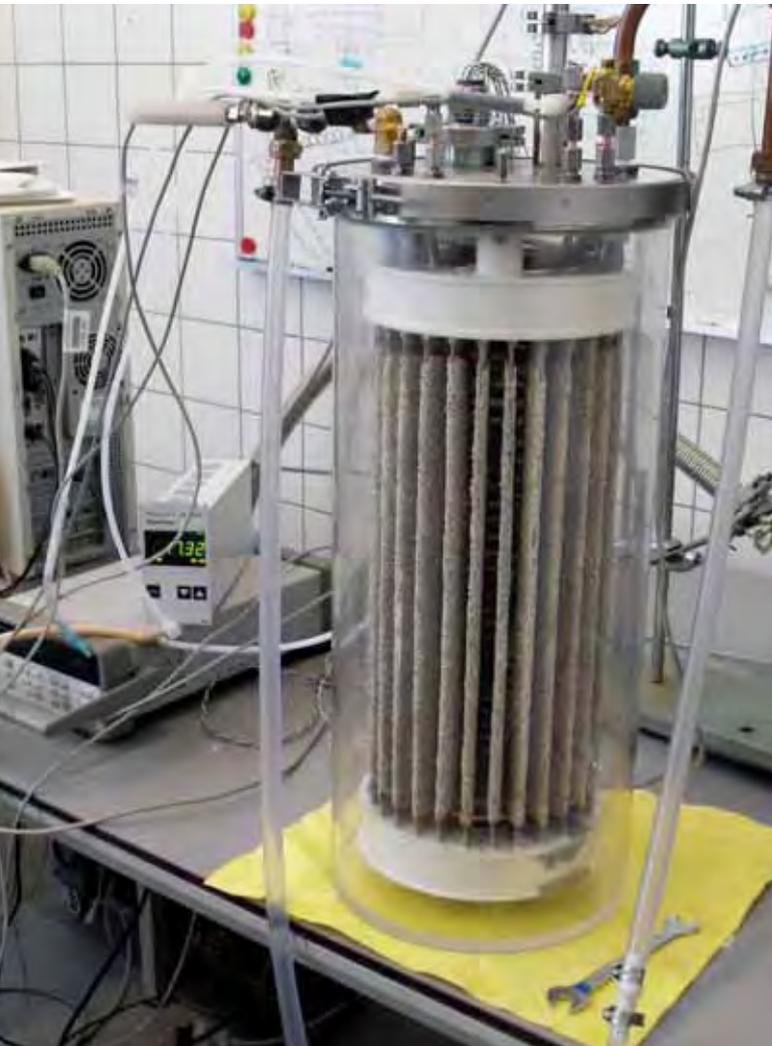


Speicherung von Solarwärme für vielfältige Einsatzmöglichkeiten



▲ **Abbildung 1**
Prototyp eines Sorptionsreaktor mit in den Lamellen des Wärmetauschers angebrachtem Sorptionsmittel

Mit saisonaler Speicherung von Solarenergie wird es in Zukunft möglich sein, die Wärme der Sonne für Heizung und Warmwasser das ganze Jahr über zu verwenden und fast 100% des Wärmebedarfs durch Solarthermie zu decken. Neuartige Wärmespeichertechnologien eröffnen durch hohe Wärmespeicherfähigkeit bei relativ kleinem Volumen die Möglichkeit, saisonale Wärmespeicher in der Sanierung von Gebäuden und dezentral in Einfamilienhäusern einzusetzen, aber auch die Anwendungsmöglichkeit von Solarthermie zur Erzeugung solarer Prozesswärme weiter auszubauen.



Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten im Rahmen eines Projektes der Internationalen Energieagentur (Task42/Annex29)

Von **Wim van Helden** *

Kompakte Wärmespeichertechnologien sind derzeit noch in der Phase von Forschung und Entwicklung, doch es werden große Anstrengungen auf internationaler Ebene unternommen, diese Technologien zur Marktreife zu führen.

