

Programm

Aktive Sonnenenergienutzung, Solarthermik

Zeolithspeicher

Zeolithspeicher in der thermischen Solartechnik: Machbarkeit und Potential

ausgearbeitet durch

Paul Gantenbein, Ueli Frei

Institut für Solartechnik SPF Hochschule Rapperswil

Oberseestrasse 10, 8640 Rapperswil

im Auftrag des

Bundesamtes für Energie

März 2000

Schlussbericht

Diese Arbeit ist im Auftrag des Bundesamtes für Energie entstanden. Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Zeolithspeicher in der thermischen Solartechnik: Machbarkeit und Potential

Zusammenfassung

Saisonspeicher Der hohe Energiebedarf zu Heizzwecken oder für Warmwasser im Winter kann mit einem Saisonspeicher gedeckt werden. Sorptionsspeicher eignen sich für diese Anwendung.

Hohe Energiedichte Die Alkali-Aluminium-Silikate = Zeolithe (Erdalkali-Aluminium-Silikate) haben eine sehr breite Anwendung in der Technik. Diese natürlich vorkommenden und synthetisch herstellbaren Stoffe haben ein hohes Potential zum Einsatz als Sorptionsspeicher für Wasser. Die Energiedichte in Sorptionsspeichern wird in der Literatur mit rund dem vierfachen (Silicagel 230 kWh/m³) angegeben verglichen mit einem Wasserspeicher (57 kWh/m³). Wir möchten dieses Potential in der Solarenergieforschung und in der thermischen Solartechnik nutzen und gleichzeitig die physikalischen Aufgabenstellungen in der Ausbildung der Ingenieure an der Hochschule Rapperswil HSR einfließen lassen.

Zeolith 13X Die Energie wird in den getrennt vorhandenen Produkten Zeolith und Wasser gespeichert und erst durch zusammenführen der beiden Stoffe in Form der frei werdenden Adsorptionswärme von max. 4200 kJ/kg Wasser bereitgestellt, wenn sie benötigt wird. Die Speicherung ist dadurch mit geringeren Verlusten möglich als in einem Warmwasserspeicher. Das polare Molekül Wasser wird auf Grund der Polarisierbarkeit von Zeolithen adsorbiert. Die Zeolithe 3A, 4A und 13X mit einem hohen Verhältnis von Al/Si eignen sich zur Adsorption von Wasser. Die Regeneration bei erhöhten Temperaturen kann mit Solarenergie gemacht werden. In mehreren Veröffentlichungen wird die Anwendung von Zeolith 13X oder 4A beschrieben. In unsern Wärmespeichern soll zuerst granulares Zeolith 13X als Sorbens eingesetzt werden.

Reale Energiedichte Die Energiedichte in einem Zeolithspeicher erreicht theoretische Werte von 177 kWh/m³, abhängig von der Ausheiztemperatur bzw. abhängig vom restlichen Wassergehalt des Zeolithen, der Nutztemperatur und vom Verlauf der differentiellen Adsorptionseenthalpie. Vergleiche mit einem Wasserspeicher ergeben je nach vorausgesetzter, nutzbarer Temperaturdifferenz (max. 50 °C) im Warmwasserspeicher rund 3 bis 4 mal höhere Energiedichten. Messergebnisse von ZAE-Bayern ergaben an einem offenen System mit 13X Werte für die Energiedichte von 120 – 130 kWh/m³.

Systemtypen Die zwei Systemtypen *geschlossen* und *offen* unterscheiden sich in den Bauformen und in den Betriebsweisen. Das geschlossene System wird bei Wasserdampfdrücken im Bereich von einigen mbar betrieben und muss vakuumfest und vakuumdicht gebaut sein. Das Zeolith Modul enthält einen mit granulearem Zeolith umgebenen Drahtrohr Wärmetauscher. Eine Wasservorlage ist über eine Rohrleitung (+Ventil) mit dem Zeolithmodul verbunden und dient als Wasserspeicher. Aus diesem verdampft Wasser in den Zeolithspeicher. Der Wasserdampf adsorbiert am Zeolith und wärmt sich auf. Über den Drahtrohr Wärmetauscher wird die Wärme an den Verbraucher geleitet oder wird der Zeolith zum Trocknen ausgeheizt. Dem Zeolith Modul nach geschaltet ist ein Kondensator über welchen der aus dem heissen Zeolith ausgetriebene Wasserdampf aus kondensiert und das Wasser in die Vorlage zurück geleitet wird.

