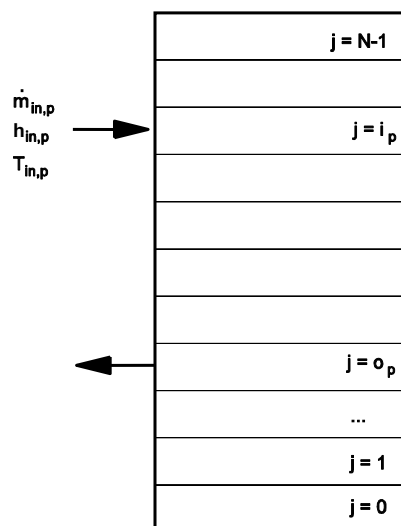


Abbildung 9.3: Das Mehrknotenspeichersmodell mit einem direkten Doppelanschluss p. Der Einlass erfolgt in den Knoten i_p , der Auslass vom Speicherknoten o_p .

9.1.2.2 Interne Wärmetauscher

Für die Modellierung der Be- und Entladung des Speichers über einen internen Wärmetauscher wird der interne Wärmespeicher ebenfalls in mehrere Knoten mit bestimmter Masse, Enthalpie und Temperatur unterteilt, wie in Abbildung 9.4 schematisch dargestellt. Insgesamt können bis zu 5 interne Wärmetauscher im vorliegenden Modell berechnet werden. Die Energiebilanz für den Speicherknoten j muss nun zusammen mit der Energiebilanz des Wärmetauscherknotens j gelöst werden. Bezeichnet man den Wärmeübergang zwischen Speicherknoten j und dem entsprechenden Knoten des p -ten internen Wärmetauschers mit $(UA)_j^{(p)}$, so lautet der Beitrag zum Speicherknoten

$$\dot{Q}_j^{(hx)} = - \sum_p (UA)_j^{(p)} [T_j - T_j^{(p)}] \quad (9-9)$$

wobei T_j und $T_j^{(p)}$ die Temperaturen des j -ten Knotens im Speicher bzw. im p -ten Wärmetauscher bezeichnen. Die Gleichung für die Energiebilanz im Wärmetauscherknoten nimmt eine zu (9-5) analoge Form an mit einem zusätzlichen Term, der den Wärmeübergang zum Speicherknoten beschreibt.

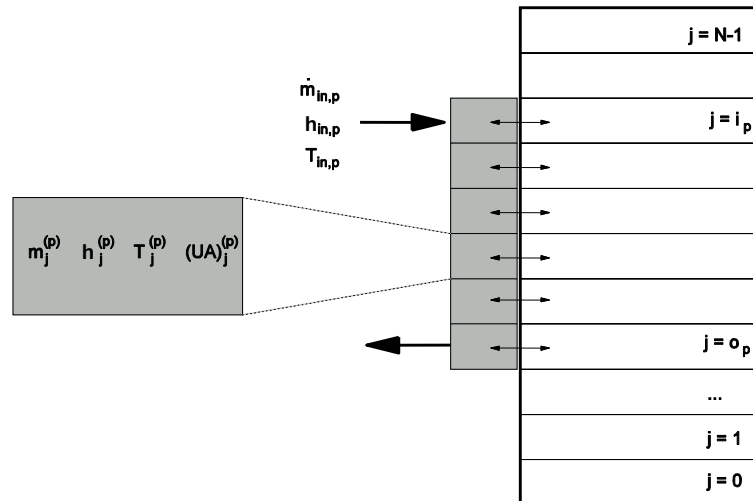


Abbildung 9.4: Das Mehrknotenspeichersmodell mit dem Knotenmodell für den internen Wärmetauscher

Die Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten $(UA)_j^{(p)}$ ergibt sich als Summe aus innerem und äußerem Wärmeübergang sowie dem Wärmewiderstand der Rohrwand (vgl. Abbildung 9.5).

$$R_{\text{gesamt}} = \frac{1}{k_i 2\pi r_i L} + \frac{\ln(r_o/r_i)}{2\pi\lambda L} + \frac{1}{k_o 2\pi r_o L} \quad (9-10)$$

Die Berechnung des Wärmeübergangs an der Innenseite erfolgt durch aus der Literatur bekannten Gleichungen für die Zylinderrohrströmung. Die äußere Wärmeübergangszahl kann im Modell über zwei unterschiedliche empirische Ansätze berechnet oder fix angegeben werden.

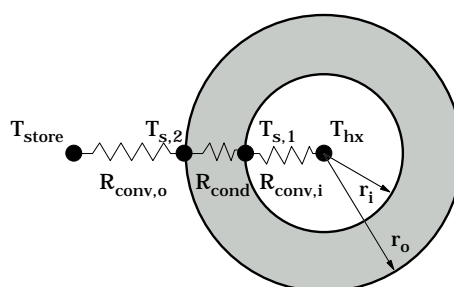


Abbildung 9.5: Schnitt durch ein Wärmetauscherrohr mit Innendurchmesser r_i und Außendurchmesser r_a . Die Wärmeübergangswiderstände an der Rohraußen- und Innenseite sind angedeutet.

9.1.2.3 Elektrische Zusatzheizung

Wird dem Speicherknoten j die elektrische Leistung P_j zugeführt, so gilt (vgl. (9-3))

$$\dot{Q}_j^{(\text{aux})} = P_j \quad (9-11)$$

9.1.2.4 Vertikale Wärmeleitung

Die Änderung der Enthalpie des Speicherknotens j aufgrund von Wärmeleitung zu den benachbarten Knoten $j+1$ und $j-1$ erhält man aus folgender Beziehung

$$\dot{Q}_j^{(\text{cond})} = \lambda_{\text{eff}} \frac{A}{\Delta z} [T_{j+1} - 2T_j + T_{j-1}] \quad (9-12)$$

Hierbei berücksichtigt λ_{eff} eine effektive vertikale Wärmeleitfähigkeit im Speicherfluid, die sich aus der intrinsischen Wärmeleitfähigkeit des Speichermediums ableitet, erhöht durch die Wärmeleitung über die Speicherwand und etwaiger Einbauten. A und Δz bezeichnen die Querschnittsfläche und die Höhe eines Speicherknotens.

9.1.2.5 Verluste an die Umgebung

Die Energieverluste des Speicherknotens j mit der Temperatur T_j an die Umgebung mit der Temperatur T_{amb} werden mithilfe der folgenden Gleichung ermittelt

$$\dot{Q}_j^{(\text{loss})} = -(UA)_j^{(\text{amb})} [T_j - T_{\text{amb}}] \quad (9-13)$$

wobei der Wärmedurchgangswert UA als ein Parameter des Speichermodells fix oder als Funktion der Temperaturdifferenz (als linearer Zusammenhang) vorgegeben wird.

9.1.2.6 PCM Module

Das vorliegende Speichermodell erlaubt neben der Simulation von Speicherfluiden mit Phasenwechsel (PCM Slurries) auch die Behandlung von Energiespeichern, die in den Speicher integrierte Module aus Phasenwechselmaterial beinhalten.

Im derzeit vorliegenden Speichermodell sind drei mögliche PCM Modulgeometrien vorgesehen (vgl. Abbildung 9.6). Es können zylindrische Stäbe, kugelförmige oder plattenförmigen Module in den Speicher integriert werden. Dabei besteht die Möglichkeit, die Modulabmessungen (Länge, Breite oder Durchmesser, Wanddicke des Modul-Behälters usw.) und auch die Stoffwerte des Module-Materials genau anzugeben.

Das Speichermodell berechnet sowohl den Wärmeübergang zwischen dem Speicherfluid (Wärmeträgermedium) und den PCM Modulen, als auch die Wärmeleitung und den Schmelz- bzw. Erstarrungsprozess innerhalb der PCM Module. Dazu wird z.B. der zylindrische PCM Stab in mehrere radiale und vertikale Knoten unterteilt (wie in Abbildung 9.7 angedeutet) und die Energiebilanz für jeden Knoten gelöst. Konvektionsvorgänge in der flüssigen Phase des PCMs werden nicht berücksichtigt.

Bei zylindrischen und plattenförmigen Modulen wird die Wärmeleitung 2-dimensional und für kugelförmige Module 1-dimensional berücksichtigt.

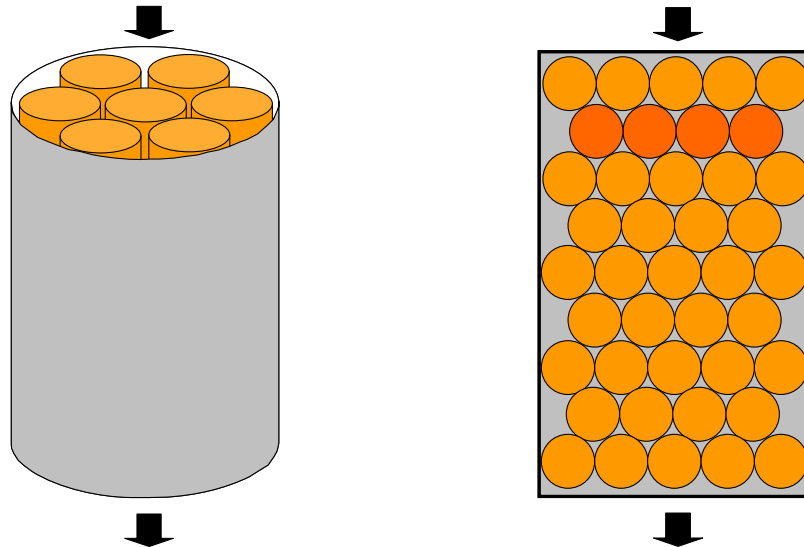


Abbildung 9.6: Speicher mit zylindrischen (links) und mit kugelförmigen PCM Modulen (rechts).

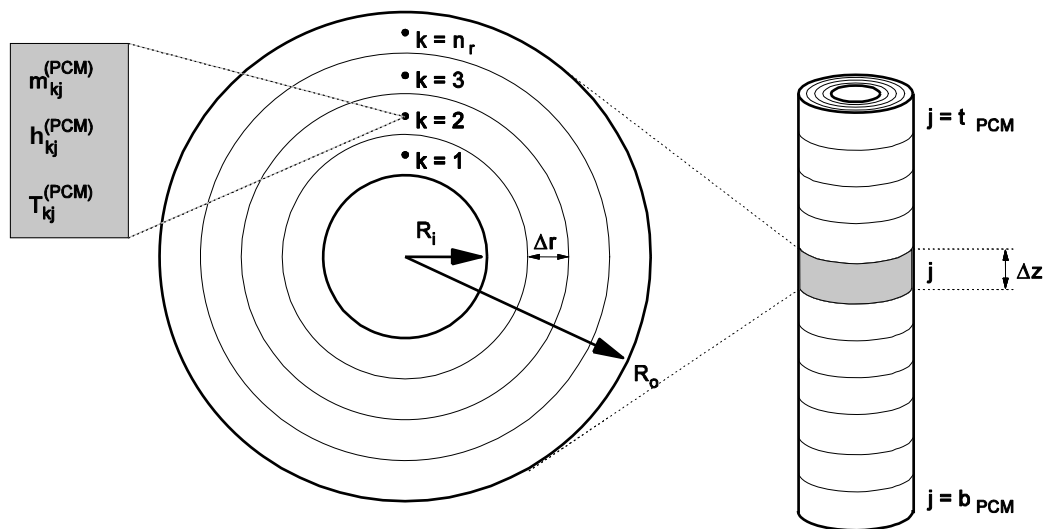


Abbildung 9.7: Knotenmodell eines zylindrischen PCM Stabs mit den vertikalen Knoten j und den radialen Knoten k .

9.1.2.7 PCM-Stoffdaten

Das Modell ermöglicht die Simulation von 3 Zonen mit unterschiedlichen PCMs. Die PCM-Stoffdaten werden dabei aus ASCII-Datenfiles in das Modell eingelesen. Dabei ist zumindest die Enthalpiedichte h , die Dichte ρ und die Wärmeleitfähigkeit λ des Materials als Funktion der Temperatur anzugeben. Für das Medium im Speicherraum (z.B. bei PCM-Slurry als Speichermedium) ist für die Berechnung von konvektiven Wärmeübergangszahlen auch die Angabe der temperaturabhängigen Viskosität erforderlich. Abbildung 9.8 zeigt ein Beispiel für ein Materialdatenfile.

Material data (q , ρ , λ , μ)

#Temp [°C]	q [J/kg]	rho [kg/m ³]	lam [W/mK]	mu [N s/m ²]
0.00	0.0	996.0	0.25	21.4237e-3
5.00	18837.5	994.0	0.25	18.2852e-3
10.00	37675.0	992.0	0.25	15.5937e-3
15.00	56512.5	990.0	0.25	13.3047e-3
20.00	75350.0	988.0	0.25	11.3758e-3
35.07	132450.0	978.0	0.25	7.35698e-3
40.06	153440.0	974.0	0.25	6.48641e-3
45.02	175880.0	969.0	0.25	5.7955e-3
50.06	201890.0	961.0	0.25	5.25449e-3
51.06	207330.0	959.4	0.25	5.17075e-3
52.12	213010.0	957.8	0.25	5.08700e-3
53.08	218210.0	956.2	0.25	5.00326e-3
54.07	223610.0	954.6	0.25	4.91951e-3
55.04	229130.0	953.0	0.25	4.83577e-3
56.12	235610.0	950.0	0.25	4.77138e-3
57.06	241460.0	947.0	0.25	4.70698e-3
58.11	248290.0	943.0	0.25	4.64259e-3
59.05	254460.0	940.0	0.25	4.57819e-3
60.09	261700.0	938.0	0.25	4.5138e-3
61.08	269040.0	935.0	0.25	4.46408e-3
62.11	276640.0	932.0	0.25	4.41435e-3
63.15	283590.0	929.0	0.25	4.36463e-3
64.05	287960.0	928.5	0.25	4.31490e-3
65.28	292940.0	928.0	0.25	4.26518e-3
70.00	311250.0	925.0	0.25	4.06861e-3
80.00	348920.0	919.0	0.25	3.757e-3
100.00	424270.0	907.0	0.25	3.05588e-3

Abbildung 9.8: Beispiel eines Material-Datenfiles

9.1.2.8 Berücksichtigung der Unterkühlung und Hysterese von PCMs

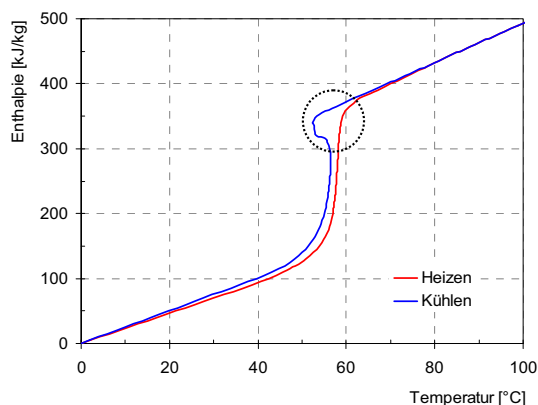


Abbildung 9.9: Unterkühlung und Hysterese bei Natriumacetat Trihydrat, der Kreis markiert den in Abbildung 9.10 vergrößerten Bereich

Bei vielen PCM-Materialien ist auch die Berücksichtigung von Unterkühlungserscheinungen erforderlich. Dabei kristallisiert das Material beim Abkühlen nicht bei der eigentlichen Schmelztemperatur, sondern erst bei einer Temperatur, die teilweise weit tiefer liegt. Nach dem Einsetzen der Kristallisation steigt die Temperatur wieder an, erreicht aber teilweise nicht mehr die Schmelztemperatur. Dieser Effekt wird auch Hysterese genannt. Abbildung 9.9 zeigt als Beispiel die Unterkühlung und Hysterese für Natriumacetat Trihydrat.

Diese Erscheinungen werden auf relativ einfache Weise dadurch modelliert, dass unterschiedliche Temperatur-Enthalpie-Funktionen für Heizen und Kühlen für das jeweilige Material vorgegeben werden können. Die grundsätzliche Vorgehensweise ist in Abbildung 9.10 und Abbildung 9.11 schematisch dargestellt. Wenn die Temperaturen aller Knoten im PCM über $T_{\text{critical } 2}$ liegen, wird das Modul als vollständig durchgeschmolzen angenommen. Dies bedeutet einen Wechsel auf die Abkühl-Enthalpiefunktion (blau dargestellt), die oberhalb von $T_{\text{critical } 2}$ identisch mit der Aufheiz-Enthalpiefunktion ist. Dadurch ergibt sich keine Änderung der Temperatur in den einzelnen Knoten beim Wechsel zwischen den Funktionen. Wird beim Abkühlen nun $T_{\text{critical } 1}$ von einer oder mehreren Knoten-Temperaturen im PCM Modul unterschritten, erfolgt in allen Knoten der Wechsel auf die Aufheiz-Enthalpiefunktion (korrigiert um die Hysterese). Dabei erhöhen sich die Temperaturen in allen Knoten bis auf die um die Hysterese verringerte Schmelz-Temperatur (siehe Abbildung 9.11). Der Energieinhalt der Knoten verändert sich dabei nicht, da jeweils auf einen Punkt gleicher Enthalpie gewechselt wird.

Der Wechsel auf die Aufheizfunktion erfolgt erst, wenn sich der Energieinhalt des PCMs von einem Zeitschritt auf den nächsten erhöht. Sobald beim Aufheizen alle Temperaturen $T_{\text{critical } 2}$ überschreiten, erfolgt wieder der Wechsel auf die Abkühlfunktion.

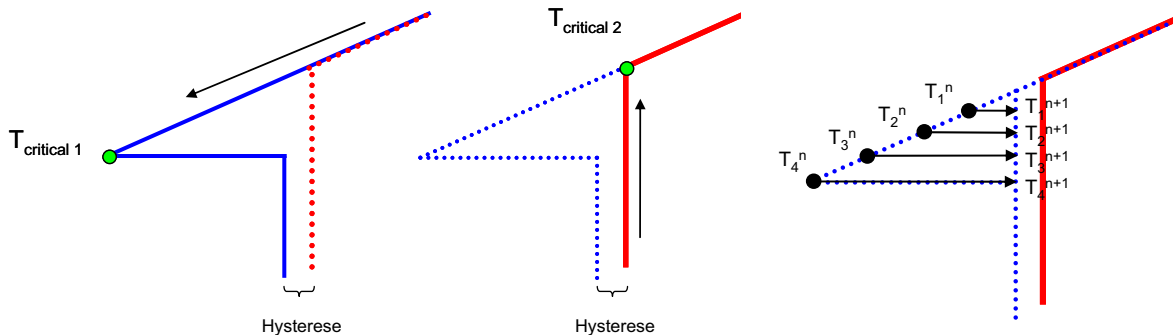


Abbildung 9.10: Kritische Temperaturen zum Wechsel zwischen der Aufheiz- und der Abkühl-Enthalpiefunktion

Abbildung 9.11: Wechsel von der Abkühl- auf die Aufheizfunktion vom Zeitschritt n auf den Zeitschritt n+1

9.1.3 Validierung des Type 840

Das Speichermodell Type 840 wurde anhand von am Institut für Wärmetechnik durchgeführten Messungen sowie mit Messdaten von Partnern aus dem Task 32 intensiv validiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Puschnig et al. (2005) und Schranzhofer et al. (2006) veröffentlicht.

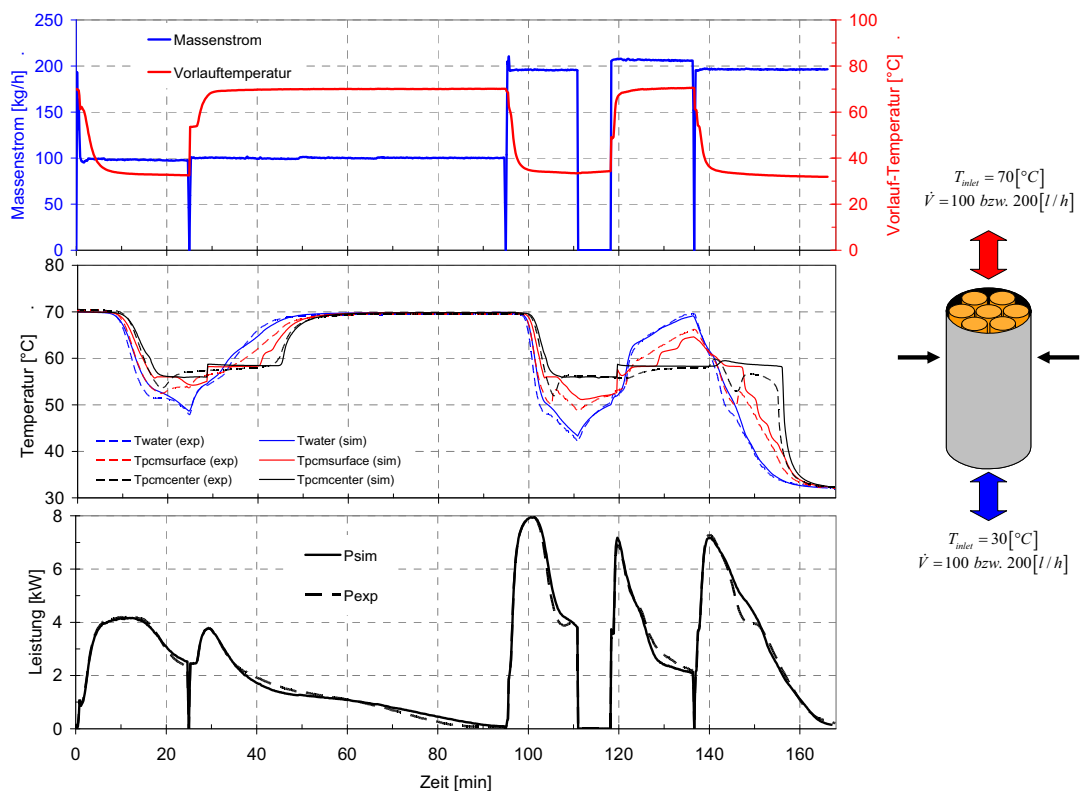


Abbildung 9.12: Vergleich zwischen Messung und Simulation bei abwechselndem Be- und Entladen des Versuchsspeichers; Vorlauftemperatur und Massenstrom (oben), gemessener und simulierter Verlauf der Temperaturen im Speicher in der durch Pfeile gekennzeichneten Höhe (Mitte), Be- bzw. Entladeleistung (unten)

Als Beispiel ist in Abbildung 9.12 ein Vergleich zwischen Messung und Simulation dargestellt, bei dem der Versuchsspeicher mit zylindrischen Modulen (gefüllt mit dem Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound) abwechselnd be- und entladen wird. In der Abbildung sind oben die in der Messung verwendete Vorlauf-Temperatur in den Speicher und der Massenstrom dargestellt, die auch als Eingangsgrößen für die Simulation dienen. Im mittleren Teil sind die gemessenen und berechneten Temperaturen in der, in der Abbildung gekennzeichneten, Höhe im Speicher dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung sind die gemessenen sowie die berechneten Be- und Entladeleistungen im zeitlichen Verlauf dargestellt. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Temperaturen im PCM erscheint noch verbesserungswürdig. Entscheidend für die Anwendung ist allerdings die Be- und Entladeleistung des Speichers, die mit dem Modell sehr gut berechnet werden kann.

9.2 Type 841

Zur Berechnung von PCM-Speichern mit einem integrierten berippten Wärmetauscher, wie in Kap. 7.3 beschrieben, wurde im Rahmen des Projektes das Simulationsmodell Type 841 entwickelt.

