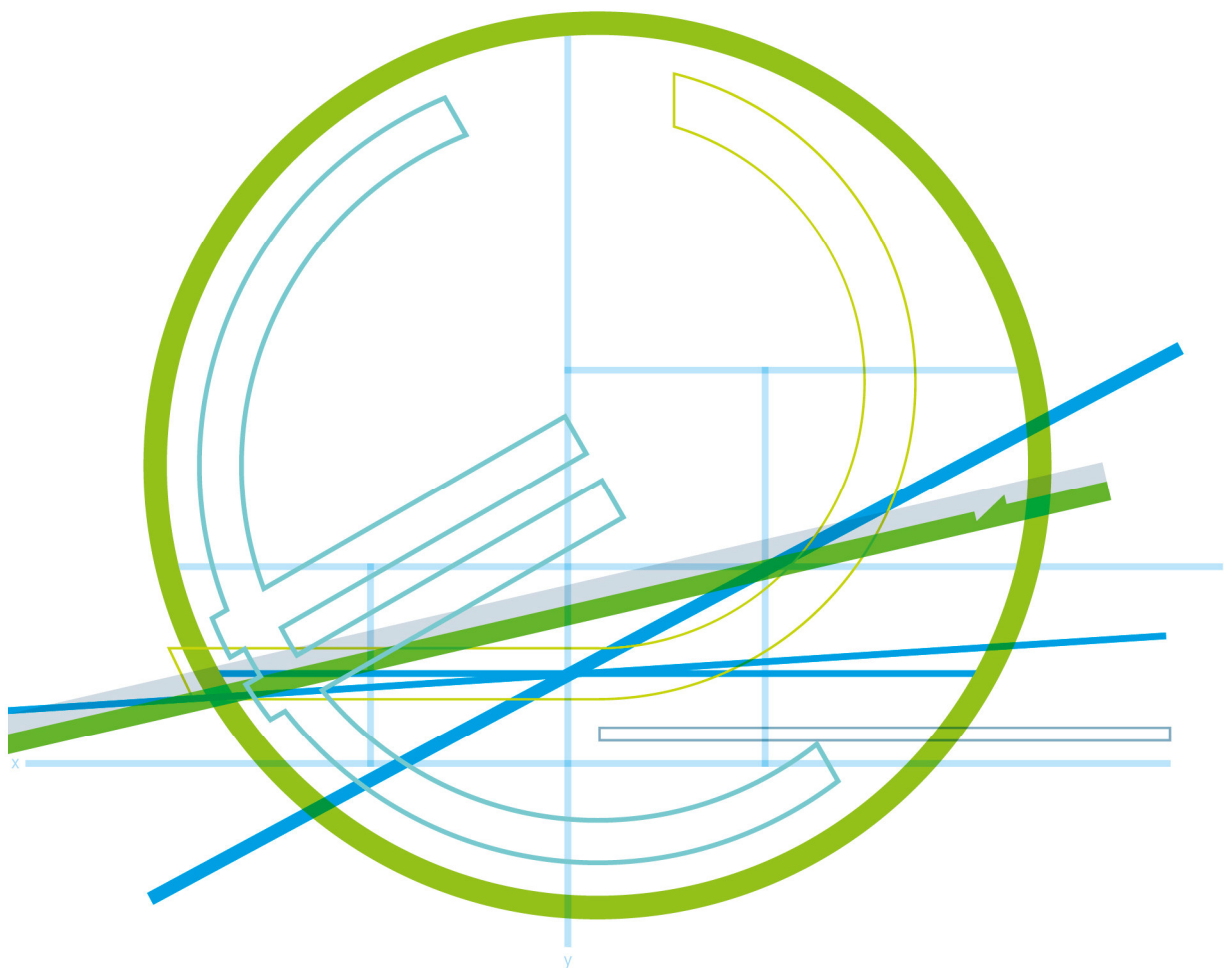


FlowTCS

Verlustfreie Solarspeicher
mittels thermochemischer Granular-
Flow-Materialien



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink that reads 'Theresia Vogel' in a cursive script.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

FlowTCS

**Verlustfreie Solarspeicher
mittels thermochemischer Granular-Flow-Materialien**

AutorInnen:

B. Zettl, G. Englmaier- ASIC Austria Solar Innovation Center, Wels

Ch. Reichl, D. Lager, W. Hohenauer- AIT Austrian Institute of Technology, Wien

W. Somitsch, IPUS Mineral- und Umwelttechnologie, Rottenmann

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
2.1	Aufgabenstellung	5
2.2	Schwerpunkte des Projektes	5
2.3	Einordnung in das Programm	6
2.4	Verwendete Methoden	6
2.5	Aufbau der Arbeit	7
3	Inhaltliche Darstellung	7
3.1	Wärmetrommel und Nutzungsprozesse	7
3.2	CFD-Numerische Simulation	9
3.3	Thermophysik	10
3.4	Speichermaterial-Entwicklung	10
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	11
4.1	Messungen an der Wärmetrommel	11
4.2	Modellbildung und CFD	13
4.3	Thermophysikalische Stoffdaten zur Bewertung der Materialeignung	14
4.4	Materialentwicklung	16
5	Ausblick und Empfehlungen	17
6	Literaturverzeichnis	17
7	Kontaktdaten	18

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Sorptions-Wärmespeicher nutzen die Eigenschaft hygroskopischer Materialien, die Enthalpie-Wärme bei der Befeuchtung freisetzen können. Diese Eigenschaft kann in Langzeitwärmespeichern für die Bereitstellung von Energie für Raumheizung und Warmwasser in Gebäuden verwendet werden. Die dadurch realisierbare saisonale Speicherung von Solarwärme ist eine Schlüsseltechnologie für die 100%-solare Wärmeversorgung von Gebäuden.

Die Zielsetzung im Projekt FlowTCS liegt in der Entwicklung der Prozesstechnik für die Adsorption (Simulation und experimenteller Nachweis), also die Reaktionsführung für eine möglichst effiziente Freisetzung und Nutzung der im Material gespeicherten Enthalpie als auch in der Materialentwicklung selbst. Die Verwendung von kostengünstigen, umweltneutralen Rohstoffen und die Herstellung eines – in allen Stadien des Speicherzyklus – rieselfähigen Granulates mit hoher Energiedichte wird im beantragten Projekt durchgeführt.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Im durchgeführten Projekt wurde eine rotierende Wärmetrommel als Reaktionsraum entwickelt, mit der flexible, gut steuerbare, kontinuierliche Adsorptionsprozesse möglich sind. Mit diesem Verfahrenskonzept kann, bei Verwendung eines angepassten und optimierten Composite-Material aus natürlichem Zeolith und Salzhydrat ein effektives und kostengünstige Wärmespeichersystem realisiert werden.

Die Anwendung der Sorptionsmaterialien ist stark von den Einsatzbedingungen abhängig:

- Gewünschte (oder maximale) Nutzungstemperatur,
- Luftfeuchte bei Adsorption
- Leistungsentwicklung,
- Regenerationstemperatur,
- Desorptionsgrad des Materials, etc.