Das offene System wird bei Normaldruck mit feuchter/trockener Luft betrieben. Die Luft wird mit einem Ventilator durch einen Luftbefeuchter und das Zeolith Festbett geblasen. Der Wasserdampf aus der Luft adsorbiert an den Zeolithen. Dieser wärmt sich und die durch strömende Luft auf. Die warme Luft wird durch einen Wärmetauscher geleitet, gibt dort die Wärme ab und gelangt durch den Ventilator wieder in den Befeuchter.

Preis pro kWh Der im Winter benötigte Bedarf an Wärmeenergie in einem Niedrigenergiehaus kann nicht direkt von einer Solaranlage gedeckt werden. Daher muss ein Saisonspeicher eine Speicherkapazität von rund 2000 kWh haben. Die dazu notwendige Zeolithmenge beträgt rund 10 t. Der mit diesen Grössen berechnete Preis pro kWh Energie aus einem Sorptionsspeicher beträgt CHF 4.- bis 6.-. Der Preis ist u. a. stark abhängig vom Zeolithpreis (CHF/kgZeolith) und von der Zyklenzahl die ein Speicher geladen und entladen werden kann sowie vom Kostenanteil, den der Zeolith am gesamten System hat (Speicher + Hausteil in dem der Speicher steht). Bei einem Zyklus liegt der kWh-Preis aus dem Zeolithspeicher im Bereich des Preises für eine kWh aus dem Wasser Saisonspeicher. Sind mehrere Zyklen in einem Jahr möglich, dann sinkt der kWh-Preis aus dem Sorptionspeicher unter den Wert des Wasserspeichers.

Optimierung Viele Probleme bei der Nutzung von Sorptionsspeichern sind nicht gelöst. Zum einen gibt es widersprüchliche Aussagen zur Energiedichte von Zeolithen (120 – 130 kWh/m³ offenes System) im Vergleich mit Silicagel (230 kWh/m³ geschlossenes System) und der vorwiegenden Anwendung von Zeolith sowie zum anderen sind im Sorptionssystemen der Wärme- und der Stoffübergang die limitierenden Grössen. In einer Laborversuchsanlage können diese Fragestellungen in Abhängigkeit vom Wärmetauscher (geschlossenes System), vom Material und der Korngrössenverteilung des Sorbens untersucht werden.

Abstract

Energy storage In winter time the heat energy and hot water need can be supplied by a seasonal storage tank. For this application sorbate storage tanks can be used.

High energy density The alkali aluminosilicate = zeolite are used in a lot of different technological areas. Zeolites are promising natural materials with a high potential of heat energy storage capacity. In literature, it is reported that the energy density of sorption energy storage tanks (Silica gel 230 kWh/m³) is a factor of up to four higher than in hot water tanks (57 kWh/m³).

We want to apply these materials in solar systems for heat storage and extend our research activities to transfer the know how into the education of engineers at University of applied Science of Rapperswil HSR.

Zeolite 13X The energy is stored in the two separate natural materials - water and zeolite (sorbate). The high heat of adsorption of maximum 4200 kJ/kg water is released by adsorbing the polar molecule of water on zeolite which acts on the basis of its polarisability. Zeolites with a high ratio of Al/Si are needed and the molecular sieves 3A, 4A and 13X can be applied for this assignment. For regeneration of the saturated zeolite at elevated temperature solar energy can be used. According to literature the zeolites 4A and 13X are most applied in heating or cooling systems. For the first experiments we will apply the sorbate 13X in our experimental setup.

Real energy density For dry zeolite, values for the theoretical density of energy of 177 kWh/m³ are reached. Compared to the energy density in a hot water storage tank, this value is higher by a factor of 3 to 4, depending on the temperature difference in the water tank. In an open system with zeolite 13X ZAE-Bayern measured a energy density of 120 to 130 kWh/m³.

