

6. Thermochemische Speicher

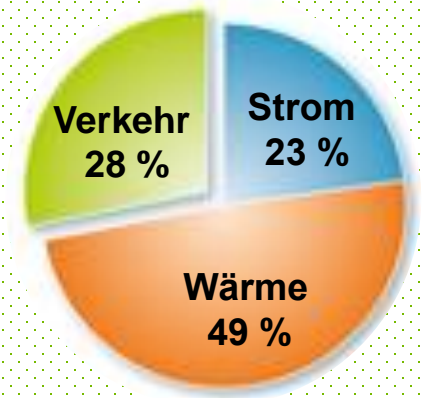
Themenübersicht

6. Thermochemische Speicher (TCS)

- 6.1 Bedarf an thermischen Energiespeichern
- 6.2 Arten von thermischen Energiespeichern
- 6.3 Thermochemische Adsorptionsspeicher (TCS)
- 6.4 TCS-Anwendung und Stand der Technik

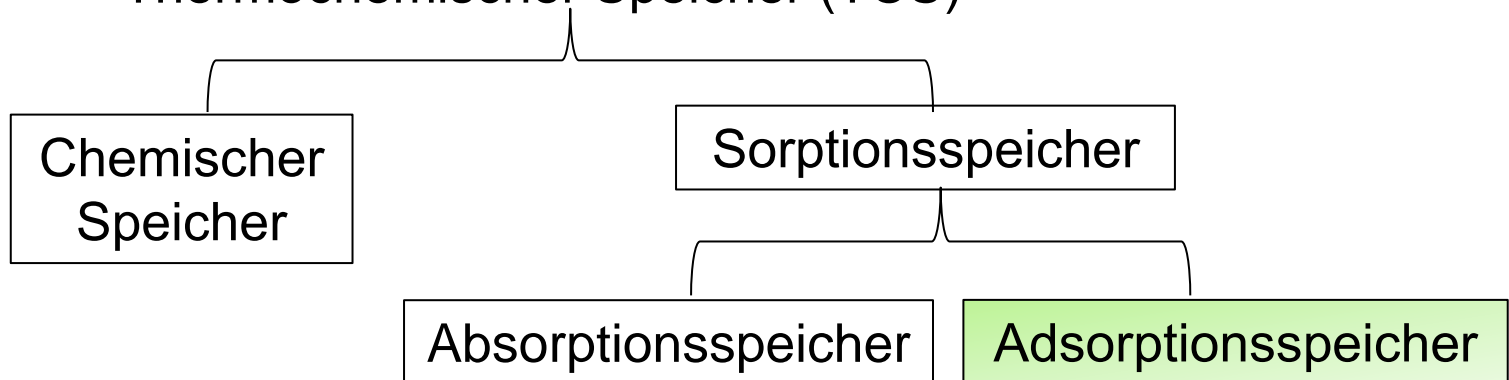
Bedarf an thermischen Energiespeichern

- **49 %** des Endenergieverbrauchs in Deutschland in 2016 wird für die Wärmebereitstellung eingesetzt ^[1]
- Der EE-Anteil dabei liegt bei ca. **13 %**.
- Entwicklung des EE-Anteils in Sektoren: ^[2]
 - Strombereich: 23,5 % (2012) → 38,2 % (2018)
 - Wärmesektor: 12,6 % (2012) → 13,1 % (2018)
- Ursachen für die stagnierende Entwicklung des EE-Anteils im Wärmesektor sind u.a.:
 - fehlende Wärmenetze zur Verteilung von dezentral erzeugter Wärme und
 - geeignete **Speichersysteme**, um zeitliche Wärmeüberschüsse zu speichern und bedarfsgerecht zur Verfügung zu stellen.



Arten von thermischen Energiespeichern

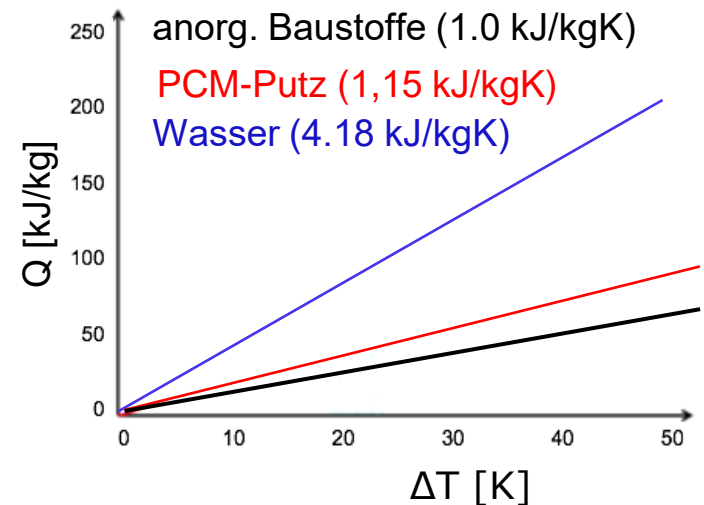
- Thermische Energiespeicherung kann nach unterschiedlichen Prinzipien **physikalisch** oder **chemisch** erfolgen.
- Thermische Energiespeichersysteme werden prinzipiell in **drei** einander sich unterscheidenden Kategorien eingeteilt.
 - Sensibler bzw. fühlbarer Wärmespeicher (SHS)
 - Latentwärmespeicher (LHS)
 - Thermochemischer Speicher (TCS)



Sensible Wärmespeicher

- Die Wärmespeicherung erfolgt durch das Aufwärmen eines festen oder flüssigen Materials, mit der Folge, dass sich dessen „**fühlbare**“ Temperatur beim Lade- oder Entladevorgang verändert.
- Die Menge der gespeicherten Energie (**ΔQ**) hängt von der Temperaturänderung (**ΔT**), der spezifischen Wärmekapazität (**c_p**) und der Masse (**m**) des Speichermediums ab.

$$\Delta Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$



- Als flüssiges Speichermedium fungiert hauptsächlich **H₂O** und als Feststoff kommen u. a. **Beton**, **Keramik** und **Gesteine** zum Einsatz.

