

# ENTWICKLUNG VON STATISCHEN LATENTWÄRMESPEICHERN FÜR NUTZKRAFTFAHRZEUGE

I. HUNYADI-KISS\* und R. NAUMANN\*\*

\*Fakultät für Verkehrswesen  
Technische Universität Budapest,

\*\*Sektion Chemie Freiberg  
Bergakademie Freiberg  
Vorgelegt von Prof. Dr. E. Pásztor

Eingegangen am 20. Nov. 1990

## Abstract

The latent heat storing materials are capable of storing the energy of the solid/liquid phase-change in a significant amount. In this paper, a special application of this storage is discussed, namely the utilization of the waste heat of vehicles for facilitating the re-starting of engines.

With Diesel engines, the friction losses considerably increase at a temperature of about 0 °C, and due to this, a higher engine power should be provided for starting, and at the same time, the compression pressure is also reduced, which — in turn — results in the aggravation of starting the engine. On the other hand, in the course of operation a considerable amount of heat will be dissipated into the environment, a part of which can be utilized for cold starting.

With the latent heat stores used for pre-heating the vehicle engines, a great storage capacity should be ensured, as well as a high density of energy should be provided for the discharge of the store. In addition, the mass of the store should be possibly small as compared to that of the vehicle.

According to the examinations, the used mixture of  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and water can be considered as a suitable heat storing material.

With the applied hybrid heat storage construction, the coolant establishes a good heat transfer between the storing material and the exhaust gases, as well as the engine to be heated up and the storage material, respectively.

The metal ribs inserted into the tube stores result in more favourable heat transfer conditions for the solidification of the phase change material.

With the ribs amounting to 2,5 volume-flow-rate of the storage material, nearly twice as much thermal power was yielded, and due to it, the mass of the store could be reduced.

*Keywords:* latent heat storing, waste heat utilisation in vehicles, hybrid heat storage.

## 1. Einleitung

Die Nutzung des Phasenwechsels fest/flüssig in Latentwärmespeichern hoher Energiedichte und geringen exergetischen Verlusten ist für eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in der Literatur vorgeschlagen worden [1].

Einen besonders interessanten Anwendungsfall stellt die Motorabwärmennutzung von Nutzkraftfahrzeugen für deren Wiederinbetriebnahme dar. Insbesondere Dieselmotoren besitzen bei Temperaturen unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  grössere Reibungsverluste, wodurch grosse Startleistungen nötig werden und auf Grund des niedrigen Dampfdruckes und Stockverhaltens des Kraftstoffes ein erschwertes Startverhalten. Andererseits werden während der Betriebsdauer des Antriebsaggregates grosse Wärmemengen an die Umgebung abgegeben, dessen teilweise Speicherung sich für den Kaltstart anbietet.

Die Wärme kann dabei direkt über die Auspuffgase oder indirekt über das Kühlwasser an das Speichermedium übertragen werden. Als Speicherprinzipien wurden in der Literatur die spezifische Wärmekapazität des Kühlwassers [2], die Schmelzwärme von Latentwärmespeichermaterialien [3 – 7] und die Reaktionswärme der Wassersorption an Zeolithen [8] vorgeschlagen.

Gegenstand der von uns durchgeführten Untersuchungen ist die Nutzung des Latentwärmespeicherprinzips zur Kapazitätserhöhung eines mit dem Kühlwasserkreislauf gekoppelten Wasserspeichers, im folgenden als Hybridspeicher bezeichnet [9 – 10]. Zur Beurteilung des Verhaltens dieser Speichertechnik wurden neben der Auswahl des Latentwärmespeichermaterials und dessen thermoanalytische Charakterisierung insbesondere die Modellierung der Wärmetransportverhältnisse und der Vergleich mit experimentellen Daten durchgeführt.

## 2. Auswahl des Latentwärmespeichermaterials

Für den zur Nutzung der Motorabwärme interessanten Temperaturbereich von etwa  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  kommen unter Beachtung zu erzielender hoher Spezifischer Schmelzenthalpien die in *Tabelle 1* aufgeführten eutektisch schmelzenden Mischungen und reinen Verbindungen in Betracht.

Zum Vergleich sind im Motor verwendete Kühlflüssigkeit (Glykol-Wasser-Gemisch) und wärmebeständiges Öl aufgeführt. Für eine Arbeitstemperatur von etwa  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  besitzt  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  eine Vorzugsstellung und ist deshalb wiederholt in Betracht gezogen worden [11–15]. Mit der spezifischen Schmelzenthalpie von  $295,5\text{ kJ/kg}$  [16] ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichte des geschmolzenen Salzhydrates von  $1937\text{ kg/m}^3$  [12] bei  $94\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Speicherdichte von  $572\text{ MJ/m}^3$ , die einem Maximalwert für Niedertemperatur-Latentwärmespeichermaterialien darstellt. Ausgehend von dieser Datenanalyse und der Verfügbarkeit bei niedrigem Preis wurde das Verhalten des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in einem dynamischen Latentwärmespeicher untersucht, wobei ein stabiles reversibles Wärmein- und austragsverhalten für Mischungen von 92 Mass-%  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und

**Tabelle 1**  
Die Parameter der Wärmespeicherstoffe

Latenter Wärmespeicherstoff				
Benennung	Temperatur des Phasenwechsels	Phasenwechsel Wärme [kJ/kg]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	
			fest	flüssig
KOH-NaOH	180	230	2100	2000
LiCl-LiNO <sub>3</sub>	184	259	1850	1700
KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>3</sub>	142	176	2000	1890
$\alpha$ -Naphthol	95	163	1160	1150
Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	78	296	2070	1937
sensibler Wärmespeicherstoff				
frostsichere Flüssigkeit		$c \approx 3,8$ kJ/kg K		
wärmebeständiges Öl		$c \approx 2,1$ kJ/kg K		

**Tabelle 2**  
Physikalisch - chemische Daten von Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O [18]

Zusammensetzung	Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	92 Mass.-%
verschiedene Zusätze	H <sub>2</sub> O	8 Mass.-%
Phasenwechselwärme	$\Delta i_s = 260$ kJ/kg	
Temperatur des Phasenwechsels	$\vartheta_s = 78^\circ\text{C}$	
Dichte der Flüssigkeitsphase bei 80 °C	$\rho_1 = 1800$ kg/m <sup>3</sup>	
Dichte der Festphase	$\rho_2 = 2100$ kg/m <sup>3</sup>	
Wärmeleit-Koeffizient der Festphase	$\lambda_2 = 1,18$ W/mK	
spezifische Wärme der Festphase	$c_{p2} \approx 1,047$ kJ/kgK	

8 Mass.-% H<sub>2</sub>O nachgewiesen wurde [17 - 18]. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Mischung sind in *Tabelle 2* zusammengestellt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten des Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O unter dynamischen Bedingungen, bei dem die Einstellung des Schmelz- und Erstarrungsgleichgewichtes durch Bewegen des Systems begünstigt ist, sind die Eigenschaften dieser Verbindung unter statischen Bedingungen nicht bekannt geworden.