System type Sorbate storage tanks are designed in open and closed system configurations. The closed system operates in the pressure range of water vapour p(T) of several mbar. The sorbate module contains a heat exchanger, which is physically in contact with the granular sorbate material. A water reservoir tank is connected to the storage tank by a pipe. Out of this tank water is evaporated through the connecting pipe into the sorbate tank. The water vapour is adsorbed on the sorbate which is heated up because of the release of the heat of adsorption. The heat of evaporation is supplied by a heating device into the water reservoir tank (solar in a technological realisation, electrical in a laboratory design). In case of drying, heat is fed into the zeolite module by the built in heat exchanger. The saturated sorbate is heated up and the water vapour is released. In the heat exchanger following the zeolite module the water vapour is condensed and the liquid water is fed back into the water tank.

In the open configuration, air is the medium for transporting heat and water. A ventilator transports the medium through the system. The operating pressure is in the range of 1 bar. Water vapour is adsorbed by the Zeolite out of the humid air and both air and zeolite are heated up. The hot and dry air is transported through a heat exchanger and is cooled down. After leaving this heat exchanger the ventilator transports the air through the moisturizer back into the sorbate/zeolite module and a new process cycle starts.

Price per kWh In a seasonal sorbate storage tank, for a one family house, a extra heat energy of approximately 2000 kWh is needed, which can not be supplied by a solar hot water system. Approximately 10 t of zeolite are needed. So, the estimated price per 1 kWh is in the range of CHF 4.- to 6.-, depending on the price of the zeolite and on the number of loading cycles. In a hot water storage tank 1 kWh has a slightly higher price. In case of several loading cycles in a sorbate tank the above mentioned price is divided by the number of cycles.

Optimum design According to literature for sorbate material zeolites are used for most applications. This is contradictory under the view point of the heat density of the sorbate materials zeolite (120 – 130 kWh/m³) and silica gel (230 kWh/m³). For the design of a system, the coefficient of heat transfer and water transfer, which are the limiting parameters, have to be known. In the planned experimental setup this factors can be measured depending on the sorbate material and the heat exchanger (closed system) as well as on the distribution of the particle size of the sorbate.

Inhalt

1. AUSGANGSLAGE	4
1.1 ENERGIEDICHTE	4
1.2 MOTIVATION	5
2. ZIEL DER ARBEIT	5
3. PATENTE UND LITERATUR	5
4. ANWENDUNG UND STOFFDATEN VON ZEOLITH	5
4.1 ANWENDUNG VON ZEOLITHEN	5
4.2 ZEOLITH IN SOLARANLAGEN	5
4.3 ADSORPTIONSENTHALPIE	5
4.4 ALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT	6
5. POTENTIAL VON ZEOLITH ALS SPEICHER	6
5.1 ENERGIEDICHTE EINES WASSERSPEICHERS	6
5.2 ENERGIEDICHTE EINES ZEOLITHSPEICHERS	7
5.3 SPEICHERFAKTOR ZEOLITHSPEICHER/WASSERSPEICHER	8
5.4 ZEOLITHSPEICHER IN DER SOLARANLAGE	9
6. "GESCHLOSSENER" SORPTIONSSPEICHER	9
6.1 BESCHREIBUNG DES GESCHLOSSENEN SYSTEMS - FUNKTIONSPRINZIP	9
6.2 BILANZ "GESCHLOSSENER" SORPTIONSSPEICHER	10
7. "OFFENER" SORPTIONSSPEICHER	10
7.1 BESCHREIBUNG DES OFFENEN SYSTEMS - FUNKTIONSPRINZIP	10
7.2 BILANZ "OFFENER" SORPTIONSSPEICHER	10
8. KOSTEN DER ENERGIE AUS DEM SORPTIONSSPEICHER	11
9. OFFENE FRAGEN UND WEITERE ARBEITEN	11
10. LITERATURVERZEICHNIS	12