Die Konzeptentwicklung im Projekt konzentriert sich auf den Adsorptionsprozess, d.h. die Nutzung der aus der Umgebung entnommenen Luftfeuchte zur energieeffizienten Adsorption (Freisetzung von Adsorptionswärme) bei Temperaturen die für die geplante Anwendung (Raumheizung und Warmwasser) geeignet sind. Dazu wurde ein thermochemisches Speichermaterial auf Salzbasis bestehend aus kostengünstigen Ausgangsstoffen entwickelt und genutzt. Die verfahrenstechnischen Probleme wurden analysiert und eine mögliche Lösung mittels der Methoden der Materialentwicklung, einen geeigneten experimentellen Aufbau (Labor-Prototyp), thermophysikalische Messungen und

Computational Fluid Dynamics (CFD) Modellbildung demonstriert. Die Details des Verfahrenskonzept finden sich in der Literatur [1,2].

2.3 Einordnung in das Programm

Das Programm der 5. Ausschreibung Neue Energien 2020 des österreichischen Klima und Energiefond adressiert im Kapitel 3.1 Smart Energy Forschung und Entwicklung/ 3.1.3 Speichertechnologien/ Thermische Speicher des Ausschreibungsleitfadens die Themen:

- Preiswerte kompakte Langzeitwärmespeicher mit hohen Energiedichten
- Sorptive und thermochemische Verfahren
- Optimierung der Be- und Entladetechnik

Das durchgeführte Projekt bietet die Möglichkeit, ein ökonomisches Speichermaterial unter Verwendung natürlicher Mineralien (Zeolithe) und Salze als Ausgangsstoffe zu entwickeln. Gleichzeitig wird eine passende Verfahrenstechnik der Be- und Entladung des Materials zum Zweck der saisonalen solaren Wärmespeicherung in Wohnhäusern entwickelt. Damit wird eine vollsolare Versorgung von Wohnhäusern ermöglicht. Ökonomische Randbedingungen, technische Randbedingungen (Temperatur, Leistung, Energiebedarf, Speicherdauer, Sicherheit, ...) sind auf diese Anwendung abgestimmt.

2.4 Verwendete Methoden

Da sich die Verfahrenstechnik der thermochemischen Speicher erst an der Schwelle der Grundlagenforschung zur angewandten Forschung befindet wurden im Projekt umfangreiche Untersuchungen zum Sorptionsverhalten des Speichermaterials mit den Methoden der experimentellen Messungen der Thermophysik und der numerischen Simulation des bewegten Reaktions-Bettes durchgeführt. Die Ergebnisse unterstützen nicht nur die geplanten technische Entwicklung sondern ermöglichen auch die allgemeine Formulierung von Design-Kriterien und numerischen Reaktionsmodellen für Steuerungskonzepte und Integration.

Unterstützt werden die Entwicklungen durch thermophysikalischer Grundlagenforschung, der Messung von Stoffdaten und Sorptionskinetiken, die auf die hochdynamischen thermokinetischen Prozesse anwendbar sind. Die numerische Simulation der Strömungsmechanik der im Projekt entwickelten Apparate und Einrichtungen ermöglicht die Optimierung der Reaktionsdynamik, Entwicklung von Steuerungsmechanismen, Vorhersage von Erträgen und Richtlinien für Integration in haustechnische Einrichtungen.

2.5 Aufbau der Arbeit

Das Projekt wurde in thematische Einheiten gegliedert: verfahrenstechnische Entwicklung der Wärmertrommel, numerische Modellbildung und CFD Simulation, thermophysikalische Charakterisierung der Adsorptionskinetik und Materialentwicklung wurden gleichzeitig und auf eine abgestimmte Weise durchgeführt. In Abb.1 ist die Gliederung in vier Entwicklungsbereiche, deren einzelne Entwicklungsschritte sowie deren Wechselwirkungen in der Projektstruktur dargestellt.

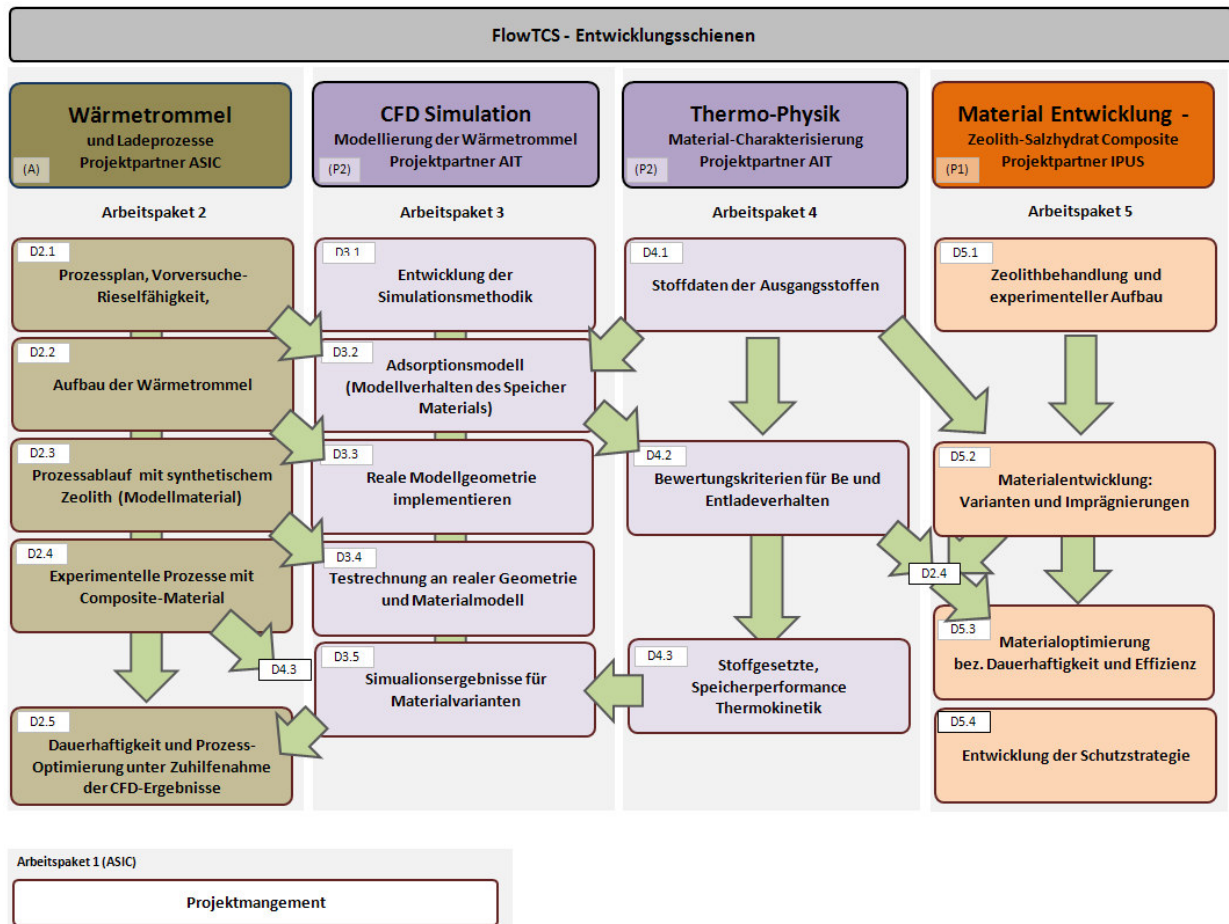


Abb. 1: Abfolge und wechselseitiger Zusammenhang der Prozessschritte

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Wärmertrommel und Nutzungsprozesse

Für die Anwendung in einem offenen Sorptionszyklus zur saisonalen Speicherung von Solarwärme wurde eine rotierender, zylindrischer Reaktionsraum für die Beheizung und Warmwasserversorgung von Haushalten umgesetzt. Abbildung 2 zeigt das Wirkungsprinzip für den geplanten Einsatz des Adsorptionsreaktors in beiden Betriebsformen: Raumheizung und Warmwasserbereitung.