### 3. Thermoanalytische Untersuchungen

Aufgabenstellung der durchgeführten Untersuchungen war es die Schmelz- und Erstarrungseigenschaften und die Zersetzung des Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (rein) und im Gemisch mit Wasser aufzuzeigen und hieraus Rückschlüsse auf

den Einsatz dieses Salzhydrates unter statischen Bedingungen abzuleiten. Untersuchungsbedingungen:

Probematerialien:

- 1)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zur Analyse
- 2) Bariumhydroxid-Oktahydrat, technisch, SU-Produkt (92 Mass-%)-Wasser (8 Mass%) versetzt mit 1 – 3 Mass% einer Mischung von Aktivkohle ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -gesättigt) und  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  im Verhältniss 1:1

DTA-Untersuchungen:

- mit Probemassen von  $\simeq 60$  mg unter Verwendung der DTA-Apparatur der Fa. Setaram, Frankreich. Messanordnung: Tiegelträger mit Platinthermoelementen, Glasprobeampullen — verschmolzen.
- mit Probemassen von  $\simeq 8 - 10$  g in einer speziellen Messanordnung [19] in gasdichten Ti-Pd-Ampullen.
- Die Eichung der DTA-Apparatur zur Ermittlung der spezifischen Schmelzenthalpie erfolgte mit Acetamid,  $F_p = 80,3^\circ\text{C}$ ,  $\Delta i_s = 264,2$  kJ/kg [20] durch Flächenauswertung.

Thermogravimetrische Untersuchungen mit Hilfe des Derivatographen, Typ. 0, Fa. MOM, Republik Ungarn, unter quasi-isothermen und quasi-isobaren Bedingungen ( $p \simeq 0,11$  MPa [21] im Labyrinthiegel.

*Ergebnisse:*

Abb. 1 zeigt die DTA-Ergebnisse von 20 Heiz- und Kühlzyklen im Temperaturbereich von  $-20$  bis  $110^\circ$ . Bei der ersten Aufheizung wird der Schmelzpeak bei  $T_{\text{ON}}^1 = 77^\circ\text{C}$  deutlich, die recht gut mit der Schmelztemperatur von  $78^\circ$  [16] übereinstimmt. Die Kristallisation beginnt im 1. Zyklus mit einer Unterkühlung von  $22^\circ$  bei  $55^\circ$ , in mehreren Stufen. Beim inkongruenten Schmelzen des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird festes  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [22] gebildet, das auf Grund seiner hohen Dichte sich am Behälterboden absetzt und nur unvollständig im Verlaufe der Kristallisation zu  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  rehydratisiert wird. Infolgedessen kommt es bei der Abkühlung der Schmelze neben der Bildung des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  auch zur Abscheidung von Eis. Im Verlaufe der Schmelz- und Erstarrungszyklen schreitet dieser Stratifikationsprozess fort. Die ständige Verarmung der Schmelze an  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  führt zur Vergrößerung des Eis-Schmelzpeaks wenig unterhalb  $0^\circ$  (Eutektikum  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — Eis [22] und zum Absinken der Schmelztemperatur der  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  Phase ( $56^\circ$  in Zyklus 20) und ebenso zu einer Vergrößerung der Unterkühlung ( $13^\circ$  Kristallisationsbeginn in Zyklus 20).

<sup>1</sup> $T_{\text{ON}}$  — extrapolierte Onsettemperatur [25]

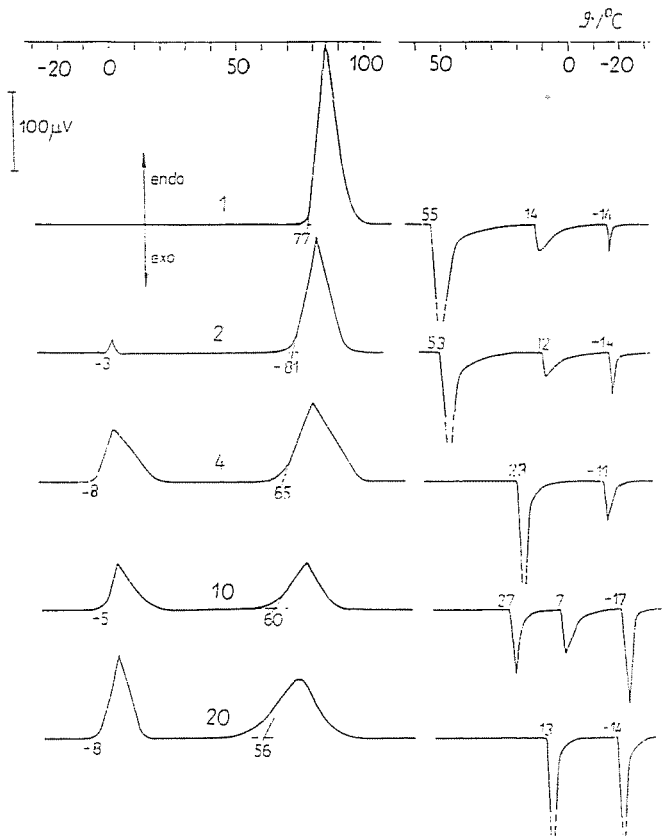


Abb. 1. DTA-Zyklen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 58,21 \text{ mg}$ ,  $q = \pm 2 \text{ K/min}$ , 1/, -/, 20 Zyklen Nr

Die Ergebnisse verdeutlichen ebenso das Absinken der Schmelzenthalpie als proportionale Grösse zur Peakfläche. Für das erste Aufschmelzen wurde die Schmelzenthalpie mit  $(293 \pm 3) \text{ KJ/kg}$  ermittelt, die recht gut mit dem Wert von GUION [16] zu  $295,5 \text{ kJ/kg}$  übereinstimmt.

Ein ähnliches instabiles Verhalten zeigt die in der Literatur [17] vorgeschlagene Mischung mit erhöhtem Wassergehalt (Abb. 2). Bereits beim ersten Zyklus zeigt sich das Schmelzen von Eis bei  $-2^\circ$  und eine gegenüber dem stöchiometrischen  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  um  $6^\circ$  niedrigere Schmelztemperatur des Salzhydrates, die Verläufe mehrerer Heiz- und Kühlzyklen weiter

absinkt. Ebenso sind der Erstarrungsverlauf und die Unterkühlung unter Beachtung statistischer Schwankungen mit dem Verhalten der reinen Verbindung identisch (Abb. 1).