Latentwärmespeicher (LHS)

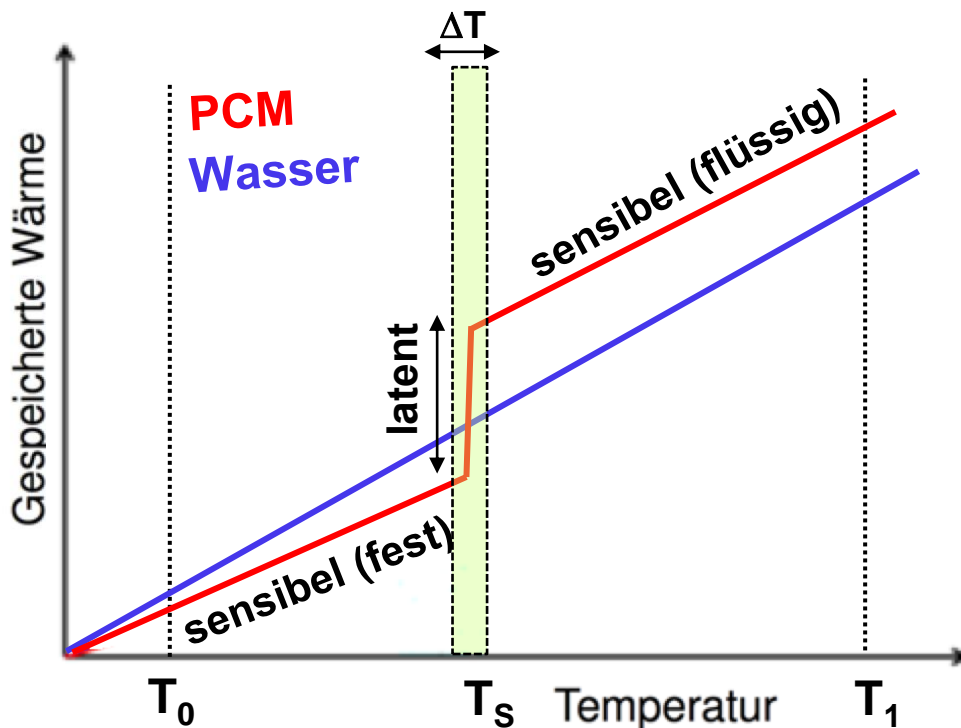
- Beim LHS wird zusätzlich zur sensiblen Wärme auch die für einen Phasenwechsel notwendige Energie (**latente Wärme**) eines Speichermediums (**PCM**) zur Wärmespeicherung genutzt.
- In der Praxis wird üblicherweise, auf Grund der geringeren Volumenänderung ($< 10\%$), der Übergang: fest \Leftrightarrow flüssig genutzt.
- In diesem Fall entspricht die latente Wärme der Schmelz- oder Kristallisationsenthalpie (ΔH_S) des PCMs.
- Die PCM weisen eine größere **latente Wärme** auf, als die Wärme, die sie aufgrund ihrer normalen spezifischen Wärmekapazität (ohne den Phasenumwandlungseffekt) speichern können.

Sensible und latente Wärme

Beispiel – Wasser

Q (bei ΔT von 50 K) = 209 kJ/kg

$\Delta H_S = 333,5$ kJ/kg



Die gesamte im Latentspeicher gespeicherte Energie setzt sich aus:

- sensibler (fest),
- latenter (fest \leftrightarrow flüssig) und
- sensibler (flüssig)

Wärme aus.

$$\begin{aligned} Q_{Gesamt} = & m \cdot c_p \cdot (T_S - T_0) \\ & + m \cdot \Delta H_S \\ & + m \cdot c_p \cdot (T_1 - T_S) \end{aligned}$$

Latentwärmespeichermaterialien

- Die weit verbreiteten **Latentwärmespeicher** sind die sogenannten Wärmekissen.
- Das dafür verwendete Speichermaterial ist Natriumacetat-Trihydrat (**$\text{CH}_3\text{COONa} \times 3 \text{H}_2\text{O}$**).
- Andere Speichermaterialien sind:
 - Salzhydrate (z.B. $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)
 - Salzmischungen
 - Eisspeicher
 - Salzschnmelzen (Hochtemperatur geeignet)



Natriumacetat-Trihydrat
im flüssigen und
im kristallisierten Zustand

Latentwärmespeicher

Vorteile:

- höhere Speicherdichte als bei sensiblen Speichern
- können Wärme über einen längeren Zeitraum speichern

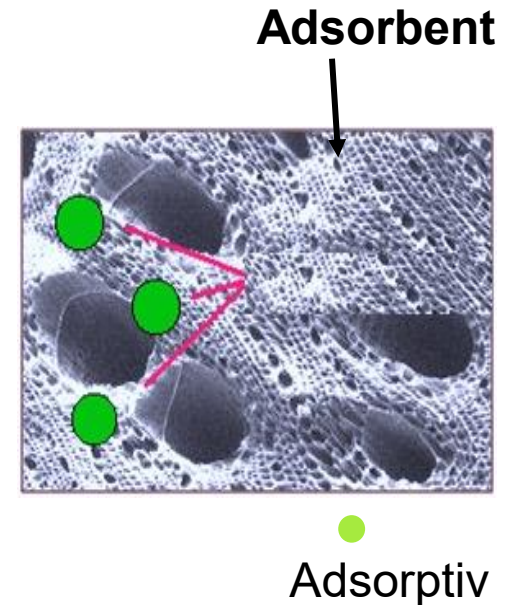
Nachteile:

- „komplexer“ Wärmeübergang,
- „festgelegte Arbeitstemperatur“
- hohe Kosten
- unterliegen allerdings ebenfalls dem Problem der Selbstentladung durch Wärmeverlust

Thermochemische Adsorptionsspeicher (TCS)

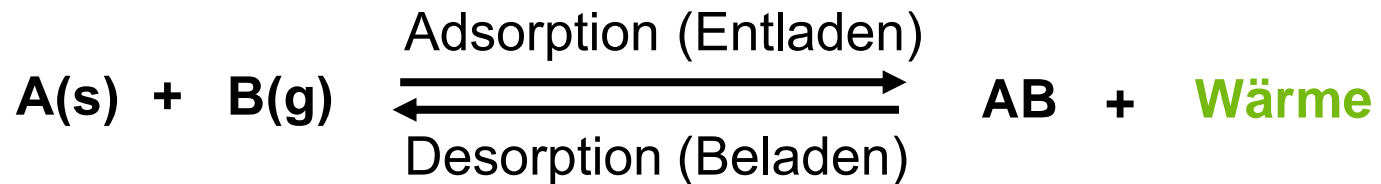
Adsorption

- Adsorption ist die Anlagerung von Atomen oder Molekülen eines Stoffes (Adsorptiv) an der Oberfläche eines meist festen, **porösen** Stoffes (Adsorbent).
- In Abhängigkeit von dem beteiligten Adsorptiv und Adsorbent kann die Adsorption durch zwei unterschiedliche Arten stattfinden:
 - chemische Bindungen (**Chemisorption**)
 - schwache elektrostatische Kräfte, ohne strukturelle Änderung des Stoffes (**Physisorption**)
- Die Physisorption wird als ein **Grenzfall** zwischen rein physikalischem und rein chemischem Vorgang betrachtet.



Thermochemische Adsorptionsspeicher (TCS)

- Die adsorptive TCS nutzt die Energie der reversiblen Physisorption des Adsorptivs **B** (meistens Wasser) an der Oberfläche des Adsorbents **A**.



- Die Energie wird dabei nicht in Form von Wärme, sondern als potentielle Energie gespeichert.
 - treten keine thermischen Verluste während der Speicherperiode auf.
 - ermöglicht eine sehr lange Speicherdauer.
- Der Aufbau der adsorptiven Wärmespeicher lässt sich grob in **offene** und **geschlossene** thermodynamische Systeme unterteilen.

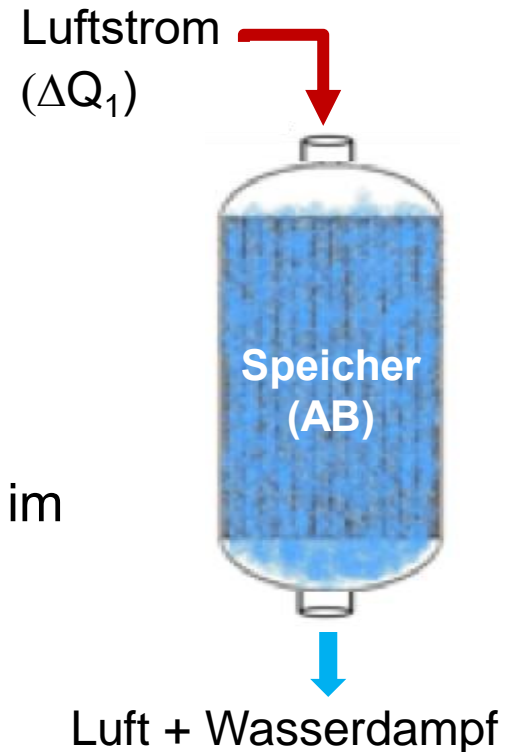
Funktionsprinzip eines offenen Systems

Offene Systeme arbeiten unter Umgebungsdruck

Ladevorgang – Desorptionsphase

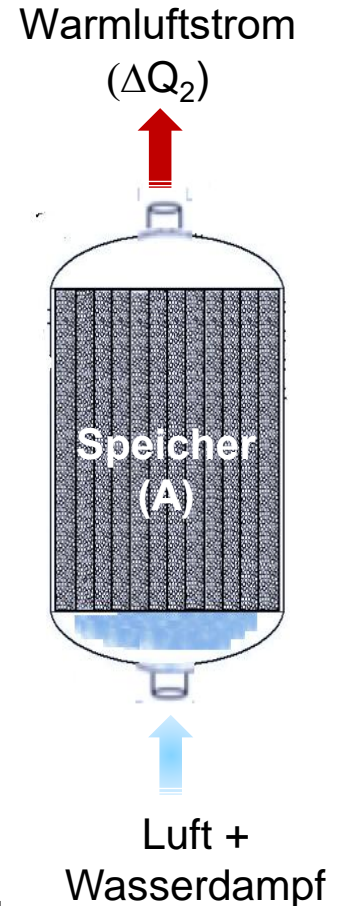
- Zum Laden wird dem mit Adsorbent befülltem Speicher ein **trockener und heißer Luftstrom** (z.B. für Zeolithe ΔQ_1 mit $T_D = 150 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) zugeführt.
- Dieser erzeugt einen **endothermischen** Vorgang im Speicher, wodurch das dort angelagerte Wasser ausgetrieben und verdampft (desorbiert) wird.

→ Somit wird der Adsorbent energetisch beladen.



Entladevorgang – Adsorptionsphase

- Beim Entladevorgang wird die mit Wasserdampf beladene Luft durch den Speicher geleitet.
- Im Speicher wird der in der Luft enthaltene Wasserdampf am Adsorbent angelagert.
→ dieser Vorgang ist **exotherm**.
- Durch die dabei freigesetzte Wärme wird der Adsorbent und die Luft aufgeheizt.
- Die heiße Luft verlässt den Speicher und kann für verschiedene Zwecke, u.a. für die Raumheizung und für industrielle Trocknungsprozesse genutzt werden.



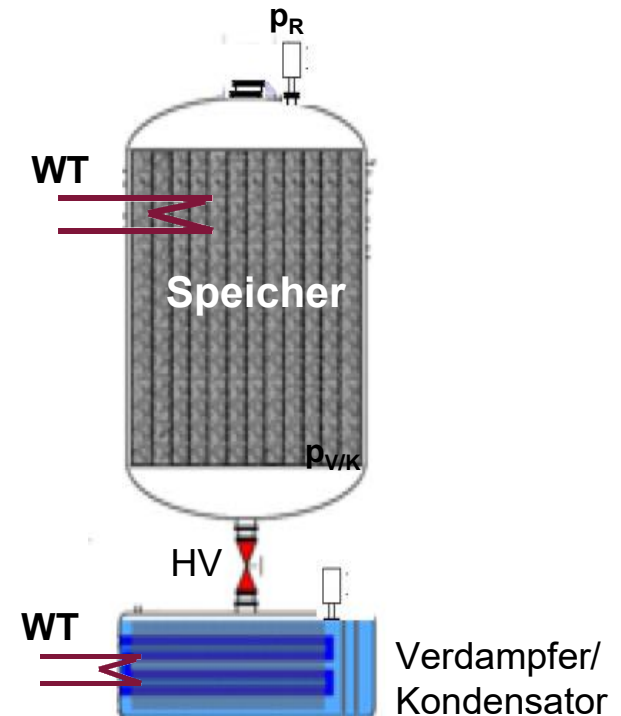
Geschlossene adsorptive TCS-Systeme

- Geschlossene Systeme sind i.d.R. evakuierte (luftfreie) Systeme.
- Bei solchen Systemen wird das Wasser in einem separaten Behälter gelagert und hat somit keinen Kontakt zur Umgebung.

P_R – Druck im Speicher

HV - Hauptventil

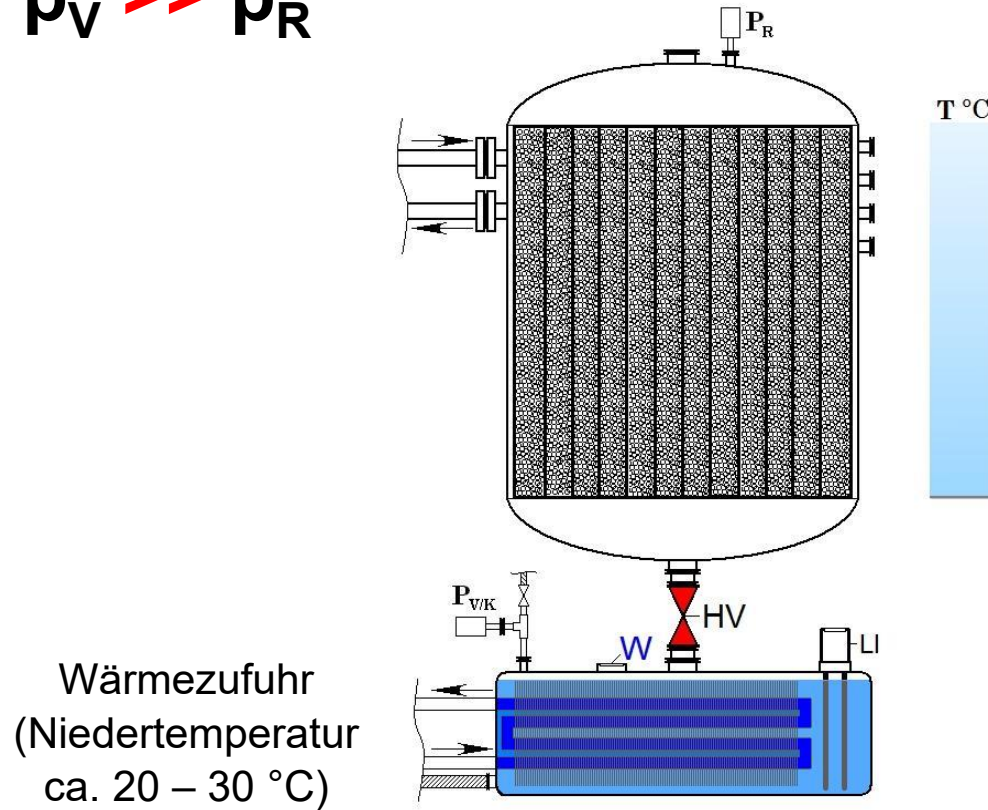
$P_{V/K}$ – Druck im
Verdampfer/Kondensator



Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

$$p_V \gg p_R$$

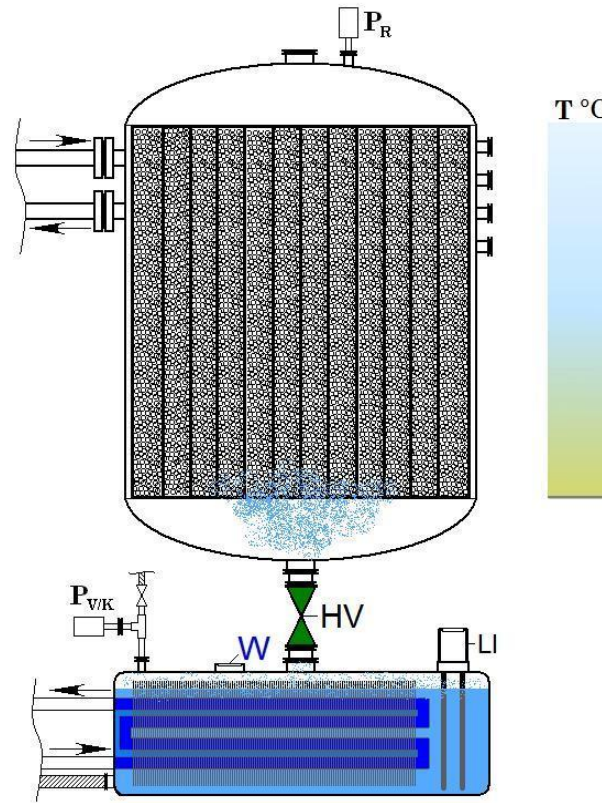
Prozesssimulation



Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

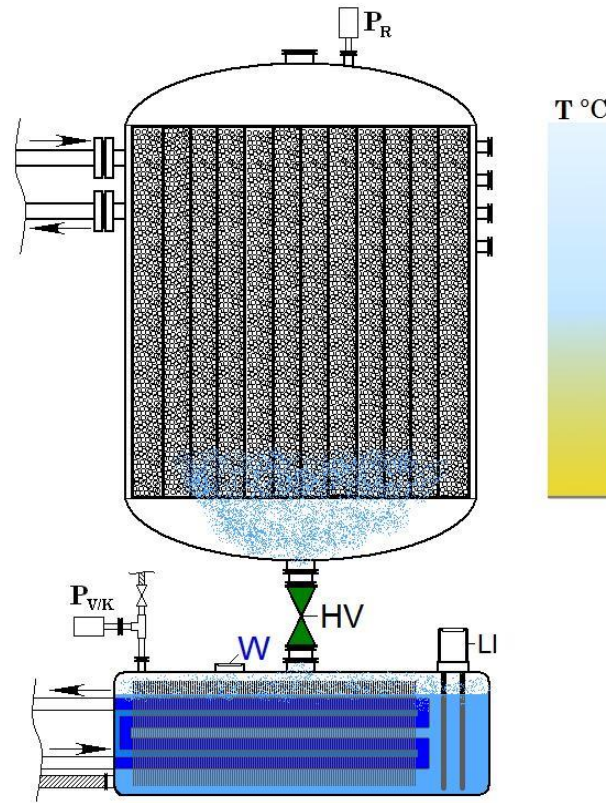
$$p_V \gg p_R$$

Prozesssimulation



Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

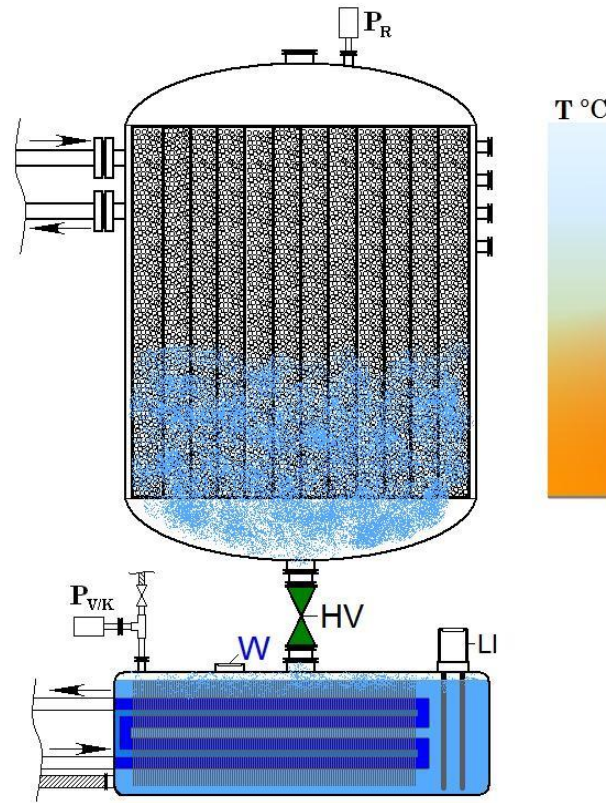
$$p_V \gg p_R$$



Prozesssimulation
n

Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

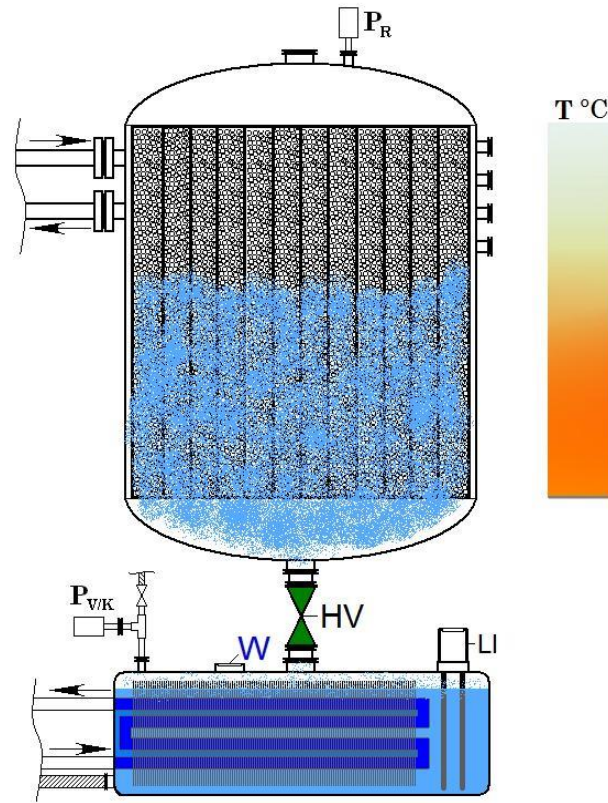
$$p_V > p_R$$



Prozesssimulation

Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

$$p_V > p_R$$

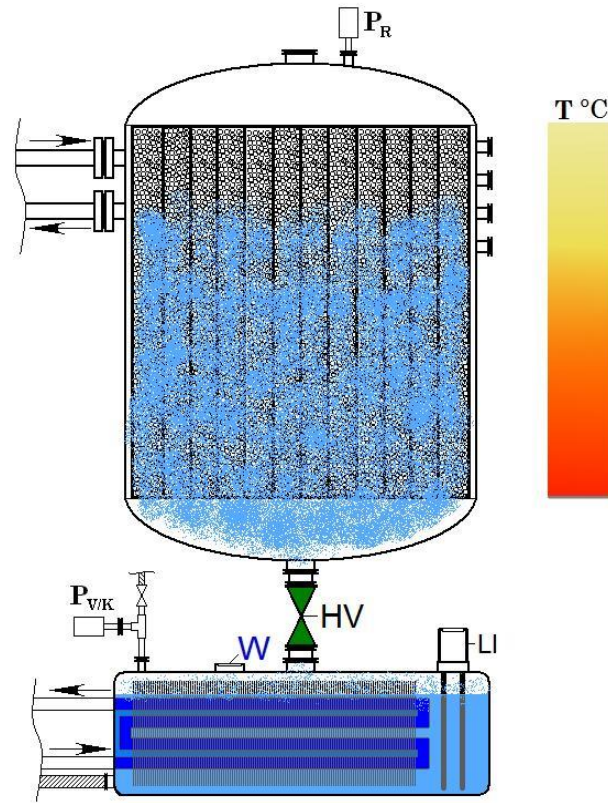


Prozesssimulation

Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

$$p_V > p_R$$

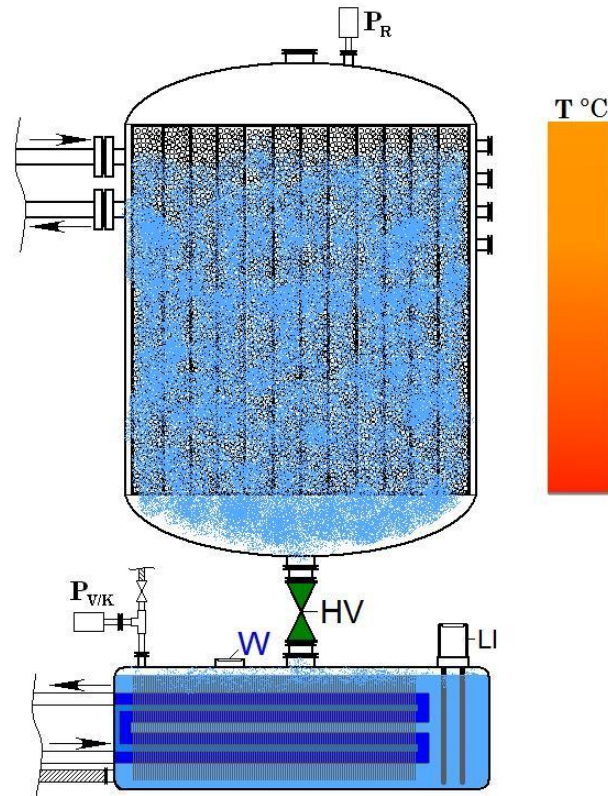
Prozesssimulation



Adsorptionsphase ($A+B \rightarrow AB + \text{Wärme}$)

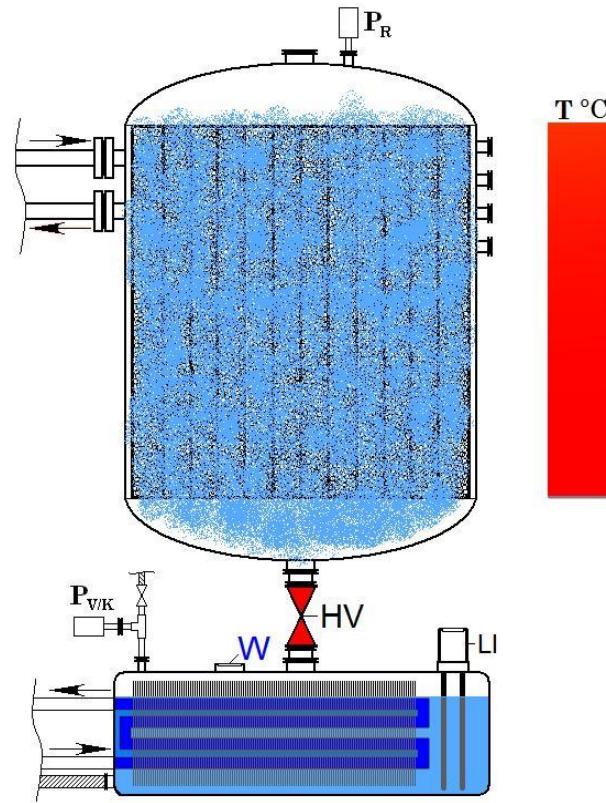
$$p_V > p_R$$

Prozesssimulation



Das System ist vollständig entladen

$$p_V = p_R$$

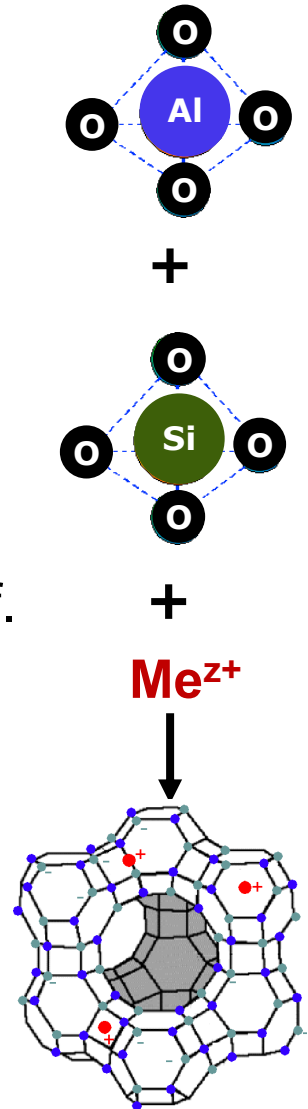


Speichermaterialien

- Als Speichermaterial für Adsorptionsspeicher (**TCM**) kommen verschiedenste poröse Feststoffe zum Einsatz.
- Beispiele für handelsübliche und neue Speichermaterialien inklusiv der Lade- bzw. Desorptionstemperaturen sind u.a.:
 - Zeolithe 150 – 400 °C
 - Silikagele 120 – 150 °C
 - Aktivkohle/Salzhydrate-Komposite 80 – 110
 - MOFs 40 – 250 °C
- Als wesentliche Bewertungskriterien für die Eignung eines Stoffes als Speichermittel sind u.a.:
 - die gravimetrische- und volumetrische Speicherkapazität
 - Arbeitsbedingungen (T, p und Kinetik) sowie
 - Anzahl der Be- und Entladezyklen (Lebensdauer)

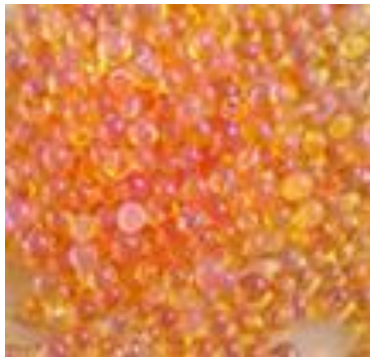
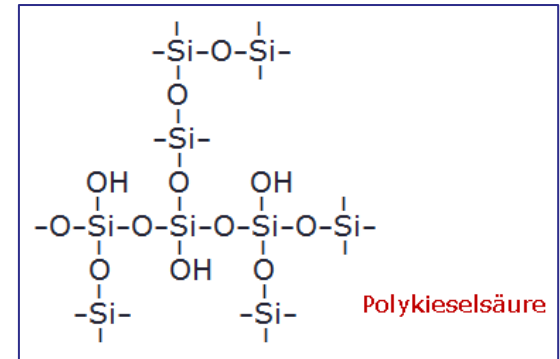
Zeolithe

- bestehen aus miteinander verknüpften AlO_4 und SiO_4 Tetraedern und Alkali- oder Erdalkalitionen (Me^{z+}).
- bilden 3D-Gerüste mit verknüpften Kanälen.
- weisen sehr hohe Porosität (bis nm) und außergewöhnlich hohe spezifische Oberflächen (bis $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), sowie hohe thermo-chemische Stabilität auf.
- 170 verschiedene synthetisch hergestellte und 48 natürlich vorkommende Zeolithe sind bisher bekannt.
 - Ionenaustauscher
 - Gasaufbereitung sowie als Trockenmittel



Silikagele

- bestehen zu 99 % aus SiO_2
- besitzen innere Oberfläche von ca. $600 \text{ m}^2/\text{g}$
- weisen hydrophyle Eigenschaften auf
- werden meist als Trocken- und Kühlmittel eingesetzt



Weshalb wird Wasser als ideales Arbeitsmedium
(adsorptiv) für die TC-Adsorptionsspeicher
angesehen?

Vorteile der adsorptiven TCS-Systeme

Die Stärken von adsorptiven TCS gegenüber konventionellen Warmwasserspeichern liegen:

- in ihrer höheren spezifischen **Speicherdichte** von **200** bis **300** kWh/m³ gegenüber nur etwa **60** kWh/m³ bei Wasser,
- viel kompakter (ca. 5 bis 15-fach kleineren Volumen)
- kaum sensible Wärmeverluste → die Energie kann mittel- bis langfristig **verlustfrei** gespeichert werden.
- variable Temperaturen (abhängig von den verwendeten Materialien und Prozessparametern) sind möglich.
- Wärme- und Kälte-transport ist möglich

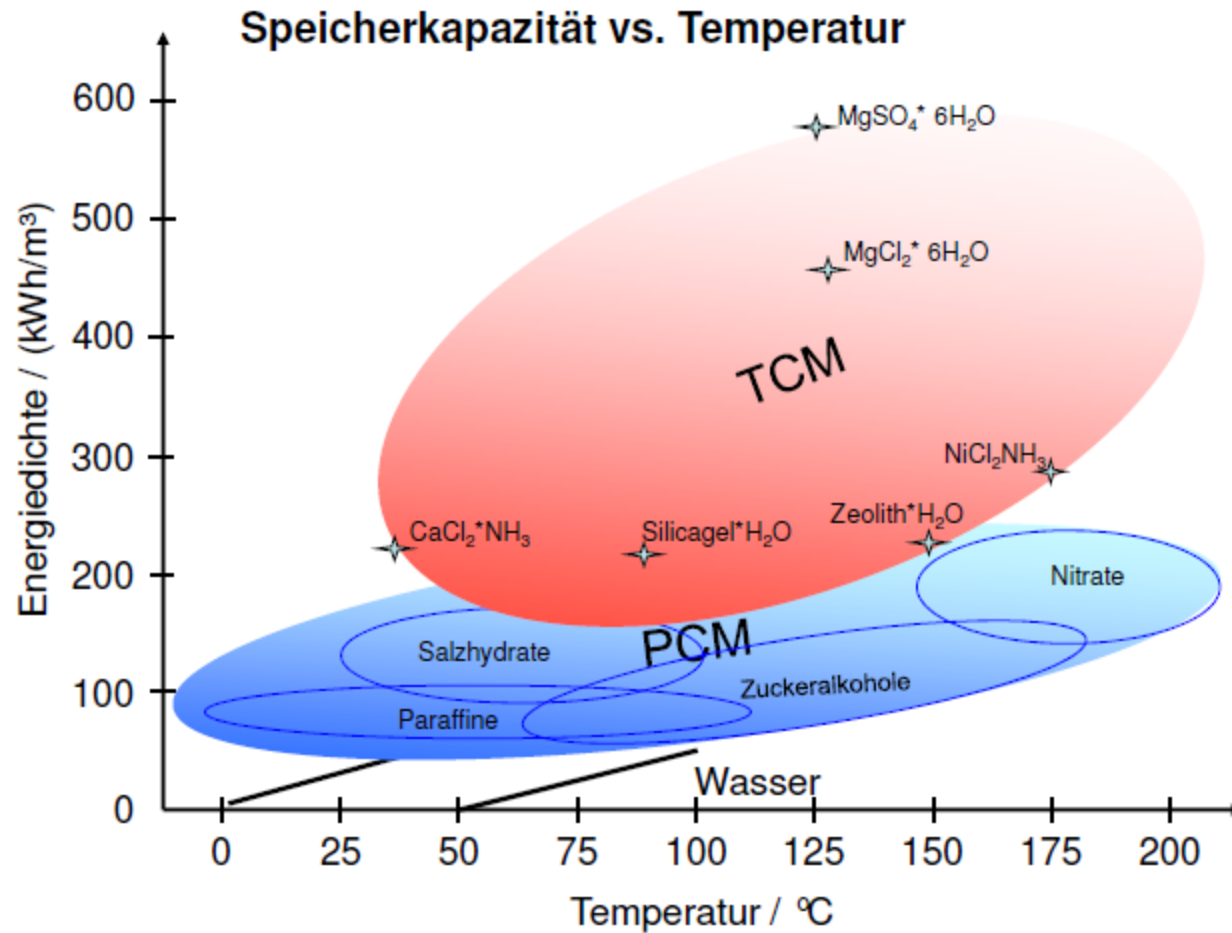
Schwächen:

- komplexe Technologie (Prozessparameter, Reaktordesign, Wärme- und Stofftransport...)

Herausforderungen:

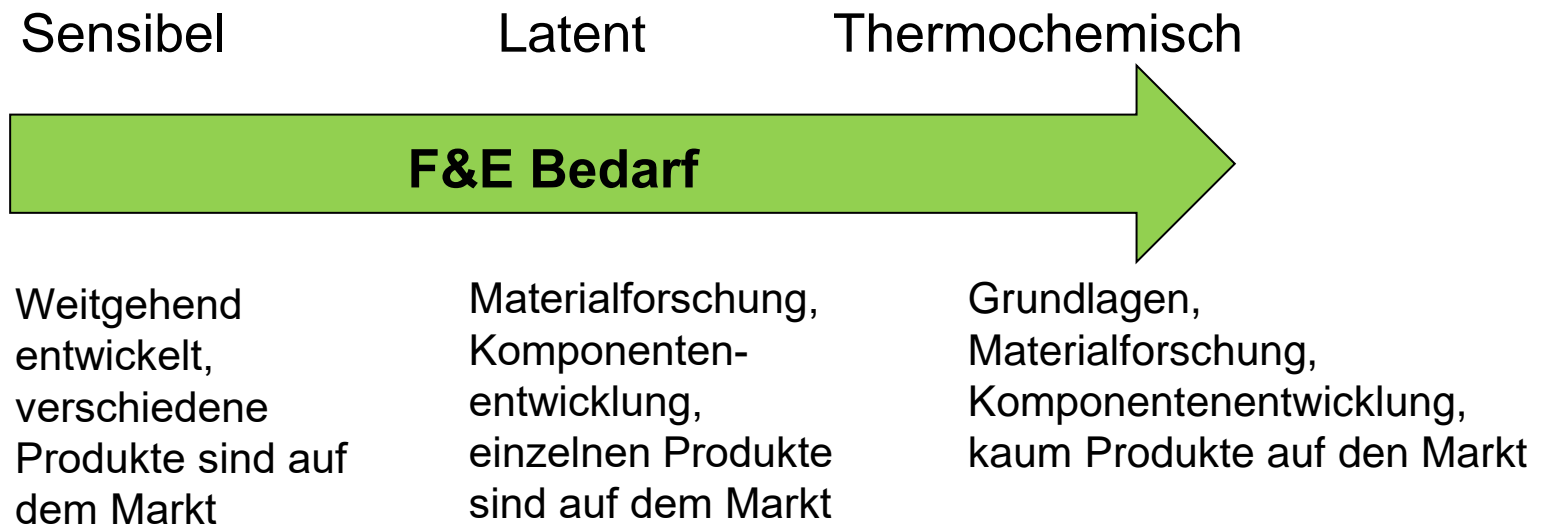
- die starke Abhängigkeit von Umgebungsbedingungen,
- hydrothermale Stabilität der meisten Speichermaterialien

Vergleich thermischer Energiespeichersysteme



Aktueller Stand der Forschung und Entwicklung

- Die verschiedenen Arten thermische Energie zu speichern – sensibel, latent und thermochemisch – sind unterschiedlich weit entwickelt.





---- Ende ---

(WS 21/22)