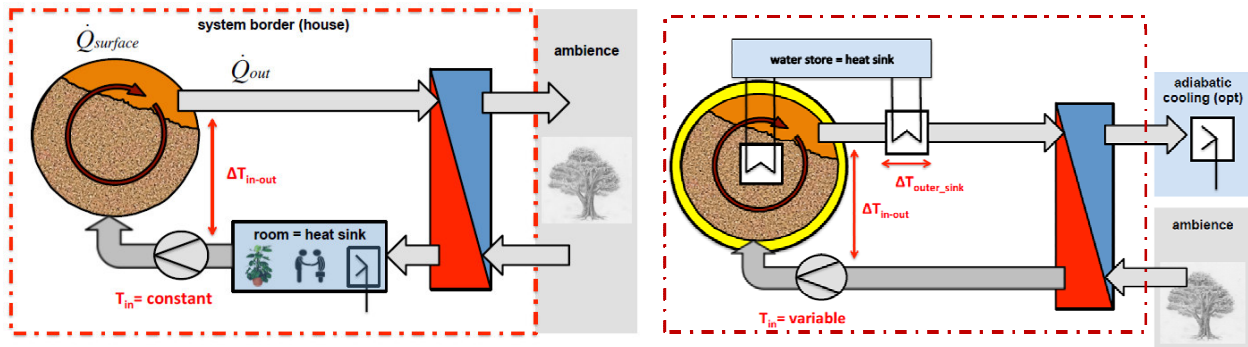


Abb.2: Wirkungsprinzip der Wärmetrommel für die Anwendung Raumheizung (links) und Warmwasser (rechts), aus [3].

Im Zuge der Materialauswahl wurden Vorversuche an synthetischen und natürlichen Zeolith durchgeführt. Die dabei gewonnen Parameter (unter Anderem Rieselfähigkeit und Druckverlust von Materialschüttungen) konnten bei der Konstruktion der Wärmetrommel, der Auslegung der Komponenten (Ventilator, Rohrleitungen, Dimensionierung der zylindrischen Reaktionskammer) sowie als Grundlage für die Modellbildung zur Simulation berücksichtigt werden. Basierend auf Erkenntnissen aktuellster Publikationen zur festen Adsorbentien und Laborversuchen zur Kinetik von anorganischen Salzen wurden geeignete Salzmischungen für die Imprägnierung auf technischem Zeolith als Substrat identifiziert.

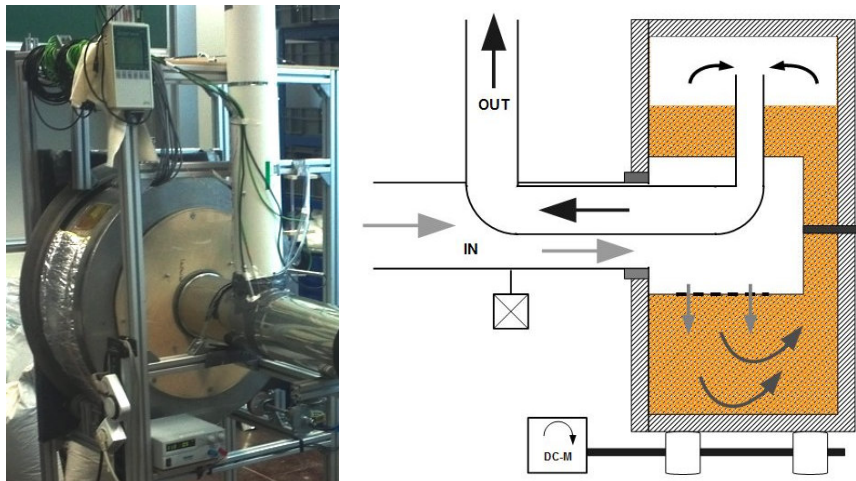


Abb. 3: Aufbau des Labor-Prototyps (Vol. 80 Liter) (links) und Prinzip der Luftführung (rechts).

Im Zuge der detaillierten Funktionsplanung wurden Teilkomponenten (Trommelkörper, Luftführung, Antrieb) im Modellmaßstab konstruiert. Der Zusammenbau des Prototypens (Abb. 3) und die Verbesserung im Zuge des Probebetriebes erfolgten im eigenen Labor. Damit Temperatur und Feuchtegehalt der Zuluft für Anwendungsszenarien variiert werden können, wurde eine Luftaufbereitungsstrecke angefertigt. Um das kontinuierlichen Fließverfahrens zu charakterisieren und mit bereits realisierten Adsorptionsprozessen vergleichen zu können wurde technischer Zeolith als Testmaterial verwendet. Konstante Regenerationsbedingungen konnten in einem Trockenschrank, unter

Variation der Desorptionstemperatur, realisiert werden. Die für das Verfahren relevanten Parameter der Wärmetrommel wurden in Rahmen einer Versuchsreihe bestimmt. Für die Batch-Durchläufe wurde eine optimale Füllmenge definiert. Mithilfe von angepasster Messtechnik konnte der Verlauf charakteristischer Verfahrensgrößen, bei Durchläufen mit unterschiedlichen Betriebseinstellungen, ausgewertet werden. Das Adsorptionsverhalten verschiedener Adsorber-Material-Kombinationen, die charakteristischen Temperaturverläufe und die Wärmeströme im Adsorptionsprozess wurden analysiert. Durch Verwendung eines Wärmetauschers zwischen Zu- und Abluft in konnte eine optimierte Nutz-Energieentnahme des Reaktors realisiert werden.

Im letzten Projektjahr wurde die Eignung der neu entwickelten Composite-Materialien für den Reaktor untersucht. Durch eine Serie von Versuchsdurchläufen konnten das Adsorptionsverhalten und wesentliche Eigenschaften von wirtschaftlich interessanten Materialkombinationen festgestellt und jenen von technischem Zeolith verglichen werden. Dabei musste das Hauptaugenmerk auf materialspezifischen Herausforderungen (Regenerationstemperatur, Wahl der Korngröße des Substrats) gelegt werden. Ergebnisse der CFD-Simulation ermöglichen eine weitere Verbesserung des Adsorptionsprozesses. Schlussfolgerungen für die Optimierung der Reaktorgeometrie, des Luftdurchsatzes und physikalische Anforderungen an die Materialschüttung konnten abgeleitet werden.