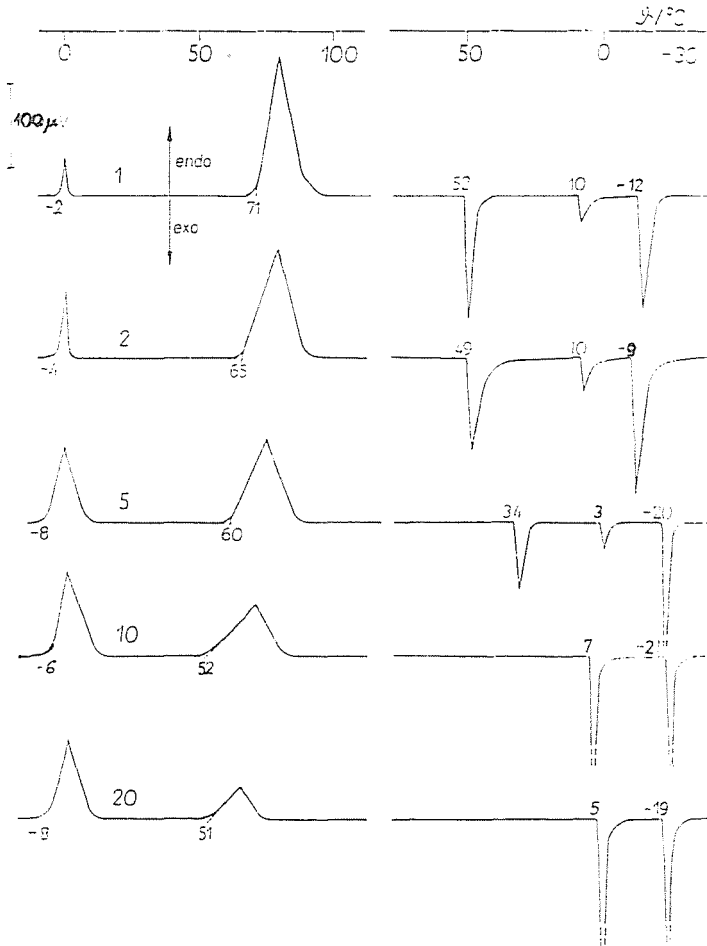


Abb. 2. DTA-Zyklen einer Mischung von 92 Mass.-%  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 8 Mass.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 36,43 \text{ mg}$ ,  $q = \pm 2 \text{ K/min}$ , 1 - 20 Zyklen Nr

Bei Erhöhung der Probemasse erhöht sich die Keimbildungswahrscheinlichkeit, so dass die Unterkühlung um etwa 10 K vermindert wird (Abb. 3). Gleichzeitig wird nach anfänglichem Absinken der Schmelztemperatur von  $72 - 74^\circ$  ein quasi-stationärer Wert bei  $65 - 67^\circ$  beobachtet. Die spe-

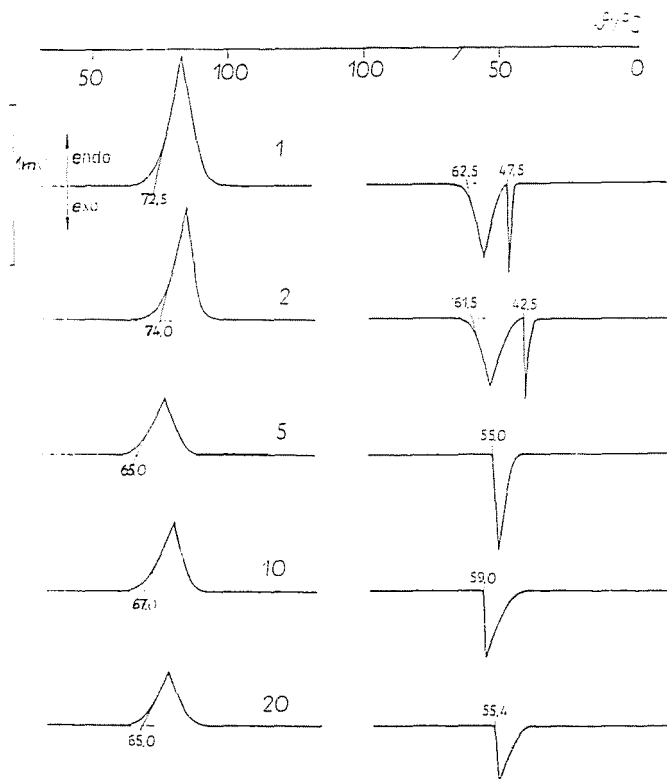


Abb. 3. DTA-Zyklen einer Mischung von 92 Mass.-%  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und 8 Mass.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $E = 8,708 \text{ g}$ ,  $q = \pm 0,125 \text{ K/min}$ , 1 - 20 Zyklen Nr

zifische Schmelzenthalpie sinkt von  $(233 \pm 10) \text{ kJ/kg}$  auf  $(109 \pm 11) \text{ kJ/kg}$  nach dem 3. Zyklus ab.

Für die Latentwärmespeicherung günstigere Ergebnisse werden an technischem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Abschn. 2) beobachtet. Die Ergebnisse von 20 Zyklen in Abb. 4 verdeutlichen auch hier das Absinken der Schmelztemperatur des Salzhydrates auf  $69,5 - 71,8^\circ$  als Folge des erhöhten Wassergehaltes und den mindest 2-stufigen Kristallisationsvorgang. Das Einsetzen der Kristallisation bei  $56,5 - 64,5^\circ$  entspricht einer mittleren Unterkühlung

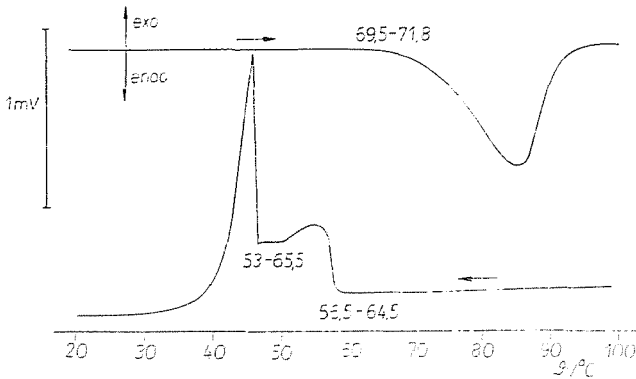


Abb. 4. Typischer DTA-Zyklus eines Latentwärmespeichergemisches von  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

von 10 K. Die spezifische Schmelzenthalpie bleibt konstant und beträgt  $(260 \pm 20)$  kJ/kg.

Das Zersetzungsverhalten des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  unter gleichgewichtsnahen Bedingungen ist in Abb. 5 dargestellt. Nach dem Schmelzen bei  $T_{\text{ON}} = 74^{\circ}\text{C}$  entsteht bei Temperaturerhöhung eine ungesättigte Schmelze, die bei  $103^{\circ}$  siedet ( $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1$  MPa).

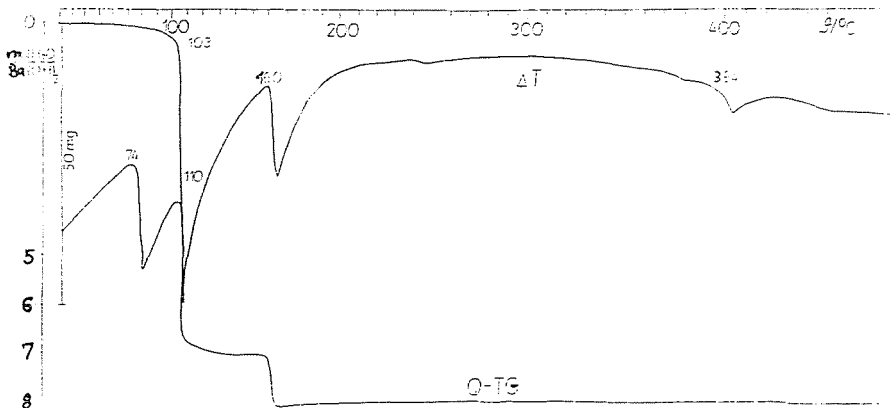


Abb. 5. Zersetzung des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  unter quasi-isothermen und quasi-isobaren Bedingungen.  $E = 146,7$  mg,  $\Delta T = 250 \mu\text{V}$ ,  $Q\text{-TG} = 100$  mg,  $Q\text{-DTG} = 0,6$  mg/min, Programm III. Labyrinthigel



Bei Einreichen der Sättigungskonzentration wird festes  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet. Die Spaltung des Monohydrates zur wasserfreien Verbindung erfolgt bei  $158^\circ$ . Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Literaturangaben [23], nach denen bereits bei  $95^\circ$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gebildet wird.