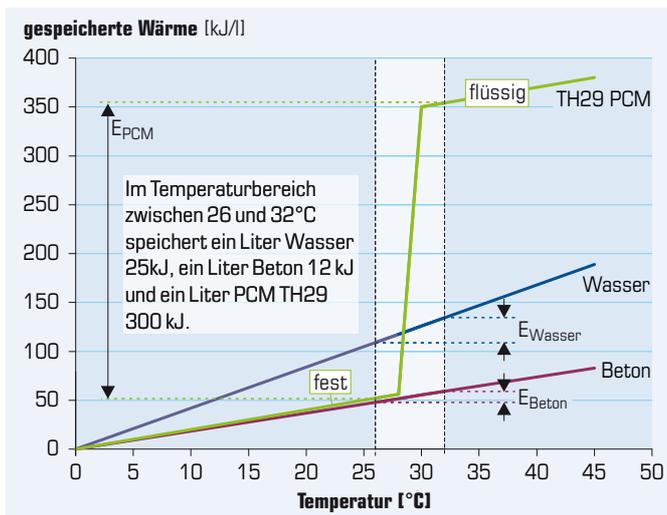
Dieser Artikel soll einen Überblick über die Entwicklungsaktivitäten der Internationalen Energieagentur (IEA Task 42/29) zum Thema kompakte Wärmespeicherung geben. Einerseits sollen die Grundlagen und Möglichkeiten der Technologien dargestellt und im Besonderen die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten einiger Arbeitsgruppen vorgestellt werden.

In drei weiteren Artikeln dieser Ausgabe wird die Forschungs- und Entwicklungsarbeit von drei Forschungsinstitutionen, die in einem von der EU finanzierten Projekt (COMTES) ebenfalls zum Thema saisonale Kompaktwärmespeicherung zusammenarbeiten, näher beschrieben. Das Ziel dieses EU-Projektes ist die Entwicklung und Demonstration saisonaler Solarwärmespeicherung basierend auf drei verschiedenen Technologien (flüssige und feste Sorption sowie Phasenwechselmaterialien) und die Umsetzung und Vermessung von ersten Prototypen.

Saisonale Wärmespeicherung

Wie bekannt bietet die Sonne kostenlose Energie in einem Übermaß im Sommer, doch der Bedarf an Wärme besteht in unseren Breiten hauptsächlich im Winter. Dieses Nicht-Zusammenpassen des Angebots von Solarwärme und Nachfrage macht deshalb die Speicherung von Solarwärme notwendig. Derzeit wird die Wärme meist in Wassertanks gespeichert. Diese Technologie ist gut entwickelt und im Prinzip kann sie auch der saisonalen

* *Dr. Wim van Helden* ist Mitarbeiter des Bereiches Solarthermische Komponenten und Systeme und Leiter der Forschungsarbeiten zum Thema kompakte Energiespeichertechnologien bei AEE INTEC. Er ist Mitglied des Steering Committees der ESTTP, der Europäischen Solarthermie Technologie Plattform, und war Operating Agent des Task 42 / Annex 24 (w.vanhelden@aee.at)



▲ **Abbildung 2: Die Enthalpie von Wasser, Beton und TH29, einem Phasenwechselmaterial (PCM), als Funktion der Temperatur**

Quelle: TEAP

Wärmespeicherung dienen. Solare Deckungsgrade von bis zu 70% können auf diese Weise erreicht werden. Aufgrund der Wärmeverluste werden jedoch große Speicher notwendig, was zu hohen Investitionskosten und großem Platzbedarf führt. Große Wasserspeicher werden trotz dieser Einschränkungen erfolgreich zur Versorgung von Gebäudeverbänden oder ganzen Stadtteilen eingesetzt.

Speziell für den **Sanierungsmarkt** oder für den Einsatz dezentral im Einfamilienhausbereich werden kompakte thermische Energiespeichertechnologien benötigt. Im Vergleich zu Wasser kann das benötigte Volumen zum Speichern des saisonalen Wärmebedarfs eines Einfamilienhauses mit Phasenwechselmaterialien (PCM) halbiert werden. Eine weitere Reduzierung auf 10% des ursprünglich benötigten Volumens kann durch Anwendung thermochemischer Materialien (TCM) erreicht werden.

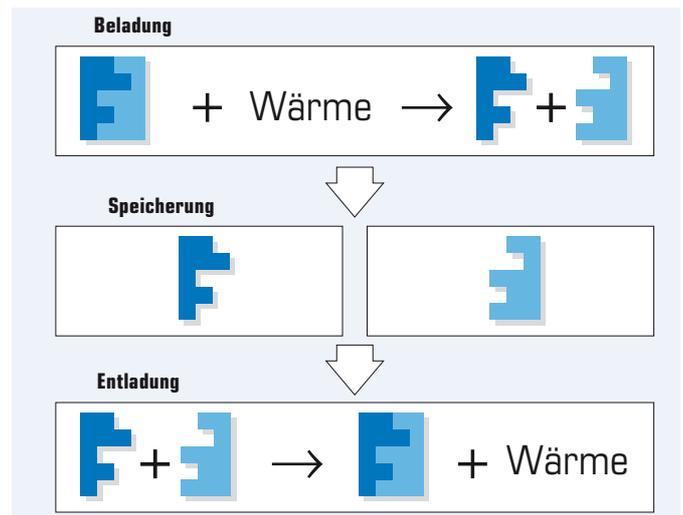
Speicherprinzipien von Phasenwechselmaterialien und thermochemischer Wärmespeicherung