3.2 CFD-Numerische Simulation

Die Ergebnisse der numerischen Simulation zeigen einerseits die Modellbildung für ein rotierendes Reaktormodell mit Schüttbett [4]. Durch Simulation der Teilchen-Wechselwirkungen und Trommelbewegung kann die Teilchenbewegung und Durchmischung beschrieben werden (Abb. 4). Weiters wurde das Adsorptionsverhalten der Teilchen, d.h. die Wechselwirkung der festen Phase mit dem gasförmigen Wasser simuliert. Beide Simulationsschritte führen, wenn sie kombiniert werden, zu einer integralen Beschreibung des Adsorptionsverhaltens in einem rotierenden Reaktorraum. Die Messergebnisse der Reaktionskinetik (DSC und TG Signal) wurden in die für die numerische Simulation notwendige Darstellung gebracht und daraus entsprechende Kennlinienfelder errechnet. Für die transiente Simulation des Adsorptionsprozesses in den Prototypen wurden die Partikel als Volumenporosität dargestellt – diese Porosität wird durch Vergleich von Simulationen mit speziell dafür durchgeführten Experimenten gewonnen. Durch Kombination mit den Kennlinienfelder für die Reaktionskinetik und der Implementation der notwendigen Materialdaten können Temperaturverläufe im Reaktionsbett und in der Trommel zeitabhängig berechnet und mit den experimentellen Resultaten verglichen werden.

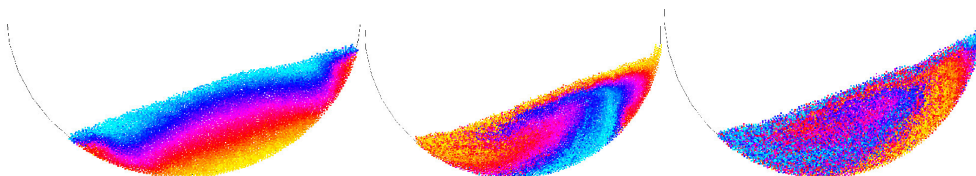


Abb. 4: Partikeldurchmischung in der rotierenden Trommel zu den physikalischen Zeiten von 3s, 12s und 21s

3.3 Thermophysik

Zu Beginn wurden Voruntersuchungen unterschiedlicher Ausgangswerkstoffe unternommen, die als thermochemisches Speichermaterial eingesetzt werden können. Hier zeigten die Analysen mit einer dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) und simultaner Thermowaage Experimente (TG/DSC) die unterschiedlichen Masseverluste und die konsumierte Wärme während der Desorption der Speicherkandidaten. Erst die Messung am trockenen Material lässt eine Bewertung der spezifischen Wärme zu. Messungen der Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit zeigten, dass die Wärmeleitfähigkeit realer Schüttungen wesentlich von den vorherrschenden Verdichtungs- und Gasbedingungen abhängen. Außerdem ist bekannt, dass die lokalen Feuchtebedingungen den thermischen Transport wesentlich beeinflussen.

Im weiteren Projektverlauf wurden die Grundlagen der Stoffauswahl definiert und die Bewertung des Be- und Entladeverhaltens an unterschiedlichen Zeolith-Salz Dotierungen gemessen. Durch die Anwendung der TG/DSC Methode und eines zusätzlichen Feuchtegenerators konnten Messungen bei unterschiedliche Feuchtebedingungen und Temperaturniveaus an den Kompositen durchgeführt werden. Das Ergebnis war die zeitliche Be- und Entladecharakteristik der vermessenen Speicherkandidaten bei unterschiedlichen Eingangsbedingungen. Die Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit am Schüttgut der verfügbaren Prekursoren wurde mittels „Transient Hot Bridge“ (THB) bei Raumtemperatur ebenfalls durchgeführt.

Danach wurden weitere Beladungskurven von einem Silicagel Material, einem natürlichen Klinoptilolith und drei Kompositen gemessen. Aufgrund dieser Daten wurden weiter 5 Komposite bestimmt (basierend auf Klinoptilolith und anorganischen Salzen), die für eine detaillierte TG/DSC Messung zur Ermittlung der Beladung und Speicherperformance (Messung der Sorptionswärme) herangezogen wurden. Um die Versuche der CFD Simulation mit den bereits im Reaktor unternommen Versuche mit dem Zeolith 4A Material vergleichen zu können, hat man sich darauf geeinigt, ein Parameterfeld das den technisch relevanten Einsatzbedingungen entspricht, mit Hilfe der TG/DSC zu messen. Dieses Kennlinienfeld (Energiedichte und Feuchtezunahme bei unterschiedlichen Feuchteangebot und Temperaturen) konnte somit als Stoffgesetz und als Eingangsdatensatz für die CFD Simulation verwendet werden.

3.4 Speichermaterial-Entwicklung

Verschiedene experimentelle Apparaturen zur Messung der thermochemischen Parameter wurden aufgebaut: Eine Inkubationskammer zur Einstellung konstanter rel. Feuchte mit thermostatischem Wasserbad, Heizplatte bzw. alternativ eine Labor-Präzisionswaage sowie Sensoren für T und RH. Ein Heiz-Magnetrührer erwies sich wegen der Rührunfähigkeit gekörnten Zeoliths als nicht praktikabel. Weitere vakuumdichte Apparaturen zur Einstellung definierter H₂O-Partialdrücke enthielten als Reaktionsgefäße entweder einen Exsikkator oder Rundkolben und wurden mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Als Verdunster wurde eine Heizmatte getestet, war aber nicht praktikabel, sodass die Trocknungen im Trockenschrank erfolgten. Die Imprägnierungen erfolgten in Wannen mittels eines Tränkverfahrens.

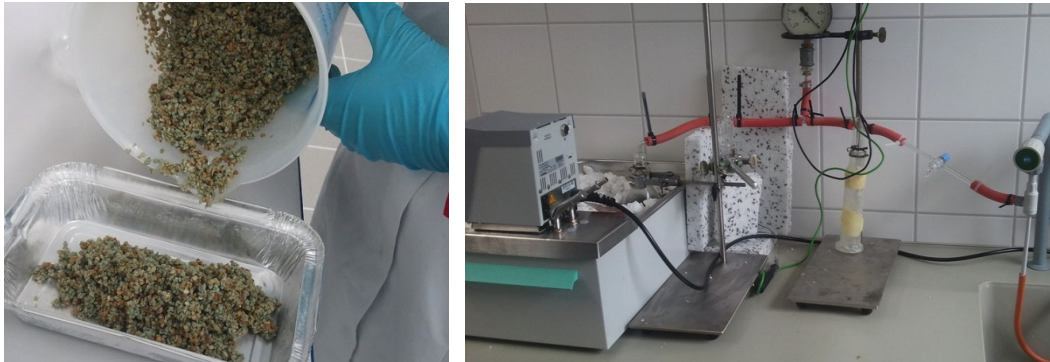


Abb. 5: Imprägnierung des Speichermaterials (links), Tests zur Wasseraufnahme und Zyklenstabilität (rechts)