Weitere endotherme Effekte bei  $240^\circ$  und  $394^\circ$  lassen auf die  $\alpha - \beta$ -Gitterumwandlung ( $250^\circ$  [24]) und das Schmelzen ( $408^\circ$  [24]) des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  schliessen.

#### 4. Konzeptionen für Wärmespeicher zur Anwendung in Nutzkraftfahrzeugen

Nur Nutzung der Abfallwärme der Auspuffgase sind prinzipiell zwei Varianten denkbar (Abb. 6). Abhängig vom Latentpunkt des Speichermaterials kann die Ankoppelung des Wärmespeichers bei Temperaturen unter  $100^\circ$  direkt und bei höheren Temperaturen indirekt erfolgen. Die indirekte Ankoppelung (System A) beinhaltet im Gegensatz zur direkten Ankoppelung (System B) einen Wärmeübertrager im Kühlwasserkreislauf zur Ausspeisung der gespeicherten Energie.

Die Vorwärmung des Motors und Kraftstoff-Filters erfolgt durch Zirkulation von Kühlwasser mit Hilfe einer akkumulatorbetriebenen Wasserpumpe, wobei die in dem Latentwärmespeicher bevorratete Energie genutzt wird.

Beide Varianten ermöglichen das gleichzeitige Be- und Entladen des Wärmespeichers, so dass bereits während des Betriebs des Fahrzeuges die gespeicherte Energie zum Heizen genutzt werden kann.

Zusätzlich zur Kapazität des verwendeten Latentwärmespeichermaterials ergibt sich bei der Niedertemperaturvariante B ein Wärmespeichereffekt durch das Kühlwasser des Motors.

Auf Grund insbesondere chemischer Instabilitäten vieler LWS bei Überhitzungen, sollte der direkte thermische Kontakt mit den Auspuffgasen vermieden werden. Bei dem von uns konzipierten Hybridspeicher (Abb. 7) wird die Wärmeübertragung der Auspuffgase zum LWS durch die Kühlflüssigkeit selbst realisiert.

Mit dem von uns bevorzugten LWS  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  das sich in geschlossenen Rohren befindet, läuft bei Temperaturen  $\geq 78^\circ\text{C}$  des Kühlwassers das Schmelzen und bei niedrigeren Temperaturen der Erstarrungsvorgang ab. Der Beginn der Phasenwechsellvorgänge verschiebt sich durch den Wasserzusatz um einige Grad (Abb. 8).

Auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des LWS (Tab. 2) müssen zur Erzielung technisch relevanter Wärmeübertragungsleistungen

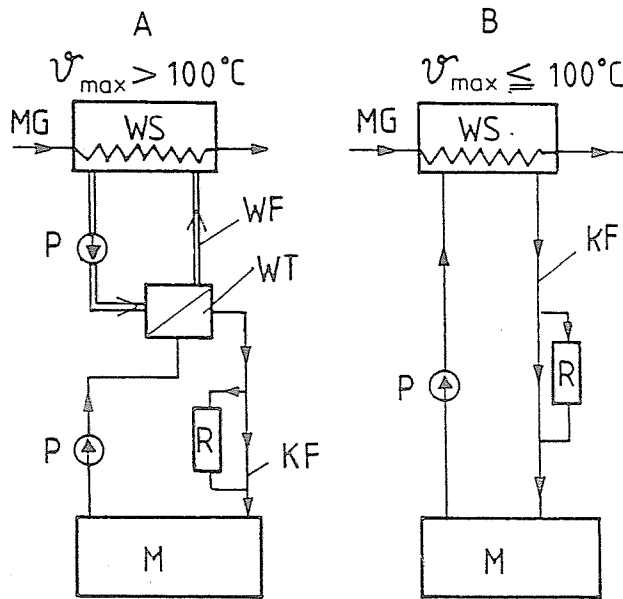


Abb. 6. Prinziplösung zur Kopplung von Latentwärmespeichern mit Verbrennungsmotoren WS = Wärmespeicher, WT = Wärmetauscher, M = Motor, P = Pumpe, R = Kraftstoff-Filtrevorwärmen oder/und Radiator, KF = Kühlflüssigkeit des Motors, MG = Auspuffgas, WF = Wärmetransportflüssigkeit

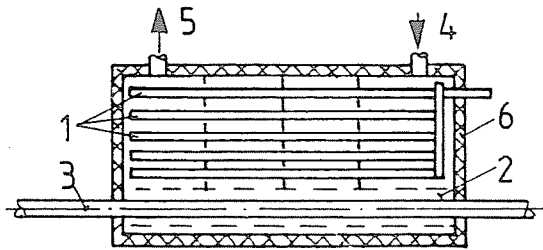


Abb. 7. Prinzip des Hybrid-Wärmespeichers

- 1 = in geschlossenen Rohren befindliches Latentwärmespeichermaterial, (LWS), 2 = Speicherflüssigkeit, zB. Motorkühlflüssigkeit, 3 = Auspuffgase, 4 = Kühlflüssigkeit (zB. des Motors) Eingang, 5 = Ausgang, 6 = Isolierung

grössere Flächen geschaffen werden [26, 27]. Wir verwenden hierzu eine innere Verrippung der mit LWS gefüllten Rohre [28] (Abb. 12).

Die Einbindung des Wärmespeichers an Nutzkraftfahrzeuge erfordert grosse Wärmeübertragungsleistungen beim Entladen und verhältnismässig

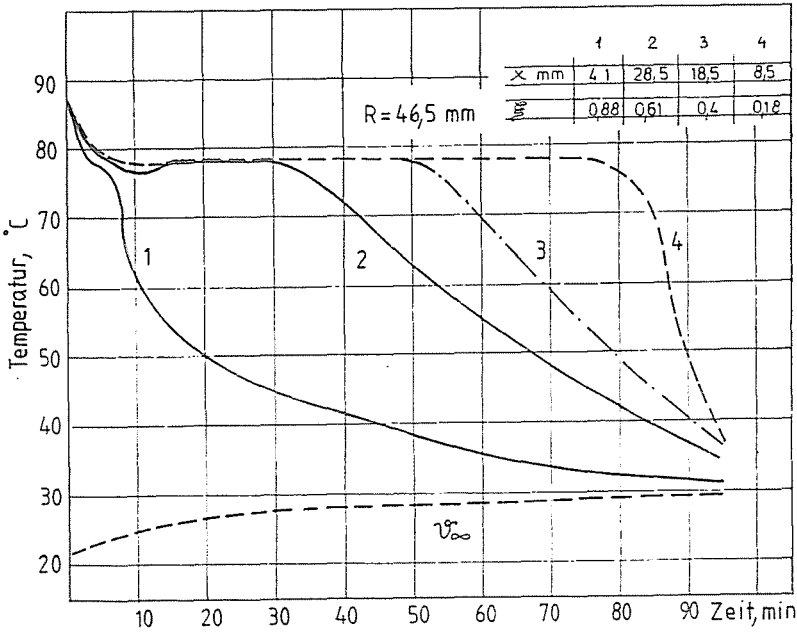


Abb. 8. Typische Erstarrungskurven eines technischen  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  Gemisches an unterschiedlichen Messpunkten

geringe Wirkungen während des Ladevorganges, wenn davon ausgegangen wird, dass die Fahrzeuge nicht nur im Kurzzeitbetrieb genutzt werden.