Zwei Hauptprinzipien der Speicherung von Wärme in einer kompakteren Weise als mit Wasser können unterschieden werden. Die erste ist der Einsatz von Latentwärmespeichern oder Phasenwechselspeichern (Phase Change Material, PCM). Dabei kann eine große Wärmemenge durch die Zustandsänderung eines Materials, beispielsweise von fest zu flüssig oder von flüssig zu dampfförmig gespeichert werden.

In **Abbildung 2** wird die Enthalpie (gespeicherte Wärmemenge pro Liter Material) verschiedener Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei 29°C die Wärmemenge des Phasenwechselmaterials TH29 PCM stark ansteigt. Hier schmilzt das Material und nimmt im Vergleich zu Wasser zwölfmal so viel Wärme auf.

Es gibt eine breite Palette von Phasenwechselmaterialien mit Schmelztemperaturen zwischen -40 und 120°C und höher. Für

Abbildung 4
Aufbau der Arbeitsgruppen in Task 42/29



▲ **Abbildung 3**
Schema der thermochemischen Wärmespeicherung

Quelle: ECN

die Speicherung von Wärme mit Temperaturen unter 100°C werden am häufigsten Paraffine und Salzhydrate verwendet. Die zweite Klasse der Kompaktwärmespeichertechnologien ist die der thermochemischen Speicher. Das Prinzip ist in **Abbildung 3** dargestellt. In der Ladephase wird Wärme genutzt, um eine Verbindung in zwei Komponenten aufzuteilen. Diese beiden Komponenten können getrennt praktisch ohne Wärmeverluste gelagert werden. Bei der Entladung wird Reaktionswärme freigesetzt, die zur Warmwasser- oder Raumwärmeerzeugung verwendet werden kann.

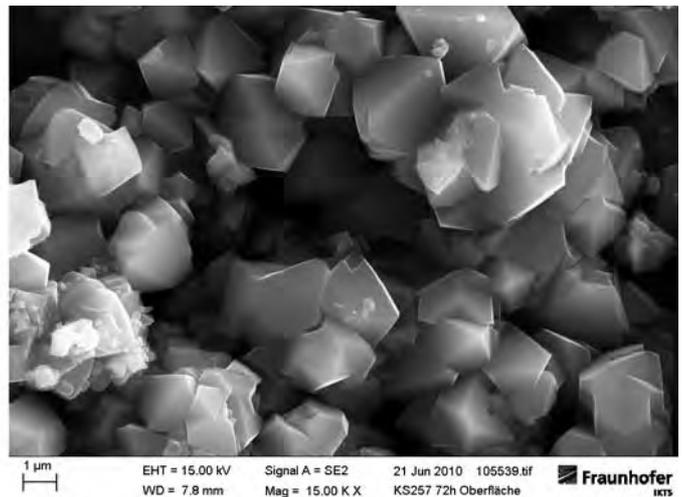
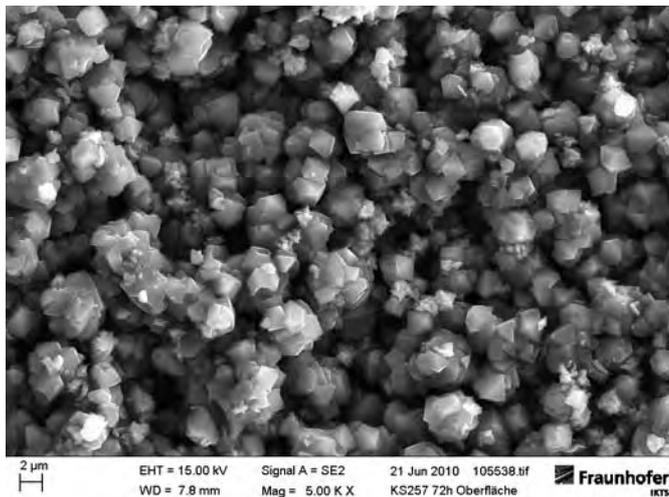
In der Praxis werden zwei Hauptgruppen von thermochemischen Materialien für die Wärmespeicherung bei Temperaturen unter 100°C verwendet.