Material für Tests zur Rieselfähigkeit wurde bereitgestellt und Zeolith mit HCl de-aluminiert. Imprägnierungen (Abb. 5 links) erfolgten mit CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , LiCl sowie Mischungen davon mit unterschiedlichen Konzentrationen (15%, 22%, 30%, 50%). Die Materialien wurden im Testaufbau unter Vakuum erprobt (Abb. 5 rechts). Daraus wurde die Materialzusammensetzung mit $\text{MgCl}/\text{MgSO}_4$ und $\text{LiCl}/\text{MgSO}_4$ und 15%iger Beladung der Korngröße 1-2,5 mm optimiert und 2 Chargen von 85 kg für die Versuche in der Wärmetrommel bereitgestellt. Auf Basis einer Patent- und Literaturrecherche wurde die Anmeldung EP2 163 520 A1 als nächstliegender Stand der Technik identifiziert. Eine Schutzrechtsstrategie wurde entwickelt, in der das erworbene Wissen bis zur weiteren experimentellen Abklärung der kritischen Punkte in der Verfahrensentwicklung als geheimes Know-How eingestuft wird.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Messungen an der Wärmetrommel

Eine ausführliche Versuchsreihe mit technischem Zeolith zeigte, dass bei Batch-Durchläufen Wärme bis zu 12,5 Stunden abgeführt werden kann. Dabei wurden thermische Leistungen bis zu 1,5 Kilowatt frei. Die Energiebilanzen von Durchläufen mit regeneriertem Material zeigen, dass durchschnittlich 90 Prozent der theoretisch erzielbaren Energiedichte von Zeolith mit dem Verfahren genutzt werden kann. Mit Desorptionstemperaturen von 230 Grad Celsius konnte bis zu 540 Kilojoule Wärme pro Kilogramm Zeolith freigesetzt werden. Dies entspricht der zweieinhalbfachen Energiedichte eines Wasserspeichers bei einem Temperaturhub von 50 Kelvin. Bei hoher Zuluftfeuchte sind Temperaturhübe von bis zu 36 Kelvin zwischen Zu- und Abluft erzielbar.

Die salzimprägnierten Composite-Materialien zeigen erwartungsgemäß geringere Reaktionskinetik: Sowohl die Adsorptionsenthalpie wie auch die freigesetzte Wärmeleistung ist geringer als die der synthetischen Zeolithe (Abb. 6 und Abb. 7). Zu berücksichtigen ist jedoch dass einerseits die angewendeten Desorptions- Temperaturen geringer sind (230°C bei Abb. 6 bzw. 90°C bei Abb. 7) und die Kosten für das verwendete Material für Zeolith 4A deutlich höher liegen [2].

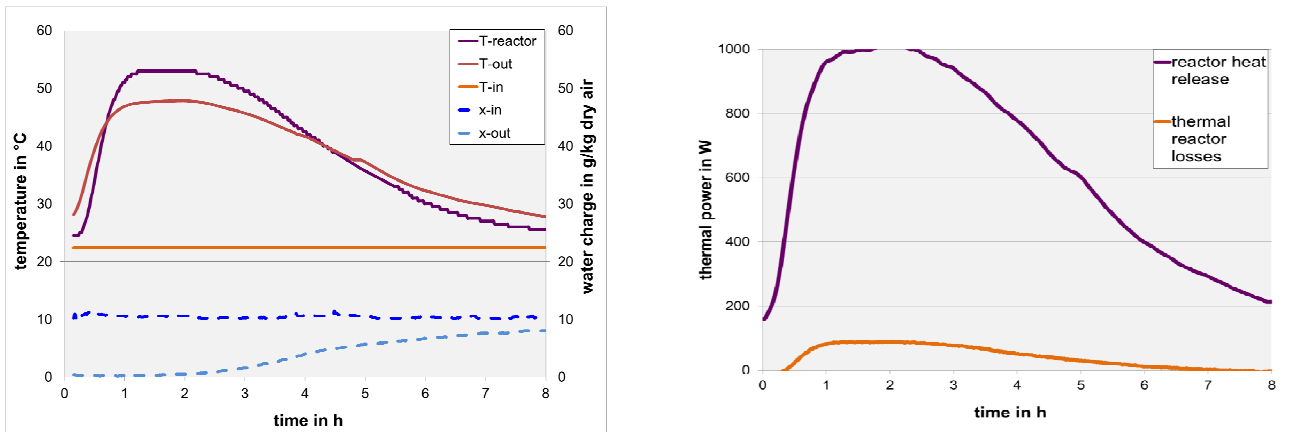


Abb.6: Zeitlicher Verlauf der Temperatur- und Feuchtwerten eines Zeolith 4A Adsorptionsprozesses (links), berechnete Wärmeleistungen (rechts)

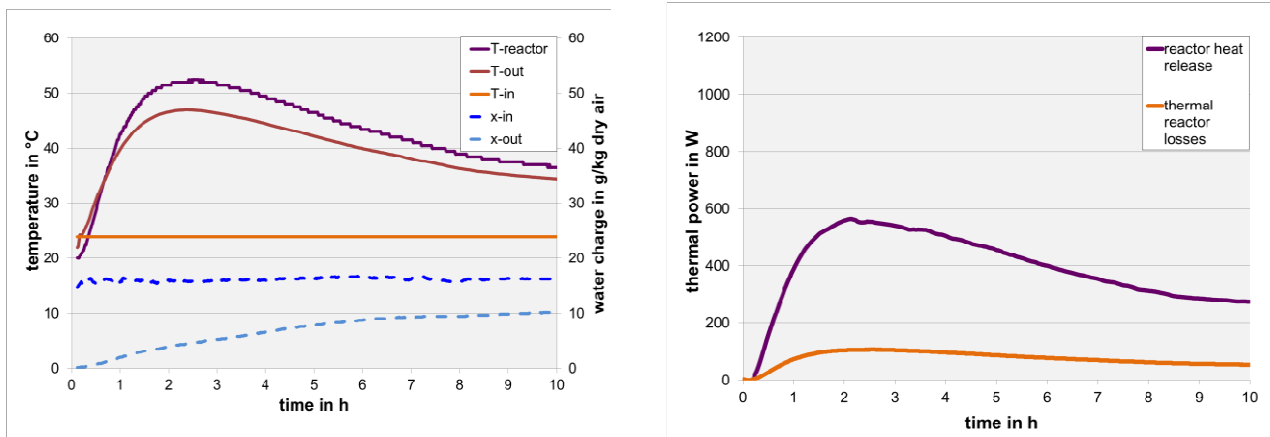


Abb. 7: Zeitliche Verläufe von Temperatur- und Feuchtwerten von Composite A3 - Imprägnierung mit 7,5 m% LiCl und 7,5 m% MgSO₄ (links), ausgewertete Wärmeleistungen (rechts)

Die wichtigsten experimentellen Daten für ausgewählte Absorptionsprozesse sind in Tab. 1 dargestellt. Neben der eingesetzten Materialmenge, Desorptionstemperatur und Luftförderrate ist besonders die Eintrittsfeucht eine bestimmende Größe für den Adsorptionsverlauf.