### 5. Mathematische Modellierung der Wärmetransportverhältnisse in mit $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ gefüllten Rohren — Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die Wärmeübertragung zum schmelzenden oder erstarrenden LWS stellt einen nichtstationären Vorgang dar. Im folgenden soll des Prozess des Wärmeabstrags (Kristallisation der LWS) betrachtet werden, da dieser im Vergleich zum Schmelzvorgang gehemmter abläuft.

Wesentlich für die Betrachtung ist der Zeitverlauf der Phasengrenze fest/flüssig, da die Temperaturverteilung und Wärmefreisetzung in einem unmittelbaren Zusammenhang dazu stehen. Die Behandlung dieses Problems für stationäre Randbedingungen nach Neumann ergibt nur für einige spezielle Fälle exakte analytische Lösungen [29].

In der Praxis ist nicht das genaue Temperaturfeld interessant, sondern die Kenntnis der vollen oder teilweisen Erstarrungszeit. Für die in-

stationäre Wärmeleitung bei der Phasenumwandlung in einem Zylinder gilt [30]

$$\tau_{E_{\min}} = \frac{Ph}{Bi} \left[ \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{2} \right] + Ph \left[ \frac{1}{4} + \frac{\xi^2}{4} (2 \ln \xi - 1) \right] \equiv \frac{\lambda_2 t}{\rho_2 c_{p_2} R^2}, \quad (1)$$

wobei  $\xi = 1$  die Wand des Zylinders,  $\xi = \frac{x}{R}$ , der momentane Stand der Erstarrungsfront und  $\tau_{E_{\min}}$  die minimale dimensionslose Erstarrungszeit bedeuten. Die wahre Erstarrungszeit ergibt sich nach TAO [31] durch Multiplikation mit einem Faktor  $\varepsilon$ . Eine weitere Beeinflussung der Erstarrungszeit ergibt sich aus den bei Überhitzung in flüssigen Wärmespeichermedien auftretenden Konvektionswirkungen und infolge Volumenänderung gebildeten Hohlräumen in der Festphase [32 – 36].

Zur experimentellen Überprüfung der in  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  während des Phasenwechsels ablaufenden Wärmetransportprobleme wurde das in Abschn. 2. beschriebene technische LWS in einem geschlossenen zylindrischen Behälter ( $\varnothing 93$  mm, Länge 100 mm) gefüllt, und in einem Wasserbad ( $95^\circ$ ) vollständig aufgeschmolzen. Die anschließende Abkühlung erfolgte in einem Wasserbad gegen  $25^\circ$  und gleichzeitiger Registrierung der Temperatur-Zeit-Kurven an vier verschiedenen positionierten Thermoelementen (Abb. 8).

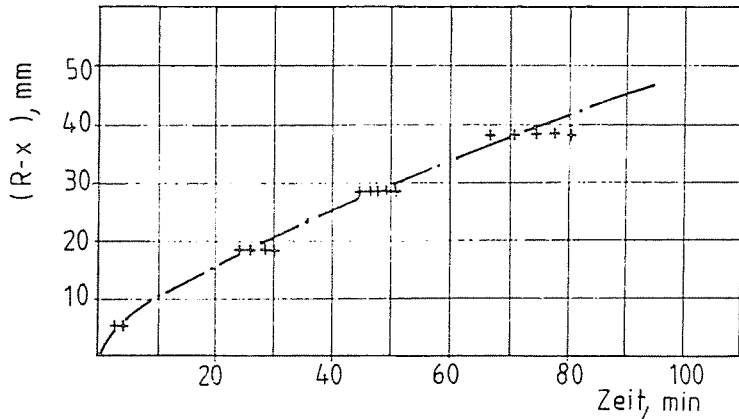


Abb. 9. Erstarrungszeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke ( $R - x$ )

Die sich aus mehreren Messreihen ergebende Abhängigkeit der Erstarrungszeit von der Schichtdicke ( $R - x$ ) zeigt Abb. 9, Abb. 10 zeigt den Vergleich der nach Gl.(1) berechneten und experimentell ermittelten Abhängigkeiten der Erstarrungszeit vom dimensionslosen Ort.

Aus den Ergebnissen mit  $Bi = 30$  folgt, dass Gl.(1) näherungsweise die Messdaten beschreibt.

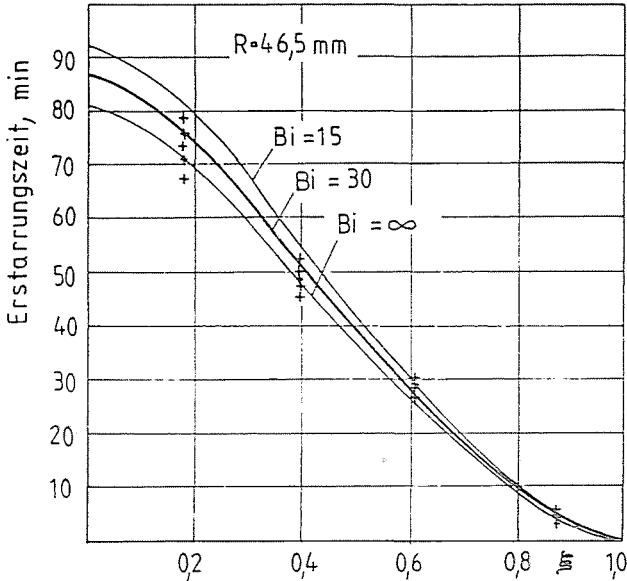


Abb. 10. Erstarrungszeit des Bariumhydroxids in Abhängigkeit von dimensionslosen Ort ( $\xi = \frac{r}{R}$ ),  $Ph \equiv \frac{\rho_1 \Delta i_s \varepsilon R^2}{\rho_2 c_{p2} (\vartheta_s - \vartheta_\infty)} = 4,24$ ;  $\vartheta_s - \vartheta_\infty \simeq 53^\circ \text{C}$ ,  $Bi \equiv \frac{k_a \cdot R}{\lambda_2}$ , bei Experiment + + + +  $Bi = 30$

Damit folgt für die vom LWS im Rohr der Länge 1 abgegebene Wärme

$$Q(R, \xi) = \rho_1 \Delta i_s \pi R^2 (1 - \xi)^2 \cdot l, \tag{2}$$

und für die Erstarrungszeit nach Gl.(1)

$$t(R, \xi) = \frac{\rho_1 \Delta i_s \varepsilon R^2}{2\lambda_2 (\vartheta_s - \vartheta_\infty)} \left[ \frac{1}{Bi} - \frac{\xi^2}{2Bi} + \frac{1}{2} + \frac{\xi^2}{2} (2 \ln \xi - 1) \right]. \tag{3}$$

Der durchschnittliche Wärmestrom als Quotient von Gl.(2) und (3) zu  $\hat{Q} = Q(R, \xi)/t(R, \xi)$  bis zum dimensionslosen Ort  $\xi$  ist damit unabhängig vom Rohrradius  $R$ .