1. Ausgangslage

1.1 Energiedichte

Die Speicherung von Wärmeenergie in einem Wassertank ist nicht Verlust frei. Die Tanks müssen mit dicken Wärmedämmungen eingepackt werden. Der ohnehin schon viel Platz beanspruchende Tank benötigt noch mehr Bauvolumen. Der Einsatz von Speichern mit einem geringeren Platzbedarf, d. h. eines Speichermaterials mit einer höheren Energiedichte als jene von Wasser ist vorteilhaft. Diese Forderung kann durch Latent- und Sorptionsspeicher teilweise erfüllt werden [1]. In neuester Zeit wird in der Literatur für Alkali-Aluminium-Silikate = Zeolithe v. a. aber für Silikate eine Speicherdichte für Wärmeenergie angegeben, die das vierfache jener von Wasserspeichern mit einer nutzbaren Temperaturdifferenz von 50 °C beträgt [2]. Dies bedeutet mit einem geeigneten System kann viel Bauvolumen gespart werden. Zudem können die Verluste reduziert werden, weil die Ausgangsmaterialien Wasser und Zeolith/Silikat getrennt gespeichert werden und erst bei Bedarf zur Energiewandlung in Wärme zusammen zu führen sind.

Verschiedene Institute und Firmen, vor allem in Deutschland, sind aktiv auf dem Gebiet der Latent- (Nutzung der Schmelzenthalpie) und Sorptionsspeicher (Nutzung der Verdampfungs- und Bindungsenthalpie) mit unterschiedlichem Anwendungsziel. Die Mehrheit arbeitet mit geschlossenen, unter Vakuum arbeitenden Zeolithsystemen (Sorptionsspeicher), da diese als Kälteaggregate eingesetzt werden können. Im Gegensatz zum geschlossenen System gibt es offene, bei Normaldruck mit feuchter/trockener Luft arbeitende Systeme.

Ob sich die Investitionskosten für ein System mit einem saisonalen Zeolithspeicher lohnen, muss untersucht werden und ist auch Gegenstand der Arbeiten. In einer erste Phase wird die Machbarkeit geprüft und das Potential abgeschätzt.

1.2 Motivation

Das Institut für Solartechnik an der Hochschule Rapperswil befasst sich mit dem ganzen Spektrum von angewandten Forschungsthemen im Bereich der thermischen Solartechnik. Im Rahmen der vertieften Ausbildung in Energietechnik für Maschineningenieure wird auf Solarkraftwerke, Solaranlagen und Sonnenkollektorsysteme aber auch auf die Photovoltaik eingegangen.

Die Speicherung von Wärmeenergie ist nicht verlustfrei und mit dem Konzept Sorptionsspeicher werden neue Komponenten in Solaranlagen aufgenommen. Dies können auch Regelungen auf der Basis von Fuzzy-Logik [3] oder Neuronaler Netzwerke [4, 5] sein. Sowohl in der Forschung am Institut als auch in der Ausbildung von Ingenieuren sehen wir eine Weiterentwicklung. Wir wollen die Anwendung der Technik vorbereiten, weiterentwickeln und den internationalen Anschluss in der Forschung nicht verpassen.

2. Ziel der Arbeit

Die Angaben in der Literatur über die hohe Energiedichte für Zeolithspeicher müssen überprüft werden. Der schematische Aufbau eines Sorptionsspeichers und die Prozessführung in diesem Speichertyp ist zu beschreiben. Die limitierenden Randbedingungen zum Bau eines Speichers sind aufzuzeigen. Eine Abschätzung der Energiekosten im Zeolithspeicher ermöglicht den Vergleich mit anderen Speichertypen. Wobei hier die Annahme der richtigen Voraussetzungen zu beachten ist. Die Wahl der Materialien soll getroffen werden.

3. Patente und Literatur

Eine Voraussetzung für die Arbeit ist die Suche nach Veröffentlichungen und Patenten zum Thema. Dazu wird eine Abfrage am CD-Server der ETHZ-Bibliothek mit den Daten aus INSPEC, CURRENT CONTENTS und anderen regelmässig durchgeführt. Eine Patentrecherche am Institut für Geistiges Eigentum (<http://www.ige.ch>) in Bern wurde durchgeführt.

Die Veröffentlichungen, bzw. die Titel und Abstracts der Veröffentlichungen des American Institute of Physics AIP sind über Internet (<http://www.aip.org>) zugänglich. Eine weitere Methode über das Internet an Informationen zu gelangen ist die Nutzung von Suchmaschinen.

4. Anwendung und Stoffdaten von Zeolith

4.1 Anwendung von Zeolithen

Die Morphologie und die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Zeolithe ermöglichen eine sehr breite Anwendung dieser natürlich vorkommenden und synthetisch hergestellten Stoffe in der Technik und Forschung [6, 7, 8, 9]. So sind auch die Veröffentlichungen über die Anwendung und Entwicklung dieser Materialien sehr zahlreich.