batch	mass	T-des	t-des	x-in	air flow in	duration
material	[kg]	[°C]	[h]	[g/kg dry air]	[m3/h]	[h]
Cpt-A3 (a)	68,44	90	72	15,4	63,72	8,05
Cpt-A3 (b)	67,75	90	72	16,19	60,33	10,83
Cpt-B1	74,01	110	72	15,1	69,5	8,43
4A	56,7	230	72	10,5	113,8	5,5

Tabelle 1: Prozessparameter ausgesuchter Absorptionsmessungen

Die zusammengefassten Messergebnisse derselben Materialchargen sind in Tab. 2 dargestellt. Zu erwähnen ist der deutliche Unterschied in der Energiedichte zwischen 4A-Zeolith und den Compositen.

batch	ΔT -max	water uptake	water uptake	heat release
material	[K]	[%]	[kg]	[kWh]
Cpt-A3 (a)	21,8	6,7	4,95	3,32
Cpt-A3 (b)	23,1	8,4	6,2	4,14
Cpt-B1	20,3	5,6	4,41	3,24
4A	25,4	10,0	6,65	5,18

Tabelle 2: Messergebnisse der Materialchargen

4.2 Modellbildung und CFD

Ein dreidimensionales Modell der realen Geometrie (siehe Abb. 8) des für die Versuchsdurchläufe verwendeten Teststandes beim ASIC wurde aufgebaut und mit einer Kombination aus tetragonalen und hexahedrischen Zellen vernetzt. Numerische Simulationen wurden mit den Navier Stokes Solver ANSYS Fluent (15.0) durchgeführt [4].

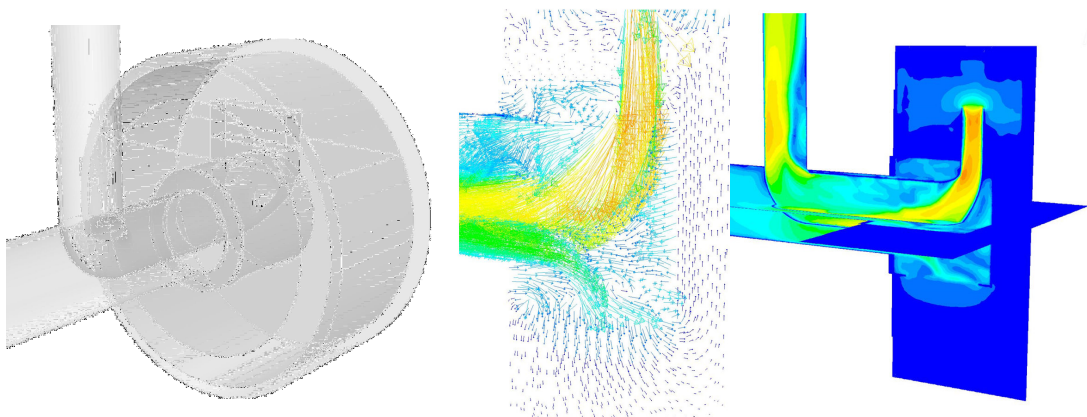


Abb. 8: Geometrie, Vektorplot und Kontourplot der Geschwindigkeiten im Prototypen

Ausgehend von den experimentellen Messungen an der Wärmetrommel wurden der Quellterm der Energie und die Massenänderungsrate jeweils als Funktion der Masse der Zeolith-Partikel extrahiert und parametrisiert. Instationäre Simulationen wurden für die reale Geometrie unter zu Hilfenahme der Volumenporositäten und der kinetischen Modelle durchgeführt. Dabei wurden neben Simulationen einer ruhenden Trommel Berechnungen für unterschiedliche Durchmischungsszenarien durchgeführt. Basierend auf den Partikelsimulationen sind in Abb. 9 Resultate einer zufälligen Durchmischung und einer Mittelung nach jeweils 60s dargestellt¹.

¹ Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden in einer wiss. Fachzeitschrift publiziert werden. Auf detaillierte Ergebnisse der CFD Rechnungen wird daher an dieser Stelle nicht eingegangen.

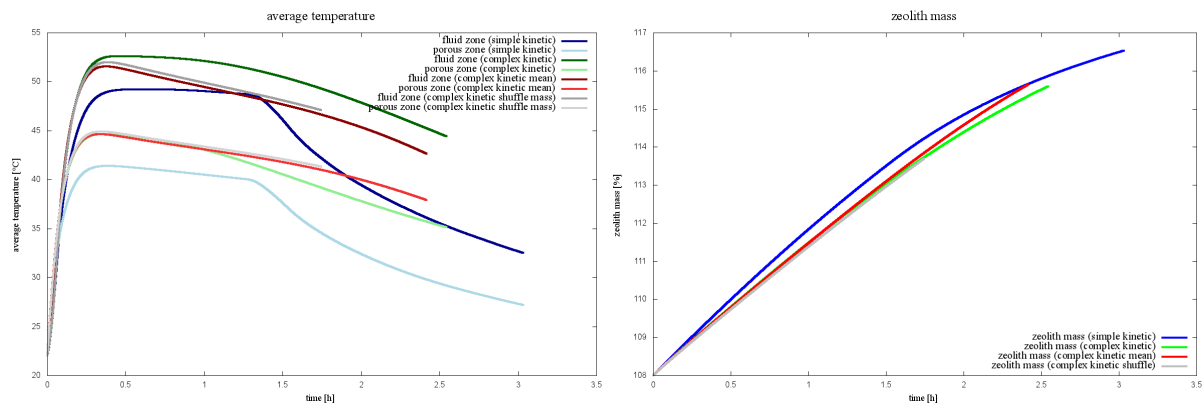


Abb. 9: Zeitverlauf der Temperatur im Prototypen (links) und der mittleren Massezunahme durch Feuchtigkeitsaufnahme (rechts).

Das Simulationsverfahren ist geeignet um Prognosen von zu erwartenden Temperatur und Wärmefreisetzungsdaten auf Basis der im TG/DSC gemessenen Materialdaten zu liefern. Dieser Schritt ist ein bedeutender Planungsfaktor für die zukünftige Auslegung von Adsorptionsreaktoren, da es die große Differenz zwischen theoretischen (aus Gleichgewichtsmessungen ermittelten) Materialeigenschaften und den in Experimenten gemessenen (weit von thermodynamischen Gleichgewichtszuständen entfernten) technischen Materialkennwerten der Speichermaterialien erklärbar macht.

4.3 Thermophysikalische Stoffdaten zur Bewertung der Materialeignung

Neben den standardisierten TG/DSC Methoden zur Messung der Ausgangsstoffe aller Versuche (Zeolith 4A, 13X, Klinoptilolith, Salze) wurde ein Verfahren zur Bewertung der Adsorptionskinetik im Hinblick auf den zu erwartenden Einsatz in einem Sorptionswärme-Reaktor entwickelt. Ziel war es, Stoffdaten zu messen die im CFD Modell zu einem aussagekräftigen Ergebnis des mehrstündigen Adsorptions-Prozesses hinsichtlich des Verlaufs der freigesetzten Leistung, Wärme und Temperatur führen [6].

Nach Kalibrierung des TG/DSC Sensors im relevanten Temperaturbereich und Definition der Temperaturniveaus und Feuchten die für den Anwendungsprozess zu erwarten sind (siehe Abb. 1010) wurde die Messmethode zur Bewertung der Be- und Entladekurven für die eingesetzten Materialien unter den spezifischen Bedingungen angewendet.