Aus dem Grenzwert  $\xi = 0$  (Gl.(3)) ergibt sich die Zeit bis zur vollständigen Erstarrung

$$t(R) = \frac{\rho_1 \Delta i_s \varepsilon R^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{Bi} \right)}{2\lambda_2 (\vartheta_s - \vartheta_\infty)}, \tag{4}$$

die quadratisch mit dem Rohrradius wächst.

Für die bei vollständiger Erstarrung vom LWS der Masse  $m_{\text{lat}}$  abgegebene Wärme folgt

$$Q_{\text{lat}} = m_{\text{lat}} \cdot \Delta i_s = R^2 \pi \varrho_1 \Delta i_s n l \quad (5)$$

( $n$  = Anzahl der Speicherrohre).

Mit Gl.(4) und (5) ergibt sich die durchschnittliche Wärmeleistung

$$\frac{Q_{\text{lat}}}{t(R)} = \frac{2\lambda_2(\vartheta_s - \vartheta_\infty)m_{\text{lat}}}{\varrho_1 \varepsilon \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{Bi} \right) R^2} = f_1(R). \quad (6)$$

Werden die Kühlbedingungen konstant gehalten folgt die einfache Beziehung  $f_1(R) = \text{const} \cdot m_{\text{lat}}/R^2$ . Für eine bestimmte Masse LWS ergibt sich bei Verringerung der Rohrdurchmesser, entsprechend der Vergrößerung der Rohrlänge eine hohe durchschnittliche Wärmeleistung.

Für die Gesamtmasse LWS einschliesslich des Materials der Rohrwandung der Dicke  $s$  folgt

$$m_{\text{ges}} = n l \pi \left\{ R^2 \varrho_1 + \left[ (R + s)^2 - R^2 \right] \varrho_{\text{met}} \right\}, \quad (7)$$

und deren spezifische Speicherkapazität aus Gl.(5) und(7)

$$\frac{Q_{\text{lat}}}{m_{\text{ges}}} = \frac{\Delta i_s}{1 + \left[ \left( \frac{R + s}{R} \right)^2 - 1 \right] \frac{\varrho_{\text{met}}}{\varrho_1}} = f_2(R), \quad (8)$$

( $\varrho_{\text{met}}$  = Dichte des Metallrohres).

Die nach den abgeleiteten Gleichungen berechneten Zusammenhänge  $t(R)$ ,  $f_1(R)$  und  $f_2(R)$  bezogen auf die Einheitsmasse des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  Gemisches zeigt Abb. 11. Mit Vergrößerung des Rohrdurchmessers steigt der Anteil der spezifischen Masse des LWS gegenüber der Metallmasse der Rohren, und damit die spezifische Wärmekapazität, gleichzeitig wird die durchschnittliche Wärmeleistung vermindert. Für die Erwärmung eines Dieselmotors innerhalb von 8 min. unter Austrag der gesamt gespeicherten Wärme ergibt sich ein Rohrradius von 14 mm.

## 6. Einfluss einer Metallmatrix auf die Wärmetransportverhältnisse

Zur Verbesserung der Wärmetransportverhältnisse wurden in Wärmespeicherrohre verschiedener Durchmesser Längsrippen bildende Metallsiebe

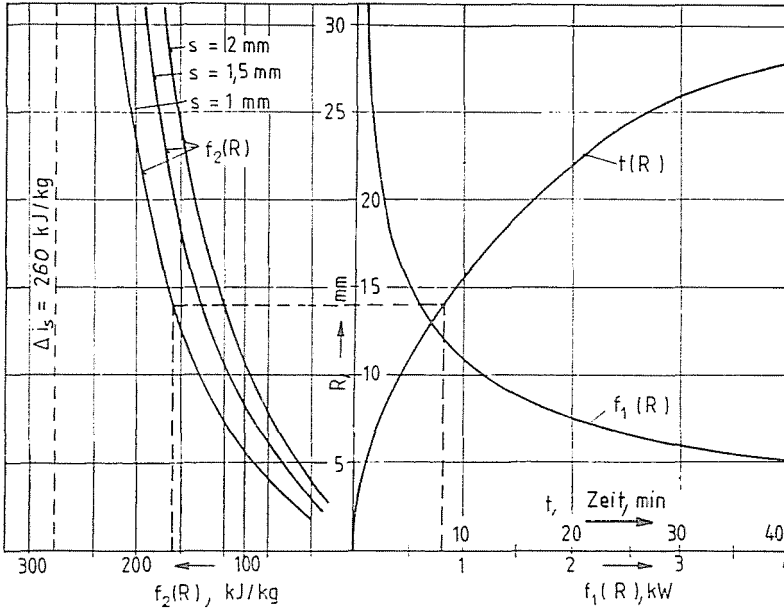


Abb. 11. Verlauf der Funktionen  $t(R)$ ,  $f_1(R)$  und  $f_2(R)$  des  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  Gemisches,  $m_{\text{lat}} = 1 \text{ kg}$ ,  $Ph = 4,24$ ,  $Bi = 30$

eingbracht (Abb. 12) und nach dem Schmelzen des LWS Abkühlungskurven mit im Zentrum der Rohre befindlichen Thermoelementen aufgenommen. Die Auswertung analog Abb. 8 ergibt näherungsweise eine lineare Abhängigkeit der relativen Erstarrungszeit von Anteil an eingelagerten Metallsieb. Bei 2 – 3 Vol % Einlage ergibt sich eine Senkung der Erstarrungszeit ( $t^*/t$ ) bis zu 30 – 50% (Abb. 13).

Zur Betrachtung der veränderten Wärmetransportverhältnisse kann man statt der Wärmeleitfähigkeit des reinen festen LWS  $\lambda_2$  mit  $\lambda_{\text{met}}$  (Metalleinlage) eine effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_2^*$  einführen

$$\lambda_2^* = \lambda_2 \frac{V_{\text{lat}}}{V_{\text{ges}}} + \lambda_{\text{met}} \frac{V_{\text{met}}}{V_{\text{ges}}} \sigma, \quad (9)$$

( $\sigma$  = geometrischer Faktor, zur Berücksichtigung der Drahtstärke, Siebabstand, Wandberührung Rippenzahl).

