



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2007 024 534 A1 2008.11.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2007 024 534.5

(22) Anmeldetag: 24.05.2007

(43) Offenlegungstag: 27.11.2008

(51) Int Cl.⁸: **C09K 5/06** (2006.01)
F28D 20/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayerisches Zentrum für Angewandte
 Energieforschung e.V., 97074 Würzburg, DE**

(72) Erfinder:

**Manara, Jochen, Dr., 97074 Würzburg, DE;
 Arduini-Schuster, Mariacarla, 97273 Kürnach, DE;
 Mehling, Harald, 80802 München, DE; Hiebler,
 Stefan, 82467 Garmisch-Partenkirchen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

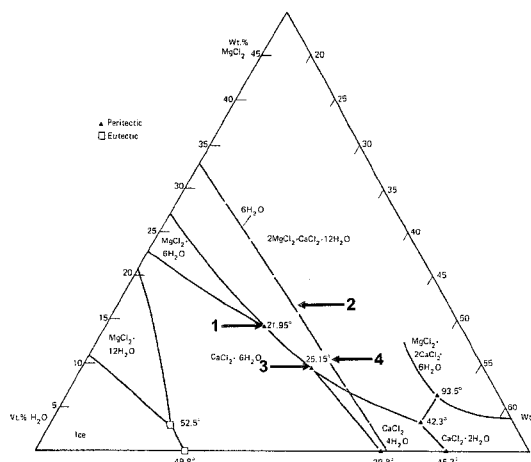
(54) Bezeichnung: **Zyklusstabile PCM-Mischungen mit Geliertmittel und Verfahren zur Wärmespeicherung durch Verwendung dieser Mischungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt die Herstellung von peritektischen Mischungen aus Salzhidraten, die ein maßgeschneidertes Schmelzverhalten zeigen, aber dennoch auch nach mehreren Wärmezyklen keine Entmischung aufweisen.

Dazu werden Phasenwechselmaterialien (Phase Change Material = PCM) verwendet, welche in der Lage sind, reversibel und in stabilen Zyklen von der festen in die flüssige Phase überzugehen, und aus Salzhidrattmischungen bestehen. Deren Entmischung aufgrund ihres semikongruenten Verhaltens wird dabei durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung eines Geliertmittels, insbesondere disperser Kieselsäure, aufgehoben. Außerdem wird ein Verfahren zur Wärmespeicherung durch Verwendung von diesen PCM-Mischungen beschrieben.

Beispielsweise wird aus den Salzhidraten Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ein Peritektikum hergestellt, das entsprechend dem Anwendungsbereich eine Schmelztemperatur um die 22°C bzw. um die 25°C aufweist. Wichtig ist dabei jeweils, dass die PCM-Mischungen einen Keimbildner enthält, der eine zu starke Unterkühlung verhindert.

Die verschiedenen beschriebenen Peritektika zeigen ein semikongruentes Schmelzverhalten und somit eine Phasennentmischung. Aufgrund dieser auftretenden Separationseffekte sind die Mischungen nicht zyklusstabil, d. h. sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenthalpie verändern sich im Laufe der Zeit. Um diese Entmischung der Salzhidrattmischung wirksam zu verhindern, ...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Phasenwechselmaterialien (Phase Change Material = PCM), welche in der Lage sind reversibel und in stabilen Zyklen von der festen in die flüssige Phase überzugehen und aus Salzhydratmischungen bestehen, deren Entmischung aufgrund ihres semikongruenten Verhaltens durch ein Geliermittel, insbesondere disperse Kieselsäure, aufgehoben ist und ein Verfahren zur Wärmespeicherung durch Verwendung von diesen PCM-Mischungen.

[Stand der Technik]

[0002] Raumklimatisierung ist ein bedeutender Faktor bei der Konzeption moderner Büro- und Wohngebäude. Raumklimatisierung kann über Aktiv-Klimatisierung durch Heizen und Kühlen unter dem Einsatz von Primärenergie realisiert werden. Energetisch günstiger ist jedoch eine Passiv-Klimatisierung, wie in Gebäuden aus Stein oder Beton, da die massiven Bauteilmassen beträchtliche Wärmemengen speichern bzw. puffern können. Andererseits bietet der moderne Trockenbau für den Innenausbau flexible wie kostengünstige Möglichkeiten zur Gebäudegestaltung, wobei die Bauteile ganz bewusst extrem verschlankt sind, was zu einer deutlichen Verringerung der thermischen Masse führt. Um hier dennoch Passiv-Klimatisierung zu ermöglichen, sollen Latentwärmespeichermaterialien (PCMs, englisch: Phase Change Materials) zum Einsatz kommen, die große Wärmemengen speichern und somit Temperaturspitzen abpuffern können.