Zeolithe werden als Molekularsiebe zur Gastrennung verwendet und in Waschmitteln, Futtermitteln sowie als Träger von Katalysatoren eingesetzt. In dieser Arbeit ist die Wirkung von Zeolithen auf andere polare Moleküle als Wasser zu berücksichtigen, da z. B. in offenen Systemen auch andere Gase am Zeolith adsorbieren. Die Alkali-Aluminium-Silikate wirken dort nicht nur als Trocknungsmittel sondern auch als Reinigungsmittel, in dem die Gase CO₂, SO₂, NO₂, NO aus der Luft entfernt werden.

4.2 Zeolith in Solaranlagen

In den gefundenen Patentschriften werden geschlossene Systeme zur Anwendung vorwiegend als Kühltssysteme beschrieben. Hier wirkt der Zeolith als Pumpe für Wasser und Solarenergie wird zur Regeneration des Zeolithen eingesetzt. Im US-Patent 4269170 [10] wird ein System als Wärmespeicher beschrieben zur Überbrückung einer Sonnen armen Zeit. Die bei der Recherche gefundenen Patentschriften sind nutzbar im Hinblick auf die möglichen Zeolithe (4A, 13X) und die in ein Speichersystem einzubauenden Komponenten. Die Art wie wir den Einsatz vorsehen geht weder aus der Literatur noch aus den Patentschriften hervor.

4.3 Adsorptionsenthalpie

Bei der Adsorption von Wasser an Zeolith wird die Adsorptionsenthalpie von maximal 4200 kJ/kg Wasser (Zeolithtypen: 3A, 4A, 13X) frei und das System Adsorbat und Sorbens wärmt sich auf. Die Adsorptionsenthalpie Δh_a setzt sich aus den zwei Anteilen Verdampfungsenthalpie Δh_v und Bindungsenthalpie Δh_b zusammen:

$$\Delta h_a = \Delta h_v + \Delta h_b \quad (1)$$

Der Effekt der Aufnahme von Wasser beruht auf der Polarisierbarkeit von Zeolith. Polare Moleküle werden auf Zeolith adsorbiert und Wärme wird abgegeben. Die entstandene Wärme ist zu Heizzwecken in Gebäuden (Warmwasser, Warmluft) nutzbar.

Die hohe Adsorptionseenthalpie ist nicht nur auf das System Zeolith-Wasser beschränkt sondern gibt es auch beim System Kartoffel-Wasser. Dividiert man die Adsorptionseenthalpie (max. 4200 kJ/kg Wasser) durch die Verdampfungseenthalpie (ca. 2500 kJ/kg Wasser [11]) für die Systeme Zeolith-Wasser und Kartoffel-Wasser [12], so erhält man für beide rund 1.7. D. h. die Bindungseenthalpie Δh_b der zwei Systeme ist gleich gross, nicht jedoch deren Verlauf in Abhängigkeit von Temperatur und Beladung mit Wasser.

4.4 Alterungsbeständigkeit

Alle Zeolithe (Molekularsiebe) verlieren nach längerem Einsatz einen Teil ihres Adsorptionsvermögens. Die Adsorptionskapazität kann nach ungefähr 1000 Zyklen auf rund 85 % bis 95 % ihres ursprünglichen Wertes absinken [13]. Unter optimalen Bedingungen wird diese Kapazität für die restliche Lebensdauer nur noch sehr langsam abnehmen.

Für das offene System ist auch mit SO_2 in der Luft zu rechnen. Ist gleichzeitig Wasser und SO_2 an der Oberfläche von Zeolith adsorbiert, so reagieren diese Stoffe zu H_2SO_4 . Im weiteren Reaktionsablauf kann Schwefel ausgeschieden werden, welcher die Poren des Zeolith verstopft [14]. Die Kapazität des Zeolith nimmt auf Grund dieser chemischen Reaktionen ab.