Diese sind einerseits feste Sorptionsmaterialien wie Silicagel oder Zeolith bzw. flüssige Absorptionsmaterialien wie Natriumhydroxid. Die zweite Klasse sind Salzhydrate wie Magnesiumchlorid, Natriumsulfid oder Magnesiumsulfat. Sowohl feste als auch flüssige Sorptionsmaterialien und Salzhydrate arbeiten mit Wasserdampf als zweiter Komponente.

Thermochemische Materialien erreichen Speicherdichten bis 600 kWh/m³, abhängig von der Art des verwendeten Materials und der zum Laden und Entladen verfügbaren Temperaturen (zum Vergleich: Wasser besitzt eine Energiespeicherdichte von etwa 60 kWh/m³ bei ΔT = 50 K).

Forschungsarbeiten der Task 42/29 der IEA

Das Hauptziel der Task ist die Entwicklung von verbesserten Materialien und Systemen für eine verbesserte Wärmeenergiespeicherleistung. Hierbei werden mehrere Teilziele, die bereits in einem Vorgängerprojekt definiert wurden, verfolgt (siehe **Abbildung 4**). Die horizontalen Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit den Aspekten Werkstofftechnik und -verarbeitung, Werkstoffprüfung und -charakterisierung und numerische Modellierung



▲ **Abbildung 5: Mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Zeolith (Perlen mit einem Durchmesser von 1,6 bis 2,5 mm) 13XBF. Das Material zeigt eine durchgehende Zeolithmorphologie ohne Bindemittel.**

Bildquelle: Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, Deutschland

von Materialien und Komponenten. In den vertikalen Arbeitsgruppen werden Aspekte der Systementwicklung für drei Anwendungsbereiche untersucht: Speicher für Kühlung, Speicherung für Warmwasser und Raumheizung und Speicher für Mittel- und Hochtemperatur-Anwendungen. Die letzte Arbeitsgruppe untersucht die wirtschaftlichen Aspekte der thermischen Energiespeichertechnologien. Mit diesem Nachfolgeprojekt können auch Synergien aus einigen großen, durch die EU finanzierten Projekten, die sich mit kompakten thermischen Energiespeichern beschäftigen, wie z. B. das bereits angesprochene Projekt COMTES, genutzt werden.

Im Folgenden wird eine Reihe von Ergebnissen aus der Arbeit der Gruppen in Task 42/29 vorgestellt. Da die Arbeit in der Task sehr umfangreich ist, ist es nicht möglich einen vollständigen Überblick zu geben. Zu diesem Zweck sei auf die Publikationen der Projekthomepage verwiesen: <http://task42.iea-shc.org/publications>. Die Darstellung in diesem Artikel beschränkt sich auf Beispiele aus den Bereichen Materialien, Komponenten, Charakterisierung und numerische Simulation.



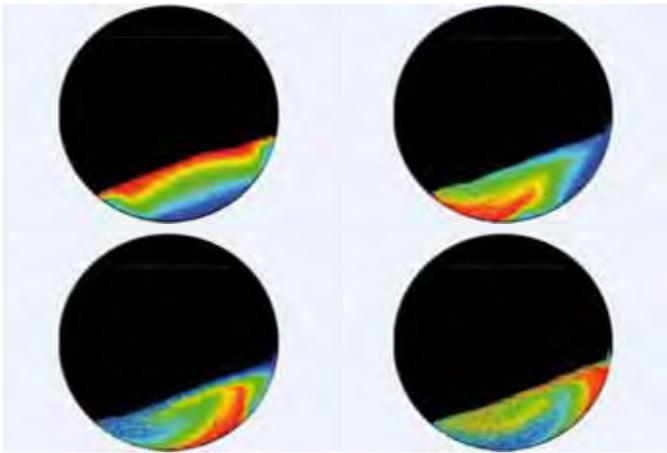
Materialien

Salz-Hydrate sind sehr interessante Wärmespeichermaterialien im Hinblick auf ihre hohe Speicherdichte (ca. 1 GJ/m^3) bei relativ niedrigen Temperaturen. Darüber hinaus sind viele Salz-Hydrate kostengünstige Materialien.