[0003] So speichert eine 1 cm dicke PCM-Schicht mit einer Schmelzenthalpie von 140 kJ/kg am Schmelzpunkt die gleiche Wärmemenge, wie eine 12 cm dicke Betonwand bei einer Temperaturerhöhung von 5°C.

[0004] Wichtig sind dabei neben der Schmelzenthalpie auch die Schmelztemperatur und die Zyklenstabilität des verwendeten PCMs.

[0005] Es sind zahlreiche Latentwärmespeichermaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften im Handel erhältlich. Für den Gebäudebereich kommen in erster Linie Paraffine und Salzhydrate in Frage. Die geeignete Schmelztemperatur für PCM-Anwendungen im Innenraum liegt zwischen 18°C und 28°C, abhängig von den regionalen Klimata und der Einbausituation im Gebäude (z. B. aktive oder passive Kühlung). Der Schmelzbereich der Paraffine ist in diesem Temperaturbereich relativ einfach einstellbar. Ein entscheidender Nachteil der Paraffine ist ihre Brennbarkeit, weshalb man gerne auf nichtbrennbare Salzhydrate zurückgreifen würde, die außerdem über eine höhere spezifische Schmelzenthalpie verfügen.

[0006] Berechnungen und Messungen zeigen (siehe z. B. [J. Manara: Wärmeschutz im Sommer mit PCM-Platten. 36. Fortbildungskurs der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für Holzforschung (SAH), 03.–04.11.2004, Weinfelden, Schweiz, Tagungsband S. 215–222] und [J. Manara, M. Arduini-Schuster, S. Weismann, J. Fricke: Latentwärmespeicher – Stand der Forschung. 1. Impulskongress Innovative Dämmstoffe im Bauwesen, 22.–23.10.2004, Augsburg]), dass eine Schmelztemperatur im Bereich von 22°C bis 25°C, für passive Systeme zur Vermeidung sommerlicher Überhitzung, optimal ist. Dies liegt darin begründet, dass viele PCMs keine exakt definierten Schmelztemperaturen aufweisen, sondern einen Schmelzbereich, der sich über 2°C erstrecken kann. Der Schmelzbereich hängt neben dem PCM auch von der Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit ab.

[0007] Bisher existieren jedoch keine reinen Salzhydrate, die diesen Schmelzbereich aufweisen und gleichzeitig ungiftig sowie zyklenstabil sind. Die Firma Rubitherm Technologies GmbH stellt beispielsweise die gewünschten Eigenschaften von Salzhydratmischungen durch die Zugabe von organischen Substanzen ein.

[Aufgabe der Erfindung]

[0008] Die vorliegende erfindungsgemäße Mischung ermöglicht die Herstellung von peritektischen Mischungen aus Salzhydraten, die ein entsprechendes Schmelzverhalten der einzelnen Bestandteile zeigen, aber dennoch auch nach mehreren Wärmezyklen keine Entmischung aufweisen.

[0009] Es wird aus den Salzhydraten Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ein Peritektikum hergestellt, das entsprechend dem Anwendungsbereich eine Schmelztemperatur um die 22°C bzw. um die 25°C aufweist. Wichtig ist dabei jeweils, dass die PCM-Mischung einen Keimbildner enthält, der eine zu starke Unterkühlung verhindert.

[0010] Die verschiedenen Peritektika zeigen ein semikongruentes Schmelzverhalten und somit eine Phasentrennung. Aufgrund dieser auftretenden Separationseffekte sind die Mischungen nicht zyklenstabil, d. h. sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenthalpie verändern sich im Laufe der Zeit. Um diese Entmischung der Salzhydrate wirksam zu verhindern, wird dem Peritektikum ein Geliermittel beigefügt.