Die Zeit bis zur vollständigen Erstarrung  $t^*$  bei  $\xi=0$  folgt mit (9) und  $\lambda_2^*$

$$t^*(R) = \frac{\varrho_1 \Delta i_s \varepsilon R^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{Bi} \right)}{2\lambda_2^* (\vartheta_s - \vartheta_\infty)}. \quad (10)$$




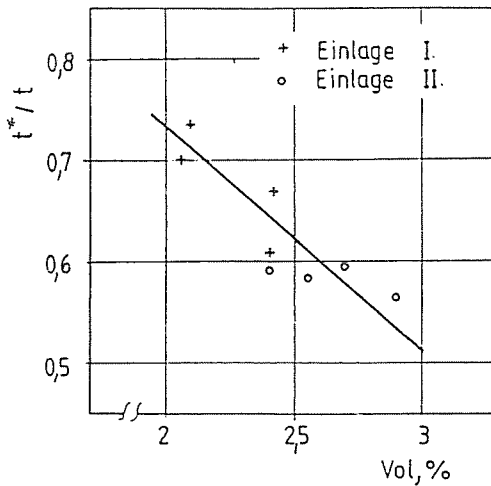
SPEICHERROHR			EINLAGE			
innerer Durchmesser	Wanddicke	Rohrlänge	Grösse [mm] $l_1 \times l_2$		Rippenanzahl	Anordnung
$D$ [mm]	$s$ [mm]	$l$ [mm]	I.	II.	$n$	
19,5	1	110	80 × 100	72 × 100	4	
26	1	110	158 × 100	143 × 100	6	
32	1	110	240 × 100	226 × 100	8	
38	1	110	296 × 100	294 × 100	8	
			0,25	0,4	Drahtdicke $d$ [mm]	
			1,2	2,5	Siebeinteilung $k$ [mm]	

Abb. 12. Versuchsrohre mit eingelegeten Metallsieben zur Bildung von Matrixstrukturen

Abb. 13. Abhängigkeit der relativen Erstarrungszeit vom Anteil an eingelagerten Metallsieb. ( $t$  — Erstarrungszeit ohne Einlage,  $t^*$  — Erstarrungszeit mit Einlage)

Bei sehr guter Wärmeübertragung über die Rohrwand nach Aussen ergibt sich kein Einfluss von  $Bi$  auf  $t^*(R)$ .

Die Bestimmung von  $\sigma$  ist aus dem Zusammenhang  $t/t^* \lambda_2 / \lambda_2^*$  mit Gl.(9) und (10) abschätzbar [26].



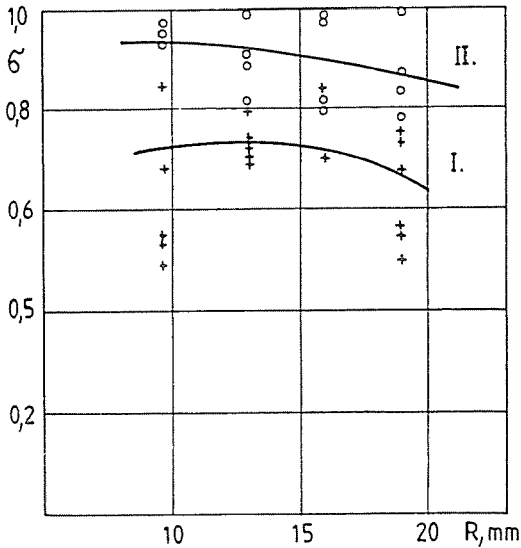


Abb. 14. Geometrischer Faktor  $\sigma$  in Abhängigkeit vom Rohrradius

Abb. 14 zeigt, dass die Einlage Typ II (Abb. 12) wirkungsvoller ist. In Übereinstimmung mit der Literatur [37, 38] sind dickere Rippen für den Wärmetransport wirkungsvoller. Mit dem für die konzipierte Anordnung bestimmten  $\sigma$  wurde die Zeit bis zur vollständigen Erstarrung für verschiedene Rohrdurchmesser berechnet. Abb. 15 zeigt die Funktionsverläufe im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen. Aus der guten Übereinstimmung folgt die Gültigkeit des Modells. Durch Einlagen der Metallmatrix vom Typ II kann der Radius der LWS-Rohre von 14 auf 19 mm erhöht werden, wobei die Erstarrungszeit nicht verändert wird.

## 7. Diskussion

Die Verwendung von Latentwärmespeichern zum Vorwärmen von Motoren grosser Nutzfahrzeuge erfordert eine hohe Speicherkapazität und grosse Wärmeübertragungsleistungen beim Entladen des Speichers. Ausserdem sollte die zusätzliche Masse im Verhältnis zum Gewicht des Fahrzeuges möglichst klein gehalten werden.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass das verwendete technische  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  Wasser Gemisch auch unter statischen Bedingungen einen stabilen Betrieb verspricht. Dies kann nicht allein aus dem Zusatzwasser und dem damit verbundenen Verlassen der Gleichgewichtszusammensetzung am peritektischen Punkt abgeleitet werden. Es ist anzunehmen, dass das technische LWS mit  $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$  und Aktivkohle

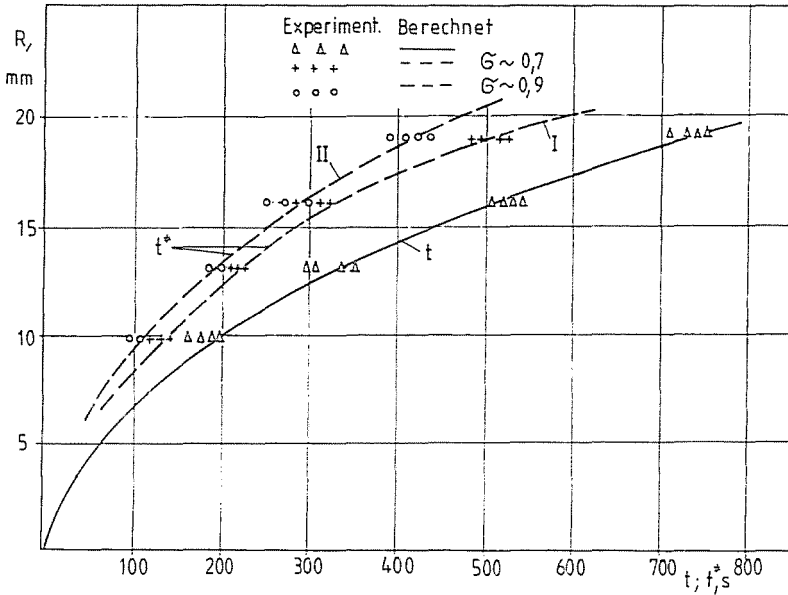


Abb. 15. Erstarrungszeit bei verschiedenen Rohrradien mit und ohne Metall-Einlage  $\frac{1}{B_i} \approx \frac{1}{B_i^*}$ ,  $Ph \approx Ph^* = 3,8$

im Gegensatz um reinen  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  eine beschleunigte Rehydratation während des Schmelzens gebildeter  $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$  Bodenkoper bewirkt. Die Kapazität von  $(260 \pm 20)$  kJ/kg lässt eine gute Effektivität des konzipierten Wärmespeichers erwarten. Der verwendete Hybridspeicher verspricht eine gute Kopplung für den Wärmeübergang zwischen Auspuffgasen und LWS. Ausserdem stellt die Kühlflüssigkeit als Wärmetransportsystem eine zusätzliche Kapazität dar, die beim Kaltstart sofort nutzbar ist.

Die Modellierung der Wärmeübertragungsverhältnisse bei Verwendung von in Stahl-Rohren befindlichen technischen  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  zeigte, dass für die Zielstellung der Motoraufwärmung innerhalb 8 min die geforderte Wärmeleistung mit einem maximalen Rohrdurchmesser von 14 mm erreicht wird, woraus ein ungünstiger Verhältnis von Speicherkapazität und Masse resultiert.