Das Forschungszentrum der Niederlande ECN und die Eindhoven University of Technology arbeiten an der Erforschung von Materialien für die Anwendung in thermochemischen Wärmespeichern [1]. In den Arbeiten wurden unter anderem Lithiumsulfat ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) thermogravimetrisch und mittels Differentialkalorimetrie charakterisiert [2]. Eine neue Klasse von Materialien sind die sogenannten Verbundwerkstoffe. Sie basieren auf einer porösen Trägermatrix und einem Salz. Die Trägermatrix erfüllt verschiedene Funktionen, verleiht dem Material Stabilität und bestimmt Form und Größe des Materials. Diese Verbundmaterialien bieten eine hohe innere Oberfläche und ermöglichen eine feine Dispersion und gleichmäßige Verteilung des Salzes innerhalb der Trägermatrix. Es wurden Salze auf einer aktiven Trägermatrix sowie Salze auf Wabenmatrix produziert. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit zwischen dem Nationalen Institut für Chemie NIC in Slowenien und dem Fraunhofer-Institut für Solarenergie FhG ISE in Deutschland durchgeführt. Das verwendete Salz in den porösen Matrizen war Calciumchlorid (CaCl_2). Die neuen Verbundmaterialien zeigten eine verbesserte Leistung für die Wasseraufnahme und damit für die Energiespeicherdichte. Zyklische Tests zeigten eine relativ geringe Abnahme der Aufnahmekapazität von etwa 4% absolut nach 20 Zyklen. Bei TNO, Niederlande wurde CaCl_2 erfolgreich in einer offenen Polymermatrix verkapselt, dieses Material zeigte verringerte Dehydrierungstemperaturen und ausreichende Zyklenstabilität.

◀ **Abbildung 6**
Offener Sorptionsreaktor-Prototyp auf Basis einer Schüttung aus Salzhydrat

Quelle: ECN, Niederlande) [6]



Quellen (Bild links): Christoph Reichl, Austrian Institute of Technology, Energy Department, Sustainable Thermal Energy Systems; (Bild rechts): ASIC, Österreich

▲ Abbildung 7

Foto- und Simulationsbild (Zeitverlauf der Durchmischung) [9] der Kornbewegung in einer sich langsam drehenden Trommel. Das Simulationsbild wurde mit LIGGGHTS erstellt.

tät unter Beibehaltung seiner festen Form während des Betriebs [2,3].

Zeolith-Materialien wurden ebenfalls verbessert. Üblicherweise haben Zeolithkristalle Größen von etwa 50 µm. Um Zeolith-Granulate zu bilden, werden diese Kristalle durch ein tonartiges Bindemittel, das inaktiv ist, gebunden. Neue bindemittelfreie Zeolithe konnten in einer deutschen Zusammenarbeit zwischen Fachhochschule Wildau und den Chemiewerken Bad Köstritz, entwickelt werden (Abbildung 5). Damit nimmt die Speicherdichte dieser Materialien zu.

Komponenten

Die neuen kompakten Speichermaterialien erfordern neue Komponenten, die das effektive Laden und Entladen des Materials ermöglichen. Eine Anzahl verschiedener Reaktoren wurde konzipiert, gebaut und getestet. Diese reichen von Festbettreaktoren, Granulat-Reaktoren mit Querstrom-Luft (falling granule reactors with cross-flow air), Drehbett-Reaktoren bis zu flüssigen Kondensator/Verdampfer-Reaktoren. Bilder zu einigen der getesteten Reaktoren finden Sie in den Abbildungen 6 bis 8.

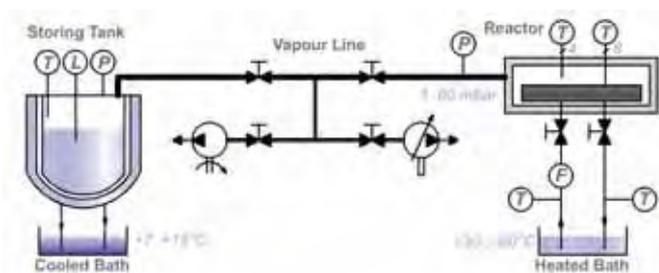
Mit dem Einbau von handelsüblichen Phasenwechselmaterialien in Wärmespeichertanks mit Fokus auf Kopplung mit Mi-

kro-KWK-Einheiten beschäftigte sich VITO, Belgien. Untersucht wurde im Besonderen die Steuerung von Strom und Temperatur.