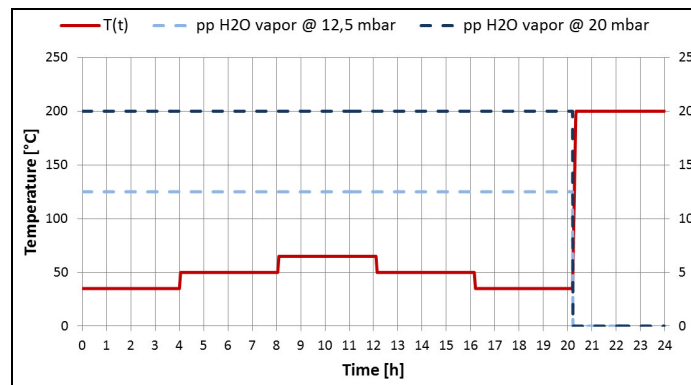


Abb. 10: Temperatur und Feuchteprogramm

Um die Messungen im Reaktor mit den CFD Simulationen vergleichen zu können wurden Messpunkte festgelegt um den Zeolith 4A detailliert mittels der festgelegten Parameter im TG/DSC System zu analysieren.

Durch die Charakterisierung konnten die Messdaten für die Simulation der Reaktionskinetik direkt übernommen werden. Abb11 zeigt als Auszug der Messergebnisse die Kinetik der Wärmeentwicklung und Masseänderung bei 34°C und unterschiedlichen Partialdrücken Feuchte.

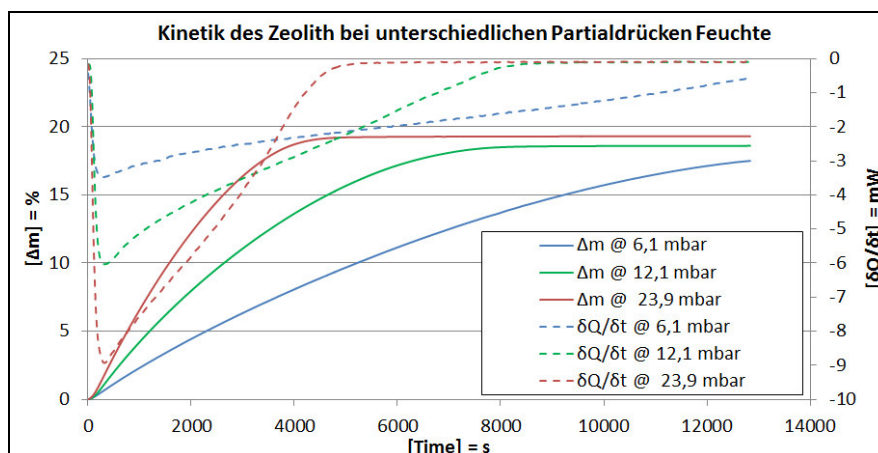


Abb. 11: Kinetik der Wärmeentwicklung und Masseänderung des gemessenen Zeolith 4A bei 34°C Umgebungstemperatur und unterschiedlichen Partialdampfdrücken

Abb. 12 zeigt die Resultate der Masseveränderung und konsumierten Wärme während der Desorption unterschiedlicher Komposite bei gleichbleibenden Messbedingungen. Als Beispielergebnis zeigte die Untersuchung eines Kompositmaterials mit der Bezeichnung SWS 4 (Selective Water Sorbent) in der simultanen FT-IR Gasanalyse während der Trocknungsphase Chlorwasserstoff im Probegas bei Temperaturen über 100°C. Dieses Resultat beeinflusst die Anwendbarkeit des Materials im Reaktor und definiert somit Einsatzgrenzen für dieses Material.

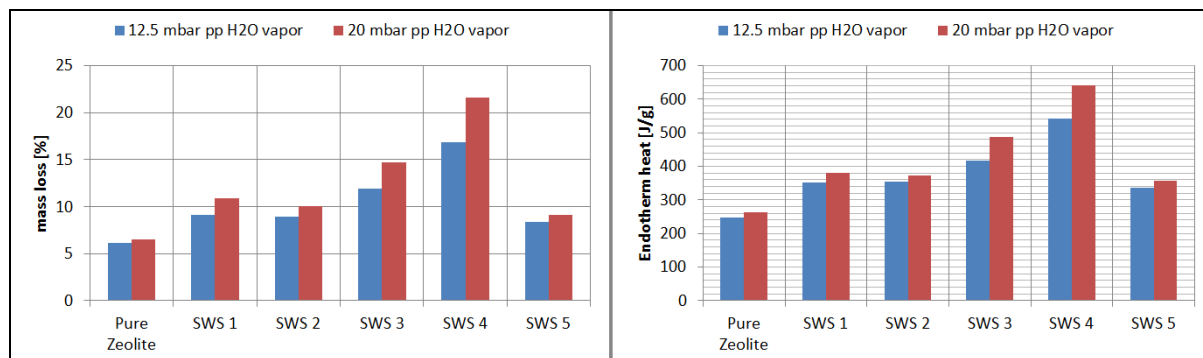


Abb. 12: Masseänderung und endotherme Wärme während der Desorptionsphase der unterschiedlichen SWS Kandidaten.

4.4 Materialentwicklung

Zur Messung thermochemischen Kenngrößen und den verfahrenstechnisch relevanten Eigenschaften erfolgte zunächst der Aufbau von Testapparaturen zur Ermittlung des möglichen Imprägnier-Grades, der Rieselfähigkeit, Desorptionsverhalten, Wasseraufnahme und Zyklen-Festigkeit. Das Ergebnis war ein qualitativer Vergleich der Composite-Materialien zum Zweck der Selektion der am besten geeigneten Herstellungsverfahren.

Unter Einbeziehung der ermittelten Materialkennndaten und der Rieselfähigkeit im Zuge der Imprägnierung wurden zwei Großchargen von je 85 kg für die Versuche in der Wärmetrommel hergestellt: LiCl/MgSO₄ 7,5%/7,5%-Composite mit Korngrößen 0,5-1 mm, sowie MgCl/MgSO₄ 7,5%/7,5%-Composite mit Korngrößen 1-2,5 mm. Ersteres wurde auf die richtige Korngröße abgesiebt, Zweiteres wurde nach Imprägnierung zur Entfernung von Staubanteilen gesiebt.

Von allen Materialien sowie von Zeolith in unterschiedlichen Körnungen wurde die Kinetik der Hydratation gemessen (Abb. 13) [2].