5. Potential von Zeolith als Speicher

In einem geschlossenen Systemen (Fig. 4) wirkt Zeolith für Wasserdampf als Pumpe, die keine Antriebsenergie braucht. Zum Druckausgleich verdampft aus der Flüssigkeit im unteren Gefäss Wasser. Die dazu auf zu wendende Verdampfungseenthalpie wird dem (flüssigen) Wasser entzogen. Die flüssige Phase kühlt sich daher ab. Der einmal mit Wasser gesättigte Zeolith muss regeneriert werden, um wieder als Pumpe wirken zu können. Die Regeneration erfolgt durch ausheizen bei Temperaturen bis 300 °C bei denen das Wasser vom Zeolith desorbiert.

In verschiedenen, geschlossenen Systemen wird die Pumpwirkung des Zeolith ausgenutzt um das Medium Wasser zu kühlen [15 - 19]. Die tiefe Temperatur wird zur Kühlung von Lebensmitteln oder zur Raumklimatisierung genutzt.

In einer Arbeit von R. Hallermayer et al. [20] werden zwei Systemtypen, offen und geschlossen, beschrieben, wobei zur Heizung eines Gebäudes mit Warmluft ein offenes System untersucht und beschrieben wird.

Interessant ist nun der Vergleich eines Sorptionsspeichers mit einem Warmwasserspeicher. Dies wird nachfolgend gezeigt.

5.1 Energiedichte eines Wasserspeichers

Die Energiedichte in Wasser kann nach Gleichung (2) bestimmt werden:

$$E(\text{H}_2\text{O}) = c_p(T, p) \cdot \rho(T, p) \cdot \Delta T \quad (2)$$

Wobei hier in erster Näherung die spezifische Wärme $c_p(T, p)$ und die Dichte $\rho(T, p)$ des Wassers konstant gesetzt werden sollen. (Im Falle des Wasserspeichers ist die Änderung des Wasser Volumens im genutzten Temperaturbereich zu berücksichtigen.)

Für Vergleiche kann die Angabe der Energiedichte $E(\text{H}_2\text{O})$ in [kWh] an Stelle von [kJ] hilfreich sein.

Mit der spezifischen Wärmekapazität $c_p(T=70^\circ\text{C}) = 4.19 \text{ kJ/kg}$, der Dichte $\rho(T=70^\circ\text{C}) = 978 \text{ kg/m}^3$ [11] und einer maximal nutzbaren Temperaturdifferenz $\Delta T = (T_o - T_u)^\circ\text{C} = (90 - 40)^\circ\text{C} = 50^\circ\text{C}$, erhält man dann mit (2) $E(\text{H}_2\text{O}) = 57 \text{ kWh/m}^3$. In Fig. 1 ist die Energiedichte in einem Wasserspeicher in Abhängigkeit von der Speicher- und der Nutztemperatur dargestellt.

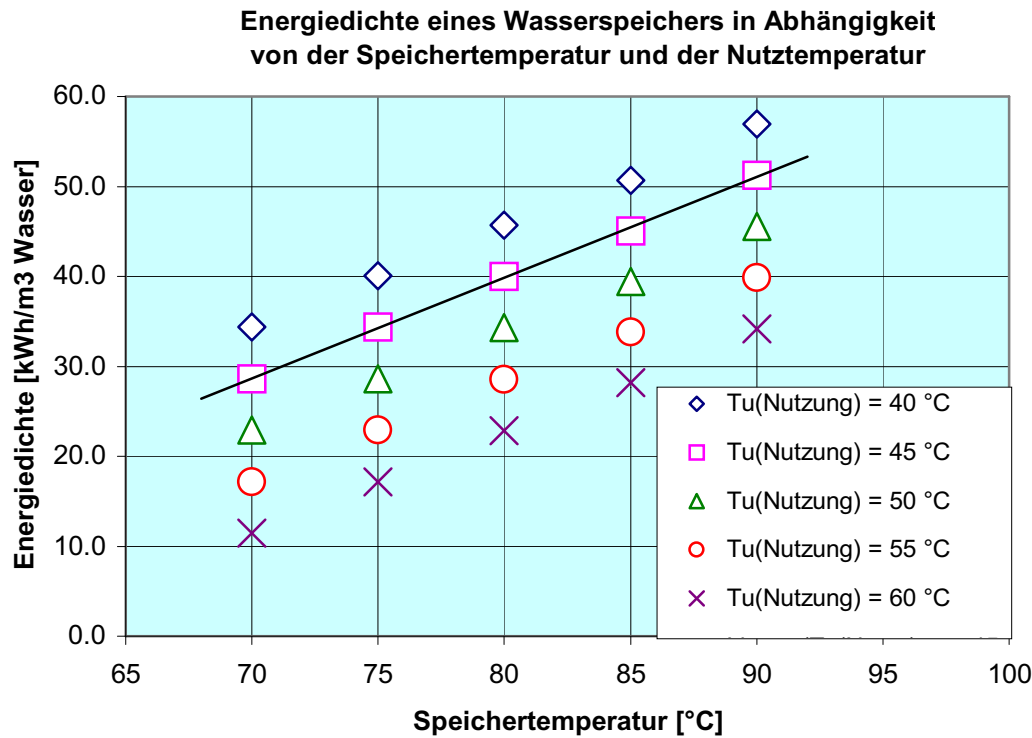


Fig. 1: Energie pro Volumen in einem Wasserspeicher abhängig von der oberen Speicher- (T_O) und der Nutztemperatur T_U (Nutzung, unten). Die Linie durch die Quadrate (T_U (Nutzung)=45 °C) zeigt den linearen Zusammenhang an.

5.2 Energiedichte eines Zeolithspeichers

Für den Einsatz von Sorptionsspeichern ist zu klären welche Energie ein Zeolithspeicher aufnehmen kann. Mit den differentiellen Adsorptionsenthalpien Δh_d , die vom Partialdruck $p(\text{H}_2\text{O})$ des Wasserdampfes, von der Temperatur $T(Z)$ des Zeolithen und dessen Beladung $c(i)$ ($i=1, 2$) mit Wasser abhängen [13, 20], kann die Wärmemenge $\Delta h_a(T, p)$ über die Gleichung (3) abgeschätzt werden, wenn Zeolith mit Wasser beladen wird:

$$\Delta h_a(T, p) = \int_{c(1)}^{c(2)} \Delta h_d(T, p) dc \quad (3)$$

Die Beladung ist am Anfang $c(1)$ und am Ende $c(2)$ – isobare und isotherme Berechnung.

Bei Zeolith 13X mit einer maximalen Beladung c von 0.25 kg(H_2O)/kg(Zeolith) und einer Dichte von 650 kg/m³ wird bei der Nutztemperatur 60 °C eine theoretische Energiedichte von max. 177 kWh/m³ erreicht. In Fig. 2 ist eine Darstellung der theoretischen Energiedichte im Zeolith 13X Speicher in Abhängigkeit von der Desorptions- und der Nutztemperatur.