9.2.1 Beschreibung des Modells und der Grundgleichungen

Die Wärmetauscherrohre und der mit PCM gefüllte Rippenraum werden für die Berechnung in N Knoten unterteilt, wobei die PCM-Knoten jeweils durch die Enthalpie h_{PCM_i} und die Temperatur T_{PCM_i} und die Wärmetauscherknoten durch die Temperatur des Wärmeträgerfluids T_{hx_i} charakterisiert werden. Die PCM-Knoten können dabei, wie in Abbildung 9.13 dargestellt, je nach Wahl der Knotenanzahl mehrere Rippenzwischenräume umfassen. Eine starke Vereinfachung besteht darin, dass durch die Art der Diskretisierung im Modell angenommen wird, dass keine Temperaturunterschiede im Bereich eines Knotens, in Rippenrichtung (radial) und in Rohrrichtung (axial), herrschen. Die Wärmekapazität des Wärmetauschermaterials kann in der derzeitigen Version nur durch entsprechende Erhöhung der Speicherkapazität des PCM-Materials berücksichtigt werden. Dadurch wird angenommen, dass die Temperatur des Wärmetauschermaterials der PCM-Temperatur im jeweiligen Knoten entspricht.

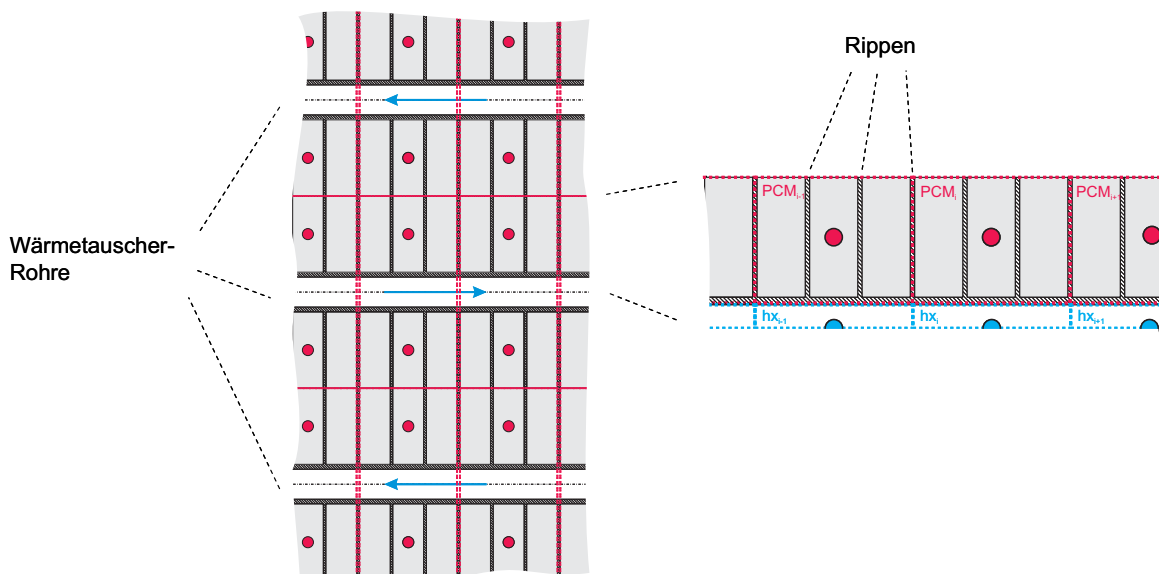


Abbildung 9.13: Knotenstruktur des Modells

Für jeden der Knoten wird in jedem Zeitschritt eine Energiebilanz gebildet. Die zeitliche Entwicklung der Enthalpie in den einzelnen PCM-Knoten wird in der expliziten Form berechnet, d.h. die Enthalpie zum Zeitpunkt $n+1$ errechnet sich aufgrund der entsprechenden Größen zum Zeitpunkt n .

Da die Wärmetauscherrohre bei derartigen Wärmetauschern relativ kleine Durchmesser bei gleichzeitig relativ hohen Durchflüssen \dot{m}_{hx} aufweisen, würde eine instationäre Berechnung sehr kleine Zeitschritte erfordern. Daher werden die Temperaturen in den Wärmetauscher-Knoten in der Form

$$\dot{m}_{\text{hx}} c_{p_{\text{hx}}} (T_{\text{hx}_{i-1}} - T_{\text{hx}_i}) = UA_{\text{ges}} n_{\text{el}} (T_{\text{hx}_i} - T_{\text{PCM}_i}) \quad (9-14)$$

als stationärer Zustand für jeden Zeitschritt berechnet. Die Speicherkapazität des Wärmetauschermediums wird so nicht berücksichtigt. A_{ges} entspricht der Oberfläche eines Elementes, bestehend aus einer Rippe und dem Rohrstück zwischen zwei Rippen, wobei in jedem Berechnungsknoten die Anzahl n_{el} dieser Elemente zusammengefasst wird (z.B. 3 Elemente in Abbildung 9.13). U ist der Wärmedurchgangskoeffizient vom Wärmeträgermedium zum PCM, dessen Berechnung in Abschnitt 9.2.2 erläutert wird.

Die Energiebilanz der PCM-Knoten wird in der Form

$$V_{PCM} \rho_{PCM} \frac{h_{PCM_i}^{n+1} - h_{PCM_i}^n}{\Delta t} = U A_{ges} n_{el} (T_{hx_i}^n - T_{PCM_i}^n) + \frac{UA_{loss}}{N n_{pipes}} (T_{amb} - T_{PCM_i}^n) \quad (9-15)$$

gebildet. Dabei entspricht V_{PCM} dem PCM-Volumen in einem PCM-Knoten, UA_{loss} den Verlusten des Speichers pro K Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur T_{amb} , N der Anzahl an Knoten pro Wärmetauscherrohr und n_{pipes} der Anzahl an parallelen Wärmetauscherrohren.

Der Wärmeaustausch zwischen den einzelnen Knoten wird im Modell nicht berücksichtigt, da die Temperaturunterschiede zwischen benachbarten Knoten klein und daher die Wärmeflüsse im Vergleich zu den vom Wärmetauschermedium übertragenen Leistungen relativ gering sind. Für eine korrekte Abbildung der Temperaturschichtung, vor allem in langen Stillstandsphasen, wäre aber eine entsprechende Erweiterung des Modells anzustreben.

9.2.2 Berechnung der Wärmeübertragung an den berippten Oberflächen

Die Berechnungen der Wärmeübertragung an den berippten Oberflächen des Wärmetauschers wurden gemäß VDI Wärmetlas (1997) durchgeführt. Die dazu notwendigen Abmessungen des Wärmetauschers und der Rippen sowie deren Bezeichnungen sind in Abbildung 9.14 dargestellt.

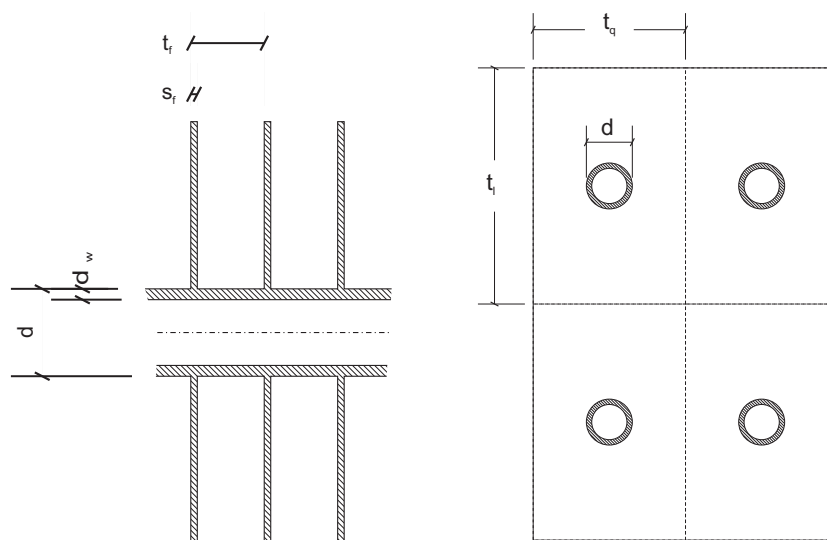


Abbildung 9.14: beripptes Wärmetauscherrohr mit den verwendeten Abmessungen (links Längsschnitt durch ein Rohr, rechts Querschnitt durch vier Rohre)

Der Wärmedurchgangskoeffizient U , bezogen auf die gesamte Oberfläche A_{ges} der berippten Seite und das Temperaturgefälle zwischen den wärmeübertragenden Medien, ist

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_s} + \frac{A_{ges}}{A_{pipe,i}} \left(\frac{1}{\alpha_i} + \frac{d - (d - 2d_w)}{2\lambda_p} \right) \quad (9-16)$$

Dabei ist α_i der Wärmeübergangskoeffizient an der Kernrohr-Innenoberfläche $A_{pipe,i}$ und λ_p die thermische Leitfähigkeit des Kernrohr-Materials. α_s hat die Bedeutung eines scheinbaren Wärmeübergangskoeffizienten. Dieser wird aus dem Wärmeübergangskoeffizienten α_f , der für die freie Kernrohroberfläche und die Rippenoberfläche A_f als gleich angenommen wird, und dem Rippenwirkungsgrad η_f berechnet.

$$\alpha_s = \alpha_f \left[1 - (1 - \eta_f) \frac{A_f}{A_{ges}} \right] \quad (9-17)$$

Im Falle dieser Anwendung handelt es sich bei dem Medium auf der Rippenseite des Wärmetauschers nicht um vorbei streichende Luft sondern um ein PCM, das je nach Temperatur in flüssiger oder fester Form vorliegen kann. Daher wird der Wärmeübergangskoeffizient α_f in folgender Form mit der thermischen Leitfähigkeit des PCMs λ_{PCM} und dem halben Abstand zwischen zwei Rippen definiert:

$$\alpha_f = \frac{2\lambda_{PCM}}{t_f - s_f} \quad (9-18)$$

Der Rippenwirkungsgrad η_f errechnet sich durch

$$\eta_f = \frac{\tanh X}{X} \quad (9-19)$$

mit

$$X = \varphi \frac{d}{2} \sqrt{\frac{2\alpha_f}{\lambda_f s_f}} \quad (9-20)$$

wobei λ_f der thermischen Leitfähigkeit der Rippen und s_f der Rippendicke entspricht. Für rechteckige Rippen ergibt sich φ mit

$$\varphi = (\varphi' - 1) \left(1 + 0,35 \ln \varphi' \right) \quad (9-21)$$

Die Berechnung von φ' erfolgt nach VDI Wärmeatlas (1997) abhängig von der Rippengeometrie (Rohr-Längs- und -Querteilung t_l und t_q und Rohrdurchmesser d , siehe Abbildung 9.14) und soll hier nicht näher erläutert werden.

Die entsprechenden Daten des Wärmetauschers, der im in Kap. 7.3 beschriebenen Speicher eingesetzt wird, sind als Beispiel in Tabelle 9.1 dargestellt.

Tabelle 9.1: Daten des verwendeten Wärmetauschers im Versuchsspeicher

Kernrohr-Durchmesser d	11,5 mm
Kernrohr-Wandstärke d_w	1 mm
Rohr-Querteilung t_q	34 mm
Rohr-Längsteilung t_l	34 mm
Rippenteilung t_f	3,3 mm
Rippendicke s_f	0,3 mm

9.2.3 PCM-Stoffdaten

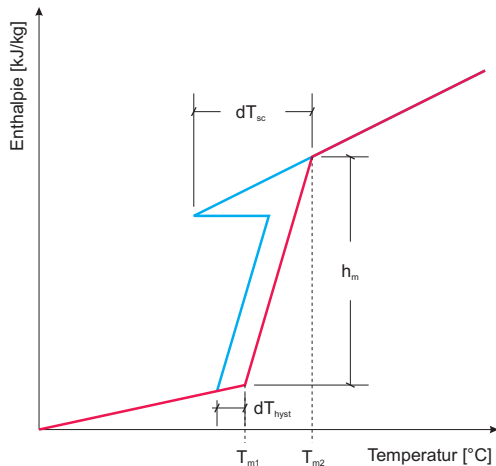


Abbildung 9.15: Enthalpie-Temperatur-Funktionen

Als Stoffdaten des PCM werden von dem Modell die Dichte ρ , die Wärmeleitfähigkeit λ , die spezifische Wärmekapazität im festen und flüssigen Zustand c_{p_s} und c_{p_l} (jeweils als mittlerer Wert über den gesamten betrachteten Temperaturbereich), die Schmelzenthalpie h_m , die Unterkühlung dT_{sc} und die Hysterese dT_{hyst} benötigt. Weiters muss der Phasenwechselbereich des PCM durch Angabe der Temperaturen für Beginn und Ende der Phasenwechsels T_{m1} und T_{m2} eingegeben werden. Auf der Grundlage dieser Daten werden Enthalpie-Temperatur-Funktionen generiert, die dann vom Modell zur Umrechnung der berechneten Enthalpien in Temperaturen in jedem Zeitschritt verwendet werden.

9.2.4 Validierung des Type 841

Das Speichermodell Type 841 wurde mit den am Institut für Wärmetechnik durchgeführten und in Kap. 7.3 beschriebenen Messungen validiert. In Abbildung 9.16 ist als Beispiel ein Vergleich zwischen Messung und Simulation für einen Entladeversuch mit einer Vorlauftemperatur von ca. 25 °C und einem Massenstrom von ca. 600 kg/h dargestellt. Es zeigt sich trotz der vereinfachenden Annahmen eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit der Messung.

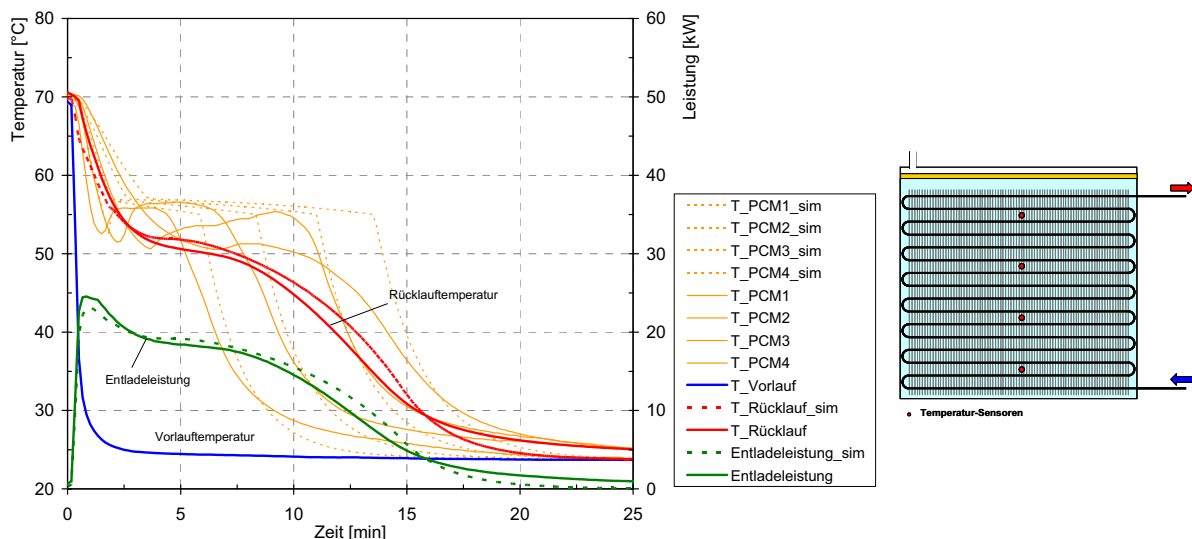


Abbildung 9.16: Vergleich zwischen Messung und Simulation bei einer Entladung des Speichers; Vorlauftemperatur, gemessener und simulierter Verlauf der PCM-Temperaturen im Speicher an den gekennzeichneten Stellen, Rücklauftemperatur, Be- bzw. Entladeleistung, Massenstrom 600 kg/h

10 Untersuchung des Taktverhaltens von Heizungskesseln anhand von dynamischen Anlagen-Simulationen

Um, wie in diesem Projekt angestrebt, die Höhe des Emissions-Mehrausstoßes von Heizungskesseln durch Taktbetriebsphasen bestimmen zu können, ist die Kenntnis der Anzahl der Taktzyklen über ein Jahr erforderlich. Das Betriebsverhalten von Heizungskesseln und insbesondere das Auftreten von instationären Betriebsphasen ist jedoch von einer Vielzahl von Parametern abhängig, und damit sehr schwer abzuschätzen. Nicht nur die Eigenschaften des Kessels sowie dessen Regelung haben Einfluss auf die Anzahl der Taktzyklen, sondern insbesondere auch das angeschlossene Heizungssystem und dessen Wechselwirkung mit dem Gebäude und dessen Umgebung. Um all diese Faktoren berücksichtigen zu können, wurde das gesamte System aus Kessel, Heizungssystem und Gebäude in einer dynamischen Simulation im Simulationspaket TRNSYS abgebildet. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten der hydraulischen Einbindung des Kessels bzw. der Heizungsregelung untersucht. Insbesondere wurde zwischen Varianten mit und ohne Wärmespeicher unterschieden.

Jede simulationstechnische Untersuchung beruht auf Rahmenbedingungen bzw. Annahmen, die im Vorfeld getroffen werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wurde von bestimmten Referenzvarianten ausgegangen, die im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben werden. Um auch den Einfluss von Parametern abschätzen zu können, die von diesen Rahmenbedingungen abweichen, wurden ausgehend von den Referenzvarianten Variationsrechnungen durchgeführt.

10.1 Rahmenbedingungen für die Simulation

10.1.1 Das Simulationsprogramm TRNSYS

Das Softwarepaket TRNSYS (Transient System Simulation Program) ist ein Programmpaket zur Berechnung des thermischen Verhaltens eines Gebäudes einschließlich der aktiven und passiven Komponenten zur Energieversorgung (z.B. Heizkessel, Wärmeverteilsystem, TWD, Kollektorsysteme) und zur Bilanzierung der auftretenden zeitabhängigen Energieströme. Es wurde ursprünglich am Solar Energy Laboratory (SEL) der Universität von Wisconsin für die dynamische Simulation von thermischen Solarenergie-Nutzungssystemen in der Programmiersprache Fortran 77 entwickelt (Trnsys 16, 2005). Im Jahre 1988 wurde ein Mehrzonenmodell zur Simulation des thermischen und energetischen Verhaltens von Gebäuden implementiert. Dadurch konnte der Einsatzbereich von TRNSYS und seine Verbreitung erheblich ausgeweitet werden. TRNSYS wird international für wissenschaftliche und kommerzielle Zwecke vertrieben, regelmäßig weiterentwickelt und aktualisiert.

Ein klassisches Anwendungsgebiet von TRNSYS sind heutzutage dynamische, d.h. zeitbezogene Simulationen von Gebäuden, um ihr Verhalten in Abhängigkeit von klimatischen Schwankungen zu untersuchen. Dabei können verschiedene technische Gebäudekomponenten, beispielsweise Solaranlagen oder Heizkessel, eingebaut werden. Dieses Beispiel ist in der Abbildung 10.1 skizziert. Das Gesamtsystem Gebäude wird für die Simulation in die Teilbereiche allgemeine Gebäudedaten und spezielle technische Komponenten aufgeteilt, die durch jeweils eigenständige TRNSYS - Module beschrieben werden. Für die Umsetzung einer realen oder geplanten technischen Installation müssen die einzelnen Komponenten ermittelt und den entsprechenden TRNSYS - Modulen, den so genannten TYPES zugeordnet werden.

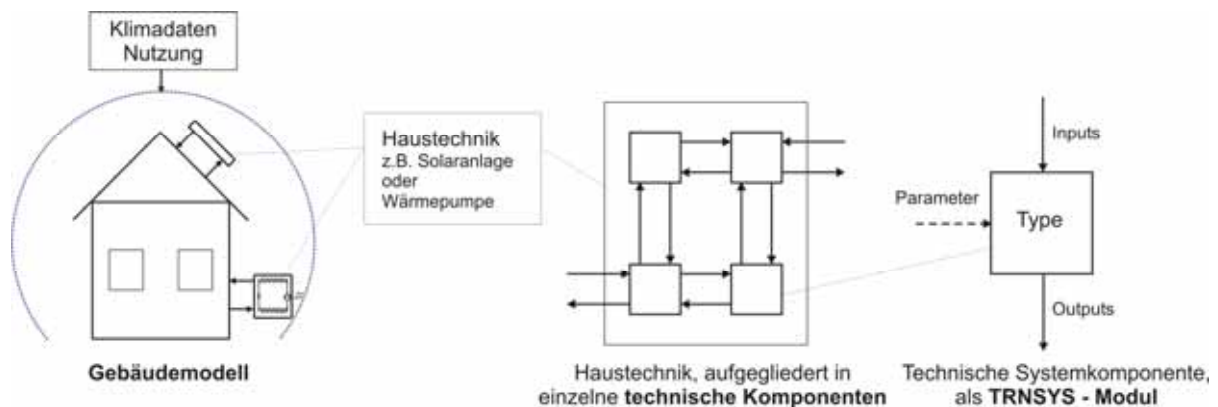


Abbildung 10.1: Identifikation von Systemkomponenten in TRNSYS

Die externen Komponenten in der Abbildung 10.1 stehen beispielhaft für alle möglichen Formen der Gebäudetechnik. Für den Fall der Simulation eines solaren Warmwassersystems lässt sich das technische System beispielsweise in folgende Komponenten aufgliedern: Solarkollektor, Rohrleitungen, Wärmeübertrager, Energiespeicher, Hilfsenergieaggregat, Pumpe sowie Temperatursensoren und Regelung. Für diese Einheiten liegen jeweils TRNSYS - TYPES vor. Wenn für benötigte Komponenten keine geeigneten TYPES vorhanden sind, können diese bei Bedarf, wie auch teilweise im vorliegenden Projekt, selbst erstellt werden.

10.1.2 Klimadatensatz, Heizperiode und gewählte Raumtemperatur

Die klimatischen Randbedingungen haben einen starken Einfluss auf die Heizlast, und den Heizenergiebedarf des Gebäudes. Der Verbrauch des Gebäudes steht im direkten Zusammenhang mit dem Klima, dem Verwendungszweck und der Gebäudeform.

Als Standort wurde für die Simulationen Graz mit einem Klimadatensatz basierend auf Stundenwerten, erstellt mit Meteonorm 5.1 (Meteonorm, 2005), angenommen.

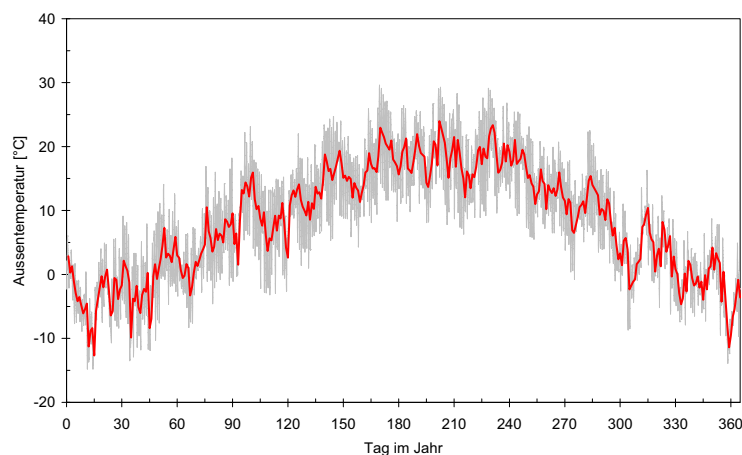


Abbildung 10.2: Verlauf der Stunden- und Tagesmittelwerte der Außentemperatur in Graz übers Jahr

Die Norm-Außentemperatur für die Heizlastberechnung am betrachteten Standort Graz beträgt -12 °C . Die Raumtemperatur wurde mit 20 °C angenommen. Die Heizperiode wurde von 29. September bis 5. Mai festgelegt.