[0011] Die Neuheit dieser Erfindung liegt in der Stabilisierung von Salzhydratmischungen mittels eines Geliermittels. Mit dem Geliermittel sind die Mischungen zyklenstabil, d. h. sie verändern auch nach zahlreichen Heiz- und Kühlzyklen nicht ihre Eigenschaften. Durch Variation der Menge der zugesetzten dis-

persen Kieselsäure lässt sich die spezifische Schmelzenthalpie der PCM-Mischung gezielt beeinflussen.

[0012] Bei diesen Mischungen handelt es sich um ungiftige, nicht brennbare und zyklenstabile PCM-Mischungen, die für Gebäudeanwendungen (speziell im Innenraum) geeignete Schmelztemperaturen aufweisen. Neben Gebäudeanwendungen können diese Mischungen auch in anderen Gebieten eingesetzt werden, in denen eine Wärmespeicherung bei ca. 22°C bzw. 25°C gewünscht ist.

[Ausführungsbeispiel 1]

[0013] In Abb. 1 ist das Phasendiagramm von CaCl_2 , MgCl_2 und Wasser zu sehen. Bei der ersten Mischung mit einer Schmelztemperatur von ca. 22°C handelt es sich um ein bereits bekanntes Peritektikum des Systems $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, das entsteht, wenn Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in einem Massenverhältnis von ungefähr 2:1 vermischt werden (Punkt 1 in Abb. 1).

[0014] Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) werden im Massen-Verhältnis von 2:1 vermischt und anschließend wird dieser Mischung 8 Vol.-% pyrogene Kieselsäure (z. B. Aerosil COK 84 der Firma Degussa AG) beigefügt.

[0015] Alternativ kann auch ein etwas abweichendes Mischungsverhältnis (Punkt 2 in Abb. 1) verwendet werden.

[Ausführungsbeispiel 2]

[0016] Bei der zweiten Mischung mit einer Schmelztemperatur von ca. 25°C handelt es sich ebenfalls um ein bekanntes Peritektikum des Systems $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, das entsteht, wenn Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in einem Massenverhältnis von ungefähr 3,5:1 vermischt werden (Punkt 3 in Abb. 1). Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) werden im Massen-Verhältnis von ca. 3,5:1 vermischt und anschließend wird dieser Mischung 8 Vol.-% pyrogene Kieselsäure (z. B. Aerosil COK 84 der Firma Degussa AG) beigefügt.

[0017] Alternativ kann auch ein etwas abweichendes Mischungsverhältnis (Punkt 4 in Abb. 1) verwendet werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Peritektikum mit einer Schmelztemperatur von ca. 22°C
- 2 Mischungsverhältnis mit einer Schmelztemperatur von ca. 22°C
- 3 Peritektikum mit einer Schmelztemperatur von ca. 25°C
- 4 Mischungsverhältnis mit einer Schmelztemperatur von ca. 25°C

Patentansprüche

1. Material, das geeignet ist zur Latentwärmespeicherung, bestehend im Wesentlichen aus mindestens zwei verschiedenen Salzhydraten und disperser Kieselsäure.
2. Material nach Anspruch 1 bestehend aus 4 Vol.-% bis 31 Vol.-% disperser Kieselsäure.
3. Material nach Anspruch 1 bestehend aus 4 Vol.-% bis 31 Vol.-% pyrogener Kieselsäure.
4. Material nach Anspruch 1 bestehend aus 4 Vol.-% bis 31 Vol.-% Fällungskieselsäure.
5. Material nach Anspruch 1 bestehend aus 4 Vol.-% bis 31 Vol.-% Silica-Aerogel.
6. Material nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 bestehend aus den Salzhydraten Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im Mischungsverhältnis von mindestens 1,6:1 bis zu 2,4:1.
7. Material nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 bestehend aus den Salzhydraten Kalziumchloridhexahydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchloridhexahydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im Mischungsverhältnis von mindestens 3,1:1 bis zu 3,9:1.
8. Verfahren zur Herstellung einer zyklenstabilen PCM-Mischung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7.
9. Vorrichtung zur Verwendung einer zyklenstabilen PCM-Mischung nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das peritektische System in einem Temperaturbereich von etwa 19°C bis etwa 28°C verwendet wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

