



SORPTIONSSPEICHER

LEISTUNG / DURCKVERLUST / BETRIEBSART

Jahresbericht 2006

Autor und Koautoren	P. Gantenbein, A. Luzzi
beauftragte Institution	Institut für Solartechnik SPF
Adresse	Hochschule für Technik HSR, Oberseestr. 10, 8640 Rapperswil
Telefon, E-mail, Internetadresse	+41 55 222 48 21, info@solarenergy.ch , www.solarenergy.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	100809 / 150938
BFE-Projektleiter	Jean-Christophe Hadorn
Dauer des Projekts	1.7.2003 – 31.12.2006
Datum	15.12.2006

ZUSAMMENFASSUNG

In einem Adsorptions-System, mit granularer Festbett-Schüttung, ist nach einer Adsorptionszeit von 5 bis 7 Minuten der Dampfdruck $p(T, c_{\text{Sorbent}})$ des Sorbents Wasser im Gleichgewicht mit dem Dampfdruck $p(T)$ des Sorbates bzw. dem Wasserdampf adsorbiert auf dem Sorbent. Ein Adsorptionsspeicher / Wärmepumpenspeicher mit granularer Festbett-Schüttung hat daher hinsichtlich der Leistung eine optimale Zykluszeit in diesem Zeitbereich. Er erreicht in diesem Zeitabschnitt die höchste Heiz- und Kühlleistung. Bezogen auf die Anströmfläche des Festbettes hat Silicagel 490 eine Heiz-/Kühlleistungsdichte von 6.4 kW/m^2 und Zeolith 13 X eine von 9.5 kW/m^2 , je bei einer Wassertemperatur von 22°C ($p=24.8 \text{ mbar}$). Ab einer Zykluszeit $t > \frac{1}{2}$ Tag sinkt die Leistung auf wenige % des Anfangswertes ab. Das Temperaturniveau für kontinuierlichen Betrieb kann nur mit entsprechender Leistungsregelung gehalten werden.

Um auch nach der Sättigung der Sorbent-Oberfläche eine hohe Leistung des Systems zu haben ist ein grossporiges Sorbent notwendig. Eine hohe Energiedichte wird aber mit einem kleinporigen Sorbent erreicht. Diese gegenläufigen Forderungen führen zu einem Kompromiss bzw. zu Einschränkungen der Systemanforderungen.

Die Geschwindigkeit u_c der Beladungsfront durch die Festbettschüttung steigt mit dem Durchmesser d der Zeolith-Kugeln und dem Druck $p(T)$ im Wassertank. Die höchste (tiefste) Geschwindigkeit $u_c = 6.5 \text{ mm/s}$ ($u_c = 0.9 \text{ mm/s}$) wird in der Kugelschüttung mit $d = 2.5 \text{ mm}$ ($d = 1 \text{ mm}$) und einem Dampfdruck $p(T = 25^\circ\text{C}) = 30 \text{ mbar}$ ($p(T = 15^\circ\text{C}) = 16 \text{ mbar}$) gemessen.

Die erreichten Resultate wurden am IEA Task 32 Treffen im Mai 2006 in Stockton (USA) präsentiert. Ebenfalls wurden Teile dieser Resultate an der ECOSTOCK 2006 Konferenz in Stockton publiziert.

In den folgenden Arbeiten werden das Thema der Systemkonfiguration und der Geometrie des Festbettes, welche die Leistung und die Energiedichte des Systems bestimmen, weiter bearbeitet und optimiert.

Projektziele

Der solare Deckungsgrad des thermischen Energiebedarfs eines Hauses soll mit einem solar betriebenen Sorptionsspeicher / Wärmepumpenspeicher erhöht werden.

In regelmässig durchgeführten Literaturrecherchen wird nach neuen Sorptionsmaterialien, Komponenten und Systemkonfigurationen gesucht, sowie die weltweiten Aktivitäten im Bereich der Sorptionswärmepumpen und der Sorptionswärmespeicher von Instituten und Firmen verfolgt.

Sorptionsprozess und Systemaufbau

Das Sorptionsmodul eines Sorptionsspeichers besteht aus einem Sorbent aufnehmenden Wärmeübertrager, einem Kondensator und einem Sorbattank mit integriertem Wärmetauscher.

Die Leistung eines Sorptionsspeichers hängt von den zur Verfügung stehenden Wärmequellen, der Wahl des Systemtyps, den verwendeten Materialien und der Gestaltung der Systembauteile ab. In Fig. 1 ist eine thermische Solaranlage mit integriertem Sorptionsspeicher schematisch dargestellt.

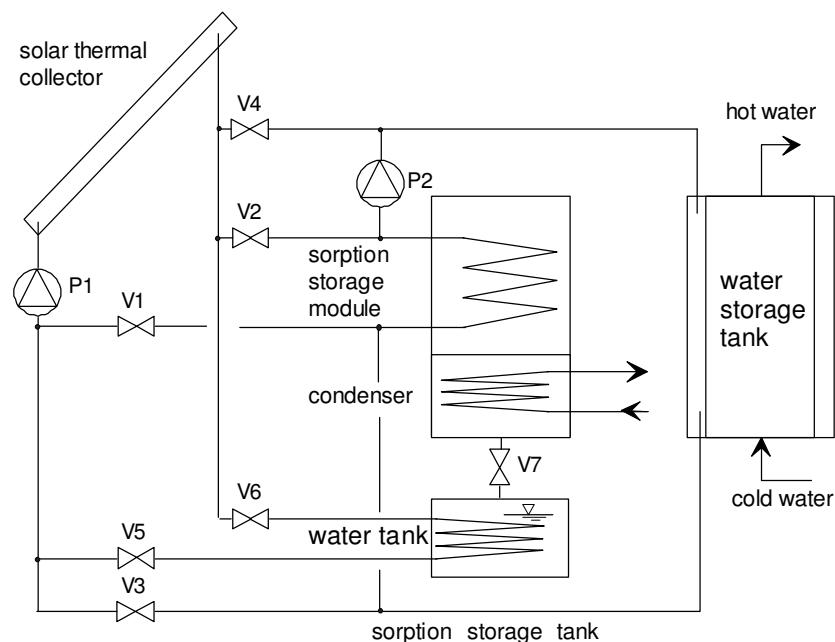


Fig. 1: Schematische Darstellung eines geschlossenen Sorptionsspeichers, der in eine thermische Solaranlage integriert ist.

Der Wärmetauscher im Wassertank des Speichers kann über die Ventile V5 und V6 auch an einer anderen Wärmequelle als dem Sonnenkollektor angeschlossen werden. Diese Wärmequelle kann z.B. auch ein zu kühlender Raum eines Gebäudes sein.

In Fig. 2: sind die für den Aufbau eines Sorptionsspeichers notwendigen Apparate abgebildet. Dabei handelt es sich um Beispiele, von welchen einzelne am SPF zu Forschungszwecken eingesetzt werden. Als Wärmequelle bei der obersten Temperatur $T_{\max}$ ist ein Solarkollektor vorgesehen.

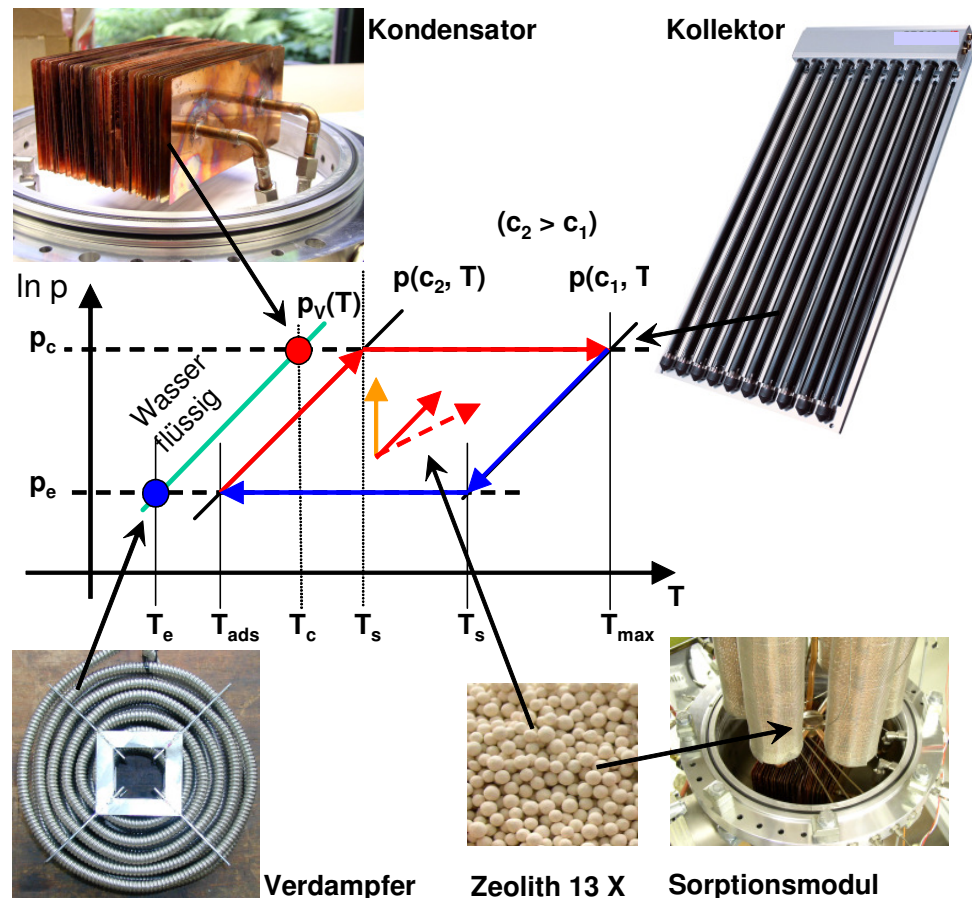


Fig. 2: Fotos der Apparate zum Aufbau eines Sorptionsspeichers. Die von den Apparaten ausgehenden Pfeile zeigen auf den Arbeitspunkt bzw. den Arbeitsbereich (Temperatur T , Druck p) im schematischen T - $\ln(p)$ Diagramm des verwendeten Stoffpaares hin. Die thermische Energie bei der oberen Temperatur $T_{\max}$ wird von einem Solarkollektor bereitgestellt. Der Kondensator arbeitet bei der mittleren Temperatur T_c und bei T_e wird das Sorbat Wasser verdampft. Der Sorbent (hier Zeolith 13 X) arbeitet im Temperatur- und Druckbereich $T_{\text{ads}}/p_e - T_{\max}/p_c$. Die zum Betrieb eines Sorptionsspeichers notwendigen drei Wärmequellen $[Q(T_{\max}), Q(T_e)]$ und -Senken $[Q(T_c)]$ haben die Temperaturen T_i ($i = \max, c, e$).

In einem geschlossenen System läuft der Prozess beim Partialdruck des Wassers (Sorbate) ab. Die Hauptelemente des Systems sind daher in Vakuumausführung gebaut. Die Leckrate der Vakuumanlage muss so klein wie möglich sein, da der Stoff- und Wärmetransport durch nicht kondensierbare Gase mehrheitlich negativ beeinflusst wird. Bei Verwendung fester Sorptionsmaterialien ist der Druckverlust des durch das Sorptionsmaterial strömenden Wasserdampfs zu berücksichtigen. Der maximal zur Verfügung stehende Druckunterschied entspricht dem Wasserdampfdruck im Wassertank.

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

Das Sorptionsmodul und die darin ablaufenden Stoff- und Wärmetransporte sind leistungsbestimmend. Da die Leistung des Speicher bzw. der Temperaturlift bei Betrieb über mehrere Stunden sinkt [1] wurden in der Berichtsperiode daher die früher durchgeführten Masse- m und Temperaturmessungen T in Funktion der Zeit t im Hinblick auf einen Betrieb über einen Zeitraum von mehreren Stunden analysiert und eine weitere Druckverluststrecke mit einer grösseren Festbettlänge aufgebaut. Dieses Experiment mit der Druckverluststrecke soll Entscheidungshilfen zur optimierten Betriebsart des Sys-

tems und zur Skalierung des in „Kilogramm-Massstab“ aufgebauten Laborsystems auf ein grösseres System liefern.

Experimenteller Aufbau

Die vorhandene Vakuumapparatur (geschlossenes System) wurde für die Messungen der Wasseraufnahme und der Temperaturprofile abgeändert. In Fig. 3 ist eine schematische Darstellung der Messanordnung zu sehen. Als Sorbent wurden in den Versuchen Silicagel (UETIKON 490) mit einer Korngrößenverteilung von 3 – 6 mm und Zeolith 13 X mit einer Korngrößenverteilung von 1 – 2 mm eingesetzt. Die das Sorbent aufnehmende, auf einer Seite vakuumdicht geschweisste Stahlbüchse (ZM) hat einen Durchmesser von 0.1 m und eine Länge von 0.15 m. Als Sorbat wurde Wasser verwendet [1].

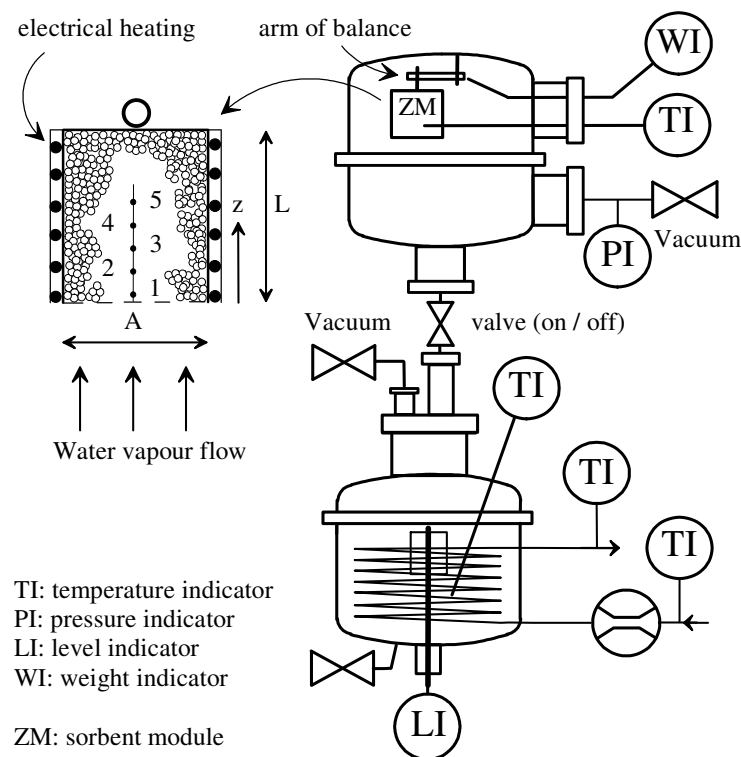


Fig. 3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus mit zwei Vakuumkammern zur Messung der zeitabhängigen Adsorption von Wasserdampf in einem Festbett aus Zeolith 13 X oder Silicagel 490 in einem geschlossenen System. Die obere Kammer enthält das an einem Waagebalken aufgehängte Festbett. Die untere Kammer enthält das Sorbat Wasser.

Die Leistung des Speichers bzw. der Temperaturluft sinkt bei Betrieb über mehrere Stunden [1]. Zur Quantifizierung dieses Effektes wurde eine weitere Druckverluststrecke aufgebaut. In Fig. 4 ist eine schematische Darstellung dieser Druckverluststrecke mit den Positionen für die Druck- (PI) und Temperatursensoren (TI) dargestellt. Die gesamte Länge der Druckverluststrecke beträgt 40 cm. Für die Messungen ist Zeolith 13 X mit einer mittleren Korngröße von 1 - 2 mm eingesetzt worden.

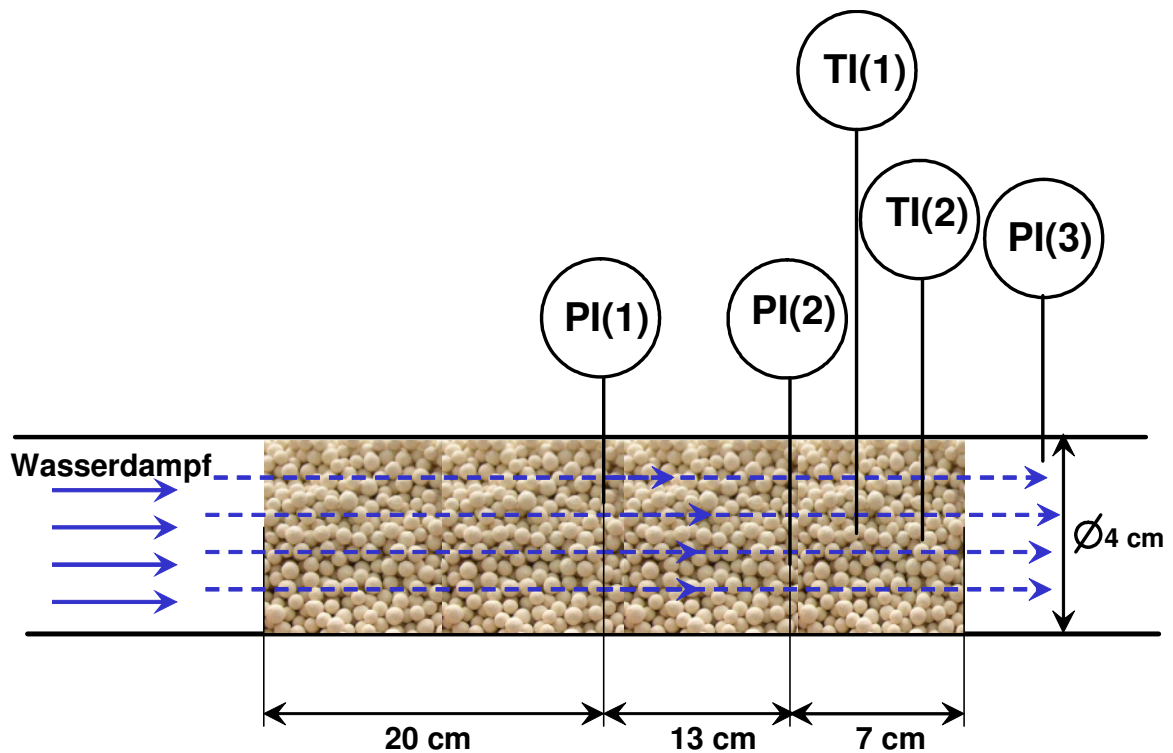


Fig. 4: Schematische Darstellung der Druckverluststrecke mit Druck- (PI) und Temperatursensoren (TI). Das Sorbat Wasserdampf strömt von links in die Messanordnung ein.

Messungen und Resultate

Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Messung der elektrischen Spannung U in Abhängigkeit von der Zeit t am Waagebalken bzw. der Masse $m(t)$ mit Silicagel 490, bei einer Wassertemperatur $T = 22\text{ °C}$ im Wassertank, ist in den Fig. 5 und Fig. 7 für unterschiedlich lange Zeitabschnitte dargestellt. Verschiedene Steigungen dm/dt der Messkurve treten auf. Im Bereich bis $t = 300\text{ s}$ ist $dm/dt = 2 \times 10^{-2}\text{ g/s}$ und im Bereich $t = 300\text{ s}$ bis ca. $t = 3200\text{ s}$ ist $dm/dt = 1.7 \times 10^{-3}\text{ g/s}$ (Fig. 5). Zeolith 13 X zeigt ein vergleichbares Verhalten. Die Messung $U(t)$ bzw. $m(t)$ an diesem Sorptionsmaterial, bei einer Wassertemperatur $T = 22\text{ °C}$ im Wassertank, ist in den Fig. 6 und Fig. 8 dargestellt. Eine Änderung der Steigung dm/dt ist erst bei $t = 400\text{ s}$ messbar (Fig. 6). Mit $dm/dt = 3 \times 10^{-2}\text{ g/s}$ ist am Anfang die Steigung 1.5 x höher als bei Silicagel 490. Im folgenden Zeitabschnitt der Adsorption ist die Adsorptionsgeschwindigkeit $dm/dt = 5 \times 10^{-3}\text{ g/s}$, [2].

Silicagel 490 hat bei einer Messzeit von $\frac{1}{2}$ Tag bis zu 1 Tag eine Adsorptionsgeschwindigkeit $dm/dt = 2.8 \times 10^{-4}\text{ g/s}$, s. Fig. 7. Dieser Wert ist zwei Größenordnungen kleiner als in den ersten 300 s der Adsorption. Das Sorptionsmaterial Zeolith 13 X hat in einem Zeitbereich von ca. 2 h bis 3 h der Adsorption ein $dm/dt = 8.9 \times 10^{-4}\text{ g/s}$ und damit einen rund 34 x kleineren Wert als in den ersten 400 s der Adsorption.

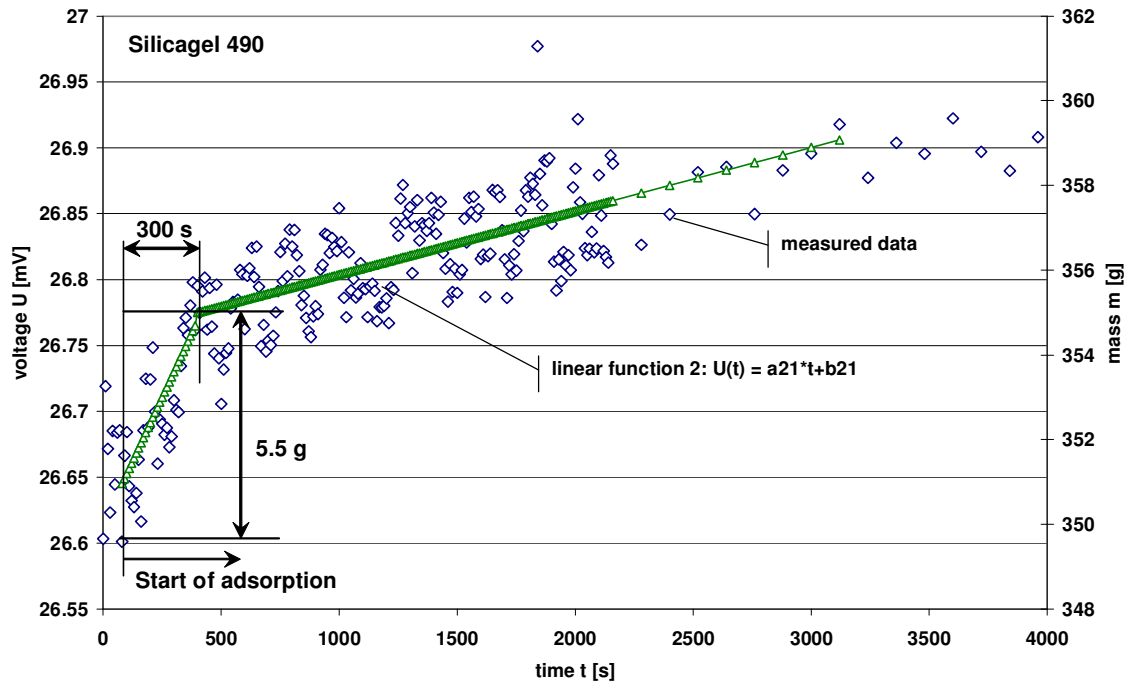


Fig. 5: Zunahme der Masse m in Funktion der Zeit t im Festbett Silicagel 490 durch Adsorption von Wasserdampf bei einem Druck $p(\text{H}_2\text{O}, T=22\text{ }^\circ\text{C}) = 24.8\text{ mbar}$. In den ersten 300 s wurden die Datenpunkte durch eine lineare Funktion (1) mit einer Steigung $dm/dt = 2 \times 10^{-2}\text{ g/s}$ gefittet. Für die Zeit $t > 300\text{ s}$ können die Messpunkte ebenfalls durch eine lineare Funktion (2) mit der Steigung $dm/dt = 1.7 \times 10^{-3}\text{ g/s}$ approximiert werden.

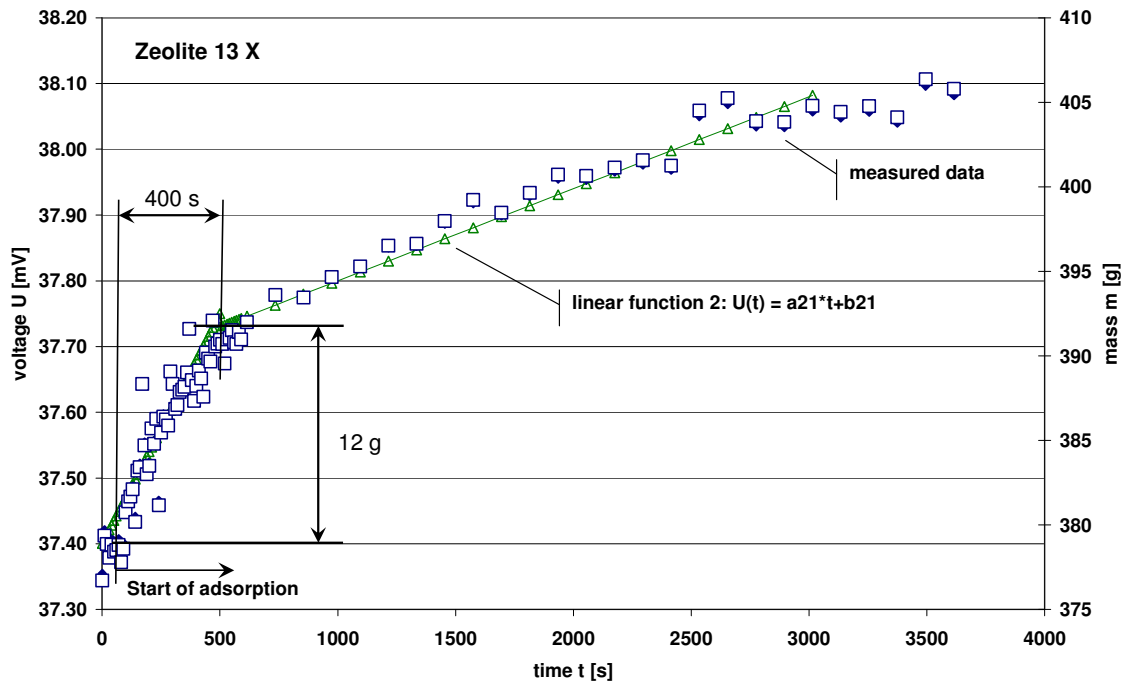


Fig. 6: Zunahme der Masse m in Funktion der Zeit t im Festbett Zeolith 13 X durch Adsorption von Wasserdampf bei einem Druck $p(\text{H}_2\text{O}, T=22\text{ }^\circ\text{C}) = 24.8\text{ mbar}$. In den ersten 400 s wurden die Datenpunkte durch eine lineare Funktion (1) mit einer Steigung $dm/dt = 3 \times 10^{-2}\text{ g/s}$ gefittet. Für die Zeit $t > 400\text{ s}$ können die Messpunkte ebenfalls durch eine lineare Funktion (2) mit der Steigung $dm/dt = 5 \times 10^{-3}\text{ g/s}$ approximiert werden.

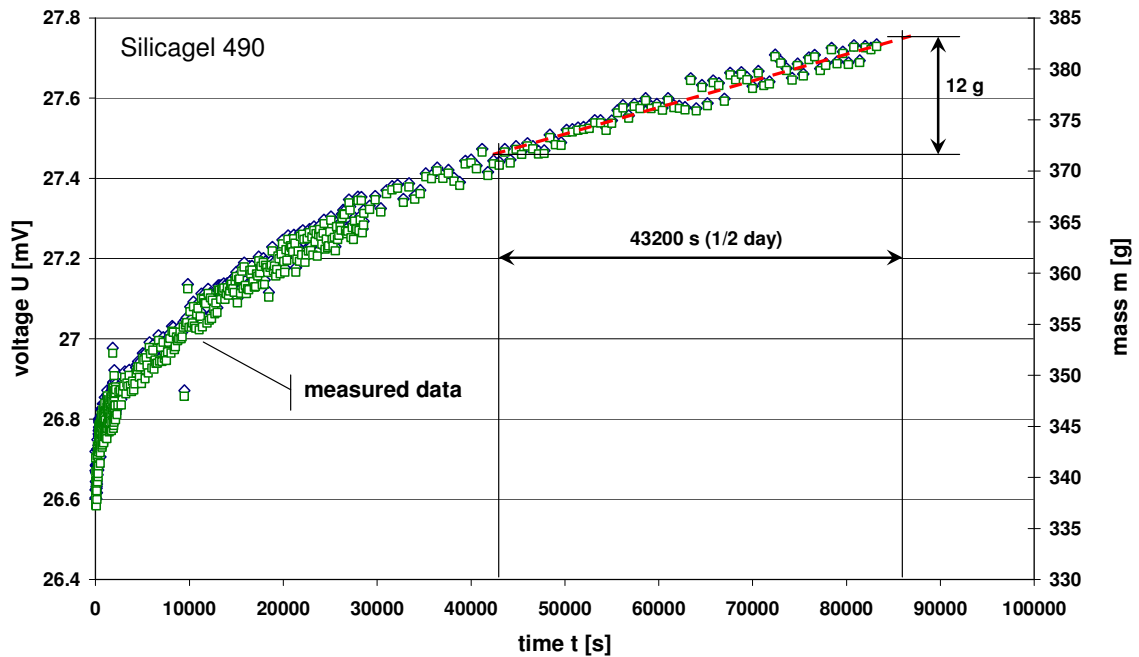


Fig. 7: Zunahme der Masse m in Funktion der Zeit t während der Adsorption von Wasserdampf an Silicagel 490 bei einem Wasserdampfdruck von $p(\text{H}_2\text{O}, T=22^\circ\text{C}) = 24.8 \text{ mbar}$. In der Zeit von 43000 s bis 86000 s (1 Tag) steigt die Masse um 12 g an. Dies entspricht einem $\text{dm}/\text{dt} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ g/s}$ und ist damit zwei Größenordnungen kleiner als in den ersten 300 s der Adsorption, s. Fig. 5.

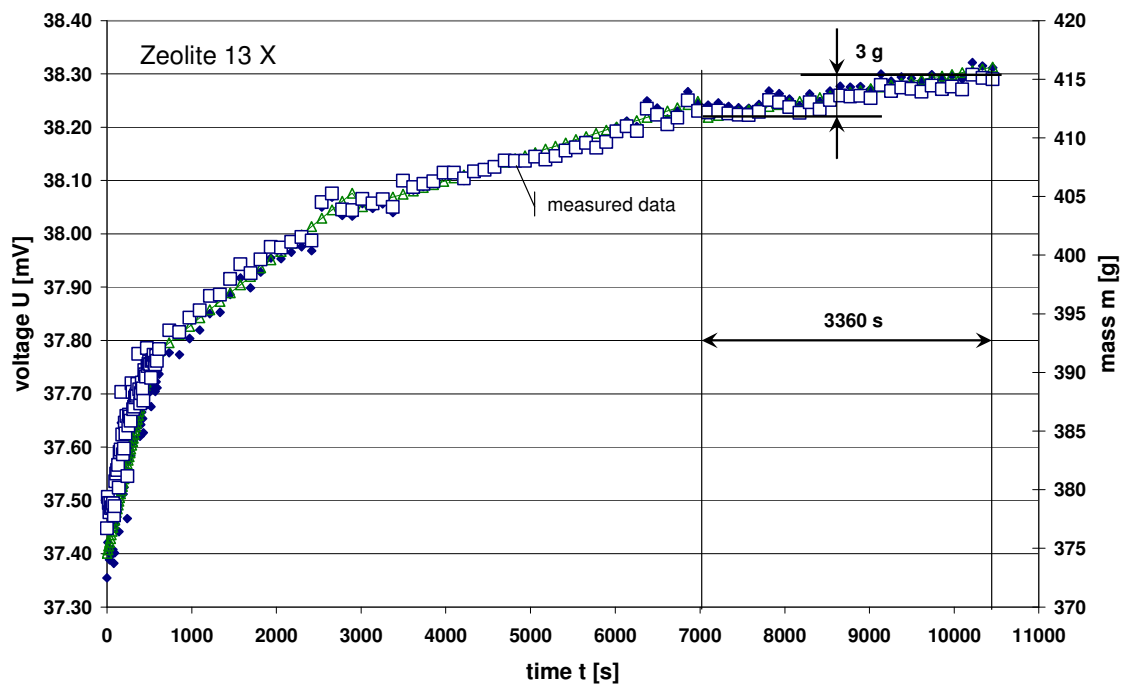


Fig. 8: Zunahme der Masse m in Funktion der Zeit t während der Adsorption von Wasserdampf an Zeolith 13 X bei einem Wasserdampfdruck von $p(\text{H}_2\text{O}, T=22^\circ\text{C}) = 24.8 \text{ mbar}$. In der Zeit von 7000 s bis 10400 s steigt die Masse um 3 g an. Dies entspricht einem $\text{dm}/\text{dt} = 8.9 \times 10^{-4} \text{ g/s}$ und ist rund 34 Mal kleiner als in den ersten 400 s der Adsorption, s. Fig. 6.

Zwar ist in der Adsorption von Wasserdampf das dynamische Verhalten von Silicagel 490 und Zeolith 13 X grundlegend vergleichbar, die Geschwindigkeiten mit denen der Wasserdampf aufgenommen wird sind unterschiedlich und der Übergang von einem hohen dm/dt ($\sim 10^{-2} \text{ g/s}$) zu einem tiefen dm/dt ($\sim 10^{-4} \text{ g/s}$) findet bei verschiedenen Zeiten statt.

Durch die Multiplikation von dm/dt mit der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_v(T = 22 \text{ °C}) = 2450 \text{ kJ/kg}$ [3] von Wasser und der Division des Ergebnisses durch die Querschnittfläche A des Festbettes erhält man eine untere Grenze der Heizleistung und eine obere Grenze der Kühlleistung eines Festbettes aus Silicagel bzw. Zeolith. Für Silicagel 490 beträgt dieser Wert 6.4 kW/m^2 , für Zeolith 13 X entsprechend 9.5 kW/m^2 . Diese Leistungsdichte ist abhängig vom Wasserdampfdruck im Wassertank bzw. vom Massestrom dm/dt in das Festbett.

Die Tabelle 1 fasst die Werte zur Leistungsdichte bei verschiedenen Wasser Dampfdrücken zusammen, $p(\text{H}_2\text{O}, T=10 \text{ °C}) = 12.1 \text{ mbar}$ bis $p(\text{H}_2\text{O}, T=32 \text{ °C}) = 47.9 \text{ mbar}$.

Tabelle 1: Leistungsdichte in kW/m^2 von Zeolith 13 X und Silicagel 490 bei verschiedenen Wasserdampfdrücken $p(T)$.

Temperatur T [°C]	Wasserdampf Druck [mbar]	Leistungsdichte Zeolith [kW/m^2]	Leistungsdichte Silicagel [kW/m^2]
10	12.1	6.3	2.9
22	24.8	9.5	6.4
29	37.7	35.4	-
32	47.9	-	10.6

Geometrie des Festbettes

Die Kapazität eines Speichers steigt mit dessen Grösse. Aber auch das dynamische Verhalten wird nebst den Druck- und Temperaturniveaus durch dessen Geometrie bestimmt. Daher ist zum Betrieb und zur Skalierung die Kenntnis der Druck- und Temperaturverläufe im Festbett in Abhängigkeit von der Grösse notwendig.

Die in Fig. 9 dargestellten Messungen zeigen die Druck- und Temperaturverläufe in drei aufeinander folgenden Zyklen, wie sie beispielsweise beim Ein- und Ausschalten eines realen Speichers auftreten würden. Das Ein- und Ausschalten wird bei diesen Versuchen durch Öffnen und Schliessen des Ventils zum Wassertank gemacht.

Das Maximum des Druckes p und der Temperatur T wird in diesen Messungen zwischen 6 Min bis 8 Min nach Öffnung des Ventils zum Wassertank erreicht, s. die „Spitzen“ in den Messkurven in Fig. 9. Nach dem Schliessen des Ventils stellt sich durch Wärmeabfuhr über die Aussenwand des Festbettes ein Gleichgewicht nahe der Raumtemperatur ein.

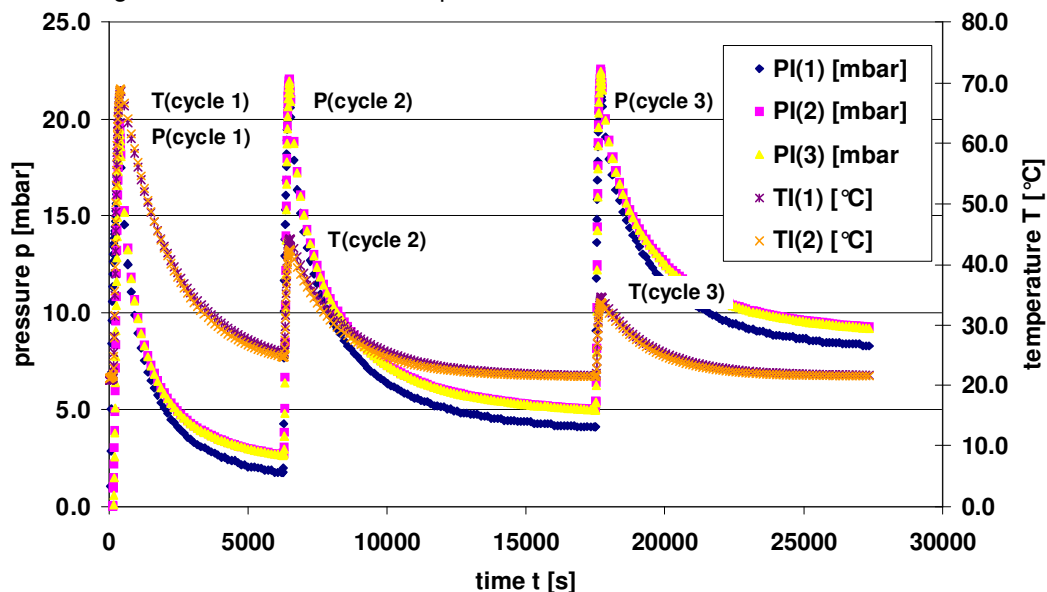


Fig. 9. Druck p und Temperatur T in Funktion der Zeit t in der Druckverluststrecke bei drei aufeinander folgenden Zyklen. Diese Messung wurde bei einer Wasser Temperatur $T = 20 \text{ °C}$ ($p=23 \text{ mbar}$) im Wassertank gemacht. Weitere Messungen wurden bei $T = 15 \text{ °C}$ ($p=16 \text{ mbar}$) und bei $T = 25 \text{ °C}$ ($p=30 \text{ mbar}$) gemacht.

In Fig. 10 sind die Messungen zu Druckverlust Δp und Temperatur T in der Druckverluststrecke, wie jene bei $T = 20\text{ °C}$ in Fig. 9 gezeigt wird, zusammengefasst dargestellt. Während der Druck in den folgenden Zyklen noch etwas steigt und den Dampfdruck des Wassers im Wassertank erreicht, sinkt die Temperatur auf jeden folgenden Zyklus stark ab, von z.B. $T(TI1) = 70\text{ °C}$ im ersten Zyklus auf $T(TI1) = 35\text{ °C}$ im dritten Zyklus. Dies bedeutet, dass die Zeolith 13 X Kugeln bereits nach dem ersten Zyklus in einer Zeit von 6 bis 8 Min bei der Temperatur von 70 °C gesättigt sind.

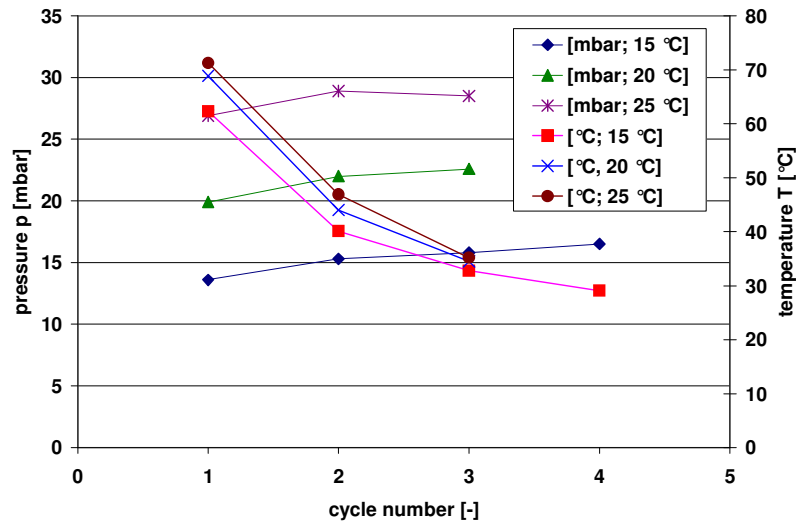


Fig. 10: Druckmaximum $p - PI(3)$ - und Temperaturmaximum $T - TI(1)$ - in der Druckverluststrecke in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Der Druck steigt mit zunehmender Zyklenzahl leicht an, während die maximale Temperatur stark sinkt. Die Zeolith 13 X Kugeln sind bereits nach dem ersten Zyklus von 6 bis 8 Min und entsprechender Temperatur $T = 70\text{ °C}$ mit Wasserdampf gesättigt.

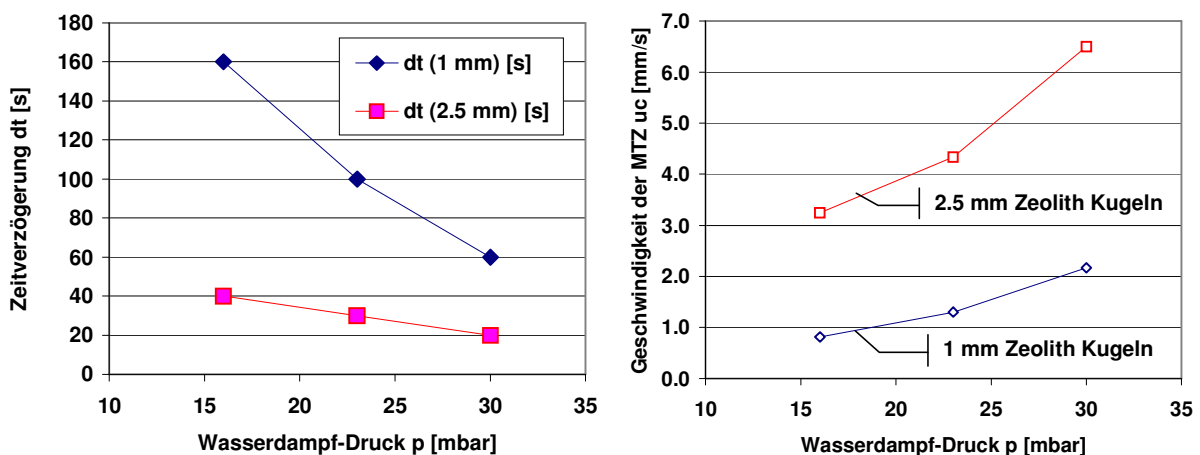


Fig. 11: Zeitverzögerung dt und Geschwindigkeit u_c der Beladungsfront in den Festbettschüttungen in Funktion des Dampfdruckes $p(T)$ im Wassertank und dem Zeolith Kugeldurchmesser d mit 1 mm und 2.5 mm Zeolith 13 X Kugeln.

Aus den Messungen zum Druckverlust Δp in Funktion der Zeit t liessen sich die Drucksignal-Zeitverzögerung dt und die Geschwindigkeiten u_c der Beladungsfront (Massentransferzone) zwischen den zwei Drucksensoren $PI(1)$ und $PI(2)$ bestimmen. In Fig. 11 sind die Ergebnisse für zwei Festbettschüttungen mit dem mittleren Zeolith Kugeldurchmesser $d = 1\text{ mm}$ und $d = 2.5\text{ mm}$ darüber dem Dampfdruck $p(T)$ im Wassertank gestellt.

Mit steigendem Druck $p(T)$ im Wassertank wird die Zeit dt bis $PI(2)$ den gleichen Druck wie $PI(1)$ misst stark reduziert. In der Zeolith Festbettschüttung mit den 1 mm Kugeln sinkt diese Zeit von $dt = 160\text{ s}$ auf $dt = 60\text{ s}$ bei der Druckerhöhung von 16 mbar ($T = 15\text{ °C}$) auf 30 mbar ($T = 25\text{ °C}$). In der Festbettschüttung mit den 2.5 mm Zeolith-Kugeln wird die Zeit von $dt = 40\text{ s}$ auf $dt = 20\text{ s}$ reduziert. Aus diesen Zeitverzögerungen dt ergeben sich die Geschwindigkeit u_c der Beladungsfronten von $u_c =$

3.2 mm/s bis $u_c = 6.5$ mm/s in der Schüttung mit 2.5 mm Zeolith-Kugeln. Die Geschwindigkeit u_c in der Festbetschüttung mit den 1 mm Zeolith-Kugeln steigt im Druckbereich 16 mbar bis 30 mbar von $u_c = 0.9$ mm/s auf $u_c = 2.1$ mm/s. Aus diesen Werten für die Geschwindigkeit u_c der Beladungsfront lassen sich theoretische Betriebszeiten für einen Speicher berechnen $t_{\text{Betrieb}} = L / u_c$; wobei hier L für die Länge des Festbettes steht. In einem realen System steht aber nur der Dampfdruck $p(T)$ im Wassertank als treibende Kraft zur Überwindung des Druckverlustes in der Festbetschüttung zur Verfügung. Dieser Druck ist eine Funktion der Temperatur im Wassertank [3].

Wichtige Ergebnisse aus der Literatur

Im Laufe des Projektes wurden auch die Entwicklungsarbeiten in den thematisch angrenzenden Gebieten der Sorptionswärmepumpen und der Sorptionskältemaschinen verfolgt. Für diese Forschungsarbeit relevante Ergebnisse sind in den Arbeiten von TATLIER [4], KATO [5], SAHA [6] und BOELMAN [7] zu finden. Diese werden wie folgt zusammengefasst:

Geometrie des Festbettes und Schichtdicken

TATLIER [4] beschreibt die Leistung einer Adsorptionswärmepumpe in Funktion der Zeolith-Schichtdicke auf einem Wärmetauscher aus Polymerwerkstoff. Die maximale Leistung wird bei einer Schichtdicke von 80 μm bis 100 μm erreicht. KATO et al [5] arbeiten an der Optimierung der Geometrie des Festbettes in Adsorptionswärmepumpen. Als Resultat einer Berechnung geben die Autoren bei einer Korngrösse bis 0.3 mm eine optimale Höhe H des Festbettes von 7 mm für das Stoffpaar $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ an und für das Stoffpaar $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ eine optimale Höhe H von 4 mm, s. Fig. 11 rechts.

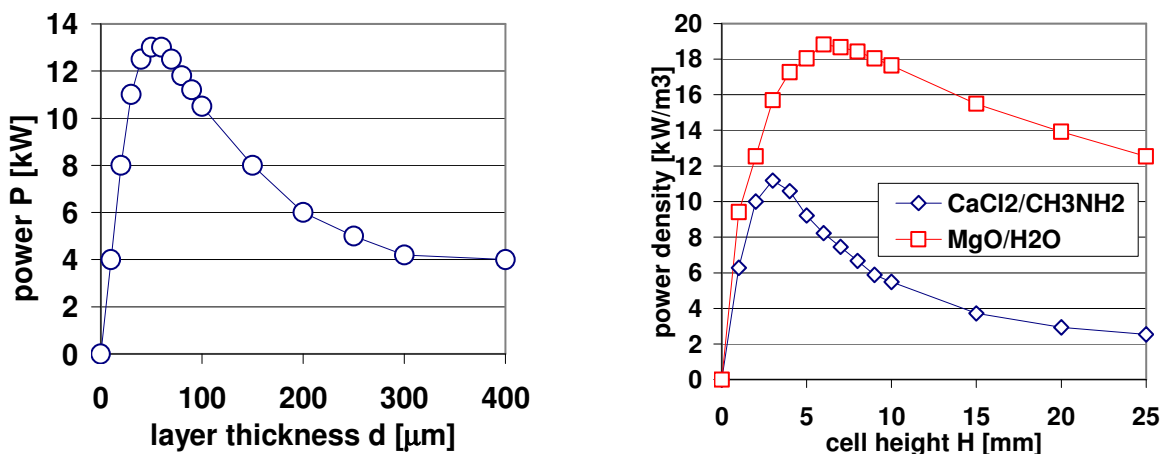
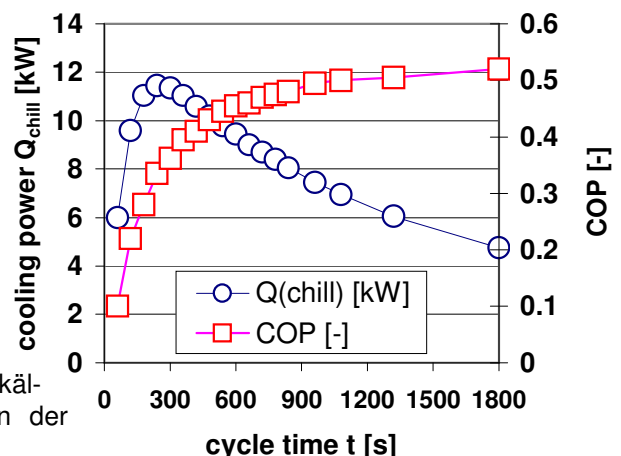


Fig. 11: Leistung einer Adsorptionswärmepumpe in Abhängigkeit der Zeolith-Schichtdicke auf einem Wärmetauscher aus Polymerwerkstoff, links [4], sowie Leistungsdichte in Funktion der Festbetthöhe H und der Stoffkombination (Sorbent - Sorbat) in zwei Festbett-Schüttungen zur Anwendung in Sorptionswärmepumpen [5].

Zykluszeiten einer Kältemaschine

SAHA [6], BOELMAN 1995 and BOELMAN 1997 [7] beschreiben die Kühlleistung und den Wirkungsgrad COP einer Nishiyodo Kühlmaschine, welche mit dem Stoffpaar Silicagel und Wasser (Wasserdampf) arbeitet. Die maximale Leistung wird bei einer Zykluszeit von $t = 250$ s bis $t = 300$ s erzielt. Der Wirkungsgrad COP steigt hingegen mit zunehmender Zykluszeit bis $t = 1800$ s an, s. Fig. 12.

Fig. 12: Kühlleistung und COP einer Adsorptionskältemaschine von Nishiyodo in Abhängigkeit von der Zykluszeit, Laden – Entladen, [6] und [7].



Nationale Zusammenarbeit

In der laufenden Projektphase waren keine Arbeiten mit nationalen Partnern vorgesehen. Bei Bedarf soll jedoch 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 findet ein regelmässiger Informationsaustausch mit ausländischen Instituten statt. Dazu wurde Ende Mai in Stockton (USA) ein Vortrag zum Projekt gehalten. Teile der Ergebnisse wurden an der ECOSTOCK 2006 Konferenz in Stockton publiziert. Eine Anfrage unsererseits zur Teilnahme an einem vom deutschen BMFT durchgeführten Workshop zur Optimierung der in Sorptionssystemen eingesetzten Sorptionsmaterialien ist noch nicht beantwortet.

Bewertung 2006 und Ausblick 2007

Die Adsorptionsgeschwindigkeit dm/dt von Wasserdampf in Silicagel 490 und Zeolith 13 X Festbett-Schüttungen wird bestimmt durch die Parameter Kapazität $c(p, T)$, Temperatur T , Dampfdruck p , Partikelgrösse d und deren Form (Verhältnis Oberfläche S zu Volumen V), Festbettlänge L und von Verhältnis von Festbett-Querschnittfläche A zur Länge L .

Für Adsorptionswärmepumpen sind entweder Sorptionsmaterial-Schichten, wie im Fall des Stoffpaares Zeolith/Wasser mit einer Dicke im Bereich 80 μm bis 100 μm [4] oder bei den Stoffpaaren $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ und $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ bei Korngrössen von 0.3 mm einer Festbetthöhe H im Bereich von 4 mm bis 7 mm [5] optimal für eine hohe Leistung. Ist die Schüttung noch höher (dies ist eine Vermutung, da Angaben in [6] und [7] fehlen) dann ist die Betriebszyklenzeit – Adsorption / Desorption - im Bereich von 4 bis 8 Min [6], [7]. Diese Zykluszeit entspricht der von uns gemessenen Zeit beim Übergang von hoher zu kleiner Adsorptionsgeschwindigkeit dm/dt .

Bis dahin deuten die Ergebnisse auf einen Stofftransport kontrollierten Prozess hin, welcher nach der Sättigung des Sorbents bei erhöhter Temperatur T die Leistung des Systems bestimmt. D.h. nach den ersten 300 s (Silicagel 490) bzw. 400 s (Zeolith 13 X) erreicht das Sorptionsmaterial den Sättigungszustand $c(p, T=70^\circ\text{C})$.

Um einen schnellen Transport von Wassermolekülen im Sorbent zu haben, müssen dessen Poren gross sein [8]. Eine hohe Kapazität $c(p, T)$ [$\text{kg}_{\text{Wasser}}/\text{kg}_{\text{Sorbit}}$] des Sorbents wird aber nur mit kleinen Poren erreicht. Diese zwei konkurrenzierenden Forderungen führen auf einen Kompromiss hin. Unsere Messungen wurden an zwei solchen Materialsystemen durchgeführt, denn Silicagel 490 hat einen mittleren Porendurchmesser von 9 nm, Zeolith 13 X hat einen von 0.9 nm [9]. Entsprechend sind die Schüttdichten verschieden. Silicagel 490 hat eine Schüttdichte von 400 kg/m^3 und Zeolith 13 X eine von 650 kg/m^3 . Diese Schüttdichte ist wesentlich für die Leistung und die Speicherdichte.

Sind Betriebszeiten über mehrere Stunden oder gar Tage vorgesehen, dann müsste ein Sorptions-Speichersystem kontinuierlich betrieben und es müsste auf Betriebstemperatur gehalten werden. Dies setzt aber eine z.B. zylindrische Bauform der Länge L voraus in der sich die Beladungsfront c mit u_c bewegt. Die Betriebszeit t eines Moduls wird dann durch $t = L / u_c$ bestimmt. Wobei hier weiter das Ausreichen des Dampfdruckes $p(T)$ im Wassertank als treibende Kraft zur Überwindung des Druckverlustes im Festbett vorausgesetzt wird. Andernfalls sinkt das nutzbare Temperaturniveau zu stark ab, weil die Leistung auf Grund des Sättigungszustandes mit zunehmender Betriebszeit stark abnimmt. Schon bei einer Betriebszeit bis zu einem Tag sinkt die Leistung auf wenige % des Anfangswertes ab.

Die folgenden Arbeiten werden weiterhin zur Bestimmung der Geometrie des Festbettes durchgeführt. Insbesondere wird da die Geschwindigkeit u_c mit der sich die Massentransferzone und die Temperaturfront durch das Festbett bewegt zu bestimmen sein.

Referenzen

- [1] **Sorptionspeicher – Sorptionsmaterial / Studie Temperaturprofile & Sorptionsmodelle.** Jahresbericht, P. Gantenbein, 2004.
- [2] **ADSORPTION SPEED AND MASS TRANSFER ZONE ANALYSIS OF WATER VAPOUR ON THE SOLID SORBENT MATERIALS ZEOLITE AND SILICAGEL WITH THE FOCUS ON THE HEAT EXCHANGER DESIGN.** P. Gantenbein, ECOSTOCK 2006 Conference, Richard Stockton College, Pomona NJ, USA.
- [3] **VDI-WÄRMEATLAS Recherchieren – Berechnen –Konstruieren.** Herausgeber: Verein Deutscher Ingenieure, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [4] **Polymeric heat exchangers to increase the COP values of adsorption heat pumps utilizing zeolite coatings.** M. Tatlier, A. Erdem-Senatalar. Applied Thermal Engineering 24, p. 69–78, 2004.
- [5] **PACKED BED REACTOR DEMONSTRATION OF MAGNESIUM OXIDE/WATER CHEMICAL HEAT PUMP.** Y. Kato, T. Sekiguchi, Ch. Y. Liu. ECOSTOCK 2006 Conference, Richard Stockton College, Pomona NJ, USA.
- [6] **Computer simulation of a silica gel-water adsorption refrigeration cycle – the influence of operating conditions on cooling output and COP.** B. B. Saha; E. C. Boelman, and T. Kashiwagi.
Technical and symposium papers. Annual meeting of the American Society of Heating, Refrigeration and Air-Conditioning Engineers, Inc. (ASHRAE Transactions); 24 June 1995 -28 June 1995. San Diego, CA. Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.; Vol. 101, Part 2, pp. 348-357.
- [7] **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.

Parametric study of a silica gel – water adsorption refrigeration cycle – the influence of thermal capacitance and heat exchanger UA-values on cooling capacity, power density, and COP. E. C. Boelman, B. B. Saha, T. Kashiwagi. ASHRAE Transactions, Vol. 103, part 1, 1997, p. 139.
- [8] **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** Duong D. Do, , Series on Chemical Engineering Vol. 2, Imperial College Press ICP, 1998.
- [9] **Uetikon.** Silicagel Uetikon 490 facts sheet. Molecular Sieve 13 X. www.zeochem.ch.