10.1.3 Gebäude

Da die instationären Vorgänge beim Takten von Heizungskesseln, insbesondere bei Kesseln mit geringer interner Speichermasse, von sehr schnellen zeitlichen Änderungen geprägt sind, muss, um eine realistische Abbildung zu erreichen, bei der Simulation mit sehr kleinen Zeitschritten von wenigen Sekunden gearbeitet werden. Die detaillierte Simulation von Gebäuden hingegen wird typischerweise mit Zeitschritten von 30 bis 60 Minuten durchgeführt, da die Dynamik des Systems hier wesentlich geringer ist. Weil im vorliegenden Fall aufgrund der hohen Anforderungen an die zeitliche Auflösung beim Heizungssystem sehr kleine Zeitschritte erforderlich sind, und da bei einer detaillierten Simulation des Gebäudes mit derart kleinen Zeitschritten mit unverhältnismäßig langen Simulationszeiten zu rechnen ist, wurde auf eine detaillierte Gebäudesimulation verzichtet. Stattdessen wurde ein stark vereinfachtes Gebäudemodell, welches sich im Wesentlichen auf die Vorgabe von Gebäudelasten und von speicherwirksamen Massen reduziert, verwendet. Auf diese Weise wird auch ohne die detaillierte Abbildung des Gebäudes, die thermische Interaktion von Heizungssystem und Gebäude berücksichtigt, die auf das Takt-Verhalten des Heizungskessels beeinflussend wirkt.

In Tabelle 10.1 erfolgt eine Beschreibung der Referenzvariante des Gebäudes. Die speicherwirksame Masse bzw. wirksame Speicherfähigkeit des Gebäudes wurde dabei nach (ÖNORM EN 15203) und (OIB Leitfaden, 2006), entsprechend einer mittelschweren Bauweise, angenommen.

Tabelle 10.1: Daten des verwendeten Referenzgebäudes

Wohnnutzfläche [m ²]	150	
Heizwärmebedarf [kWh/m ² .a]	75	
Transmissionswärmeverlust [kW/K]	0,14	
wirksame Speicherfähigkeit [kJ/K]	43000	
Fensterfläche [m ²] / Fensterflächenanteil [%]	Süd	12 / 24
	Ost	4 / 9,9
	West	4 / 9,9
	Nord	3 / 6

Im Folgenden erfolgt eine Beschreibung der thermischen Lasten, die dem Gebäude aufgeprägt wurden. Der zeitliche Verlauf dieser Lasten wurde teilweise vorab über eine detaillierte Gebäudesimulation ermittelt und in so genannten Lastfiles gespeichert. Diese Lasten wurden dann bei der eigentlichen Simulation des Taktverhaltens von Kesseln dem vereinfachten Gebäudemodell aufgeprägt. In Abbildung 10.3 ist der Verlauf der Transmissionswärmeverluste, sowie aller anderen dem Gebäude aufgeprägten Lasten, übers Jahr dargestellt. Der Heizwärmebedarf für das Referenzgebäude beträgt ca. 75 kWh/(m².a). Dies liegt knapp unter der Mindestanforderung (Maximalwert) beim Neubau von Wohnbauten im Rahmen der OIB-Richtlinie 6 (2006) (78 kWh/(m².a)). In der Variantenrechnung (Kap. 10.2.2) wurden auch Gebäude mit davon abweichendem Heizwärmebedarf berücksichtigt.

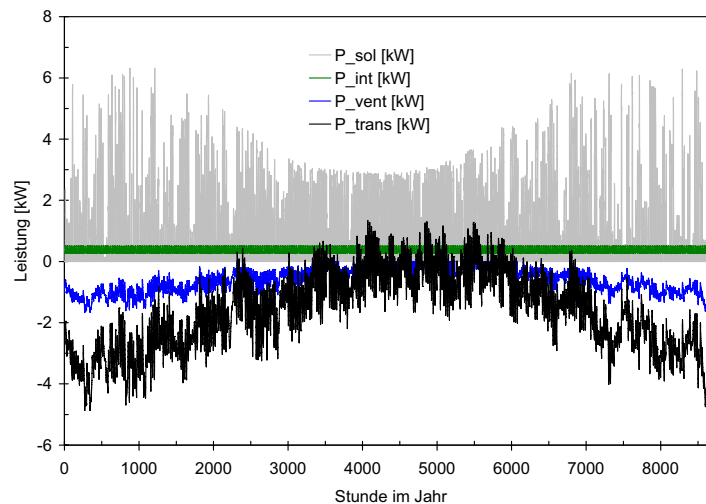


Abbildung 10.3: Verlauf der Solaren Gewinne P_{sol} , der internen Gewinne P_{int} , der Lüftungswärmeverluste P_{vent} und der Transmissionswärmeverluste P_{trans} übers Jahr

Transmissions-Wärmeverluste

Die Transmissionswärmeverluste wurden dem Gebäudemodell über eine lineare Funktion, abhängig von der Außentemperatur und der aktuellen Raumtemperatur, vorgegeben. Als Grundlage dazu dient ein Wärmeverlustbeiwert in Watt/Kelvin Temperaturdifferenz zwischen Raumtemperatur und Außentemperatur. In der Referenzvariante wurde ein Wert von $0,14 \text{ kW/K}$ verwendet, das entspricht bei einer Außentemperatur von -12 °C und einer Raumtemperatur von 20 °C einem Transmissions-Wärmeverlust von ca. $4,5 \text{ kW}$. In den Variantenrechnungen (siehe Kap. 10.2.2) wurde über diese Größe der Heizwärmebedarf des Gebäudes variiert, um den Einfluss auf das Ergebnis zu bewerten.

Lüftung

Die nutzerbedingt stark schwankende Fensterlüftung führt gerade in Wohngebäuden mit niedrigem Wärmebedarf und demzufolge hohem Lüftungswärmeverlust zu starken Schwankungen im Wärmebedarf. Die Abbildung der Lüftungsverluste stellt daher einen relativ großen Unsicherheitsfaktor für die Modellierung dar.

Aus zwei Studien (Lari A., 2001; Bühring A., 2000) gibt es gemessene, detaillierte Fensterlüftungsprofile. Aufgrund der zwei Studien und den Befragungsergebnissen aus dem Projekt HeizNied (HeizNied, 2004) wurde ein Lüftungsprofil erstellt (siehe Abbildung 10.4), welches die Dynamik der Lüftungsvorgänge abbildet. Über 24 h gerechnet ergibt sich mit diesem Lüftungsprofil ein Luftwechsel von $0,4 \text{ h}^{-1}$ bezogen auf das Nettovolumen. Tagsüber (von 7–22 Uhr) wird der Luftwechsel hierbei mit $0,45 \text{ h}^{-1}$ und nachts mit $0,3 \text{ h}^{-1}$ angesetzt. Die Infiltration durch Undichtigkeiten im Gebäude wurde konstant auf $0,06 \text{ h}^{-1}$ gesetzt.

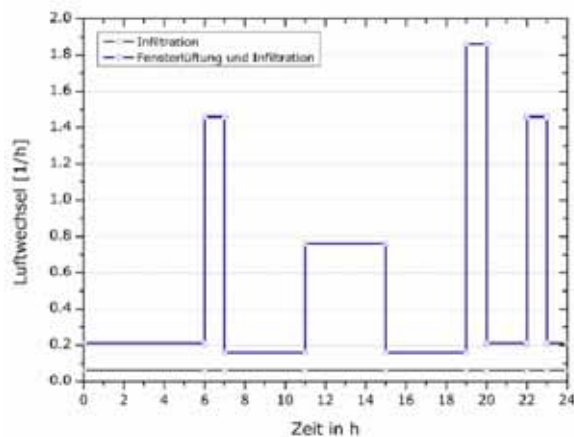


Abbildung 10.4: Fensterlüftungsprofil erstellt anhand der Studien (Lari, Bühring, HeizNied)

Brauchwarmwasser

Der Warmwasserbedarf eines Objektes wirkt sich entscheidend auf das Heizungssystem aus. Von Bedeutung sind die Verbrauchsmengen und die Verbrauchsprofile während des Jahres, der Woche und des Tages. Die Verbrauchswerte weisen bei gleichartigen Objekttypen oft große Streubreiten auf.

Bisher wurden Simulationen und Optimierungsrechnungen von Solaranlagen mit in der Regel sehr einfachen Trinkwasserverbrauchsprofilen durchgeführt. Diese stark vereinfachten Zapfprofile sind jedoch für Auslegungsrechnungen von Speichern und Wärmeübertragern ungeeignet. Aus diesen Gründen wurden statistisch generierte Zapfprofile verwendet, die mit einer Wahrscheinlichkeitsfunktion den Jahresverlauf, unterschiedliche Wochentage, den Tagesverlauf und auch Urlaubszeiten berücksichtigen (Jordan U., Vajen K., 2001). Die Profile bestehen aus Datensätzen, in denen jeweils jedem Zeitschritt (Ein oder Sechs-Minuten Intervall) im Jahr ein Wert für den Trinkwarmwasser-Volumenstrom zugeordnet wird. Als Datengrundlage dienten hierfür verschiedene Studien, die von Telefonumfragen bis hin zur detaillierten Leistungsmessung reichen. Für die Vergleichsrechnungen wird ein Brauchwarmwasserverbrauch von 50 l/(d.Pers) bei 45 °C verwendet.

In Abbildung 10.5 ist beispielhaft ein Ausschnitt des verwendeten Sechs-Minuten Zapfprofils mit einem mittleren täglichen Entnahmevermögen von 200 l (entspricht dem Warmwasserbedarf von einem 4-Personen-Haushalt), für den Zeitraum einer Woche, dargestellt.

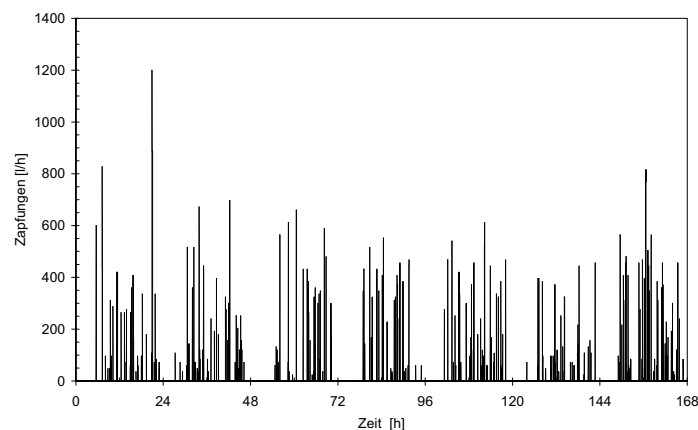


Abbildung 10.5: Ausschnitt aus dem generierten Zapfprofil (Entnahmeintervall 1 min) für das simulierte Einfamilienhaus (200 l/d bei 45 °C) (Jordan, Vajen, 2001)

Solargewinne

Die in der Heizperiode nutzbaren solaren Gewinne hängen von der Einstrahlung, der Gebäudehülle und der Verschattung vor den Fenstern ab. Bei der verwendeten Verschattung handelt es sich um eine externe Jalousie mit einem b-Wert von ca. 0,2 (VDI 2078, 1996). Für die Verschattung wurde bei der vorab durchgeführten Gebäudesimulation auf eine einfache Regelung zurückgegriffen, wobei im Sommer bei einer Raumtemperatur von mehr als $T_{\text{raum}} 23,5 \text{ °C}$ die Jalousien aktiviert werden. Die Deaktivierung der Jalousien findet bei $T_{\text{raum}} 22,5 \text{ °C}$ statt.

Interne Gewinne durch Personen und Geräte

Die internen Gewinne aufgrund der Nutzung von Elektrogeräten und der Beleuchtung werden basierend auf den Messergebnissen der CEPHEUS Studie (CEPHEUS, 2001) mit einem durchschnittlichen Stromverbrauch von $3,3 \text{ W/m}^2$ und einem Wärmefreisetzungsgrad von 60 % (z.B. durch das Wegschütten gekochten Wassers, Geschirrspülen usw.) auf 2 W/m^2 festgelegt. Dies ergibt einen jährlichen spezifischen Strombedarf von $29 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ und eine spezifische innere Last für das gesamte Jahr von $17,5 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$. Der zeitliche Verlauf des Profils über die Woche ist in Abbildung 10.6 dargestellt. Hier kommt es zu einem geringeren Energiebedarf während der Woche und zu einem höheren Bedarf am Wochenende.

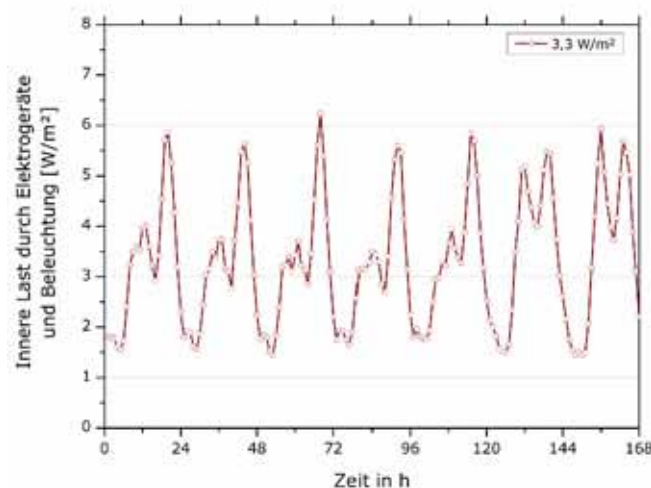


Abbildung 10.6: Wochenverlauf des spez. Stromverbrauchs $[\text{W}/\text{m}^2]$ bedingt durch Haushaltsgeräte und Beleuchtung

Zu diesen internen Gewinnen durch Elektrogeräte und Beleuchtung kommt die Personenabwärme. Aufgrund der Befragungsdaten aus HeizNied (HeizNied, 2004) wurde ein spezifisches Anwesenheitsprofil für eine Woche erstellt, das für jede beliebige Wohnungsgröße verwendet werden kann. Es wurden zwei unterschiedliche Aktivitätsgrade für die anwesenden Personen nach der ISO 7730 festgelegt. Für den Zeitraum von 6:00–22:00 wurde der Aktivitätsgrad „sitzend leicht arbeitend“, mit 75 W sensibel (1/3 radiativ, 2/3 konvektiv) und 75 W latent gewählt. In der Nacht (22:00–6:00) wird ein reduzierter Aktivitätsgrad mit 50 W sensibel (1/3 radiativ, 2/3 konvektiv) und 50 W latent angenommen.

Als spezifische innere Last durch Anwesenheit von Personen ergeben sich übers Jahr $9,03 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ und ca. $1 \text{ W}/\text{m}^2$. Die Summe der spezifischen internen Gewinne liegt somit bei $18,54 \text{ kWh}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ bzw. $3 \text{ W}/\text{m}^2$.

Resultierende Jahresdauerlinie der Heizleistung

Durch die Wechselwirkung zwischen der Speichermasse des Gebäudes und aller ihm zu- und abgeführten Leistungen ergibt sich jene Leistung, die dem Gebäude zugeführt werden muss, um eine bestimmte Raumtemperatur zu gewährleisten. Diese hängt neben den oben beschriebenen Parametern im Wesentlichen von der Außentemperatur ab und ist daher abhängig von der Zeit. Durch Ausgabe der in der Simulation vom Radiator abgegebenen mittleren Leistung für jede Stunde des Jahres wurde eine Jahresdauerlinie generiert, die in Abbildung 10.7 dargestellt ist. Diese zeigt die abgegebene Leistung des Heizkörpers als Funktion der Überschreitungshäufigkeit der jeweiligen Leistung in Stunden pro Jahr. Das Integral der Jahresdauerlinie entspricht dem Heizwärmebedarf des Gebäudes.

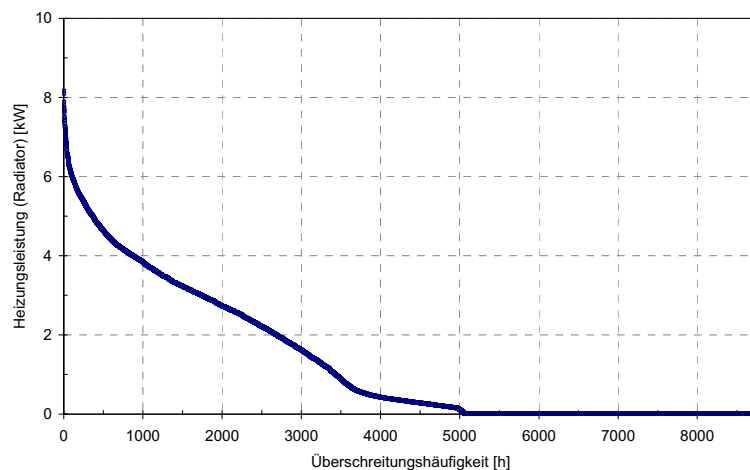


Abbildung 10.7: Jahresdauerlinie der Heizleistung

10.1.4 Heizungs-Kessel

Da der Heizungs-Kessel jene Komponente des Systems ist, deren Verhalten in diesem Teil der Arbeit untersucht werden soll, werden die diesbezüglich getroffenen Annahmen näher beschrieben.

Da im vorliegenden Projekt ein Pellet- und ein Gaskessel vermessen wurden, und damit hierzu eine gute Datenbasis vorhanden ist, wurden diese beiden Kesseltypen auch in der Simulation abgebildet. Dabei wurde angestrebt, möglichst alle beeinflussenden Faktoren realistisch abzubilden.

Grundsätzlich gibt es eine Vielzahl von Parametern, die auf die Häufigkeit von Taktvorgängen beeinflussend wirken. Neben äußeren Einflüssen seitens des Heizungssystems und des Gebäudes sind beim Kessel selbst vor allem folgende Eigenschaften entscheidend:

- Kleinstmögliche stationäre Kesselleistung
- Interne Speichermasse des Kessels
- Hysterese zum Ausschalten des Kessels ΔT_{Hyst}
- Mindeststillstandszeit und evtl. Mindestlaufzeit

Die kleinstmögliche stationäre Kesselleistung ist jene Wärmeabgabe-Leistung, die ein Heizungskessel aufgrund der Brennerbauart, Brennraumgeometrie usw. noch im kontinuierlichen Betrieb fahren kann. Bei heute üblichen Kesseln liegt diese bei ca. 30 – 50 % der Nennleistung des Kessels. Bei kleineren Abnahmeleistungen fährt der Kessel im Taktbetrieb.

In den Simulationen wurde versucht, diese Parameter durch Wahl eines geeigneten Kesselmodells so gut wie möglich zu berücksichtigen. Verwendet wurde schlussendlich der am SPF Rapperswil entwickelte Type 269 (Haller, 2006), welcher alle wesentlichen Anforderungen an das Modell, wie die grundsätzliche Möglichkeit der Simulation von Taktvorgängen oder die Berücksichtigung der internen Speichermassen des Kessels, erfüllt.

Im Folgenden wird die Art und Weise, wie der Kessel in der Simulation, insbesondere im Taktbetrieb, geregelt wird, näher beschrieben.

Sinkt die abgenommene Leistung unter die kleinste stationäre Teillast des Kessels, steigt, je nach hydraulischer Einbindung, entweder die Rücklauftemperatur und/oder der Massenstrom durch den Kessel verringert sich. In beiden Fällen steigt dadurch die Kesseltemperatur immer weiter an, wobei bei einer Überschreitung der eingestellten Solltemperatur um die Ausschalt-Hysterese ΔT_{Hyst} die Feuerung von der Kesselregelung deaktiviert wird. Der Durchfluss durch den Kessel und das Heizungssystem wird dabei aufrecht erhalten. Das Wiedereinschalten der Feuerung erfolgt beim Unterschreiten der Solltemperatur, oder, bei einer Regelung mit Mindeststillstandszeit, nach Ablauf selbiger bei gleichzeitigem oder vorherigem Unterschreiten der Solltemperatur.

Tabelle 10.2 zeigt die wichtigsten Parameter, die für die beiden Kesseltypen verwendet wurden. Dabei wurden großteils die vorhandenen Daten der im Projekt vermessenen Kessel eingesetzt. In den Variationsrechnungen wurden die Auswirkungen einer Änderung des Wasserinhaltes und der Mindeststillstandszeit untersucht.

Tabelle 10.2: Parameter der simulierten Kessel in der Referenzvariante

		Pelletsessel	Gaskessel
Nennleistung	[kW]	12	12
kleinste Teillast	[kW]	4	4
Wasserinhalt	[l]	70	7
interne Speichermasse	[kJ/K]	55	6
kondensierend	[]	nein	ja
Umgebungsverluste	[W/K]	7	7
ΔT_{hyst}	[K]	5	5
Mindeststillstandszeit	[min]	5	5

Beim Pelletkessel wurde die Notwendigkeit einer Rücklauftemperaturanhebung auf 50 °C berücksichtigt.

10.1.5 Hydraulik- und Heizungskonzepte

Da nicht nur die Eigenschaften des Kessels sowie dessen Regelung Einfluss auf die Anzahl der Taktzyklen haben, sondern insbesondere auch das angeschlossene Heizungssystem und dessen Wechselwirkung mit dem Gebäude, wurde das gesamte System aus Kessel, Heizungssystem und Gebäude simuliert. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten der hydraulischen Einbindung des Kessels bzw. der Heizungsregelung untersucht. Insbesondere wurde zwischen Varianten mit und ohne Wärmespeicher unterschieden.

Im folgenden Teil werden die untersuchten Varianten näher beschrieben.

10.1.5.1 Allgemeine Parameter

Wärmeabgabesystem

In den Simulationen werden als Wärmeabgabesystem Radiatoren mit einer Auslegungs-Vor/Rücklauftemperatur von 50/30 °C verwendet. Die Vorlauftemperatur wird dabei gemäß einer Heizkurve (Heizkörperexponent 1,3) abhängig von der Außentemperatur berechnet (siehe Abbildung 10.8). Ab einer Außentemperatur von 15 °C wird die Wärmezufuhr gestoppt (Heizgrenztemperatur). Die Speicherkapazität des Radiators beträgt ca. 350 kJ/K.

Der Massenstrom durch das Heizungssystem beträgt 500 kg/h. Zusätzlich zur außentemperaturgeführten Vorlauftemperatur-Regelung sind die Radiatoren mit Thermostatventilen ausgestattet, die den Massenstrom, abhängig von der aktuellen Raumtemperatur, regeln.

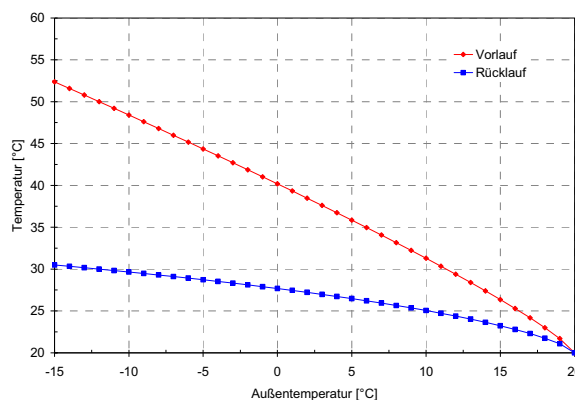


Abbildung 10.8: Heizkurve: Vor- und Rücklauftemperaturen abhängig von der Außentemperatur

Wärmeverteilsystem

Die Rohrleitungen für das Wärmeverteilsystem wurden als Kupferleitung \varnothing 22 mm mit einer Gesamtlänge von 50 m und einer Isolierstärke von 20 mm angenommen. Die Rohrleitungen zum Warmwasserspeicher wurden in der gleichen Dimension und Isolierstärke und einer Gesamtlänge von 20 m festgelegt. Die Speicherkapazität und die Verluste der Rohrleitungen werden im Modell berücksichtigt.

Warmwasserbereitung

Bei der Warmwasserbereitung besteht grundsätzlich die Möglichkeit, einen Warmwasserspeicher vorzusehen, oder das Warmwasser im Durchlaufprinzip zu erzeugen. Im Extremfall einer Badewannenfüllung ist eine maximale Leistung von ca. 30 kW über eine Zeitspanne von etwa 10 min notwendig. Diese Leistung kann mit Heizungskesseln, wie sie im Einfamilienhausbereich eingesetzt werden, nicht bereitgestellt werden. Daher kommen hier meist Warmwasserspeicher zum Einsatz.

Bei einer Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip muss entweder ein Kessel mit ausreichender Nennleistung oder ein Pufferspeicher mit ausreichender Kapazität vorhanden sein, der diese hohe Leistung abdecken kann. Bei Speichern mit relativ kleinem Volumen von 25-50 Liter, wie sie in diesem Projekt entwickelt werden sollen, kann diese Anforderung nur durch eine Erhöhung der Speicherkapazität gegenüber Wasser erreicht werden. Mit PCM-Modulen ist dies grundsätzlich möglich, allerdings kann bei sehr kleinen Volumina die erforderliche Leistung nicht erbracht werden.

Die Warmwasserbereitung erfolgt daher in allen Varianten außer bei Variante 2e mittels eines Warmwasserspeichers mit einem Volumen von 300 Liter über einen internen Wärmetauscher. Dieser wird ein Mal am Tag in einem fixen Zeitfenster zwischen 3:00 und 4:30 geladen. Während dieser Zeit wird die Heizung deaktiviert.

Bei Variante 2e wird ein PCM-Wärmespeicher, wie in Kap. 7.3 beschrieben, eingesetzt, der die erforderliche Leistung zur Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip ermöglicht.

Die Kaltwassertemperatur wurde mit 12 °C angenommen.

10.1.5.2 Hydraulische Einbindung des Kessels

Hier erfolgt eine Beschreibung der Hydraulikkonzepte, die im Rahmen der Simulationen untersucht wurden. Tabelle 10.4 gibt eine Übersicht über die diesbezüglichen Simulationsvarianten.

Variantengruppe 1 – Ohne Energiespeicher

In diesen Varianten wird kein Energiespeicher im Heizungssystem verwendet. Als Speichermasse dient nur der Wasserinhalt des Kessels, der Rohrleitungen, der Radiatoren und der teilweise vorhandenen hydraulischen Weiche.

Variante 1a: Gaskessel, Drosselschaltung

In dieser Variante wird die Kesseltemperatur entsprechend der Heizkurve nach der Außentemperatur geführt. Die Wärmabgabe am Heizkörper wird zusätzlich durch Veränderung des Massenstromes durch ein Durchgangsventil (Thermostatventil am Heizkörper) geregelt.

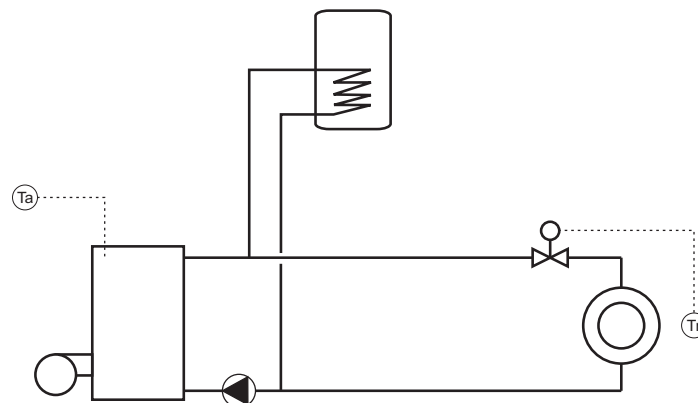


Abbildung 10.9: Hydraulikschema Variante 1a – Drosselschaltung

Variante 1b: Gaskessel, Beimischschaltung

Die Kessel-Solltemperatur beträgt bei dieser Variante konstant 50 °C. Die Vorlauftemperatur am Heizkörper wird entsprechend der Heizkurve nach der Außentemperatur geführt. Die vorgegebene Vorlauftemperatur wird dabei durch Beimischen eines Teiles des kühleren Rücklaufwassers zum heißeren Vorlaufwasser über ein 3-Wege-Ventil erreicht. Zusätzlich wird durch ein Thermostatventil der Massenstrom im Verbraucherkreis nach der aktuellen Raumtemperatur geregelt. Diese Variante ist die in der Praxis wohl am Meisten ausgeführte Art der Kesseleinbindung.

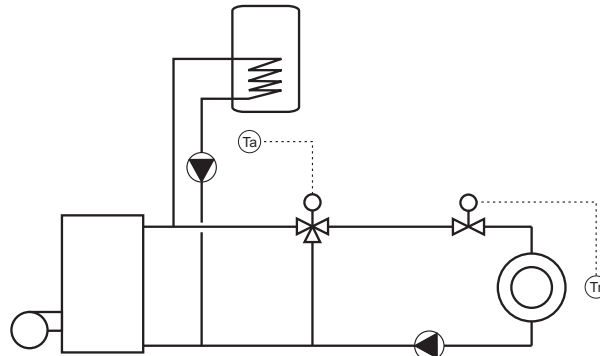


Abbildung 10.10: Hydraulikschema Variante 1b - Beimischschaltung

Variante 1c: Gaskessel, Beimischschaltung, hydraulische Weiche

Diese Variante entspricht der Variante 1b, mit dem Unterschied, dass hier der Kessel über eine hydraulische Weiche vom Wärmeabgabekreis hydraulisch entkoppelt ist. Das Volumen der hydraulischen Weiche beträgt nur ca. 2 Liter.

Der Massenstrom im Kesselkreis ist konstant.

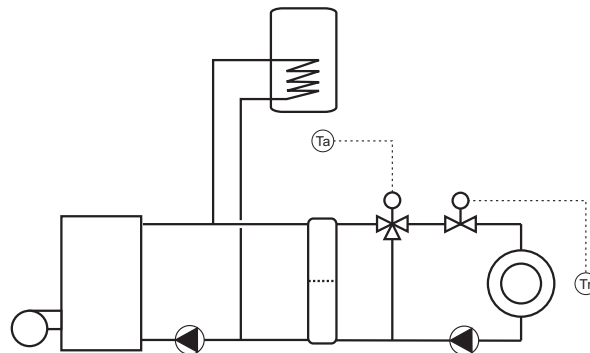


Abbildung 10.11: Hydraulikschema Variante 1c – Beimischschaltung, hydraulische Weiche

Variante 1d: Pelletkessel, Beimischschaltung, hydraulische Weiche, Rücklauf-temperaturerhöhung

Diese Variante entspricht der Variante 1c, mit dem Unterschied, dass hier die Rücklauf-temperatur zum Kessel durch Beimischen von Vorlaufwasser über ein 3-Wege-Ventil über 50 °C gehalten wird. Die Varianten mit Rücklauf-temperaturerhöhung kommen nur beim Pelletkessel zur Anwendung. Die Kessel-Solltemperatur beträgt dabei konstant 70 °C.

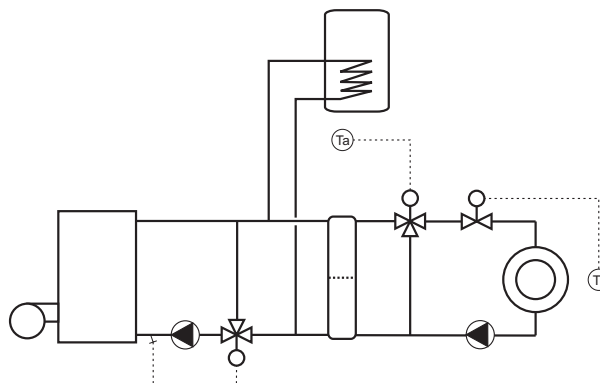


Abbildung 10.12: Hydraulikschema Variante 1d – Beimischschaltung, hydraulische Weiche, Rücklaufanhebung

Variantengruppe 2 – Mit Energiespeicher

Variante 2a: Gaskessel, Beimischschaltung, Speicher

Hier speist der Heizungskessel einen Wasserspeicher, welcher dazu dient, Wärmeerzeugung und Wärmeverbrauch nicht nur hydraulisch, sondern, je nach Größe dieses Pufferspeichers, auch zeitlich zu entkoppeln. Dadurch soll in Zeiten mit niedriger Wärmeanforderung die Takthäufigkeit des Kessels verringert werden. Im Taktbetrieb erfolgt der Kesselstillstand wie bei allen anderen Varianten beim Überschreiten der Kessel-Solltemperatur um die Ausschalt-Hysterese. Beim Stoppen des Kessels wird auch die Kesselpumpe ausgeschaltet, um die Schichtung des Speichers nicht zu beeinflussen. Das Wiedereinschalten des Kessels (und der Pumpe) erfolgt erst, wenn die Temperatur am Speicherfühler (im oberen Bereich des Speichers) eine bestimmte Schalttemperatur unterschreitet. Das Brauchwarmwasser wird auch hier durch Beladung eines Warmwasserspeichers durch den Kessel erzeugt, da bei Verwendung eines Pufferspeichers mit relativ kleiner Größe und dem Speichermedium Wasser, eine Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip nicht möglich ist.

Hinsichtlich der Vergleichbarkeit dieser Variante mit den entsprechenden Varianten ohne Speicher (Varianten 1a,b,c) und der Variante mit PCM-Modulen (Variante 2c) ergibt sich folgende Überlegung: Die Soll-Kesseltemperatur bei den Grund-Varianten mit Gaskessel beträgt 50 °C . In den Varianten mit PCM-Modulen wird aber ein PCM mit einem Schmelzpunkt bei 58 °C verwendet. Um eine Ausnützung der Schmelzwärme des PCMs zu gewährleisten, wurde die Vorlauftemperatur in den Speicher (und damit die Kesseltemperatur) mit 65 °C festgelegt. Andererseits ergibt sich bei einem Betrieb mit höherer Kesseltemperatur, und damit mit höherer Temperaturdifferenz, automatisch ein größerer Vorteil im Vergleich zu den Varianten ohne Speicher. Um eine Vergleichbarkeit der vorliegenden Variante sowohl mit den Varianten ohne Speicher als auch mit der Variante mit PCM Modulen zu gewährleisten, wurde daher mit beiden Kessel-Solltemperaturen (50 °C und 65 °C) gerechnet.

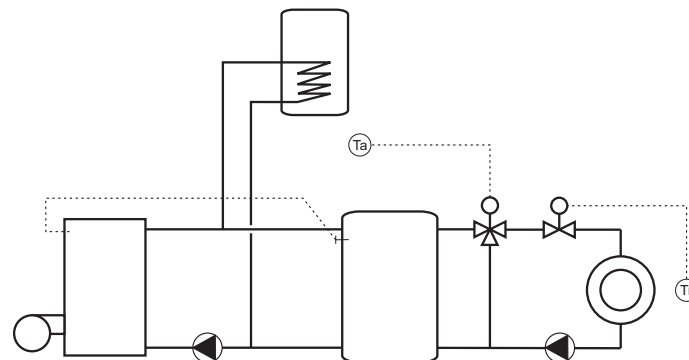


Abbildung 10.13: Hydraulikschema Variante 2a – Beimischschaltung, Speicher

Variante 2b: Pelletkessel, Beimischschaltung, Speicher, Rücklaufanhebung

Diese Variante entspricht der Variante 2a mit Pelletkessel inkl. Rücklaufanhebung.

Variante 2c: Gaskessel, Beimischschaltung, Speicher mit PCM Modulen

Im Unterschied zu Variante 2a wurden hier im Energiespeicher zusätzlich zylindrische PCM-Module mit einem Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound (siehe Kap. 4) zur Erhöhung der Speicherkapazität integriert. Tabelle 10.3 zeigt die Daten der dabei verwendeten PCM-Module. Die Simulationen wurden unter Verwendung der gemessenen PCM-Materialdaten und unter Berücksichtigung der Unterkühlung mit dem Speichermodell Type 840 durchgeführt.

Tabelle 10.3: Daten der für die Simulation verwendeten PCM-Module

PCM-Material	Sodium Acetat Trihydrat + Graphit
Modul-Material	Edelstahl
Außen-Durchmesser Module	50 mm
Innen-Durchmesser Module	47 mm
Leitfähigkeit PCM	4,5 W/(m.K)
Volumsanteil der Module im Speicher	50 %

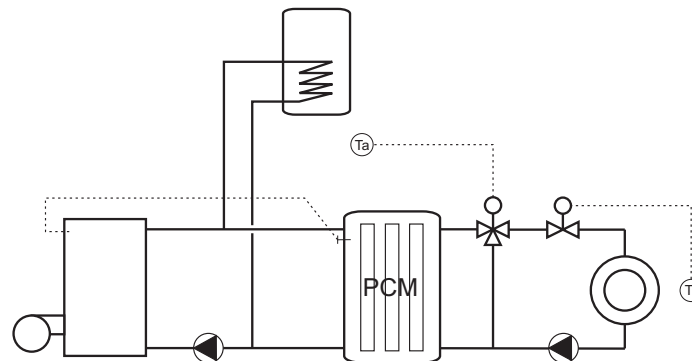


Abbildung 10.14: Hydraulikschema Variante 2c – Beimischschaltung, Speicher mit PCM Modulen

Variante 2d: Pelletkessel, Beimischschaltung, Speicher mit PCM Modulen, Rücklaufanhebung

Diese Variante entspricht der Variante 2c mit Pelletkessel inkl. Rücklaufanhebung.

Variante 2e: Gaskessel, Beimischschaltung, PCM Speicher, Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip

Hier kommt statt dem Wasserspeicher mit integrierten PCM-Modulen der PCM-Speicher mit internem Wärmeübertrager zum Einsatz. Dabei wurden die Abmessungen und Daten des in Kap 7.3 beschriebenen Versuchsspeichers für die Simulationen verwendet. Da dieser die zur Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip notwendigen hohen Leistungen bereitstellen kann, wird in dieser Variante kein Warmwasserspeicher verwendet. Die Regelung des Kessels im Taktbetrieb arbeitet gleich wie in den restlichen Varianten mit Energiespeicher. Die Simulationen wurden mit dem Simulationsmodell Type 841 durchgeführt.

Der im Speicher eingebaute Wärmetauscher wird sowohl zur Be- als auch zur Entladung des Speichers verwendet. Die hydraulische Einbindung erlaubt ein gleichzeitiges Beladen des Speichers und Speisen des Heizungssystems durch den Kessel (siehe Abbildung 10.16). Bei einer Warmwasserzapfung wird der Kessel ausgeschaltet, da dieser aufgrund seiner Leistung den notwendigen Temperaturhub bei hohen Warmwasser-Massenströmen nicht schafft. Das Warmwasser wird nur über den im Speicher eingebauten Wärmetauscher und einen Plattenwärmetauscher im Durchlaufprinzip auf Temperatur gebracht.

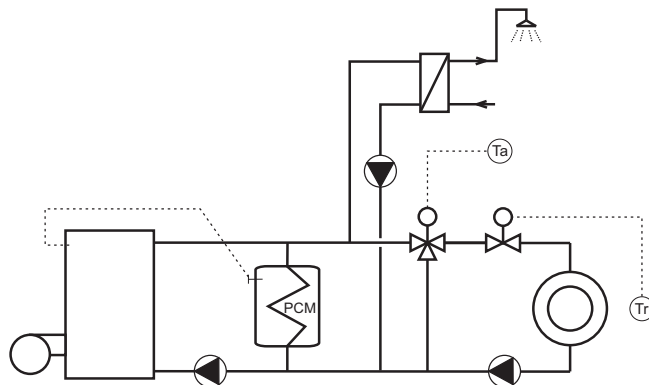


Abbildung 10.15: Hydraulikschema Variante 2e – Beimischschaltung, PCM-Speicher, WW-Bereitung im Durchlaufprinzip

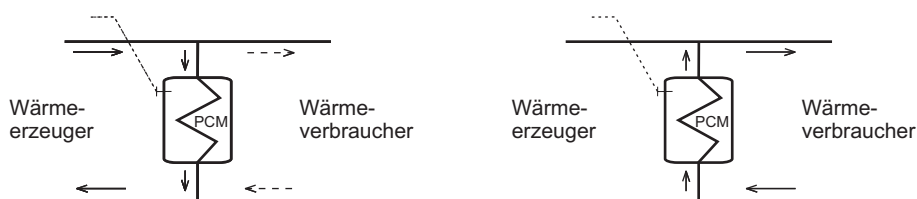


Abbildung 10.16: links: Beladen des Speichers; rechts: Entladen des Speichers

Zusammenfassung der Simulationsvarianten

Tabelle 10.4 gibt eine Übersicht über alle Simulationsvarianten hinsichtlich der hydraulischen Einbindung des Kessels.

Tabelle 10.4: Übersicht über die einzelnen Simulationsvarianten

Ohne Speicher				
Variante	Kesselart	Art Pufferspeicher	Art der Warmwasserbereitung	Beschreibung Hydraulik und Regelung
1a	Gas	kein Speicher	WW-Speicher	Außentemp.-geregelter Kesseltemperatur, Drosselschaltung
1b	Gas	kein Speicher	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt)
1c	Gas	kein Speicher	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), hydraulische Weiche
1d	Pellets	kein Speicher	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), hydraulische Weiche, Rücklaufanhebung
Mit Speicher				
Variante	Kesselart	Art Pufferspeicher	Art der Warmwasserbereitung	Beschreibung Hydraulik und Regelung
2a	Gas	Wasserspeicher	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), Speicher
2b	Pellets	Wasserspeicher	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), Speicher, Rücklaufanhebung
2c	Gas	Wasserspeicher mit PCM	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), Speicher
2d	Pellets	Wasserspeicher mit PCM	WW-Speicher	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), Speicher, Rücklaufanhebung
2e	Gas	PCM-Speicher	Durchlauferhitzer	fixe Kesseltemperatur, Beimischschaltung (Außentemp.-geregelt), Speicher

10.2 Simulationsergebnisse

10.2.1 Ergebnisse der Grundvarianten ohne Speicher

Mit den in Kapitel 10.1 beschriebenen Annahmen wurden mit allen in Kapitel 10.1.5 beschriebenen Hydraulikkonzepten Simulationen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich unterschiedlicher Kriterien ausgewertet. Das Hauptergebnis stellt die Anzahl der Taktzyklen des Heizungskessels übers Jahr dar, über die nachfolgend, wie in Kap. 11 beschrieben, die Emissionen an CO und HC berechnet wurden.

Zusätzlich wurden der Jahres-Nutzungsgrad des Kessels sowie der Jahres-Nutzungsgrad des Gesamtsystems gemäß Gleichung (10-1) und (10-2) analysiert. Der Kesselnutzungsgrad errechnet sich dabei aus der über das Jahr vom Kessel abgegebenen Nutzenergie $Q_{\text{Nutz,Ke}}$ und der eingesetzten Brennstoffenergie Q_{Br} .

$$\eta_{\text{Kessel}} = \frac{Q_{\text{Nutz,Ke}}}{Q_{\text{Br}}} \quad (10-1)$$

Beim Nutzungsgrad des Gesamtsystems wurde als Nutzenergie die Summe aus an den Raum abgegebener Heizwärme Q_{HW} und der Nutzwärme des aus dem Speicher gezapften Warmwassers Q_{WW} eingesetzt. Bei dieser Definition werden auch alle systembedingten Verluste des Heizungssystems und der Warmwasserbereitung, außer den Warmwasserverteilverlusten, berücksichtigt.

$$\eta_{\text{Gesamt}} = \frac{Q_{\text{HW}} + Q_{\text{WW}}}{Q_{\text{Br}}} \quad (10-2)$$

Die Anzahl der Taktzyklen für die unterschiedlichen Varianten ohne Wärmespeicher ist in Abbildung 10.17 dargestellt. Für die Varianten mit Gaskessel (1a, b, c) ergibt sich eine durchgehend hohe Anzahl an Zyklen von über 20-Tausend pro Jahr. Dies ist hauptsächlich auf den sehr kleinen Wasserinhalt des Kessels zurückzuführen. Bei der Variante mit dem Pelletkessel (1d), der einen deutlich größeren Wasserinhalt aufweist, treten wesentlich weniger Zyklen auf.

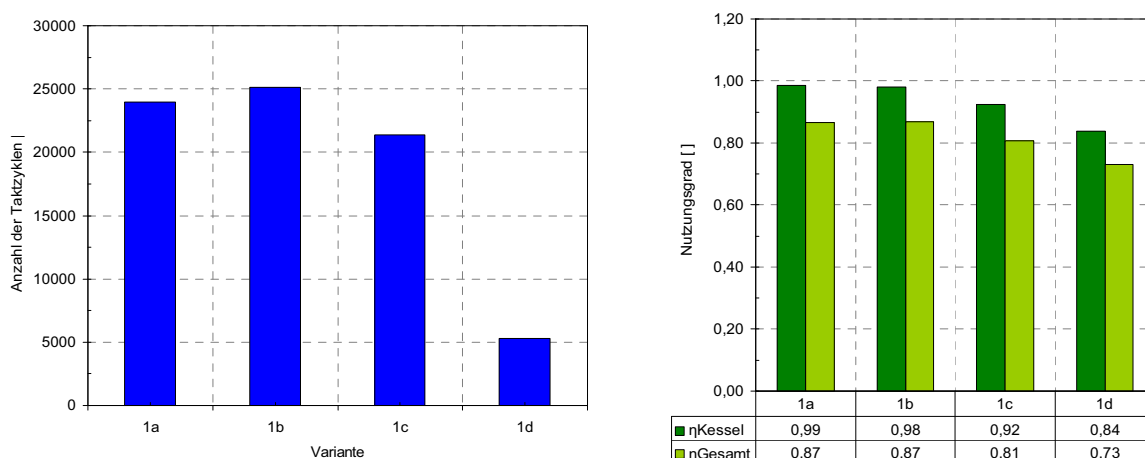


Abbildung 10.17: Anzahl der Taktzyklen bei den Varianten ohne Speicher (links), Nutzungsgrade bei den Varianten ohne Speicher (rechts)

Die Nutzungsgrade des Gesamtsystems liegen bei allen Varianten um etwa 10–12 Prozentpunkte unter dem Nutzungsgrad des Kessels. Die Varianten mit Gaskessel erreichen aufgrund der hier verwendeten Brennwerttechnik höhere Werte als die Variante mit Biomassekessel. Die im Vergleich mit den anderen Varianten mit Gaskessel etwas niedrigeren Werte bei Variante 1c sind darauf zurückzuführen, dass hier der Kesselkreis vom Wärme-Verbraucherkreis über eine hydraulische Weiche entkoppelt ist. Dadurch entstehen teilweise höhere Rücklauftemperaturen, welche sich auf das Kondensationsverhalten des Kessels negativ auswirken.

In Abbildung 10.18 sind die mittlere Leistung des Kessels sowie die Anzahl der Taktzyklen pro Tag bei Variante 1a dargestellt.

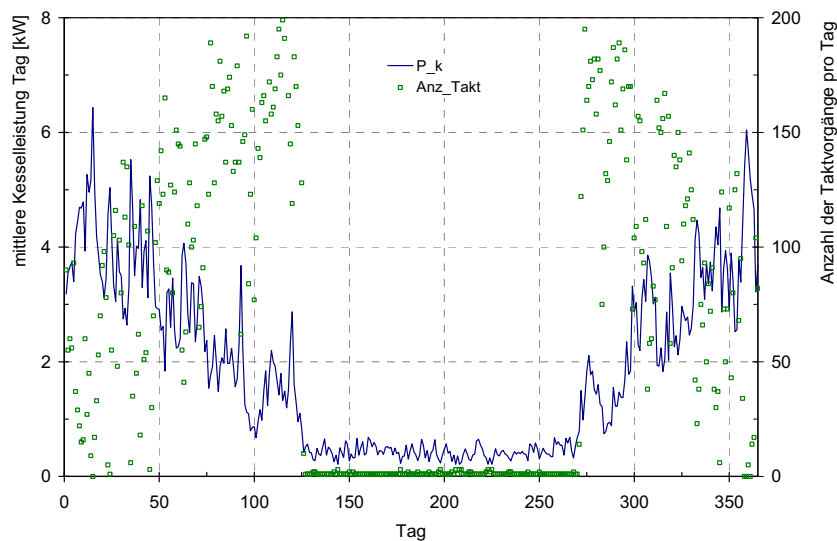


Abbildung 10.18: Mittlere Kesselleistung pro Tag und Anzahl der Taktzyklen pro Tag im Jahresverlauf für Variante 1a

Abbildung 10.19 zeigt die Anzahl der Taktzyklen pro Stunde in Abhängigkeit der mittleren Kesselleistung ebenfalls für Variante 1a. Unterhalb der kleinstmöglichen stationären Teillast von 4 kW steigt die Anzahl der Taktzyklen nahezu linear mit sinkender Leistung.

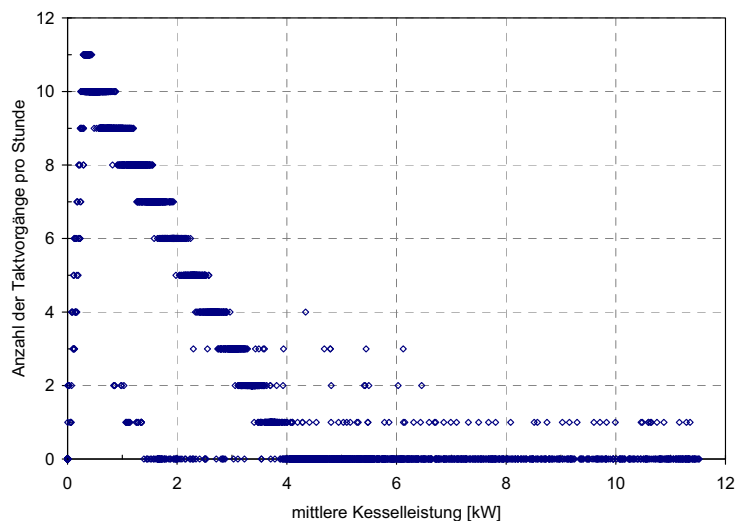


Abbildung 10.19: Anzahl der Taktzyklen des Kessels pro Stunde als Funktion der mittleren Kesselleistung, Variante 1a

10.2.2 Variationsrechnungen für die Varianten ohne Speicher

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse von den getroffenen Annahmen hinsichtlich des Gebäudes, des Kessels und dessen hydraulischer Einbindung beurteilen zu können, wurden, ausgehend von den Referenzvarianten, Variationsrechnungen durchgeführt. Die Datenpunkte, die dabei den Referenzvarianten entsprechen, sind in den Diagrammen jeweils mit einem X markiert.

Heizwärmebedarf

In den durchgeführten Simulationen wurde die Leistung und insbesondere die kleinste stationäre Teillast der verwendeten Kessel nicht variiert. Um dennoch eine Aussage über die Auswirkung der Auslegung des Kessels treffen zu können, wurden Gebäude mit unterschiedlicher Heizlast bzw. unterschiedlichem Heizwärmebedarf (50, 75, 100 kWh/(m².a)) untersucht.

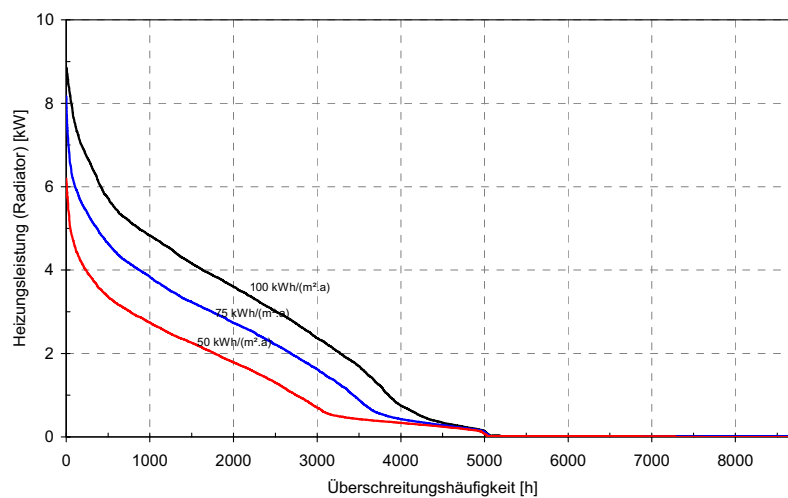


Abbildung 10.20: Jahresdauerlinien der Heizleistung für die drei untersuchten Varianten

Abbildung 10.20 zeigt die Jahresdauerlinien der Heizleistung für die drei untersuchten Varianten. Aufgrund der längeren Betriebszeiten im Taktbetrieb bei niedrigerem Heizwärmebedarf, ergibt sich hier, wie in Abbildung 10.21 ersichtlich, auch eine höhere Anzahl an Taktzyklen. Auch der Gesamt-Jahresnutzungsgrad des Heizungssystems sinkt mit abnehmendem Heizwärmebedarf.

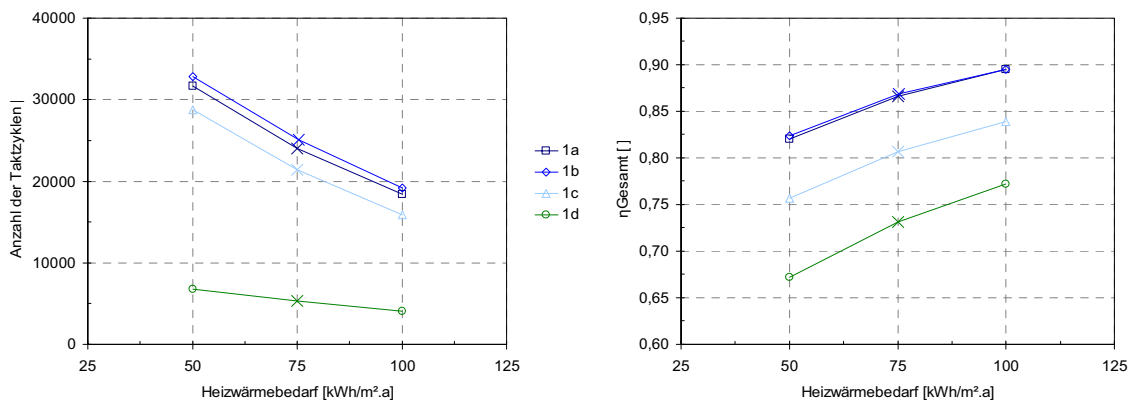


Abbildung 10.21: Anzahl der Taktzyklen (links) und Gesamt-Nutzungsgrad (rechts) bei unterschiedlichem Heizwärmebedarf des Gebäudes

Kesselinhalt

Der Einfluss des Wasserinhaltes des Kessels auf die Anzahl der Taktzyklen ist in Abbildung 10.22 dargestellt. Bei Erhöhung des Kesselinhaltes kann auch bei den Varianten mit Gaskessel die Anzahl der Taktzyklen wesentlich verringert werden. Eine Variante mit nur 7 Litern Kesselinhalt beim Pelletkessel wurde in der Betrachtung nicht berücksichtigt, da derartige Pelletkessel nicht gebaut werden.

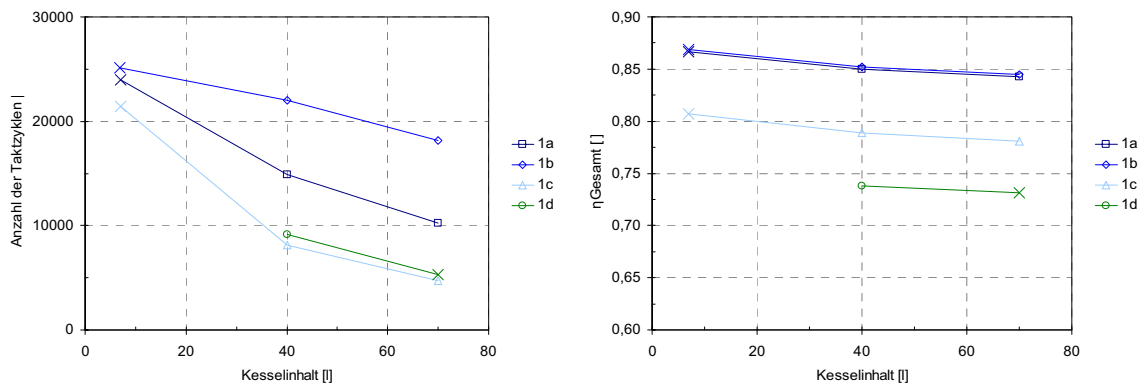


Abbildung 10.22: Anzahl der Taktzyklen (links) und Gesamt-Nutzungsgrad (rechts) bei unterschiedlichem Kesselinhalt

Mindest-Stillstandszeit

Die Mindest-Stillstandszeit verhindert bei Kesseln mit sehr geringem Wasserinhalt ein zu häufiges Takten. Dabei bleibt der Brenner nach dem Ausschalten für eine gewisse Zeit gesperrt, um nicht sofort wieder anzuspringen. Der Einfluss der Mindest-Stillstandszeit auf die Anzahl der Taktzyklen erweist sich bei den Varianten mit Gaskessel, wie in Abbildung 10.23 ersichtlich, als sehr hoch. Beim Pelletkessel ergibt sich aufgrund des deutlich höheren Wasserinhaltes nahezu kein Einfluss.

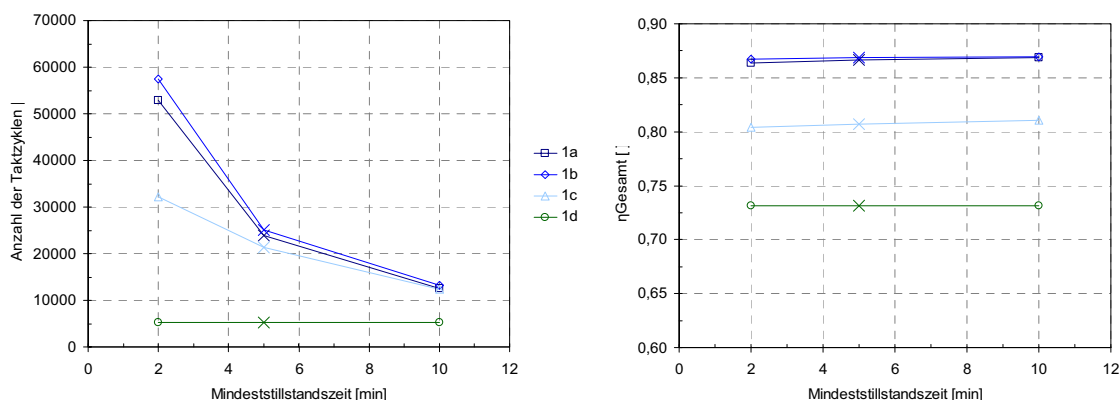


Abbildung 10.23: Anzahl der Taktzyklen (links) und Gesamt-Nutzungsgrad (rechts) bei unterschiedlicher Mindest-Stillstandszeit

10.2.3 Ergebnisse der Varianten mit Speicher

Die Ergebnisse der Simulationen mit Energiespeicher wurden in gleicher Weise ausgewertet wie die Varianten ohne Speicher.

Variante 2a, c (Gaskessel)

Abbildung 10.24 zeigt die Ergebnisse für die Variante mit Wasserspeicher (Variante 2a) und für Wasserspeicher mit PCM-Modulen (Variante 2c) bei unterschiedlichen Speichergrößen. Die Berechnungen für Variante 2a wurden, wie bereits in Kap. 10.1.5.2 erklärt, mit unterschiedlichen Kessel-Solltemperaturen durchgeführt, um auch eine Vergleichbarkeit mit Varianten ohne Speicher (Kessel-Solltemperatur 50 °C) zu gewährleisten.

Die Anzahl der Taktzyklen verringert sich schon bei sehr kleinen Speichervolumen gegenüber den Varianten ohne Speicher stark. Mit zunehmendem Speichervolumen sinkt die Anzahl der Zyklen, wobei ab einem Volumen von 200 Litern das Reduktionspotential stark nachlässt. Aufgrund der niedrigeren nutzbaren Temperaturdifferenz verringert sich bei einer Kesseltemperatur von 50 °C die Anzahl der Zyklen gegenüber der Variante ohne Speicher weniger stark als bei einer Kesseltemperatur von 65 °C.

Bei Verwendung von PCM-Modulen kann im Vergleich zu reinen Wasserspeichern die Speicherkapazität erhöht werden, was sich vor allem bei kleinen Speichern in einer weiteren Reduktion der Taktzyklen bei gleichem Volumen auswirkt.

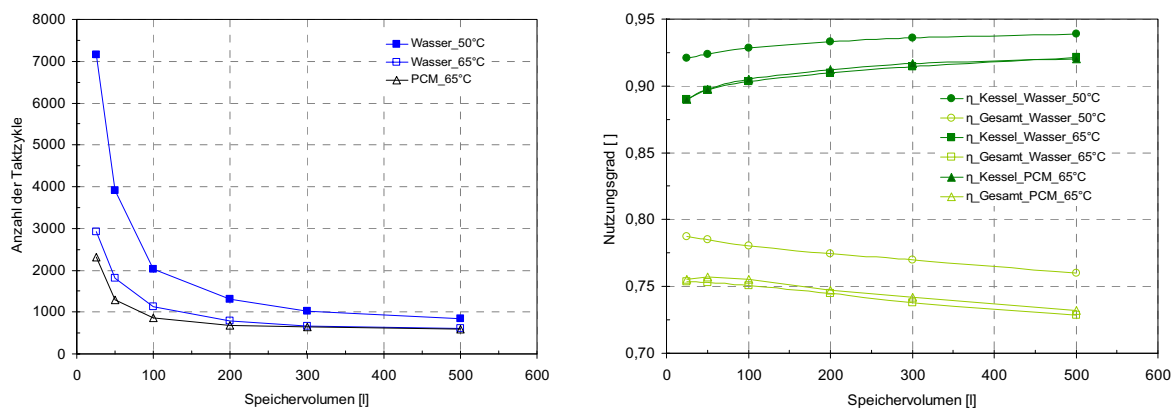


Abbildung 10.24: Anzahl der Taktzyklen (links) und Nutzungsgrad (rechts) bei unterschiedlichem Speichervolumen für Wasserspeicher (Variante 2a) und Wasserspeicher mit PCM-Modulen (Variante 2c)

Der Nutzungsgrad des Kessels steigt mit zunehmendem Speichervolumen, da der Kessel mehr im stationären Betrieb und mit höheren Leistungen arbeitet. Der Gesamt-Nutzungsgrad hingegen sinkt mit zunehmendem Speichervolumen. Dies ist hauptsächlich auf die mit dem Speichervolumen zunehmenden Verluste zurückzuführen, da bei allen Speichern mit einer konstanten Dämmstärke von 5 cm gerechnet wurde.

Bei einer Kessel-Solltemperatur von 65 °C verringert sich der Nutzungsgrad gegenüber der Variante mit 50 °C um 2 bis 3 Prozentpunkte. Die Integration von PCM-Modulen bewirkt keine nennenswerte Änderung des Nutzungsgrades gegenüber den entsprechenden Varianten mit Wasserspeicher.

Variante 2b, d (Pelletkessel)

Da der Pelletkessel auch bei der Variante ohne Speicher (1d) mit einer Kessel-Solltemperatur von 70 °C betrieben wird, wurde hier mit der gleichen Temperatur gerechnet.

Abbildung 10.25 zeigt die Ergebnisse für die Variante mit Wasserspeicher (Variante 2b) und für Wasserspeicher mit PCM-Modulen (Variante 2d) bei unterschiedlichen Speichergrößen. Es zeigen sich ähnliche Taktzyklen wie bei den Varianten a und c, wobei die Reduktion gegenüber den Varianten ohne Speicher wesentlich niedriger ist, da hier auch ohne Speicher aufgrund des hohen Kesselinhaltes bereits wesentlich weniger Zyklen auftreten. Die Nutzungsgrade verhalten sich ähnlich wie bei den Varianten 2a und c.

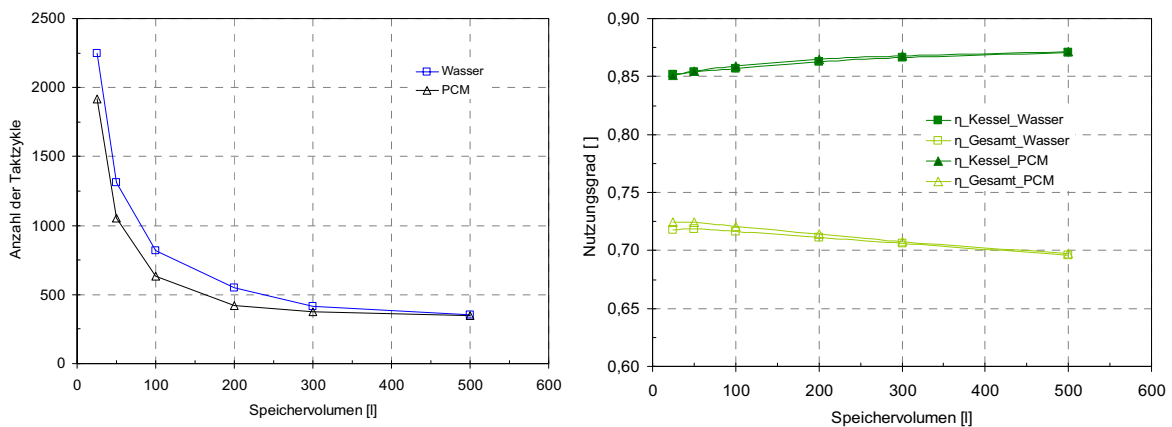


Abbildung 10.25: Anzahl der Taktzyklen (links) und Nutzungsgrad (rechts) bei unterschiedlichem Speichervolumen für Wasserspeicher (Variante 2b) und Wasserspeicher mit PCM-Modulen (Variante 2d)

Variante 2e (Gaskessel)

Wie bereits in Kap. 10.1.5.2 beschrieben, wird bei dieser Variante auch das Warmwasser im Durchlaufprinzip über den PCM-Speicher und einen Plattenwärmetauscher bereitet, d.h. es wird kein Warmwasserspeicher benötigt und dadurch zusätzlich Platz eingespart. Durch das ständige (zumindest teilweise) Entladen des Speichers bei jeder Zapfung wird bei dieser Variante aber eine etwas höhere Anzahl an Taktzyklen verursacht als bei den Varianten mit Warmwasserspeicher.

Da bei jeder Warmwasser-Zapfung Energie aus dem Speicher entnommen wird, und da das Volumen des für die Simulationen verwendeten Versuchsspeichers nur ca. 45 Liter beträgt, reicht die im Speicher vorhandene Energie teilweise nicht, um bis ans Ende der Zapfung die geforderte Warmwassertemperatur von 45 °C zu halten, insbesondere wenn der Speicher zu Beginn einer langen Zapfung schon teilweise entladen ist. Dieses Verhalten wird verbessert, wenn die Position des Temperatursensors, der von der Regelung als Kriterium für das Beladen des Speichers verwendet wird, so verändert wird, dass der Speicher schon früher, bei einem niedrigeren Entladungsgrad, wieder vom Kessel beladen wird. Dies hat allerdings ein häufigeres Takten des Kessels zur Folge. Die gezapfte Warmwassermenge pro Jahr, bei der eine bestimmte Zapftemperatur unterschritten wird, ist in Abbildung 10.27 für 2 unterschiedliche Fühlerpositionen dargestellt. Dabei ist die relative Position des Sensors auf der Länge des Wärmetauscherrohres L angegeben. Bei einer Fühlerposition von $0,66 \cdot L$ kann ca. 12 % der zur Warmwasserbereitung notwendigen Energie nicht durch den Speicher bereitgestellt werden, bei $0,33 \cdot L$ sind es nur noch ca. 5 % (siehe Abbildung 10.26).

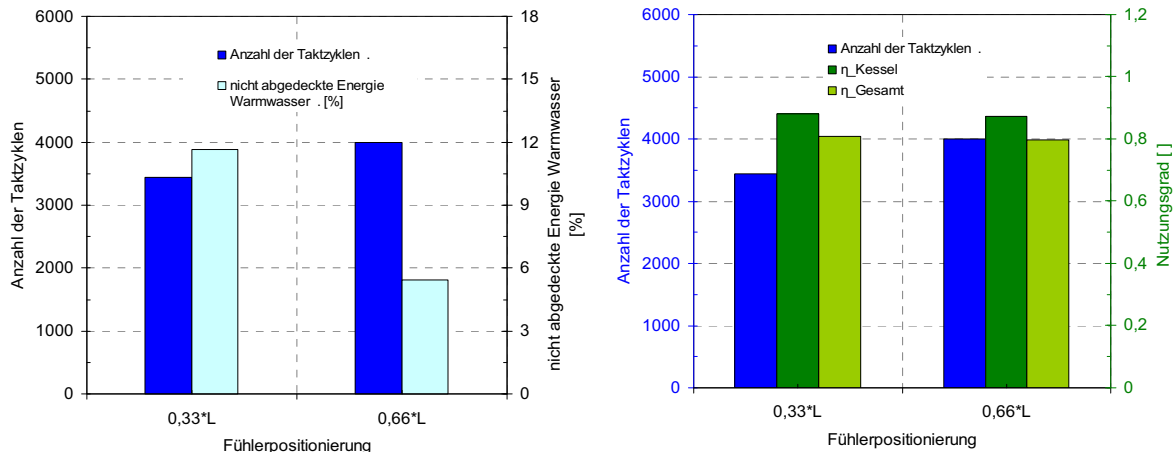


Abbildung 10.26: Anzahl der Taktzyklen und Anteil des durch den Speicher nicht abgedeckten Energiebedarfs für das Warmwasser (links); Anzahl der Taktzyklen und Nutzungsgrade (rechts), jeweils bei unterschiedlicher Positionierung des Fühlers

Der Gesamt-Nutzungsgrad ist bei dieser Variante etwas höher als bei den restlichen Varianten mit Speicher. Dies liegt vor allem daran, dass hier die Verluste des Warmwasserspeichers entfallen. Allerdings muss angemerkt werden, dass auch bei der Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip Verluste auftreten. Bei derartigen Systemen wird die Rohrleitung zum Warmwasser-Wärmetauscher durch einen sehr geringen Massenstrom, der über eine kleine Bypassleitung am Wärmetauscher läuft, ständig auf Temperatur gehalten, um nach langen Stillstandsphasen sofort warmes Wasser zur Verfügung zu haben. Die Verluste, die dadurch entstehen, wurden in der Simulation nicht berücksichtigt.