Charakterisierung

Ein Nachteil von Phasenwechselmaterialien und thermochemischen Materialien im Einsatz für Speicher ist, dass der Ladezustand dieser Speicher nicht direkt von der Temperatur abgeleitet werden kann wie es bei gebräuchlichen Wasserspeichern der Fall ist. Darüber hinaus zeigen die kompakten Materialien unterschiedliche Ergebnisse, wenn die Testmethoden nicht exakt identisch sind. Wertvolle Arbeit wurde mit der Definition von Testverfahren geleistet, mit deren Hilfe die Leistungsfähigkeit der Materialien präzise und reproduzierbar bestimmt werden kann. Eine kostengünstige Methode der Charakterisierung der Enthalpie eines Materials, T-history, wurde mit herkömmlichen Methoden der Materialprüfung an der Royal University of Technology KTH in Stockholm, Schweden, verglichen. Das T-history-Verfahren ergab reproduzierbare und genaue Ergebnisse, wenn die Proben horizontal angeordnet wurden (siehe Abbildung 9).

Einige der an Task42/29 beteiligten Laboratorien führen einen Round-Robin-Test (RRT) durch, in dessen Rahmen eine PCM-Probe durch verschiedene Institute untersucht wird. Ein Protokoll für die Prüfung und Kalibrierung der Geräte ist entwickelt worden. Die Ergebnisse für die letzten Tests sind sehr zufriedenstellend, wie Abbildung 10 zeigt. Der Round-Robin-Test wurde in Zusammenarbeit mit dem COST (Cooperation in Science and Technology)-Forschungsnetzwerk der EU durchgeführt und von der Universität Zaragoza und dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme geleitet [10].



▲ Abbildung 8

Schema eines im Labormaßstab getesteten Prototyps eines geschlossenen Speichersystems basierend auf fester Sorption, konzipiert im Projekt „Solautark“ der Universität Mons, Belgien [7, 8].

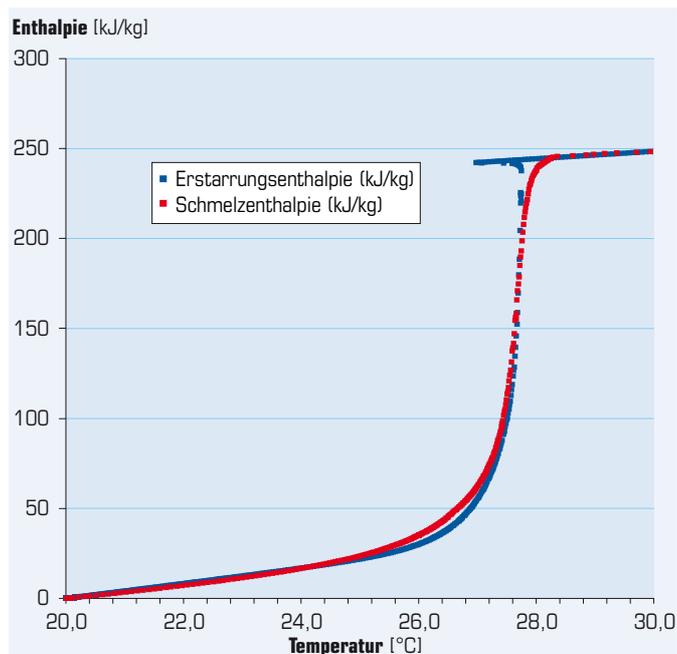
Numerische Simulation, Systeme und Anwendungen

Wichtige Schritte sind in der Entwicklung von numerischen Methoden, mit denen die Leistung der Speichermaterialien modelliert und vorhergesagt werden kann, gelungen. Die numerischen Modelle wurden für verschiedene Bereiche entwickelt: Von der



▲ Abbildung 9 ▶
Horizontal platzierte T-History-Proben (links)
und Enthalpie Messungen (rechts)

Quelle: KTH, Schweden



molekularen Ebene, in der auf Basis der physikalischen Grundlagen die Reaktionskinetik der Materialien berechnet wird, bis zur Ebene der Korn-Skala, wo das Wärme- und Stoffübertragungsverhalten berechnet wird. Erfolgreiche Ergebnisse konnten auch bei der Kopplung der Modelle für verschiedenen Zeit- und Längenskalen erzielt werden, zum Beispiel werden die Ergebnisse von molekular-dynamischen Modellen als Eingang für Modelle auf der mikro-kristallinen Ebene genutzt.