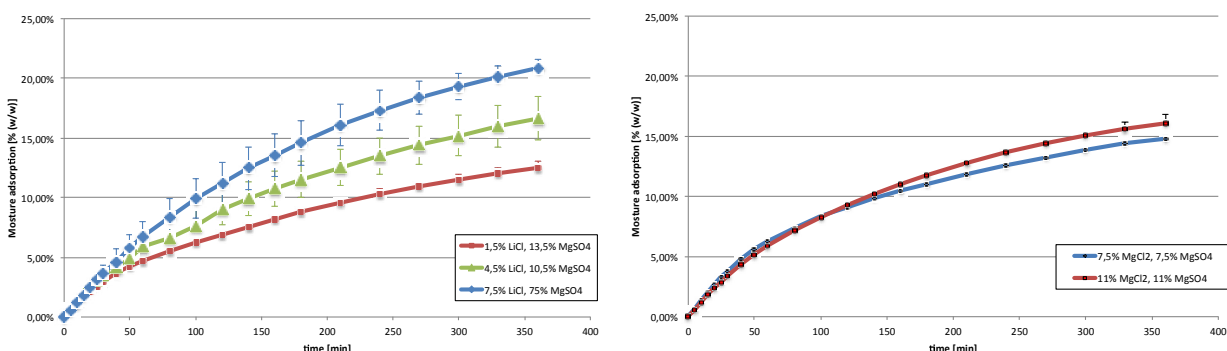


Abb. 13: Hydratationskinetik von LiCl-MgSO₄-Compositen mit unterschiedlichen Salzzusammensetzungen (links) und unterschiedlichen Imprägniergraden (rechts)

Eine Schutzrechtsstrategie wurde auf Basis einer Patentrecherche entwickelt. Drei Patente wurden als relevant identifiziert: EP2163520A1, US5314852A, US5885543A. Eine Schutzrechtsanmeldung ist erst nach Lösung restlicher techn. Probleme sinnvoll. Die Strategie sieht eine vorläufige Bewahrung der

Erkenntnisse als geheimes Know-How vor, das zunächst unter Weiterverfolgung der Entwicklung mit Partnern abgesichert werden soll.

5 Ausblick und Empfehlungen

Das Sorptionsverfahren bietet ein hohes Anwendungspotential für ein Sorptionssystem unter Verwendung wirtschaftlicher Materialien zur saisonalen Wärmespeicherung [1, 7]. Eine Demonstration in Kombination mit Komponenten zur solaren Regeneration von Sorbentien muss angestrebt werden. Neben der Anwendung von günstigen Materialien ist auch die Verwendung von technischen Zeolithen für Anwendungen mit höherer Zyklenzahl sehr interessant. Da solche Materialien über eine hohe Hygroskopizität verfügen ist etwas eine kombinierte Warmwasseraufbereitung in Kombination mit der Klimatisierung (Trocknung und Kühlung) von Raumluft im Sommer denkbar. Die erfolgreiche Durchführung dieses Projektes bietet eine hervorragende Grundlage für die Umsetzung und Untersuchung von angepassten Systemlösungen.

Die entwickelte Simulationsmethodik eignet sich für die Optimierung des bestehenden Prototypens. Für eine Weiterentwicklung können daher mit den Modellen wertvolle Designhinweise erarbeitet werden. Eine Erweiterung der kinetischen Modelle um weitere Absorber-Materialien ist sehr sinnvoll, weil dann in der Simulation die Performance unterschiedlicher Materialien zugänglich wird [4].

Da in diesem Projekt nun eine TG/DSC-Messmethode entwickelt wurde, die eine Vergleichbarkeit bez. Kinetik, Energiedichte bzw. Be- und Entladung ermöglicht, wäre es wünschenswert ein breiteres Spektrum an Sorptionsmaterialien zu untersuchen um je nach Anwendungsfall eine Auswahl treffen zu können [6].

Im Bereich der Materialentwicklung ist in weiterführenden Tätigkeiten zunächst das Problem der HCl-Entwicklung bei der Desorption ab 110°C soweit zu lösen, dass höhere Desorptionstemperaturen angewendet werden können, um die Speicherausbeute zu erhöhen. Die Staubentwicklung im Zuge der Imprägnierung und Trommelbetrieb sollte mit geeigneten Vorrichtungen zur Entstaubung technisch lösbar sein. Im Labor konnte die Lösung bereits demonstriert werden [2].

6 Literaturverzeichnis

1. B. Zettl, G. Englmaier, G. Steinmaurer: *Development of a revolving drum reactor for open-sorption heat storage processes*, Applied Thermal Engineering, Volume 70, Issue 1 (2014), pp. 42-49.
2. B. Zettl, G. Englmaier, W. Somitsch: *An open sorption heat storage concept and materials for building heat supply*, 9th International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2015), 09. - 11. März 2015, Düsseldorf

3. G. Englmair, B. Zettl, D. Lager: *Characterisation of a rotating adsorber designed for thermochemical heat storage processes*, EUROSUN2014, International Conference on Solar Energy and Buildings, 16. - 19. September 2014, Aix les Bains
4. Ch. Reichl, G. Englmair, B. Zettl, P. Benovsky, *Heat transfer and kinetics in an open heat storage drum reactor analyzed by CFD and experimental methods*, 19th ERCOFTAC AHS Pilot Centre Meeting, 23. Mai 2014, Udine, Italy
5. G. Englmair, PROJECT REPORT, Phd. course: *Dynamic Simulation of Energy Systems*, Höskolan Dalarna, Solar Energy Research Center (SERC), DK
6. D. Lager, TG/DSC Untersuchungen an neuen Materialien für Sorptionswärmespeicher, Tagung des AK-Thermophysik, IWM-RWTH Aachen, 09. März 2015
7. G. Englmair, G. Steinmaurer, C. Reichl, B. Zettl: *Entwicklung eines offenen Adsorptionsprozesses in einem Trommelreaktor*, Talk: Gleisdorf Solar 2014, forumKLOSTER, Gleisdorf, Austria; 06-25-2014 - 06-27-2014; in: "Konferenzband_Proceedings_Gleisdorf SOLAR 2014", AEE Intec, (2014), 338 - 345.

7 Kontaktdaten

Projektleiter DI DR. Bernhard Zettl, (Zettl.Bernhard@asic.at)



ASiC- Austria Solar Innovation Center,
Roseggerstr. 12,
4600 Wels, Tel: 07242 9396 5562,
www.asic.at



IPUS Mineral- & Umwelttechnologie GmbH
Werkgasse 281
8786-Rottenmann, office@ipus.at
www.ipus.at, Tel: 03614 3133
Kontakt: Dr. Walter Somitsch



Austrian Institute of Technology
Energy Department,
Giefinggasse 2,
1210 Wien,
Dr. Wolfgang Hohenauer, Tel: 050550-6345
Wolfgang.Hohenauer@ait.ac.at

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

DI(FH) Daniel Lager, MSc, Tel: 050550-6099

Daniel.Lager@ait.ac.at

IMPRESSUM

Verfasser

ASiC- Austria Solar Innovation Center
Roseggerstr. 12, 4600 Wels
Tel: 07242 9396 5562,
Web: www.asic.at

Projektpartner

IPUS Mineral- & Umwelttechnologie GmbH
Austrian Institute of Technology
Energy Department

AutorInnen

ASIC Austria Solar Innovation Center, Wels
B. Zettl, G. Englmaier

AIT Austrian Institute of Technology, Wien
Ch. Reichl, D. Lager, W. Hohenauer

IPUS Mineral- und Umwelttechnologie,
Rottenmann
W. Somitsch

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Weder der Klima- und Energiefonds noch die Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sind für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH