

Jahresbericht 2003, 15. Dezember 2003

Sorptionsspeicher Sorptionsmaterialien Studie Wärme- & Stoffaustausch

Autor und Koautoren	Paul Gantenbein, Stefan Brunold, Ueli Frei
beauftragte Institution	Institut für Solartechnik SPF der Hochschule Rapperswil HSR
Adresse	Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil
Telefon, E-mail, Internetadresse	055 222 48 21, paul.gantenbein@solarenergy.ch, www.solarenergy.ch
BFE Projekt-/ Vertrags-Nummer	41758 / 87539
Dauer des Projekts	1. 7. 2003 - 31. 12. 2003

ZUSAMMENFASSUNG

Die geschlossene Sorptionsspeicheranlage soll leistungsfähiger gemacht werden. Dazu ist das Sorptionsmodul neu zu gestalten. Die laufenden Studien befassen sich mit dem Design dieses Moduls.

Bei der Dimensionierung des Wärmetauschers im Sorptionsmodul ist die Druck- und Temperatur-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und des Wärmeübergangs zu berücksichtigen. Dies führte zu einem Spiralfinen-Wärmetauscher mit entsprechender Oberflächenbehandlung und einer Fläche von 1.8 m².

Durch Messungen der Stoffübergangszone an den Stoffpaaren Aktivkohle und Alkohol und an weiteren Paarungen wie Silicagel und Wasser kann die Geometrie des Wärmetauschers festgelegt werden.

Ein erster nationaler und internationaler Informationsaustausch hat im Rahmen eines Treffens zum IEA Tasks 32 stattgefunden.

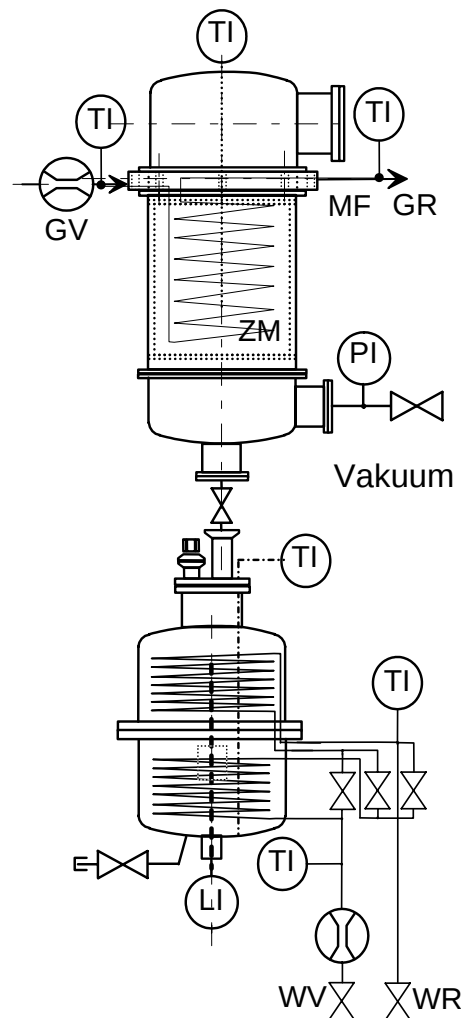
Die Arbeiten zur Anwendung von Sorptionsmaterialien in der thermischen Solartechnik werden weiter verfolgt.

Projektziele

Die Leistung eines Sorptionsspeichers hängt von den verwendeten Materialien, den zur Verfügung stehenden Wärmequellen und der Wahl des Systemtyps ab. Für eine geschlossene Sorptionsspeicheranlage, die Wärme und Kälte liefern kann, wird ein leistungsfähiges Sorptionsmodul gebaut. Da der Prozess beim Partialdruck des Lösungsmittels abläuft sind die Bauteile des Systems in Vakuumausführung. Bei Verwendung fester Sorptionsmaterialien ist der Druckverlust des durch das Sorptionsmaterial strömenden Sorbents zu berücksichtigen.

Weiterhin wird in regelmässig durchgeführten Literaturrecherchen nach neuen Sorptionsmaterialien gesucht.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse



Voraussetzungen – die aufgebaute Anlage:

Die geschlossene Sorptionsspeicheranlage wurde im letzten Jahr aufgebaut [1]. In Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der Anlage zu sehen. Als Sorptionsmaterial wurden bis jetzt Silicagel und Zeolith (UETIKON 720) mit einer Körnung von 1 – 3 mm eingesetzt. In einem späteren Zeitpunkt soll auch Aktivkohle mit einem Alkohol als Lösungsmittel eingesetzt werden können [1].

Fig. 1: Schematischer Aufbau der Sorptionsspeicheranlage. Oben ist das Sorptionsmodul (ZM) und unten ist die Wasser-/Lösungsmittelvorlage. Im Sorptionsmodul ist ein Spiralfine-Wärmetauscher und in der Wasservorlage ist ein Spiralschlauch-Wärmetauscher eingebaut.

Bezeichnungen: TI, PI, LI: Temperatur-, Druck-, Niveaufühler. GV/GR: Glykolvorlauf / Glykolrücklauf; erster externer Kreislauf. WV, WR: Wasservorlauf / Wasserrücklauf; zweiter externer Kreislauf (Thermostatbad). MF: Messflansch.

Apparate und Komponenten

Nachdem die Wahl der Materialien mit Feststoff (Silicagel, Zeolith, Aktivkohle) und Flüssigkeit/Dampf (entsalztes Wasser, Alkohole) getroffen ist, müssen die zentralen Probleme des Wärme- und Stofftransports gelöst werden.

Wärme- und Stofftransport

Um eine optimale Nutzung der Wärmeenergie zu erzielen, sind entsprechende Massnahmen zum guten Wärme- und Stofftransport zu treffen.

Die von einem Wärmetauscher übertragene Wärmemenge q wird mit dem Ausdruck $q = \alpha \cdot A \cdot \Delta T$ formuliert (α = Wärmeübergangszahl, A = Fläche, ΔT = Temperaturdifferenz). Damit ist eine hohe Wärmemenge übertragbar, wenn α , A und ΔT gross sind. In unserem Fall ist ΔT vom System Wasser - Sorptionsmaterial und von den äusseren Wärmequellen (Solaranlage) abhängig. Die Wärmeaustauschfläche A kann aus Platz Gründen nicht beliebig gross gemacht werden, weil sonst kein Sorptionsmaterial oder Wasser mehr Platz hat. Der Abschätzungen für Wärmeleitzahlen (λ_{bed}) und Wärmeübergangskoeffizienten (α_{ws}), unter Berücksichtigung der Übertragung von Wärmeenergie durch Leitung und Strahlung, kommt daher zentrale Bedeutung zu [2, 3, 4, 5, 6]. Dies wurde aber im letzten Bericht schon dargelegt [1].

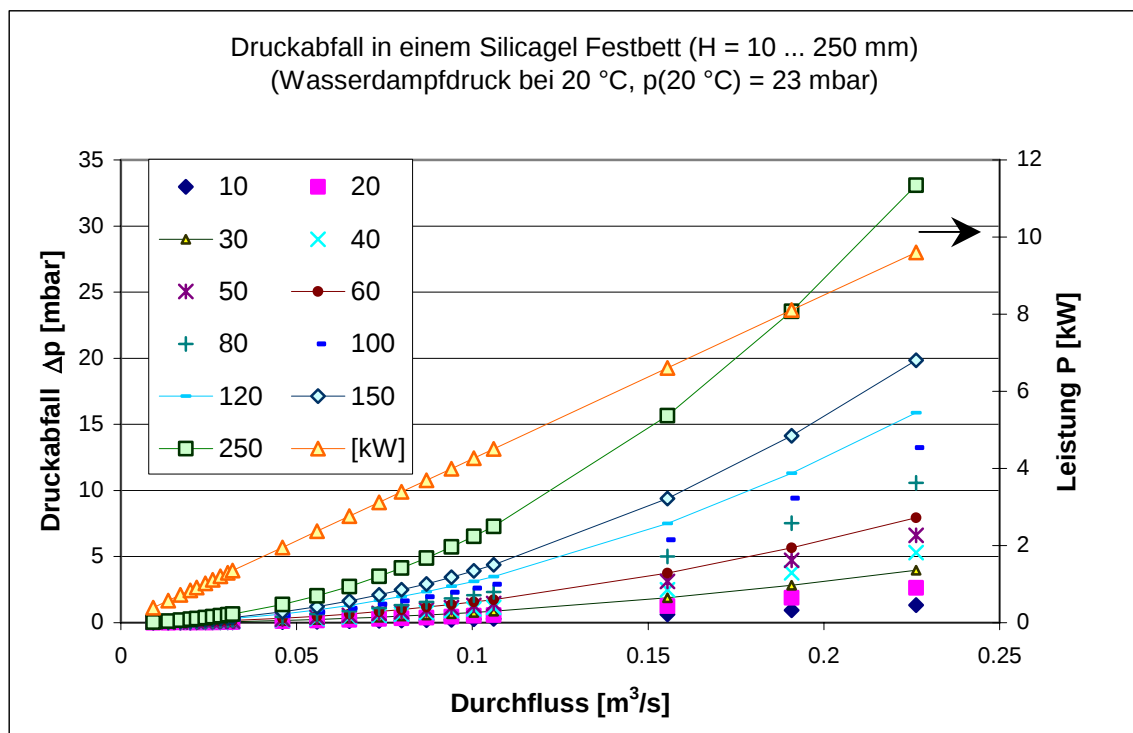


Fig. 2 Druckverlust in einer Silicagel Schüttung mit rundem Querschnitt ($D = 0.3\text{ m}$) in Abhängigkeit des Durchströmvolumens. Auf der rechten Skala ist die Leistung angegeben, für den Fall, dass der gesamte Wasserdampf adsorbiert wird.

Der Druckverlust in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit / des Durchströmvolumens ist in Fig. 2 angegeben. Auf der rechten Abszisse ist für den Fall, dass es sich um Wasserdampf handelt und dieser vollständig adsorbiert wird, die theoretisch mögliche Leistung angegeben.

In Fig. 3 ist die schematische Darstellung der Stoffübergangszone (engl. mass transfer zone = MTZ) in einer granularen Schüttung. Je nach Breite dieser Zone (C_{max} bis C_{min}) hat dies

Konsequenzen auf die Konstruktion des Sorptionsmoduls und den darin eingebetteten Wärmetauscher.

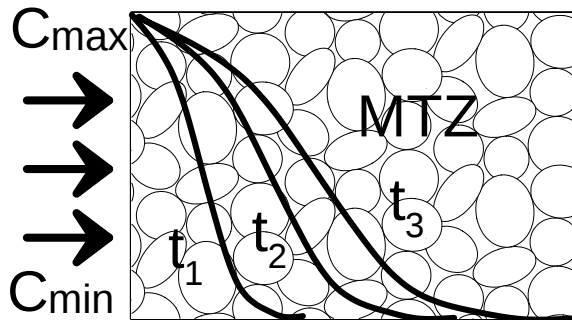


Fig. 3: Schematische Darstellung einer Granulat Schüttung. Von links tritt Lösungsmitteldampf in die Schüttung ein und wird bis zur Sättigung (C_{max}) vom Granulat adsorbiert. Die Linien deuten Sättigungskurven $C(t, z)$ (mass transfer zone = MTZ) in Abhängigkeit von der Zeit t ($t_1 < t_2 < t_3$) und dem Ort z in der Schüttung an.

Sorptionsmodul

Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Sorptionsmaterialien sowie der tiefe Wärmeübergangskoeffizient vom Sorptionsmaterial auf eine Wärmetauscheroberfläche führt auf die Konstruktion eines „Spiralfinen Wärmetauschers“. Dieser muss eine grosse Oberfläche haben und einen niedrigen Abstand des Sorptionsmaterials von den Energie übertragenden Oberflächen [6, 7]. In Fig. 4 und Fig. 5 sind Teilergebnisse einer Studie zur Bauform dargestellt. Die Gestaltung der Geometrie geht mit Messungen der Stoffübergangszone (MTZ) einher.

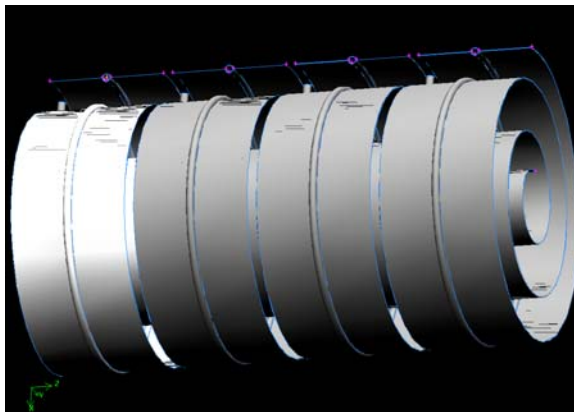


Fig. 4: Studie zum Spiralfinen Wärmetauscher aus Kupfer. Der Wärmetauscher hat 4 in Spiral Form gewickelte Kupferblechstreifen. Die Kupfer Oberfläche wird bezüglich der Strahlungseigenschaften behandelt.

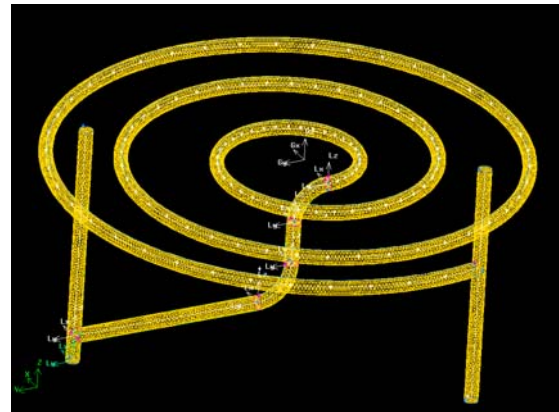


Fig. 5: Darstellung einer wärmeträgerführenden, spiralförmigen Rohrleitung mit den vertikalen Anschlüssen des Spiralfinen Wärmetauschers.

Messung der Bindungsenthalpie verschiedener Sorptionsmaterialien

Die Kombination Sorptionsmaterial und Lösungsmittel ist für die Leistung des Systems entscheidend. Je höher die Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels und je höher die Bindungsenthalpie des Lösungsmittels auf dem Sorptionsmaterial umso höher ist die Leistung im Fall der Nutzung zu Heizzwecken.

In Fig. 6 sind zwei verschiedene Aktivkohletypen abgebildet mit denen Versuche zur Messung der Bindungsenthalpie der Lösungsmittel Azeton, Ethanol und Methanol gemacht wurden. Dies aus folgendem Grund. Die in einem Sorptionsprozess frei werdende Adsorptionenthalpie $\Delta h_A(c, T)$ eines Sorbat - Sorbent Systems ist die Summe von der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_V(c, T)$ des Sorbats und der Bindungsenthalpie $\Delta h_B(c, T)$ des Sorbats auf dem Sorbent:

$$\Delta h_A(c, T) = \Delta h_V(c, T) + \Delta h_B(c, T) \quad (1).$$

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Mit in die Tabelle eingetragen sind die Daten für die Stoffpaare Silicagel – Wasser und Zeolith – Wasser.



Fig. 6: Foto von Aktivkohle Granulat als Sorptionsmaterial, welche in Kombination mit Alkoholen als Sorbat eingesetzt werden kann, links W8x30-3, rechts L40-2 der Firma GUT Gesellschaft für Umwelttechnologie mbH, D-61169 Friedberg-Ockstadt.

Sorbat	Δh_v [kJ/kg]	K33	K47	L40-2	W8x30-3	Silicagel	Zeolith
		Δh_B [kJ/kg]	Δh_B [kJ/kg]	Δh_B [kJ/kg]	Δh_B [kJ/kg]	Δh_B [kJ/kg]	Δh_B [kJ/kg]
Azeton	553	154	207	156	170	-	-
Methanol	110	191	258	240	211	-	-
Ethanol	846	138	145	141	137	-	-
Wasser	2500	-	-	-	-	88	880
Dichte	[kg/m ³]	470+/-20	480+/-30	510+/-25	490+/-20	400 - 700	650

Tabelle 1: Bindungsenthalpie Δh_B gegenüber verschiedenen Alkoholen und Verdampfungsenthalpie Δh_v der verwendeten Alkohole. Aktivkohle als Sorptionsmaterial (Sorbent) in Kombination mit verschiedenen Alkoholen als Sorbat im Vergleich mit Silicagel – Wasser und Zeolith – Wasser. Aktivkohle von GUT Gesellschaft für Umwelttechnologie mbH, D-61169 Friedberg-Ockstadt und Thommen + Co. AG, CH-3295 Rüti bei Büren (K33, K47). Silicagel und Zeolith von ZEOCHEM AG CH-8707 Uetikon.

Zur Veranschaulichung der tiefen Bindungsenthalpie von Wasser auf Silicagel im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie von Wasser ist die Fig 7, welche aus [1] stammt, beigefügt. Die Messungen unterstützen die Aussagen, dass das Stoffsystem Silicagel – Wasser zur Kühlung sehr geeignet ist [7].

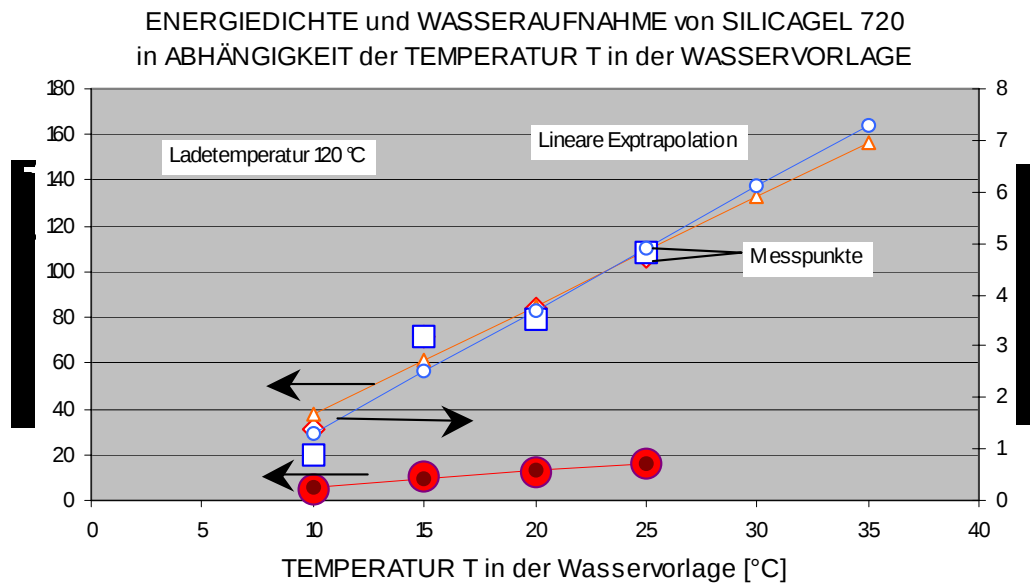


Fig. 7: Energiedichte (Quadrat Symbole) und Wasseraufnahme (Diamant Symbole) in einer Silicagel Schüttung in Abhängigkeit von der Wassertemperatur in der Wasservorlage und einer Lade- bzw. Desorptionstemperatur von 120 °C. Die runden Punkte zeigen die netto Energiedichte. Dies ist die aus dem Speicher entzogene Energie minus die der Wasservorlage zugeführte Energie, bezogen auf das Volumen des Sorptionsmaterials (inkl. Wärmetauscher). Die lineare Extrapolation zeigt, bei welcher Temperatur in der Wasservorlage die Wärme nachgeführt werden muss um die Werte gemäss Literatur zu erreichen [1, 8].

Messung der Stoffübergangszone verschiedener Sorptionsmaterialien in Luft

Eine hohe Leistung kann nur dann erreicht werden, wenn es gelingt den Stoff- und Wärmetransport im Sorptionsmodul zu kontrollieren. Da die beiden Effekte gekoppelt sind, ist ein Kompromiss zu finden. Wie oben erwähnt ist im granularen Festbett unter Vakuum die Wärmeübertragung erschwert. Eine Optimierung der eingesetzten Granulat Menge und dessen Anordnung um die Wärme zu- und abführende Oberfläche des Wärmetauschers muss durchgeführt werden.

Dazu wurden Stoffübergangszonen an Aktivkohle K47 mit den Lösungsmitteln Methanol und Azeton gemessen. In Fig. 8 ist der Verlauf der Temperatur an verschiedenen Stellen in der Festbett Säule in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Positionen der Temperaturfühler sind, T1 am Eintritt, T3 3 cm über T1, T4 6 cm über T1, T5 9 cm über T1.

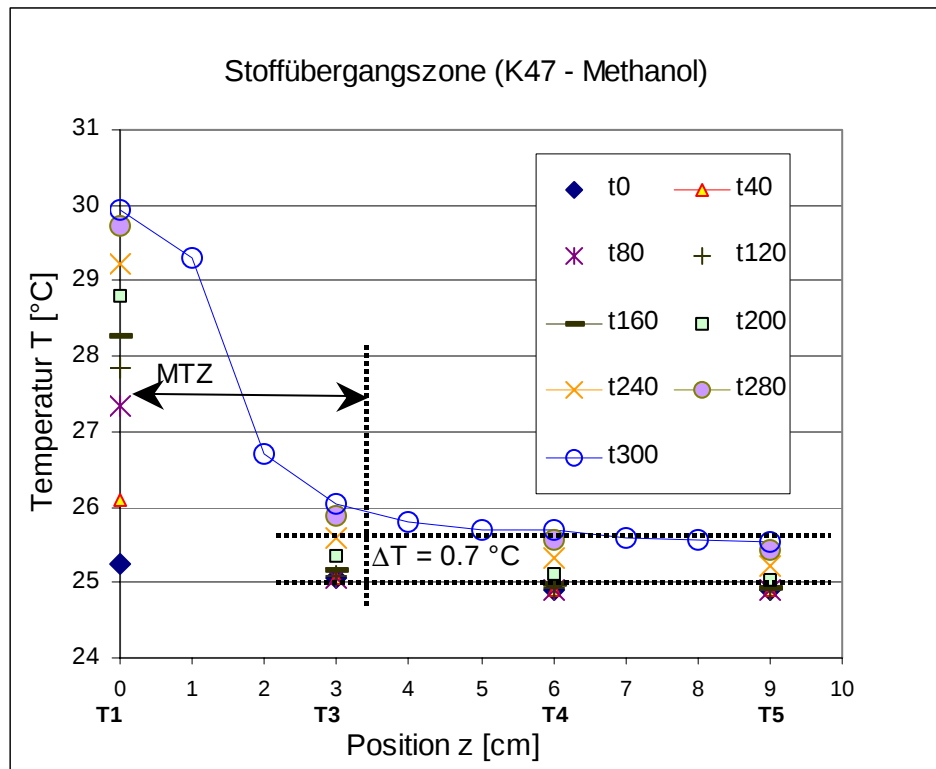


Fig. 8: Stoffübergangszone bei der Stoffpaarung Aktivkohle K47 und Methanol, gemessen in „stehender“ Luft. Nur Methanoldampf durchströmt auf Grund des Dampfdruckunterschieds die Aktivkohle Granulat Säule. Die Länge der Stoffübergangszone (MTZ) ist im Bereich von 3 cm bis 4 cm. Es wird eine direkte Korrelation zwischen der gemessenen Temperatur an den Punkten T1 bis T5 und der adsorbierten Methanol Menge auf der Aktivkohle vorausgesetzt. Die Kreise sind den Messdaten bei einer Zeit von 5 Min. angepasst.

Für das Stoffpaar Aktivkohle K47 und Methanol beträgt die Stoffübergangszone (MTZ) 3 cm bis 4 cm. Mit rund 3 cm wurde eine vergleichbare MTZ beim Stoffpaar K47 und Azeton gemessen. Um nun eine Übertragung auf die Laborapparatur machen zu können, sind weitere Messungen dieser Art unter Vakuum durch zu führen.

Nationale Zusammenarbeit

In der laufenden Projektphase waren keine Arbeiten mit nationalen Partnern vorgesehen. In Zukunft jedoch soll im Rahmen des IEA Task 32 „Storage concepts for solar buildings“ im Bereich Solar Heating & Cooling mit inländischen Instituten zusammen gearbeitet werden

Internationale Zusammenarbeit

Im Rahmen des IEA Task 32 „Storage concepts for solar buildings“ im Bereich Solar Heating & Cooling fand ein erster Informationsaustausch mit ausländischen Instituten statt.

Bewertung 2003 und Ausblick 2004

Zur Beurteilung von weiteren Sorptionsmaterialien, die in der Laboranlage zum Einsatz kommen sollen, sind deren Stoffdaten aus der Literatur oder von möglichen Lieferanten zu besorgen. Die Beurteilungsmethoden werden aus der Literatur erarbeitet. Mit neuen, leistungsfähigeren Feststoff Materialien könnten bessere Resultate als die erreichten erzielt werden. Eine Erweiterung auf flüssige Sorptionsmaterialien wäre ebenfalls denkbar [9]. Trotz den vorhandenen Veröffentlichungen über die Anwendung von Sorptionsmaterialien, vor allem in der Kältetechnik, liegen nicht alle den Prozess bestimmenden Daten in der nötigen Genauigkeit vor. Wir werden daher eine Methode zur Bestimmung des Temperaturanstiegs und der Bindungsenthalpie von Sorbat an Sorbens erarbeiten müssen.

Zur besseren Entnahme der Wärme aus dem Sorptionsmodul und der Wasservorlage sind weitere Entwicklungen an den Wärmeübertragern notwendig [2, 3, 4, 5, 6]. So ist eine Änderung der Anschlüsse für den Eintritt und den Austritt des Wärmeträgermediums am Wärmeübertrager im Sorptionmodul notwendig. Insbesondere muss für den Einsatz von Aktivkohle mit den Lösungsmitteln wie Methanol oder Ethanol die Oberfläche des Wärmeübertragers entsprechend anders als wie bisher behandelt sein, dass die Wärmeübertragung durch Strahlung weiterhin erfolgen kann. Die Geometrie des Sorptionsmoduls ist den Anforderungen besser anzupassen. Die notwendigen Arbeiten dazu werden durchgeführt.

Eine internationale Zusammenarbeit ist im Rahmen des IEA Tasks 32 „Storage concepts for solar buildings“ im Bereich Solar Heating & Cooling aufgenommen worden. Dieser Task wird von Jean-Christophe Hadorn geleitet und gibt uns die Möglichkeit zum Austausch von Daten und Ideen mit nationalen und internationalen Partnern. Für unsere Arbeit wird dies sehr fruchtbar sein.

Nachfolgend werden Überlegungen im Zusammenhang mit dem IEA Task angestellt:

Geschlossener Systemtyp: In der geschlossenen Sorptionsapparatur können wir Versuche mit verschiedenen Sorptionsmaterialien und Sorbaten durchführen. Mit den gemessenen Temperaturen und Volumenströmen sind die Energien quantifizierbar. Zur Evaluation von Stoffpaaren (Sorbit & Sorbent) für den Einsatz in Sorptionsspeichern (Sorptionswärmepumpen) wird eine kleine Hilfsapparatur aufgebaut werden.

Der Systemtyp eignet sich als „Speicher“ (bzw. als Sorptionswärmepumpe) für Wärmeenergie. Die Verdampfungsenthalpie kann (muss) dem System bei tiefer Temperatur (z. B. 10 - 20 °C) zugeführt werden.

Offener Systemtyp: Je nach Ergebnissen aus dem Subtask A muss auch ein offenes, mit Luft arbeitendes System in Betracht gezogen werden. Dieser Systemtyp hat im Allgemeinen den Vorteil bei tieferen Temperaturen (Regeneration) betrieben werden zu können (s. dazu ein mit LiCl-Lösung & Luft betriebenes System [9]) und die Verdampfungsenthalpie des Wasserdampfes (Sorbit) aus der Umgebungsluft steht dem System bereits zur Verfügung. Da in den Übergangszeiten und im Winter i.A. nur geringe Feuchtigkeiten der Luft herrschen, wird dieses System sich eher dazu eignen im Sommer zu kühlen, wenn genügend Feuchtigkeit zur Verfügung steht. „Kälteenergie“ wird in diesem Systemtyp in Form von höher konzentrierter Salzlösung gespeichert.

Referenzen

- [1] **Sorptionspeicher – Aufbau und Inbetriebnahme der Laboranlage** Schlussbericht 2003, P. Gantenbein et al., ENET Publikationen – Thermische Speicherung.
- [2] **Experimental investigation of a silica gel – water adsorption refrigeration cycle – the influence of operating conditions on cooling output and COP.** E. C. Boelman, B. B. Saha, T. Kashiwagi. ASHRAE Transactions, vol. 101, part 2, 1995, p. 358.
- [3] **Heat Transfer to Packed and Stirred Beds from the Surface of Immersed Bodies.** E. U. Schlünder, Chem. Eng. Process., 18 (1984) 31-53.
- [4] **VDI-WÄRMEATLAS Recherchieren – Berechnen –Konstruieren.** Herausgeber: Verein Deutscher Ingenieure, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [5] **Europäische Patentanmeldung EP 1 180 650 A1.** Adsorber-/Desorber-Wärmetauscher. Veröffentlichungstag: 20. 02. 2002 Patentblatt 2002/08. Anmelder: Vaillant GmbH, 42859 Remscheid (DE).
- [6] **Design and testing of an automobile waste heat adsorption cooling system.** L. Z. Zhang, Applied Thermal Engineering 20 (2000) 103-114.
- [7] **Finalisation de l'étude des systèmes de réfrigération solaire à adsorption silicagel – eau.** C. Hildebrand, Ph. Dind, Ecole d'Ingénieur du Canton de Vaud, CH-1400 Yverdon-les-Bains, Rapport final 2002.
- [8] **Sorptionsspeicher – Langzeitspeicherung von Wärme mit hohen Energiedichten.** G. Purkarthofer, 6. Internationales Symposium für Sonnenenergienutzung „GLEISDORF SOLAR 2002“, 16. bis 19. Oktober 2002, Gleisdorf Österreich.
- [9] **Advanced Commercial Liquid-Desiccant Technology Development Study.** A. Lowenstein, S. Slayzak, J. Ryan, A. Pesaran, NREL/TP-550-24688, Nov. 1998. DRYKOR Klimageräte, vertreten durch ECOPAC AG CH-8704 Herrliberg.