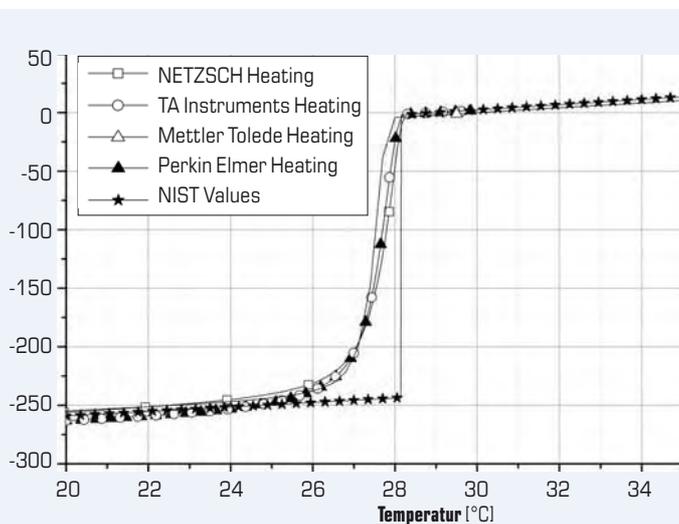
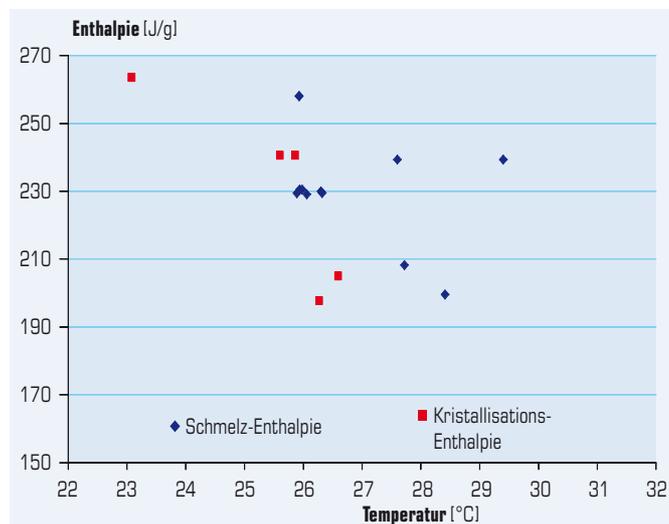
An der Eindhoven University of Technology wurde eine Studie auf molekularer Ebene durchgeführt, um das chemische Verhalten von Magnesiumsalzen (Chloride und Sulfate) während der Hydratation und Dehydratation zu verstehen. Dichtefunktionaltheorie wurde verwendet, um die molekularen Strukturen von

Magnesiumsulfat-Hydraten zu studieren [11, 12] und zu optimieren. Über die Modellierung lassen sich Rückschlüsse auf die Funktionsweise von Bindungen in den verschiedenen Phasen der Hydratation ziehen.

Mehrere neue Systemkonzepte wurden entwickelt und getestet, nicht nur für die saisonale Speicherung von Solarenergie, sondern auch für Fernwärme- und Kühlanwendungen. Für saisonale Wärmespeicherung wurde ein System auf Basis flüssiger Sorption entworfen und von der Universität von Savoyen in Frankreich getestet [13, 14]. Auf der Ebene von Fernwärme-Netzen modellierte das Austrian Institute of Technology AIT die Auswirkungen von kleinen thermochemischen Speichereinheiten auf die Netze.

▼ Abbildung 10
Vergleich der DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Ergebnisse von verschiedenen Laboratorien des ersten Round-Robin-Tests (links) und Ergebnisse der DSC-Enthalpie als Funktion der Temperatur für Erwärmen des dritten Round-Robin-Tests (rechts).

Quelle: Universität von Zaragoza, Spanien.





The banner features a stylized background of a traditional Chinese building. In the top right corner, the text reads 'SHC 2014 CONFERENCE' in large red and white letters, with 'OCTOBER 13-15 BEIJING, CHINA' below it. The central text says 'Register now' in a large, semi-transparent font, followed by 'October 13-15, 2014' and 'International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry'. At the bottom left is the website 'www.SHC2014.org'. At the bottom center is a silhouette of three people. At the bottom right, it says 'A conference of SHC' and '中国科学院' (China Academy of Building Research).

Zusammenfassung

Kompakte thermische Energiespeicher bieten die Möglichkeit, Wärme über eine lange Periode mit hohen Energiespeicherdichten zu speichern. Sie sind nicht nur für die Speicherung von Solarwärme geeignet, sondern bieten auch Potenzial für Kühlanwendungen oder Wärmespeicherung für industrielle Prozesse auf hohem Temperaturniveau.