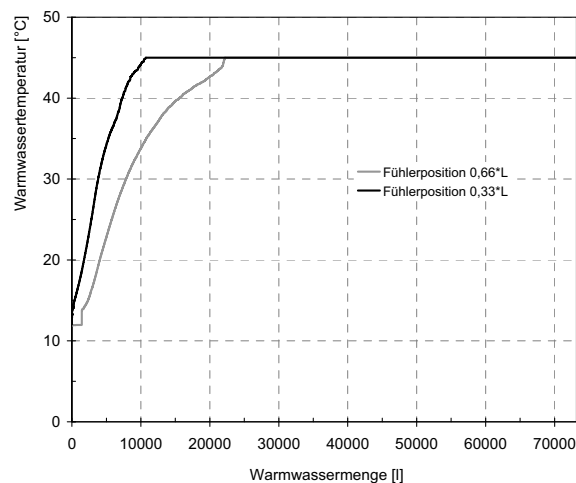


Abbildung 10.27: gezapfte Warmwassermenge [l], bei der eine bestimmte Zapftemperatur unterschritten wird, Gesamtwarmwassermenge: ca. 73000 l/a

Grundsätzlich wäre auch noch eine Erhöhung der Speicherkapazität durch Vergrößerung des Speichervolumens möglich (evtl. bei gleichzeitiger Vergrößerung der Wärmetauscher-Fläche), um die Anzahl der Taktzyklen zu verringern und um eine noch bessere Warmwasserdeckung zu gewährleisten. Dies wurde aber in dieser Arbeit nicht untersucht.

Abbildung 10.28 zeigt die mittlere Leistung des Kessels sowie die Anzahl der Taktzyklen pro Tag. Es zeigt sich im Vergleich zu Variante 1a (Abbildung 10.18), dass vor allem aufgrund der Entladung des

Speichers bei jeder Warmwasserzapfung eine höhere Anzahl an Zyklen auftritt (besonders gut sichtbar im Sommer).

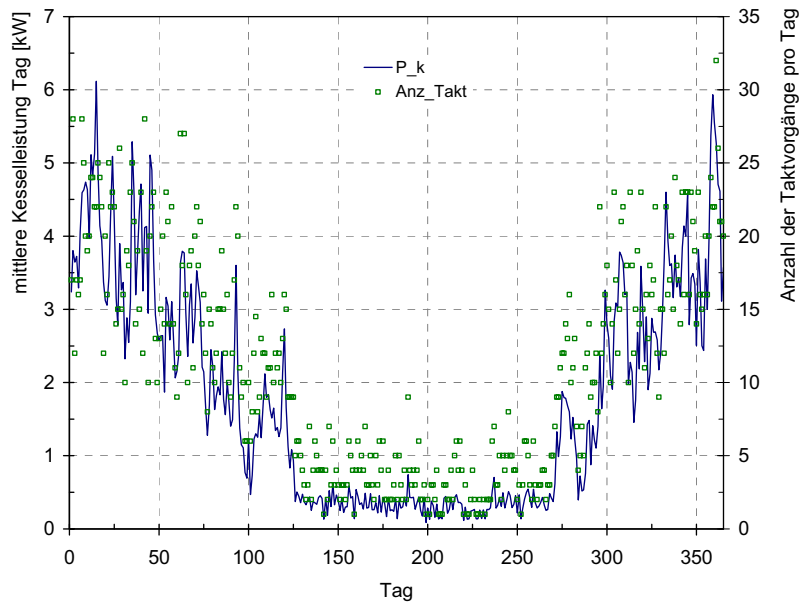


Abbildung 10.28: Mittlere Kesselleistung pro Tag und Anzahl der Taktzyklen pro Tag im Jahresverlauf für Variante 2e

11 Bestimmung der jährlichen Emissionen von Kesseln aufgrund von stationären und instationären Betriebszuständen

In den in Kap. 8 beschriebenen Arbeiten wurden Emissionsfaktoren für CO und HC, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffenergie, sowie die zusätzlichen Emissionen pro Taktzyklus für einen Gas- und einen Pelletkessel ermittelt. Mittels detaillierten Anlagen-Simulationen wurde festgestellt, wie viele Taktzyklen die Kessel bei unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich der hydraulischen Einbindung im Jahr durchlaufen (siehe Kap. 10). Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Emissionen an CO und HC, die pro Jahr von den Kesseln emittiert werden, ermittelt.

Die Berechnung der pro Jahr emittierten Masse $m_{S,a}$ der Schadstoffkomponente S erfolgt dabei nach Gleichung (11-1) über den Emissionsfaktor im Stationärbetrieb, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffwärme, $m_{S,Br}$ [mg/MJ_{Br}], die über das Jahr eingesetzte Brennstoffwärme Q_{Br} , die zusätzlich emittierte Schadstoffmasse pro Taktzyklus $m_{S,Takt}$ und die Anzahl der Taktzyklen n_{Takt} pro Jahr.

$$m_{S,a} = m_{S,Br} Q_{Br} + m_{S,Takt} n_{Takt} \quad (11-1)$$

Nach Gleichung (11-2) ergibt sich mit $m_{S,a}$ und Q_{Br} ein mittlerer Emissionsfaktor aus stationärem und instationärem Betrieb bezogen auf die eingesetzte Brennstoffenergie $m_{S,Br,a}$

$$m_{S,Br,a} = \frac{m_{S,a}}{Q_{Br}} \quad (11-2)$$

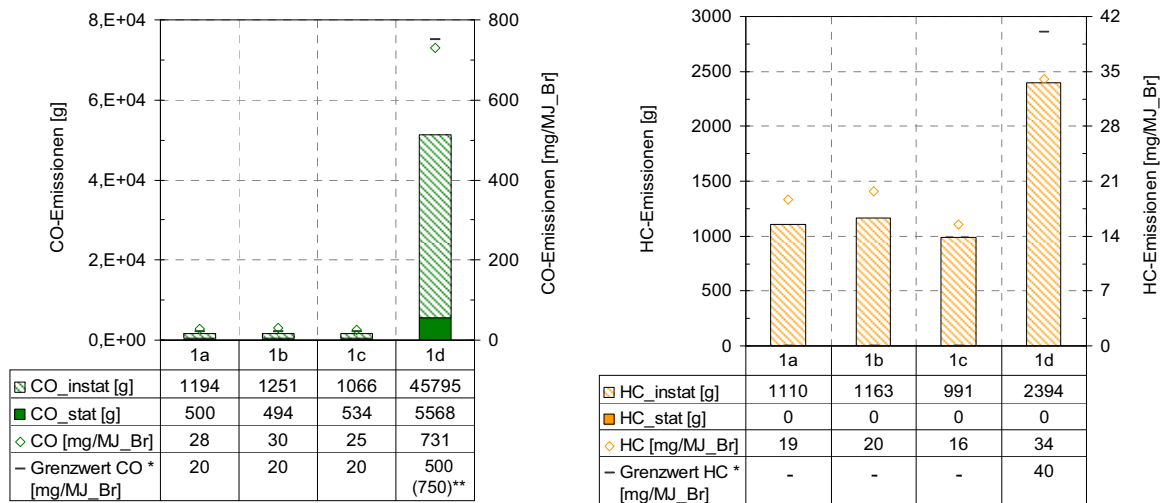
Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse gelten für die im Projekt untersuchten Kessel und die als Randbedingung gewählte Auslegung und Regelung.

Ergebnisse ohne Speicher

Die Ergebnisse für die Varianten ohne Speicher sind in Abbildung 11.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Großteil der entstehenden Emissionen aus instationären Betriebsphasen stammt. Bei HC war bei beiden Kesseln im stationären Betrieb keine Emission messbar, daher stammen die HC-Emissionen bei dieser Berechnung gänzlich aus instationären Betriebsphasen.

Ein Vergleich mit den gültigen Emissionsgrenzwerten für den stationären Betrieb (FAnIG, 2001) zeigt, dass die mittleren Emissionsfaktoren des Gaskessels (Variante 1a,b,c) für CO über den Grenzwerten liegen. Für die HC-Emissionen des Gaskessels, die fast ausschließlich aus Methan bestehen, gibt es keine gesetzlichen Grenzwerte.

Beim Pelletkessel (Variante 1d) sind die Emissionen zwar insgesamt höher als beim Gaskessel, allerdings werden die Grenzwerte für CO und HC nicht überschritten. Bei CO gilt dies allerdings nur, wenn für den Vergleich der Grenzwert bei 30 % Teillast (750 statt 500 mg/MJ_{Br}) herangezogen wird.



* Grenzwerte für den stationären Betrieb nach Landesgesetzblatt Steiermark, Gesetz vom 12. Juni 2001, FAnIG
** +50 % bei 30 % Teillast

Abbildung 11.1: Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}] für die in Kap. 10 beschriebenen Varianten ohne Speicher, Emissionsgrenzwerte [mg/MJ_{Br}], links: CO, rechts: HC

Ergebnisse mit Speicher

Die Berechnungen für die Variante 2a (Gaskessel, Wasserspeicher) wurden, wie in Kap. 10.1.5.2 erläutert, mit unterschiedlichen Kessel-Solltemperaturen durchgeführt, um auch eine Vergleichbarkeit mit Varianten ohne Speicher zu gewährleisten. Die Ergebnisse für eine Kessel-Solltemperatur von 50 °C (wie bei den Varianten ohne Speicher) sind in Abbildung 11.2 dargestellt. Durch die stark reduzierte Anzahl an Taktzyklen verringern sich die Emissionen schon bei sehr kleinen Speichervolumen deutlich und der mittlere Emissionsfaktor liegt unter dem Grenzwert. Die gegenüber den Varianten ohne Speicher etwas höheren Emissionen im stationären Betrieb entstehen durch den niedrigeren Jahres-Nutzungsgrad und die zusätzlichen Speicherverluste.

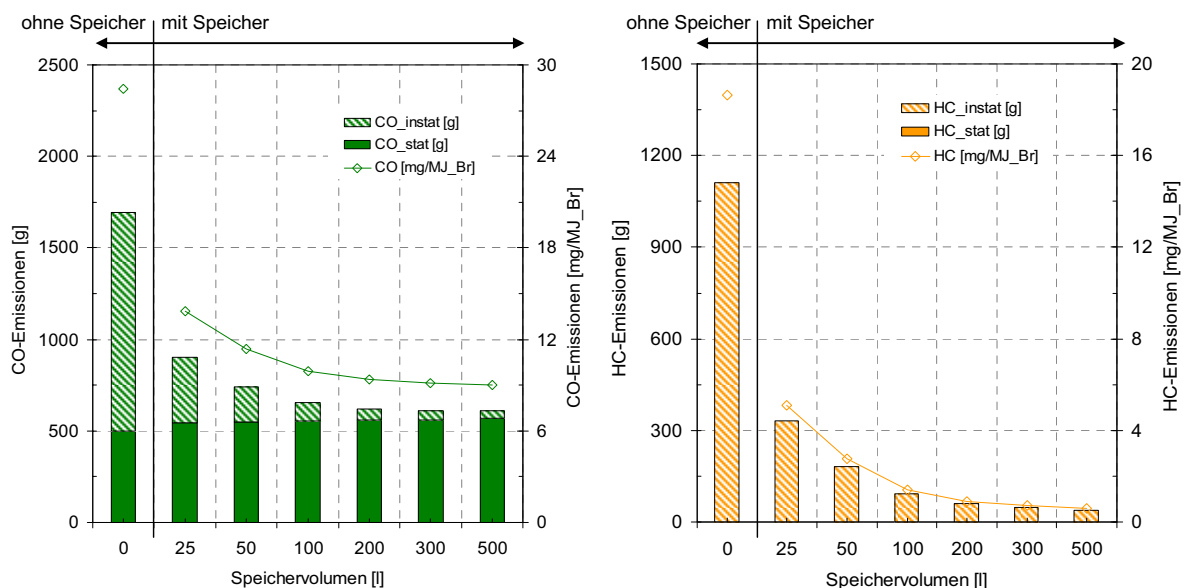


Abbildung 11.2: Gaskessel: Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}] für die Variante 1a (ohne Speicher) und Variante 2a (Wasserspeicher), Kessel-Solltemperatur: 50 °C, links: CO, rechts: HC

Die Ergebnisse für die Varianten 2a und c mit einer Kessel-Solltemperatur von 65 °C sind in Abbildung 11.3 und Abbildung 11.4 dargestellt. Durch die höhere nutzbare Temperaturdifferenz ergeben sich hier weniger Taktzyklen und daher geringere Emissionen. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit Wasserspeichern und jenen mit PCM-Speichern sind bei CO relativ klein, da hier nur ein geringer Anteil der Emissionen aus dem instationären Betrieb stammt. Bei HC ergibt sich durch das PCM bei kleinen Speichern ein deutlicher Vorteil.

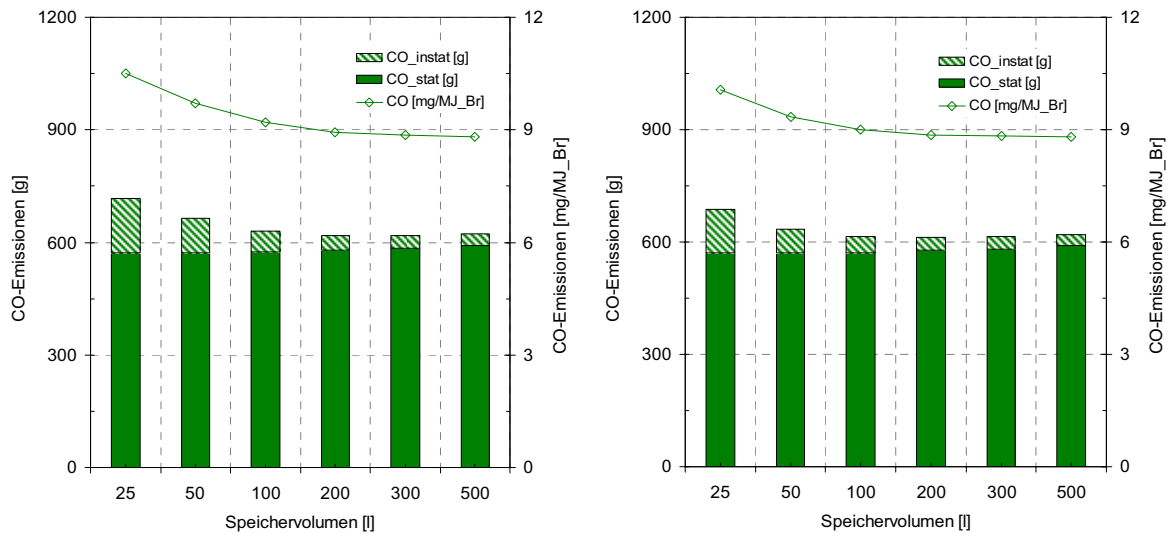


Abbildung 11.3: Gaskessel: CO-Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}], Kessel-Solltemperatur: 65 °C, links: Variante 2a (Wasserspeicher), rechts: Variante 2c (PCM-Speicher)

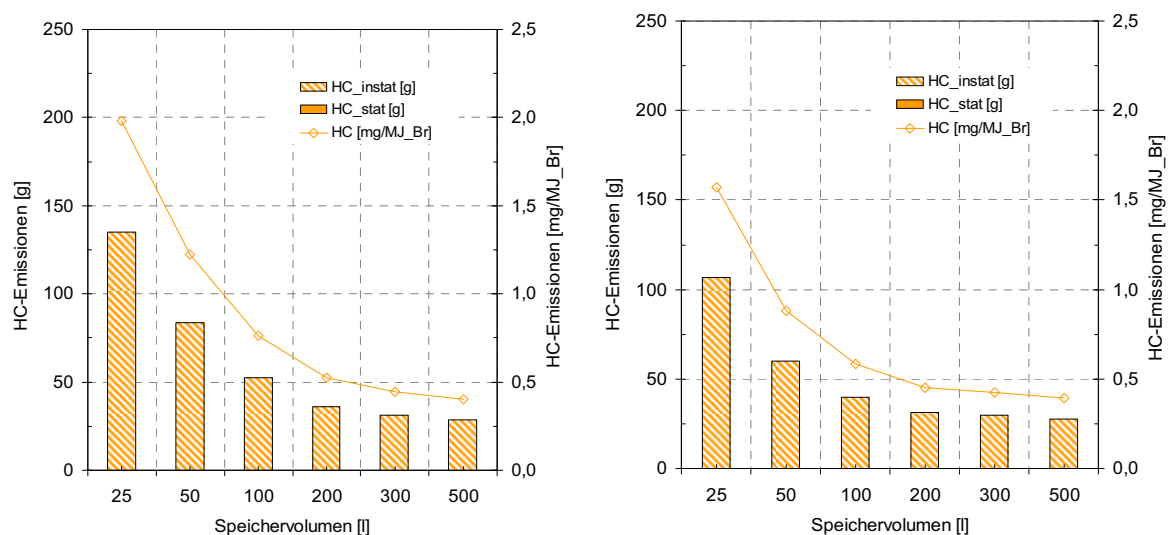


Abbildung 11.4: Gaskessel: HC-Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}], Kessel-Solltemperatur: 65 °C, links: Variante 2a (Wasserspeicher), rechts: Variante 2c (PCM-Speicher)

Die Ergebnisse für die Variante 1d (Pelletkessel ohne Speicher) und 2b,d (Pelletkessel mit Wasser- bzw. PCM-Speicher) sind in Abbildung 11.5 und Abbildung 11.6 dargestellt. Durch die stark reduzierte Anzahl an Taktzyklen verringern sich die Emissionen schon bei sehr kleinen

Speichervolumen deutlich. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit Wasserspeichern und jenen mit PCM-Speichern sind auch hier bei den HC-Emissionen höher als bei CO.

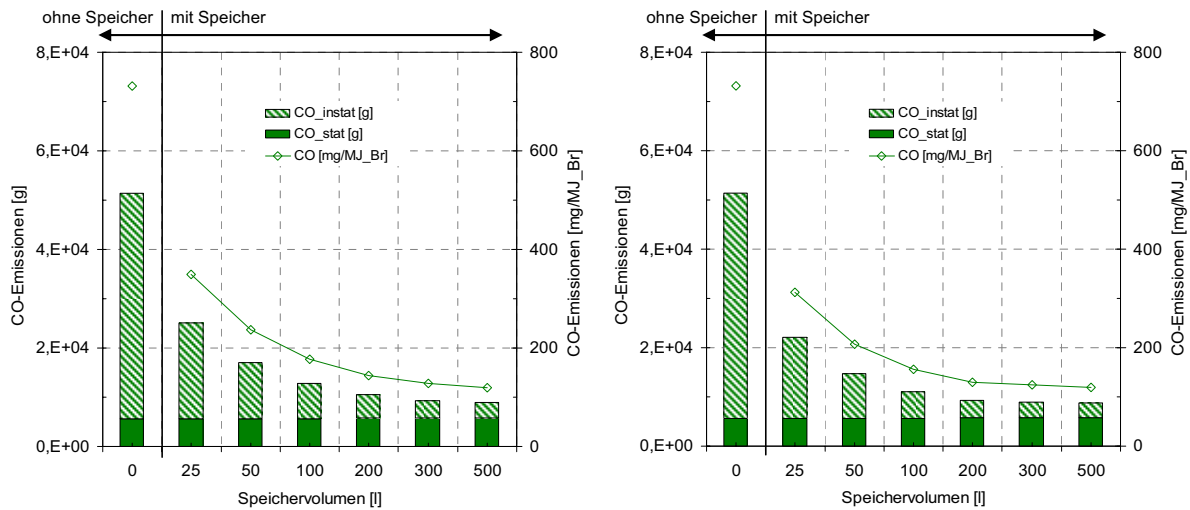


Abbildung 11.5: Pelletkessel: CO-Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}], links: Variante 1d (ohne Speicher) und 2b (Wasserspeicher), rechts: Variante 1d (ohne Speicher) und 2d (PCM-Speicher)

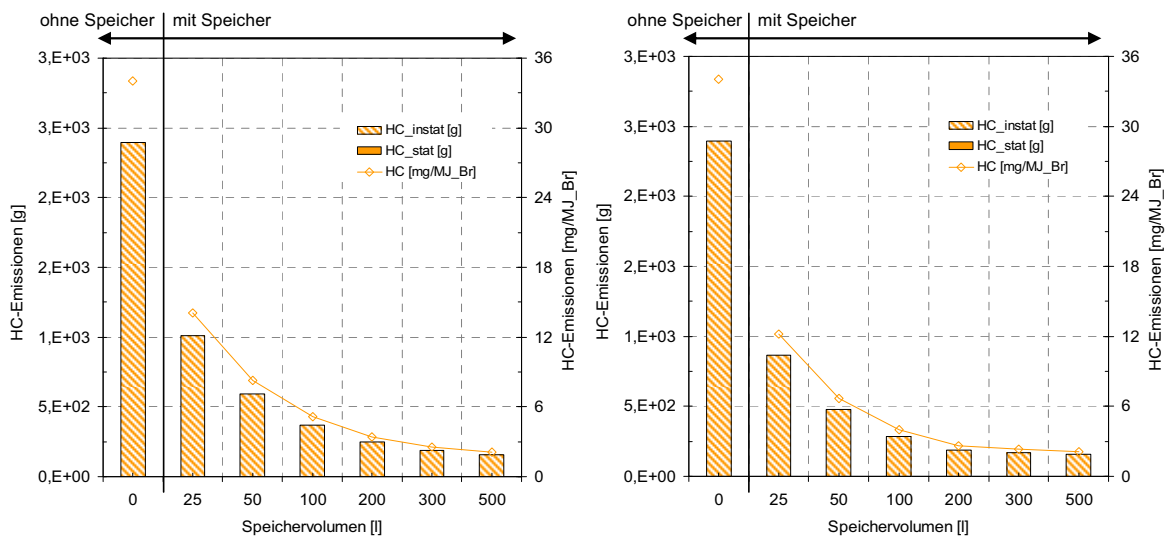


Abbildung 11.6: Pelletkessel: HC-Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJ_{Br}], links: Variante 1d (ohne Speicher) und 2b (Wasserspeicher), rechts: Variante 1d (ohne Speicher) und 2d (PCM-Speicher)

Die Ergebnisse für die Variante 2e (auf Grundlage der Ergebnisse aus Kap. 10.2.3, Fühlerpositionierung 0,66*L) im Vergleich zu Variante 1a sind in Abbildung 11.7 dargestellt. Auch hier ergibt sich durch die Reduktion der Taktzyklen eine deutliche Emissions-Einsparung.