Bei Einbau eines speziellen Metallmatrix in das Rohrinne werden die Wärmeübertragungsverhältnisse wesentlich verbessert. Maximal wird nahezu die doppelte Leistung bei  $\approx 2,5$  Vol % Einlage bezogen auf das Latentwärmespeichermaterial erreicht. Unter diesen Bedingungen kann

mit einem Rohrdurchmesser von 19 mm gearbeitet werden, wodurch eine Senkung der Gesamtmasse des Speichers bei hoher Kapazität erzielt wird.

### Literature

1. LANE, G. A.: Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Vol. II. Technology, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1986.
2. US-PS 4.556.171
3. DE-OS 2800265
4. DE-OS 3344484
5. DE-OS 3245926
6. DD-PS 270310
7. US-PS 4258677
8. POPPENDICK, K. E. - SCHULZ, S. - KOENIG, A. - GRUNDMANN, E.: Heat Storage in Cars. *Klima, Kälte, Heiz. Band 16 (3)* (1988) S. 127-30.
9. HU-PS 129/87
10. HUNYADI-KISS, I.: Erleichterung des Kaltstartes von Fahrzeugdieselmotoren durch Verwendung eines Wärmereservoirs: Wissenschaftliche Tagung der Sektion Kraftfahrzeugtechnik. *T. H. Zwickau Wissenschaftliche Berichte*, 1989. S. 60-69.
11. ALLEN, E. R. - MALAWER, E. G.: A Study of Selected Thermal Energy Storage Materials by Differential Thermal Analysis, *Proc. ASISES* Vol. 2.1., Denver, Colorado, Aug.28-31. 1978. S. 660.
12. LANE, G. A.: *Int. J. Ambient Energy*, 1.3, (1980) p. 155.
13. LANE, G. A. - GLEW, D. N. - CLARK, E. C. - ROSSOW, H. C. - QUIGLEY, S. W. - DRAKE, S. S., - BEST, J. S.: Heat of Fusion Systems for Solar Energy Storage, *Proc. of the Workshop on Solar Energy Subsystems for Heating and Cooling of Buildings*, Charlottesville, Virginia, April 16-18, 1975, NSF-Ra-N-75-041, S.43.
14. TAMME, R.: *Chemtech* August 1987, S. 496.
15. GRAUE, R., - BULMENBERG, J.: *Klima, Kälte, Heizung* Band 10 (1981) S. 467.
16. GUION, J.: *Thermochim Acta* Band 67 (1983) S. 167.
17. KRAUSE, S., - BRADKE, M. V.: Degradationsuntersuchungen bei einer Bariumhydroxid-Latentwärmespeicher-Pilotanlage. Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt DFVLR-FB 87-49.
18. KRAUSE, S., - TAMME, R.: *J. Sol. Energy Eng.* Vol.108 (1986) p. 226.
19. NAUMANN, R. - EMONS, H.-H.: *J. Thermal Anal.* 35 (1989) 1009.
20. EMONS, H.-H. - NAUMANN, R. - JAHN, K.: *Thermochim. Acta* Vol. 104 (1986) p.127.
21. EMONS, H.-H., - POHL, T., -NAUMANN, R., - VOIGT, H.: Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung, Band 3, 1985. FSU Jena, S. 65.
22. KIRGINZEV, A. N., - TRUSHNIKOVA, L. N., - LAVRENTEVA, V. G.: Rastvorimost neorganicheskih veštev v. vode, *Izdatelstvo Chimia* 1972. S. 97.
23. RÖMPP, H.: *Chemie Lexikon* 5. Aufl., Francksche Verlagshandlung Stuttgart 1962, S. 446.
24. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 8. Aufl. 1960 Verlag Chemie Syst. Nr. 30. S.289.
25. LOMBARDI, G.: For Better Thermal Analysis II. e. ICTA 1980.
26. VAN GALEN, E.: Experimental Result of a Latent Heat Storage System Based on Sodium Acetate Trihydrate in a Stabilizing Colloidal Polymer Matrix, Tested as a

- Component of a Solar Heating System. C. den Queden (ed) *Thermal Storage of Solar Energy* pp. 147-156.
27. ABHAT, A. - ABOUL-ENEIN, S. - MALATIDIS, N. A.: Heat-of-fusion Storage System for Solar Heating Applications C. den Queden (ed) *Thermal Storage of Solar Energy* pp. 157-171.
  28. DE JOUNG, A. G. - HOOGENDOORN, C. J.: Improvement of Heat Transport in Paraffines for Latent Heat Storage Systems. C. den Queden (ed) *Thermal Storage of Solar Energy* pp. 123-133.
  29. CARSLow, H. S. - JAEGER, I. C.: Conduction of Heat in Solids. Clarendon Press, Oxford. 146 ('1' edition) reprinted 1960, 1962, 1965, 1967, S. 285.
  30. VDI-Wärmeatlas 3. Auflage 1977 Ed. 11-13.
  31. TAO, L. C.: Generalised Numerical Solution of Freezing a Solute Liquid in Cylinders and Spheres' A. I. Ch. E-I. 13. 1967. 1. S. 165/69.
  32. HO, C. J. - VISKANTA, R.: Heat Transfer During Inward Melting in a Horizontal Tube. *Int. J. Heat Mass Transfer* Band. 27. No. 5 S. 705-716. 1984.
  33. VISKANTA, R. - BATHELT, A. G. - HALE, N. W. Jr.: Latent Heat-of-Fusion Energy Storage: Experiments on Heat Transfer During Solid-Liquid Phase Change. In *Alternative Energy Sources III. Volume I. Solar Energy*. Hemisphere Publ. Corp. Washington, DC 1983.
  34. VISKANTA, R. - GAU, G. (West Lafayette USA): Inward Solidification of a Superheated Liquid in a Cooled Horizontal Tube: *Wärme und Stoffübertragung* Band 17. S. 39-46 (1982).
  35. KOZO KATAYAMA - AKIO SAITO - YOSHIO UTAKA - AKIHIRO SAITOR - HIDEO MATSUI - HIROMICHI MEAKAWA - SAIFULLAH, A. Z. A.: Heat Transfer Characteristics of the Latent Heat Thermal Energy Storage Capsule. *Solar Energie*. Vol. 27 No. 2. pp. 91-97 1984.
  36. WRIGHT, J. D.: The Design and Economics of Direct-Contact Salt Hydrate Storage Systems *2nd World Congress of Chemical Engineering* Montreal, Canada, October 4-9, 1981.
  37. WOLFF, D.: Zur Auslegung eines Latentwärmespeichers mit Rippenrohren. Dortmund. Dissertation 1980.
  38. ABOUL-ENEIN, S.: Wärmeübertragung in einem Latentwärmespeicher mit beripptem Ringspaltrohr-Wärmeaustauscher. Institut für Kernenergetik and Energiesysteme der Universität Stuttgart. Dissertation 1982.

*Addresses:*

Dr. Ing. Ildikó HUNYADI-KISS  
Fakultät für Verkehrswesen  
Technische Universität,  
H-1521, Budapest

Dr. sc. nat Rüdiger NAUMANN  
Sektion Chemie  
Bergakademie Freiberg,  
Freiberg, DDR-9200