Eine Reihe von Beispielen in diesem Artikel sollte die vielfältigen Forschungsarbeiten in Bezug auf kompakte thermische Energiespeicherungsmaterialien und -systeme der Internationalen Energieagentur (Task42/Annex29) darstellen. In den drei folgenden Artikeln werden drei Technologien der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zum Thema kompakte thermische Energiespeicherung im Rahmen des von der EU geförderten Projektes COMTES detailliert vorgestellt.

LITERATUR

- [1] C. Ferchaud, H. Zondag, R. de Boer and C. Rindt, Characterization of the sorption process in thermochemical materials for seasonal solar heat storage application, InnoStock Conference 2012, Lleida, Spain, 16-18 May 2012
- [2] R. Cuyppers, A.J. de Jong, J. Eversdijk, H. van 't Spijker, H. Oversloot, B.L.J. Ingenhut, R.K.H. Cremers, and N.E. Papen-Botterhuis, Microencapsulation of Salts for Enhanced Thermochemical Storage Materials, 40th Annual Meeting & Exposition of the Controlled Release Society, 21-24 July 2013, Honolulu, Hawaii.
- [3] R. Cuyppers, A.J. de Jong, J. Eversdijk, H. Oversloot, H. van 't Spijker, N.E. Papen-Botterhuis, Composite material for heat storage, method for preparation and use, angemeldetes Patent.
- [4] R. Cuyppers, N. Maraz, J. Eversdijk, C. Finck, E. Henquet, H. Oversloot, H. van 't Spijker, A. de Geus, Development of a seasonal thermochemical storage system, Energy Procedia, 2012, 30, 207 (1st International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry 2012, San Francisco, USA, 9-11 July 2012)
- [5] R. Cuyppers, C. Finck, E. Henquet, H. Oversloot, A. de Geus, ME-RITS: More Effective Use of Renewables Including Compact Seasonal Thermal Energy Storage, InnoStock Conference 2012, Lleida, Spain, 16-18 May 2012
- [6] H. Zondag, B. Kikkert, S. Smeding, R. de Boer, M. Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system, InnoStock Conference, 2012. Lleida, Spain, 16-18 May 2012
- [7] E. Courbon, O. Skrylnyk, S. Hennaut, P. André, M. Frère, Simple procedure to evaluate thermal energy storage densities of solid-gas systems: Application to solar energy storage in buildings [fr]. Récents Progrès en Génie des Procédés, vol.101, eds. Société Française de Génie des Procédés, Paris, France 2011
- [8] O. Skrylnyk, E. Courbon, M. Frère, S. Hennaut, P. André, P. Sun, G. Descy Modelling of a solar thermo-chemical system for energy storage in buildings. Proceedings of the InnoStock Conference 2012 Lleida, Spain, 16-18 May 2012
- [9] C. Kloss, C. Goniva, A. Hager, S. Amberger, S. Pirker, Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM, Progress in Computational Fluid Dynamics, An Int. J. 2012 - Vol. 12, No.2/3 pp. 140 - 152
- [10] A. Lazaro, C. Peñalosa, A. Solé, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gshwander, L.F. Cabeza, Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter. Appl Energy (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.045>
- [11] K. E. N'TSOUKPOE, N. LE PIERRÈS, L. LUO, Experimentation of a LiBr/H₂O absorption process for long term solar thermal storage: prototype design and first results. Energy, accepted Feb 6th 2013
- [12] K. E. N'TSOUKPOE, N. LE PIERRÈS, L. LUO, Numerical dynamic simulation and analysis of a lithium bromide/water long-term solar heat storage system. Energy, 37, 346-358, 2012
- [13] E. Iype, S.V. Gaastra - Nedea., C.C.M. Rindt., A.A. van Steenhoven, H.A. Zondag, A.P.J. Jansen, DFT study on characterization of hydrogen bonds in the hydrates of MgSO₄. Journal of Physical Chemistry C, 116(35), 18584-18590, 2012
- [14] E. Iype, E. Arlemark, S.V. Gaastra - Nedea, C.C.M. Rindt, H.A. Zondag, Molecular dynamics simulation of heat transfer through a water layer between two platinum slabs, in D. Petit & C. Le Niliot (Eds.), Oral: Paper presented at 6th European Thermal Sciences Conference (Eurotherm 2012), Poitiers, France, (Journal of Physics: Conference Series, 395, pp. 012111). IOP Publishing 2012.