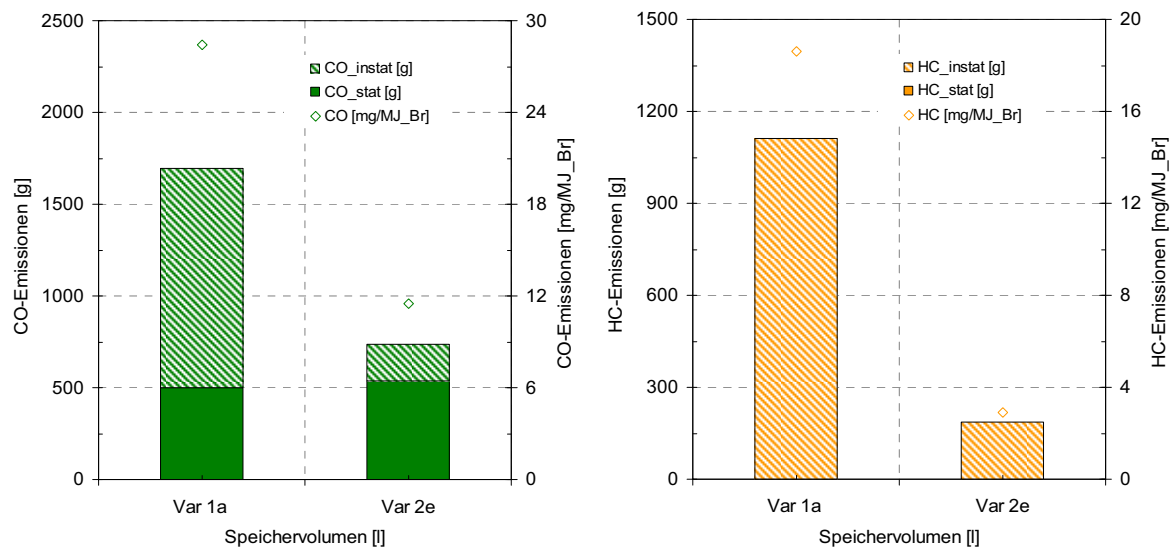


Abbildung 11.7: Gaskessel: Emissionen pro Jahr aus stationärem und instationärem Betrieb, sowie mittlerer Emissionsfaktor [mg/MJBr] für die Variante 1a (ohne Speicher) und Variante 2e (PCM-Speicher), links: CO, rechts: HC

12 Untersuchung der Auswirkungen einer Integration von Phasenwechselmaterialien in den Energiespeicher auf den solaren Deckungsgrad eines Kombisystems

Im Rahmen des IEA SHC TASK 32 „Advanced Storage Concepts for solar and low energy buildings“ werden unterschiedliche innovative Solar-Speichertechnologien untersucht, und anhand von Simulationen in der Simulationsumgebung TRNSYS (Trnsys 16, 2005), mit einheitlichen Referenzbedingungen hinsichtlich des Solarsystems und des Gebäudes (Heimrath, 2006), verglichen.

Im Subtask C „Phase Change Materials“ werden Wärme-Speicher auf Basis von Phasenwechselmaterialien entwickelt und getestet. Mit dem am Institut für Wärmetechnik entwickelten PCM-Speichermodell und den Referenzbedingungen des Task 32 wurden bereits erste Simulationen durchgeführt, um die Auswirkungen der Integration von PCM-Materialien in den Energiespeicher eines solaren Kombisystems zur Warmwasserbereitung und Heizungsunterstützung zu untersuchen. Dabei wurde besonderer Wert auf einen Vergleich mit konventionellen Wasserspeichern gelegt.

Im Folgenden werden die verwendeten Referenzbedingungen des Task 32 kurz vorgestellt.

12.1 Referenzbedingungen des Task 32

Klimatensatz, Heizperiode und gewählte Raumtemperatur

Als Standort wurde für die Simulationen Zürich mit einem Klimatensatz basierend auf Stundenwerten, erstellt mit Meteonorm 5.1 (Meteonorm, 2005), angenommen.

Die Norm-Außentemperatur für die Heizlastberechnung am betrachteten Standort Zürich beträgt -10 °C . Die Raumtemperatur wurde mit 20 °C angenommen. Die Heizgrenztemperatur (Aussentemperatur, ab der geheizt wird) beträgt 15 °C .

Gebäude

Im Rahmen des Subtask A des Task 32 wurden vier Referenzgebäude entwickelt. Diese Gebäudetypen stellen die derzeit in Europa realisierten Neubaustandards hinsichtlich des Heizwärmebedarfs dar. So wurden die Gebäudetypen am Standort Zürich hinsichtlich des Heizwärmebedarfs entwickelt. Die Gebäude stehen mit einem Heizwärmebedarf von 15, 30, 60 und $100\text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$ am Standort Zürich zur Verfügung. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Gebäude mit einem Heizwärmebedarf von $30\text{ kWh}/(\text{m}^2\text{a})$ verwendet. Die wichtigsten Daten des Gebäudes sind in Tabelle 12.1 angeführt.

Die Simulation des Gebäudes und des Wärmeabgabesystems wurde unabhängig von den Simulationen des Solarsystems vorab durchgeführt. Aus dieser Simulation wurde ein Lastfile generiert, über das dem Solarsystem die Vor- und Rücklaufstemperatur sowie der Massenstrom, der vom Heizungssystem in jedem Zeitschritt benötigt wird, vorgegeben wird. Dadurch kann die Simulationszeit wesentlich verringert werden, was vor allem bei Variationsrechnungen mit einer großen Anzahl an Simulationen, wie sie hier durchgeführt wurden, von Vorteil ist.

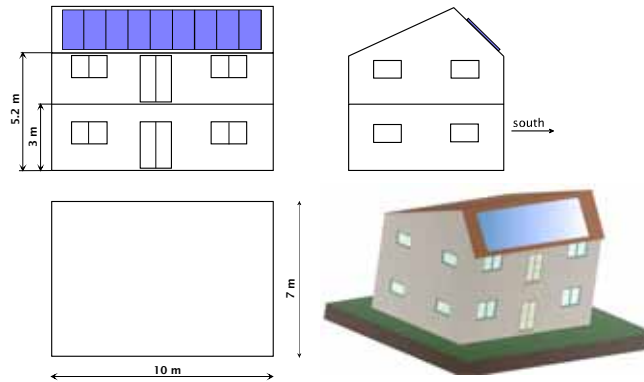


Abbildung 12.1: Skizze des im Task 32 verwendeten Einfamilienhauses

Tabelle 12.1: Daten des verwendeten Referenzgebäudes

Wohnnutzfläche [m ²]		140
Heizwärmebedarf [kWh/m ² .a]		30
Fensterfläche [m ²] / Fensterflächenanteil [%]	Süd	12 / 24
	Ost	4 / 9,9
	West	4 / 9,9
	Nord	3 / 6

Heizungssystem

Das Referenz-Heizungssystem beinhaltet einen Gaskessel als Wärmeerzeuger, ein der Gebäudegröße entsprechendes Wärmeverteilnetz, Radiatoren als konventionelles Niedertemperaturwärmeabgabesystem und eine entsprechende Regelung für eine außentemperaturabhängige Vorlauftemperatur. Die Auslegungs- Vor- und Rücklauftemperaturen bei der Norm-Außentemperatur von 10 °C betragen dabei 35/30 °C, der Heizkörperexponent beträgt 1,3.

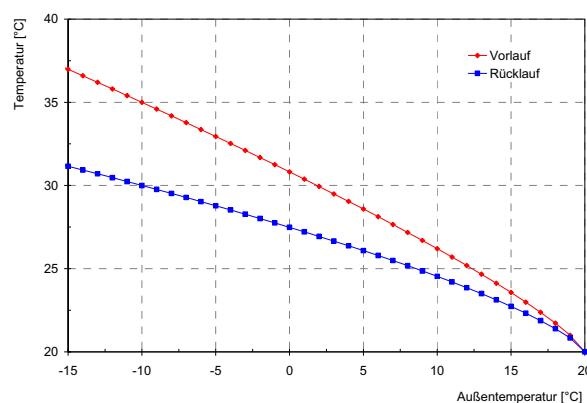


Abbildung 12.2: Heizkurve: Vor- und Rücklauftemperaturen abhängig von der Außentemperatur

Brauchwarmwasser

Für das Brauchwarmwasser wurde ein statistisch generiertes Zapfprofil verwendet, das über eine Wahrscheinlichkeitsfunktion den Jahresverlauf, unterschiedliche Wochentage, den Tagesverlauf und auch Urlaubszeiten berücksichtigt (Jordan U., Vajen K., 2001). Für die Berechnungen wird ein

Warmwasserverbrauch von 200 l/d bei 45 °C verwendet. Ein Ausschnitt aus dem verwendeten Zapfprofil ist in Abbildung 10.5 dargestellt.

Solares Kombisystem

Das Referenz-Solarsystem wurde basierend auf den Erkenntnissen des IEA SHC Task 26 (Weiss, 2003) erstellt. Das System beinhaltet neben dem Kollektorkreis, dem Energiespeicher und dem Nachheizungskreis mit einem Gaskessel auch das Wärmeabgabesystem des Referenzheizungssystems. Als zentrale Komponente des solaren Kombisystems steht aber der Energiespeicher im Mittelpunkt der Betrachtungen des IEA SHC Task 32. Ein Schema des Referenz-Solarsystems ist in Abbildung 12.3 dargestellt.

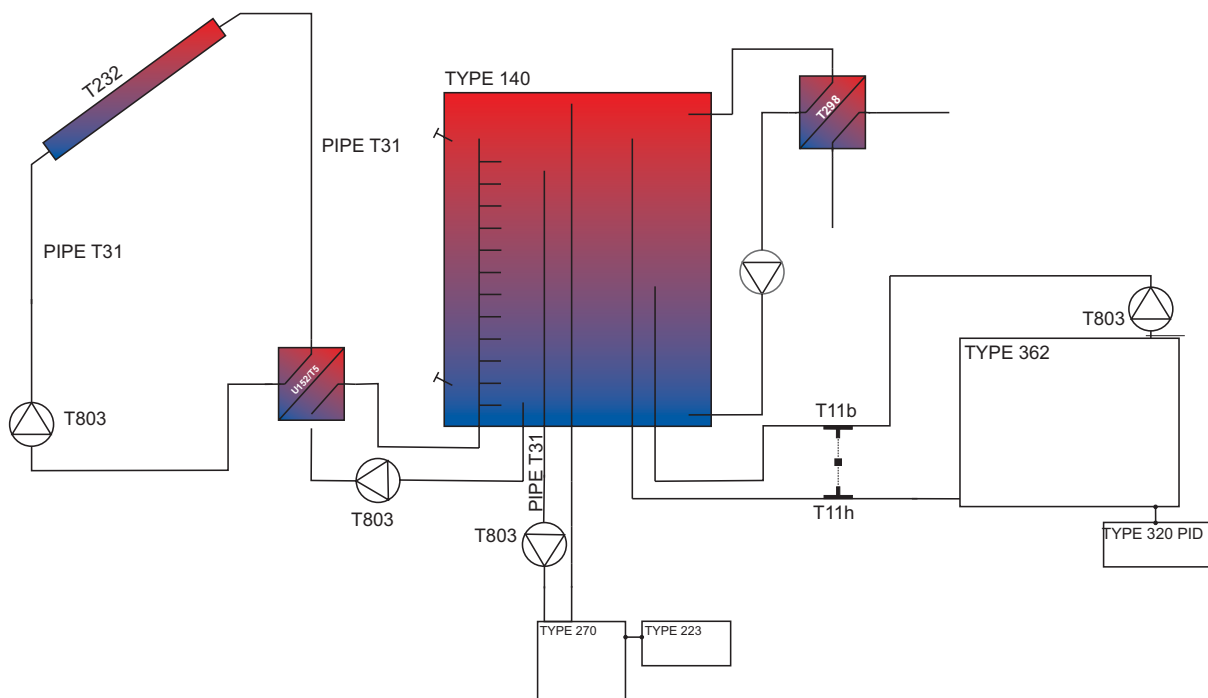


Abbildung 12.3: Referenz-Solarsystem des Task 32

Der Solarkreis des Systems besteht im Wesentlichen aus dem Kollektorfeld (Type 232), Rohrleitungen (Type 31) und einem externen Plattenwärmetauscher (Type 5). Der vom Plattenwärmetauscher erwärmte Wärmeträger wird über eine Schichtladeeinheit in den Energiespeicher eingebracht. Die Regelung des Solarkreises (Type 2) arbeitet über die Kollektor-Austrittstemperatur, die Speichertemperatur im unteren Bereich des Speichers sowie über eine Ein- und Ausschalthysterese (11 und 3 K).

Aus dem Energiespeicher erfolgt sowohl die Versorgung des Heizungssystems als auch die Warmwasserbereitung. Der obere Teil des Speichers (Bereitschaftsvolumen) wird durch den Gaskessel (Type 270) über die Regelung (Type 223) auf Temperatur gehalten. Das Heizungssystem wurde in den hier dargestellten Simulationen durch ein Lastfile ersetzt. Dabei wird die vom Lastfile geforderte Vorlauftemperatur in jedem Zeitschritt mittels eines Mischventiles (Type 11b) bereitgestellt, die Rücklauftemperatur sowie der Massenstrom werden ebenfalls durch das Lastfile vorgegeben. Kann die geforderte Vorlauftemperatur bzw. die geforderte Leistung für die Heizung oder die Warmwasserbereitung nicht zu jedem Zeitpunkt zur Verfügung gestellt werden, wird dies über so genannte „Penalty-Functions“ berücksichtigt. Dabei wird der nicht abdeckbare Energiebedarf in verstärkter Form der Zusatzheizung (Gaskessel) angerechnet, wodurch sich der solare Deckungsgrad

entsprechend verringert. In den Simulationen wird versucht die „Penalty-Functions“ so gering wie möglich zu halten.

Die Warmwasserbereitung erfolgt im Durchlaufprinzip. Dabei wird die Primärseite eines Plattenwärmetauschers (Type 298) mit heißem Wasser aus dem oberen Bereich des Speichers durchflossen. Auf der Sekundärseite wird das Kaltwasser auf die geforderte Warmwassertemperatur aufgeheizt.

Der Aufbau des Speichers mit den Positionen der Anschlüsse und der Temperatursensoren ist schematisch in Abbildung 12.4 dargestellt, wobei hier auch bereits die integrierten zylindrischen PCM-Module eingezeichnet sind.

12.2 Integration von PCM-Modulen in den Solarspeicher

Die Integration von PCM in den Speicher erfolgt, wie in den in Kap. 10 beschriebenen Speichern, mittels zylindrischer Module, die in den Speicher eingehängt werden. Dabei sind sowohl im Bereitschaftsvolumen als auch im darunter liegenden Teil des Speichers PCM-Module angeordnet. Als PCM-Material wird in beiden PCM-Bereichen der Natrium Acetat Trihydrat-Graphit-Compound (siehe Kap. 4) verwendet. Die wichtigsten Daten der Module sowie die Parameter der Integration in den Speicher sind in Tabelle 12.2 angeführt.

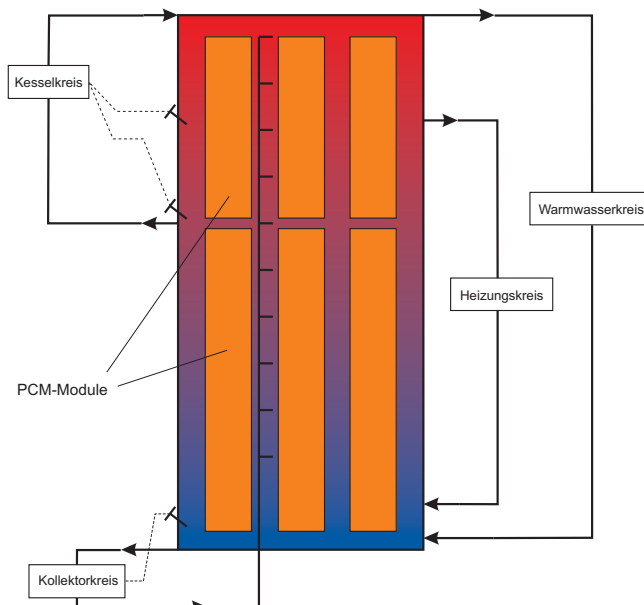


Abbildung 12.4: Schema des Solarspeichers mit den Anschlüssen der einzelnen Kreise

Tabelle 12.2: für die Simulationen verwendete Daten der PCM-Module

PCM-Material	Sodium Acetat Trihydrat + Graphit
Modul-Material	Edelstahl
Außen-Durchmesser Module	75 mm
Innen-Durchmesser Module	72 mm
Leitfähigkeit PCM	ideal *
Volumensanteil der Module im Speicher	ca. 50 %

* nur 1 radialer Knoten im PCM Modul

12.3 Durchführung erster Simulationen und Ergebnisse

Die hier dargestellten Simulationen eines solaren Kombisystems mit PCM-Modulen im Energiespeicher sind als erste vorläufige Ergebnisse anzusehen. Im Rahmen des Task 32 werden bis Ende 2007 noch umfangreiche Arbeiten zu diesem Thema durchgeführt.

Die Simulationen wurden als Jahressimulationen mit unterschiedlichen Kollektor- und Speichergößen mit und ohne PCM-Modulen im Speicher durchgeführt. Dabei wurden jeweils 18 Monate simuliert, um bei Anlagen mit hohem solarem Deckungsgrad die korrekten Startbedingungen am Anfang des betrachteten Jahres zu gewährleisten. Die thermische Leitfähigkeit des PCM's wurde für diese erste Potentialabschätzung als ideal angenommen, d.h. es wurde im Modell nur ein radialer Knoten im PCM-Modul angesetzt.

Das Hauptergebnis der Simulationen stellt der solare Deckungsgrad des Systems dar. Dieser ist nach Gleichung (12-1) definiert durch die vom Kessel bereitgestellte Energie Q_{aux} und den Gesamt-Energiebedarf für Heizung und Warmwasser Q_{total} . Bei dieser Definition des solaren Deckungsgrades werden alle Verluste des Speichers dem solaren Kombisystem angerechnet.

$$f_{sav} = 1 - \frac{Q_{aux}}{Q_{total}} \quad (12-1)$$

Die Ergebnisse der Simulationen mit unterschiedlichen Kollektorflächen und Speichervolumen sind in Abbildung 12.5 dargestellt. Bei Anlagen mit kleinen Speichern zeigen sich durch die PCM-Module nur geringfügige Verbesserungen von wenigen Prozentpunkten. Bei großen Speichervolumen und in Richtung saisonaler Energiespeicherung wird der Vorteil etwas größer und beträgt teilweise mehr als 10 Prozentpunkte. Insgesamt scheint die Verbesserung gegenüber Wasserspeichern aber geringer als erwartet.

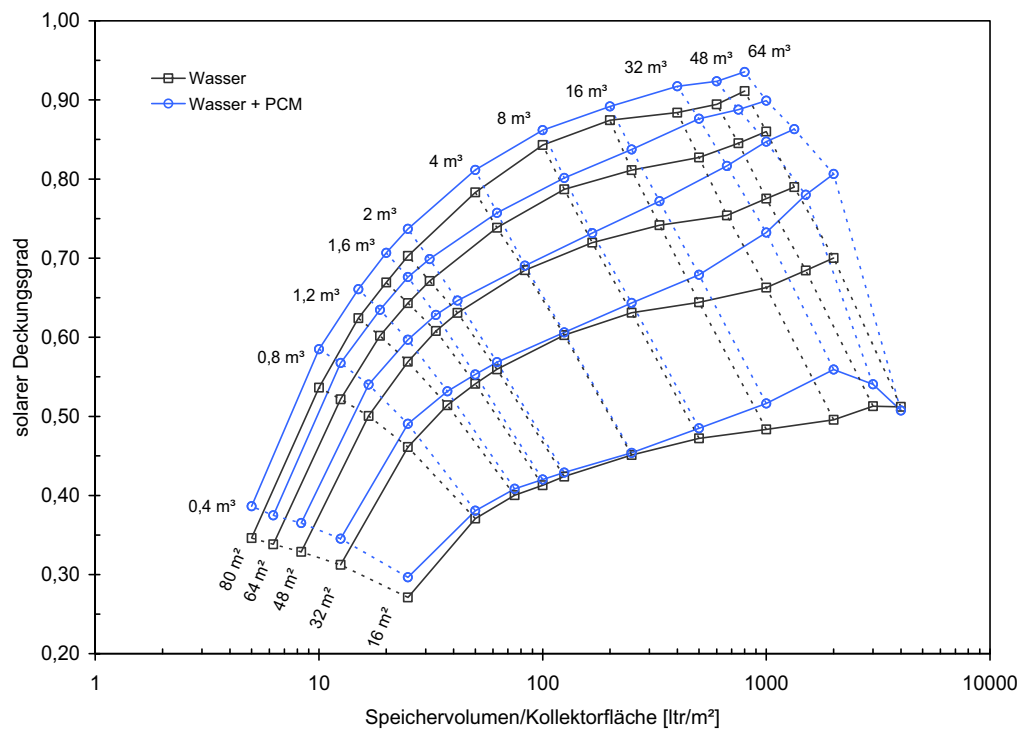


Abbildung 12.5: solarer Deckungsgrad des simulierten Kombisystems bei unterschiedlichen Kollektorflächen und Speichervolumen mit und ohne PCM im Speicher

Insbesondere im Bereich von kleinen Speichern, sollte sich eine deutlichere Verbesserung des solaren Deckungsgrades durch eine Erhöhung der Speicherkapazität ergeben.

Zu Bedenken bleibt, dass es sich hierbei um eine erste Potentialabschätzung handelt, und noch bessere Ergebnisse zu erwarten sind. Im Rahmen des Task 32 wird noch näher auf die Zusammenhänge, die zu diesen Ergebnissen führen, eingegangen. Ein möglicher Grund sind die Regelungsstrategien, die im Referenzsystem angewendet werden, und die für die Anwendung mit Wasserspeichern entwickelt wurden. Es wird daher an einer Optimierung der Regelungsstrategien für die Verwendung mit PCM-Speichern und einer Optimierung der Integration von PCMs, auch mit unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen, gearbeitet. Diese Untersuchungen werden auch getrennt für die Anwendung als Kurz- oder Langzeitspeicher durchgeführt.

13 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen zu den Projektergebnissen

PCM-Materialien und deren Integration in Energiespeicher

Im Rahmen des Projekts wurden unterschiedliche Materialien, die für den Einsatz als Phasenwechselmaterial (engl. Phase Change Material, kurz PCM) in fortschrittlichen Speichersystemen in Frage kommen, untersucht. Grundsätzlich ist bei der latenten Wärmespeicherung im Heizungsbereich ein Vergleich mit der konventionellen sensiblen Wärmespeicherung mit Wasser anzustreben. Der Vorteil, der sich durch das PCM ergibt, ist dabei sehr stark vom Temperaturbereich, in dem die jeweilige Anwendung betrieben wird, abhängig. Mit einem PCM können in einem sehr kleinen Temperaturbereich um den Phasenwechsellpunkt hohe Energiemengen gespeichert werden. Dadurch ergibt sich bei Anwendungen mit einer relativ kleinen Temperaturdifferenz eine im Vergleich zu Wasser z.T. wesentlich höhere Speicherfähigkeit (unter der Voraussetzung, dass ein Phasenwechsel durchlaufen wird). Mit zunehmender Temperaturdifferenz kommt die sensible Wärmespeicherung immer stärker zu tragen und damit sinkt auch der Vorteil des PCMs.

Obwohl im Rahmen des Projekts ursprünglich der Einsatz von Paraffinen oder anderen polymeren Phasenwechsel-Materialien angedacht war, wurde das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf das Salzhydrat Natrium Acetat Trihydrat gelegt, da dieses im Vergleich eine wesentlich höhere Speicherdichte hat und als weiteren Vorteil auch eine konstante Temperatur beim Phasenwechsel aufweist. Da die thermische Leitfähigkeit dieses Materials wie bei fast allen PCM-Materialien unvorteilhaft niedrig ist, wurde ein spezieller Salzhydrat-Graphit-Compound verwendet. Dieser weist eine im Vergleich 10-20 mal höhere Leitfähigkeit auf und erhöht auch die Zyklenstabilität des Materials.

Bezüglich der Integration von PCMs in Energiespeicher wurden unterschiedliche Ansätze untersucht. Bei Verwendung von PCM-Modulen, die teilweise auch in bestehende Wasserspeicher integriert werden können, ergibt sich eine Einschränkung hinsichtlich der maximal möglichen Entladeleistung. Bei hohen Leistungsanforderungen, wie sie bei der Koppelung mit Kesseln, insbesondere aber bei der Warmwasserbereitung aus einem kleinen Speicher, auftreten, können derartige Speicher daher nur bedingt eingesetzt werden. Für die Anwendung im Energiespeicher von solaren Kombisystemen eignen sich PCM-Module prinzipiell gut, wobei sich vor allem ein Aufbau mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen im Speicher durch Module, die mit unterschiedlichen PCMs befüllt sind, relativ einfach realisieren lässt.

Bei Kurzzeitspeichern ist grundsätzlich eine im Verhältnis zur Speichergröße hohe Entladeleistung notwendig, was wiederum gewisse Vorkehrungen hinsichtlich der Modulgröße bzw. der Leitfähigkeit des PCMs erfordert. Bei einer Langzeitspeicherung, wie bei Solaranlagen mit hohen Deckungsgraden, hingegen kann auch mit größeren Modulen bzw. ohne eine Verbesserung der Leitfähigkeit gearbeitet werden.

Um auch die Warmwasserbereitung aus dem PCM-Speicher zu ermöglichen, wurde eine Speichereinheit entwickelt, die die dafür notwendigen Entladeleistungen ermöglicht. Dabei kann das Warmwasser im Durchlaufprinzip mit dem Speicher als Wärmequelle bereitgestellt werden, und es ist kein zusätzlicher Warmwasserspeicher notwendig.

Emissionen von Heizungskesseln im Taktbetrieb

Die im Projekt durchgeführten Messungen mit einem Gas- und einem Pelletkessel zeigen, dass im instationären Betrieb bei jedem Taktzyklus deutliche Mehremissionen an CO und HC entstehen. Mit Hilfe von dynamischen Simulationen wurde festgestellt, dass die Anzahl der Taktzyklen, die pro Jahr auftritt, sehr stark von der hydraulischen Einbindung des Kessels in das Heizungssystem abhängig ist. Insbesondere bei Kesseln mit geringem Wasserinhalt und bei einer hydraulischen Einbindung ohne Wärmespeicher kommt es zu einer hohen Anzahl an Zyklen und folglich zu hohen Emissionen. Die Emissionen aus dem instationären Betrieb entsprechen dabei einem Vielfachen der Emissionen aus dem stationären Betrieb.

Unter den im Projekt angenommenen Randbedingungen und bei Zugrundelegung der ermittelten Emissionsfaktoren kommt es dadurch beim Gaskessel im Mittel zu einer deutlichen Überschreitung der gültigen Grenzwerte für CO. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass bereits durch die Koppelung des Kessels mit einem kleinen Speicher die Anzahl der Zyklen und damit dessen Emissionsausstoß stark verringert werden kann, wodurch auch die Grenzwerte deutlich unterschritten werden. Beim Pelletkessel werden zwar die geltenden Grenzwerte im Mittel auch ohne die Verwendung eines Pufferspeichers nicht überschritten, aber auch hier ist das Emissions-Einsparungspotential durch die Koppelung mit einem Speicher enorm. Dies gilt vor allem für die HC-Emissionen, die ausschließlich durch den Taktbetrieb entstehen.

Grundsätzlich bleibt zu bedenken, dass die dargestellten Ergebnisse aus Messungen mit nur zwei Kesseln resultieren. Vergleichbare Untersuchungen (z.B. Pfeiffer et al., 1999, Baumbach et al., 1995) zeigen aber ähnliche Ergebnisse, wobei die Emissionen im instationären Betrieb teilweise noch deutlich höher liegen als in den im Projekt durchgeführten Messungen. Dies unterstreicht die Wichtigkeit einer Berücksichtigung der Mehremissionen bei dieser Betriebsweise.

Durch den Einsatz von PCM-Speichern lässt sich die Anzahl der Taktzyklen im Vergleich zu gleich großen Wasserspeichern aufgrund der höheren Speicherkapazität noch weiter reduzieren. Dies gilt vor allem bei kleinen Speichervolumen. Die Entwicklung einer kleinen PCM-Speichereinheit mit einem Volumen von nur 45 Litern, die auch sehr hohe Entladeleistungen zulässt, ermöglicht zusätzlich zur Reduktion der Taktzyklen auch eine Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip. Dadurch kann auf einen Warmwasserspeicher verzichtet und zusätzlich Platz eingespart werden. Dieser Speicher hat durch dessen Quaderform einen äußerst geringen Platzbedarf, und könnte z.B. neben Gas-Wandthermen an der Wand montiert werden.

Auswirkungen der Integration von PCMs in den Energiespeicher auf den solaren Deckungsgrad von Kombisystemen

Im Rahmen des Projekts wurde auch eine erste Untersuchung der Auswirkungen der Integration von PCM-Materialien in den Energiespeicher eines solaren Kombisystems zur Warmwasserbereitung und Heizungsunterstützung durchgeführt. Dabei wurden Simulationen eines Kombisystems mit unterschiedlichen Konfigurationen hinsichtlich der Kollektorfläche und des Speichervolumens unter den im IEA SHC Task 32 definierten Referenzbedingungen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen bei Anlagen mit kleinen Speichern nur geringfügige Verbesserungen von wenigen Prozentpunkten. Bei großen Speichervolumen und in Richtung saisonaler Energiespeicherung ist der Vorteil etwas größer und beträgt teilweise mehr als 10 Prozentpunkte. Insgesamt scheint die Verbesserung gegenüber Wasserspeichern aber geringer als erwartet. Insbesondere im Bereich von

kleinen Speichern sollte sich eine deutlichere Verbesserung des solaren Deckungsgrades durch eine Erhöhung der Speicherkapazität ergeben.

Zu Bedenken bleibt, dass es sich hierbei um eine erste Potentialabschätzung handelt, und noch weiter in diese Richtung gearbeitet wird. Im Rahmen des IEA SHC Task 32, der noch bis Ende 2007 läuft, wird noch näher auf die Zusammenhänge, die zu diesen Ergebnissen führen, eingegangen. Ein möglicher Grund sind die Regelungsstrategien, die im IEA SHC Task 32-Referenzsystem angewendet werden, und die für die Anwendung mit Wasserspeichern entwickelt wurden. Es wird daher an einer Optimierung der Regelungsstrategien für die Verwendung mit PCM-Speichern und einer Optimierung der Integration von PCMs, auch mit unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen, gearbeitet. Als Grundlage dafür dienen PCM-Speichermodelle für die Simulationsumgebung TRNSYS, die teilweise in diesem Projekt weiterentwickelt und validiert wurden.

Kosten / Wirtschaftlichkeit

Bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Wärmespeicherung mit PCMs müssen noch Untersuchungen angestellt werden. Dabei spielen insbesondere auch die Kosten der PCM-Materialien eine entscheidende Rolle. Natriumacetat Trihydrat, das aufgrund seiner hohen Speicherkapazität für den Großteil der Untersuchungen verwendet wurde, wird als fertiges PCM inkl. den Keimbildnern um einen Preis von 3-4 €/kg angeboten. Das Material ohne Keimbildner ist allerdings bereits um 0,5 und 1 €/kg erhältlich. Da nur sehr geringe Mengen der Keimbildner beigemischt werden müssen, sollten sich die Kosten dadurch auch nicht signifikant erhöhen. Der Preis des verwendeten Paraffins liegt zwischen 1,2 und 1,5 €/kg.

Der Einsatz von PCM-Speichern zur Reduktion von Kessel-Emissionen bringt keine Kostenreduktion und ist somit schwer durch eine Wirtschaftlichkeitsberechnung bewertbar. Bei der Verwendung von PCM-Speichern zur Steigerung des solaren Deckungsgrades und damit einer Einsparung an Zusatz-Heizenergie ist eine wirtschaftliche Betrachtung möglich. Da in dieser Richtung im Rahmen des Task 32 noch intensiv an verbesserten Regelungsstrategien für PCM-Speicher gearbeitet wird, und dadurch noch höhere Deckungsgrade angestrebt werden, erscheint es aber sinnvoll, diese Ergebnisse abzuwarten.

14 Ausblick und Empfehlungen

Die Emissions-Grenzwerte von Heizungskesseln sind derzeit nur für den stationären Betrieb geregelt. Die Ergebnisse von in diesem und auch in anderen Projekten durchgeführten Untersuchungen zeigen aber, dass die Emissionen im instationären Betrieb teilweise weitaus höher sind als im Stationärbetrieb. Da im praxisüblichen Einsatz immer sowohl stationäre als auch instationäre Betriebsphasen auftreten, ist eine Änderung des diesbezüglichen Regelwerkes anzustreben. Da der Emissionsausstoß im instationären Betrieb von vielen Faktoren abhängig ist, könnte eine Berücksichtigung im Rahmen von Kesselprüfungen z.B. durch eine Messung der Gesamtemissionen mit Hilfe eines zu entwickelnden genormten Betriebszyklus, eine Methode wie sie bei Kraftfahrzeugen international üblich ist, durchgeführt werden.

Die Ergebnisse des Projekts zeigen, dass sich die Anzahl an Taktzyklen und folglich die Emissionen eines Kessels durch die Koppelung mit einem Energiespeicher relativ einfach stark reduzieren lassen. Der Einsatz von Pufferspeichern sollte von Kesselherstellern und Planern stärker forciert, und das Bewusstsein für das Potential zur Reduktion der Emissionen beim Kunden gesteigert werden. Ein Schritt in diese Richtung wäre die oben erwähnte Änderung der Emissionsmessungen im Rahmen von Kesselprüfungen.

Der Einsatz von PCM-Speichern zur Reduktion von Taktzyklen ist eine Möglichkeit, den Platzbedarf für den Pufferspeicher zu verringern, bzw. kann bei einer Warmwasserbereitung im Durchlaufprinzip auf einen Warmwasserspeicher verzichtet werden. Der dafür geeignete Ansatz für einen PCM-Speicher, der im Rahmen des Projekts entwickelt wurde, muss noch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Insbesondere bzgl. der möglichen Korrosionsproblematik durch die Materialkombination beim Versuchsspeicher bzw. einer geeigneten Werkstoffwahl für den Wärmetauscher müssen weiterführende Arbeiten durchgeführt werden.

Der Einsatz von PCMs im Energiespeicher von solaren Kombisystemen hat in der im Projekt durchgeführten ersten Potentialanalyse vor allem bei kleinen Speichern noch nicht die erhofften Ergebnisse gebracht. Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristik von PCM-Speichern im Vergleich zu Wasserspeichern sollten aber mit geänderten Regelungsstrategien noch bessere Ergebnisse zu erzielen sein. In dieser Richtung wird im Rahmen des Task 32, der bis Ende 2007 läuft, noch intensiv weitergearbeitet.

Literatur

Abhat A., (1983)

Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, Solar Energy 30, 313-332.

Bader, M. (2002)

Microencapsulated paraffin in polyethylene for thermal energy storage, Diploma Thesis, Department of Chemical & Material Engineering, School of Engineering, The University of Auckland, New Zealand.

Baumbach G., Angerer M., Zuberbühler U., Straub D., (1995)

Schadstoffemissionen gewerblicher und industrieller Holzfeuerungen – Ergebnisse eines Feldmessprogrammes; im Selbstverlag des Institutes für Verfahrens- und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart.

Beginn, U. (2003)

Applicability of frozen gels from ultra high molecular weight polyethylene and paraffin waxes as shape persistent solid/liquid phase change materials, Macromol. Mater. Eng. 288 (3) 245-251.

Brandt B., Stimming U., (2004)

Untersuchungen des Korrosionsverhaltens ausgewählter Wärmeaustauscherwerkstoffe in Natriumacetat-Trihydrat-Schmelze für den Anwendungsfall Latentwärmespeichersysteme, Materials and Corrosion 2004, 55, No. 6

Brown, R.C., Rasberry, J.D., Overmann, S.P. (1998)

Microencapsulated phase-change material as heat transfer media in gas-fluidized beds, Powder Technol. 98 (3) 217-222.

Bühning A., (2000)

Feldtest von Lüftungs-Kompaktgeräten, HLK 10/2000-10-23

Cabeza L.F., Svensson G., Hiebler S., Mehling H., (2003)

Thermal performance of sodium acetate trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material, Applied Thermal Engineering 23, 1697–1704.

Cabeza L., (2005)

Storage techniques with Phase Change Materials, in: Hadorn, J. C., (2005), Thermal energy storage for solar and low energy buildings, State of the art by the IEA Solar Heating and Cooling Task 32, University of Lleida, Spain, ISBN 84-8409-877-X, p. 107 - 114

CEPHEUS, (2001)

Cost Efficient Passive Houses as European Standard; Projekt innerhalb des THERMIE-Programms der Europäischen Kommission, Generaldirektion Transport und Energie, Projekt-Nummer: BU/0127/97, Laufzeit: 1/98 bis 12/01

DIN 4702, Blatt1, Teil 8, 3/90

Heizkessel, Ermittlung des Norm-Nutzungsgrades und des Norm-Emissionsfaktors

Eder, G. (2004)

Johannes-Kepler-Universität Linz (A), persönliche Mitteilung.

Egolf P.W., Sari O., Brulhart J., Gendre F., Ata-Caesar D., Vuarnoz V., (2004)

Physical Behaviour of Phase Change Material Slurries. Deliverable D6, Workpackage 3, EU project ENK6-CT-2001-00507 (PAMELA), 30. November 2004.

Eisl G., (2006)

Messtechnische Ermittlung der Betriebs- und Emissionsparameter von zwei Heizkesseln unterschiedlicher Bauart, Diplomarbeit am Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz

Elias, H.-G. (1981)

Makromoleküle: Struktur, Eigenschaften, Synthesen, Stoffe, Technologie, Hüthig und Wepf, Heidelberg.

EU-Projekt PAMELA, (2004)

Phase Change Material Slurries and Their Commercial Application (PAMELA), EU-Projekt im 5. Rahmenprogramm, 2001-2004

FAnlG (2001)

Steiermärkisches Feuerungsanlagengesetz, Gesetz über das Inverkehrbringen, die Errichtung und den Betrieb von Feuerungsanlagen [Stammfassung: LGBl. Nr. 73/2001]

Farid, M.M., Khudhair, A.M., Razack, S.A.K., Al-Hallaj, S. (2004)

A review on phase change energy storage: materials and applications, Energy Conversion and Management (45) 1597-1615.

Furbo S., (1978)

Investigation of heat storages with salt hydrate as storage medium based on the extra water principle, Thermal Insulation Laboratory, Technical University of Denmark

Grausch, R., (2004)

Neue PCM-Materialien und Keimbildner, ZAE-Symposium 2004 – Wärme- und Kältespeicherung mit Phasenwechselmaterialien, Garching (Germany)

Haller M., (2006)

Type 269 Boiler Model, Version 1.13, SPF, Hochschule Rapperswil HSR

Hamada Y., Fukai J., Morozumi Y. and Miyatake O., (2002)

Performance Test of Practical-Scale Thermal Energy Storage Units Using Paraffin/Carbon-Fiber Composites, Department of Chemical Engineering, Kyushu University Japan.

Hasnain S. M., (1998)

A Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies Part1: Heat Storage Materials and Techniques, Int. Jour. Energy Conservation and Management, vol. 39, pp. 1127-1138

Heimrath, (2006)

Internal Project Report of IEA SHC, TASK 32, Subtask A: The Reference Building, the Reference Heating System

Heinz A., Streicher W., (2005)

Dispersionen aus mikroverkapselten Paraffinen und Wasser als Wärmespeicher- und Transportmedien, 15. Symposium Thermische Solarenergie, 27.-29. April 2005, Kloster Banz, D-96231 Staffelstein, Hrsg.: Otti- Technologie-Kolleg, Wernerwerkstr. 4, D-93049 Regensburg, S. 186 – 190.

Heinz A., Streicher W., (2005)

Experimental testing of a storage tank filled with microencapsulated PCM slurries, Phase Change Material and Slurry: Scientific Conference and Business Forum, 15.-17. Juni 2005, Yverdon les Bains, Schweiz, S. 67 – 76

Heinz A., Streicher W., (2006)

Neuen Entwicklungen bei Wärmespeichern unter Ausnützung der Phase Change Materials – PCM, Tagung „Innovative Solar-Speichertechnologien“, 17. März 2006, Wien, Wirtschaftskammer Österreich

Heinz A., Streicher W., (2006)

Application of Phase Change Materials and PCM slurries for thermal energy storage, Ecostock Conference, 31th May – 2nd June 2006, Pomona, New Jersey, USA

HeizNied, (2004)

Streicher W., Mach T., Heimrath R., et.al.: Benutzerfreundliche Heizungssysteme für Niedrigenergie- und Passivhäuser. Institut für Wärmetechnik, Graz, Jänner 2004

Hess, R. (2004)

Fa. Clariant GmbH (D), persönliche Mitteilung.

Hong, Y., Xin-shi, G. (2000)

Preparation of polyethylene-paraffin compounds as a form-stable solid-liquid phase change material, Solar Energy Mater. Solar Cells (64) 37-44.

Inaba, H., Tu, P. (1997)

Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material, Heat Mass Transfer (32) 307-312.

Jahns, E. (1999)

Microencapsulated phase change materials, Proc. of the 4th IEA ECES IEA Annes 10 Workshop, Benediktbeuern (Germany).

Jahns, E., (2004)

Mikroverkapselte PCM: Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen; ZAE-Symposium 2004, Wärme- und Kältespeicherung mit Phasenwechselmaterialien (PCM), München, 4-5. März 04

Jordan U., Vajen K., (2001)

Realistisches Trinkwasser-Zapfprofil für bis zu 60 Wohneinheiten, OTTI '01, Tagungsbericht, 11. Symposium Thermische Solarenergie, 9.-11.5. 2001, Staffelstein.

Kruse, M., Friedrich, U. (2002)

Latentwärmespeicher in Baustoffen, Projektinfo 06/02, BINE Informationsdienst, Karlsruhe (D).

Lane G. A., (1986)

Solar Heat Storage: Latent Heat Material. Volume II: Technology, CRC Press, Florida

Lari A., (2001)

Einfluss des Nutzerverhaltens auf den Energieverbrauch, Sicherung der Energie-Optimierung
Solarsiedlung Plabutsch, Wien, 2001

Lee, C.H., Choi, H.K. (1998)

Crystalline morphology in high-density polyethylene/paraffin blend for thermal energy storage,
Polym. Composites 19 (6) 704-708.

Lerch, F. (2004)

Fa. Methanova GmbH, Mainz-Mombach (D), persönliche Mitteilung.

Lobo, H., Cohen, C. (1990)

Measurement of thermal conductivity of polymer melts by the line-source method, Polymer Eng. Sci.
(30) 65-70.

Marín J. M., Zalba B., Cabeza L. F., Mehling H. (2002)

Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history
method - improvement to temperature dependent properties, Measurement Science & Technology 14,
184-189

OIB Leitfaden, (2006)

Leitfaden - Energietechnisches Verhalten von Gebäuden, Version 2.4, August 2006, Österreichisches
Institut für Bautechnik

OIB-Richtlinie 6 (2006)

Energieeinsparung und Wärmeschutz, Entwurf 12. Juli 2006

ÖNORM EN 15203

Energieeffizienz von Gebäuden – Bewertung des Energieverbrauchs und Festlegung der
Leistungsindikatoren, Entwurfsausgabe 2006-07-01

Oreski, G. (2004)

Untersuchung des Delaminationsverhaltens von Folienverbunden für die Einkapselung von PV-
Modulen, Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe,
Montanuniversität Leoben (A).

Öttinger O., (2004)

PCM/Graphitverbund-Produkte für Hochleistungswärmespeicher, ZAE Symposium, Wärme- und
Kältespeicherung mit Phasenwechselmaterialien (PCM), München, 4.-5. März 04

Padinger R., (2002)

Regelungstechnik für die Hausheizung der Zukunft, Projekt im Rahmen „Haus der Zukunft“

Peng, S., Fuchs, A., Wirtz, R.A. (2004)

Polymeric phase change composites for thermal energy storage, J. Appl. Polymer Sci. (93) 1240-1251.

Pfeiffer F., Struschka M., von Lepel F. Baumbach G. (1999)

Start- und Stopp-Emissionen von Öl- und Gasfeuerungen, Wärmetechnik, Versorgungstechnik, 5/1999, S. 34-41.

Puschnig P., Heinz A., Streicher W., (2005)

TRNSYS simulation model for an energy storage for PCM slurries and/or PCM modules, Phase Change Material and Slurry: Scientific Conference and Business Forum, 15.-17. Juni 2005, Yverdon les Bains, Schweiz, S. 116 - 122

Sandnes B., Rekstad J., (2006)

Supercooling salt hydrates: Stored enthalpy as a function of temperature, Solar Energy, Volume 80, Issue 5, May 2006, Pages 616-625

Saq'an, S.A., Ayesh, A.S., Zihlif, A. (2003)

Optical and thermal properties of poly(ethylene oxide) doped with MnCl₂ salt, Optical Materials, article in press.

Schossig P., Henning H.-M., Raicu A., Haussmann T., (2003)

Mikroverkapselte Phasenwechselmaterialien in Baustoffen, 13. Symposium Thermische Solarenergie OTTI Technologie-Kolleg, Staffelstein, S. 489-494.

Schranzhofer H, Heinz A. Puschnig P., Streicher W., (2006)

Validation of a TRNSYS simulation model for PCM energy storages and PCM wall construction elements, Ecostock Conference, 31th May – 2nd June 2006, Stockton College, Pomona, USA

Stark, P. (1990)

PCM-impregnated polymer microcomposites for thermal energy storage, SAE (Soc Automotive Eng) Trans. (99) 571-588.

Stritih U., (2003)

Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage system for buildings, Energy and Buildings 35, 1097–1104.

Trnsys 16, (2005)

TRNSYS 16, A Transient System Simulation Program, V 16.0.038, Solar Energy Lab, University of Wisconsin - Madison, USA, 2005.

VDI 2078, (1996)

Richtlinie VDI 2078 - Berechnung der Kühllast klimatisierter Räume, VDI-Gesellschaft Technische Gebäudeausrüstung (TGA)

VDI Wärmeatlas (1997)

Wärmeübergang und Strömung in Verfahrenstechnik und Chemie, 8. Auflage, Springer Verlag

Velraj R., Seeniraj R. V., Hafner B., Faber C., Schwarzer K., (1999)

Heat transfer enhancement in a latent heat storage system, Solar Energy Vol. 65, No. 3, pp. 171–180

Weiss W. (ed.) (2003)

Solar Heating Systems for Houses, A Design Handbook For Solar Combisystems, Solar Heating and Cooling Executive Committee of the IEA, James & James Ltd. 8-12 Camden High Street, London, United Kingdom, 2003.

Wiegmann, T., Oehmke, F. (1990)

Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität automatisiert messen, Kunststoffe (80) 1255-1259.

Zalba, B., Marin, J.M., Cabeza, L.F., Mehling, H. (2003)

Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications, Applied. Thermal Engineering (23) 251-283.