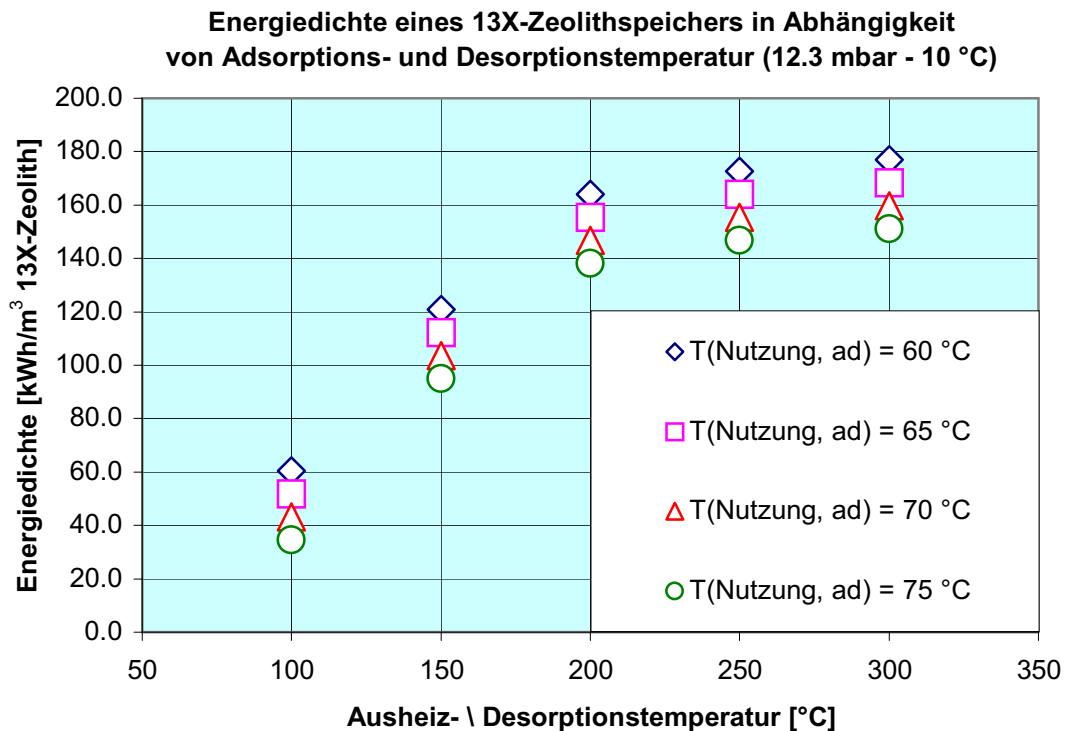


Fig. 2: Energie pro Volumen in einem 13X Zeolithspeicher. Je trockener der Zeolith bei Beginn des Zyklus ist und je tiefer die Nutzttemperatur bei der Adsorption geführt wird um so höher ist die Energiedichte.

5.3 Speicherfaktor Zeolithspeicher/Wasserspeicher

Ein Vergleich der Energiedichten im Zeolithspeicher mit jener im Wasserspeicher ergibt einen Faktor ("Speicherfaktor") von 3 bis 4. In Fig. 3 ist eine Darstellung des Speicherfaktors in Abhängigkeit von der Zeolith – Desorptionstemperatur und der nutzbaren Temperaturdifferenz im Wasserspeicher.

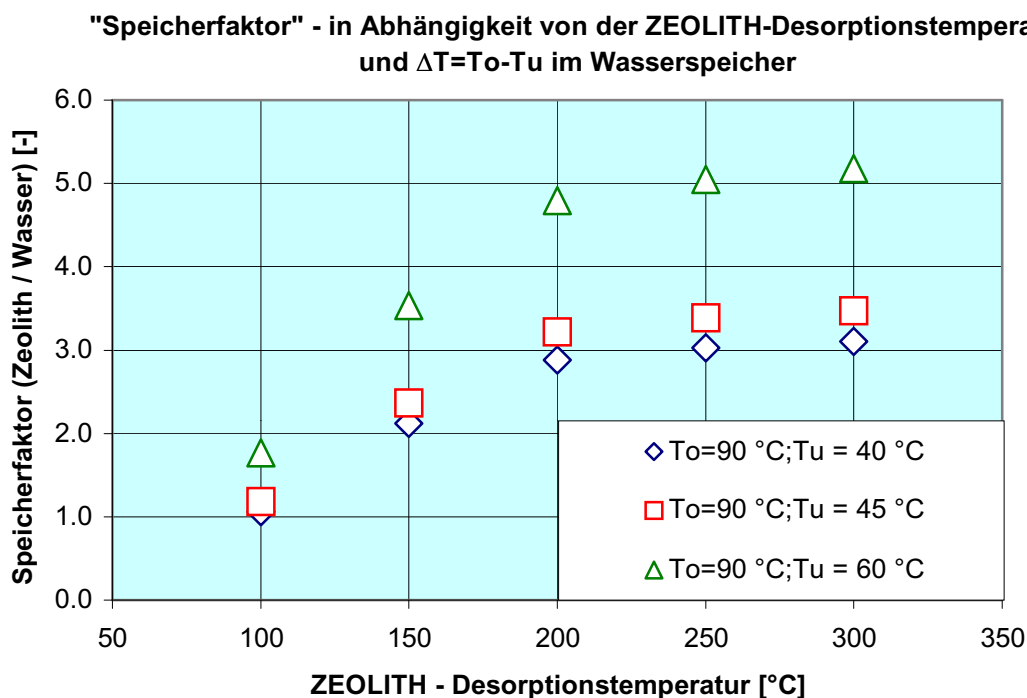


Fig. 3: Speicherfaktor = Energiedichte(Zeolith)/Energiedichte(H₂O). Der Speicherfaktor ist abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt des Zeolithen am Anfang eines Zyklus (Desorptionstemperatur) und von der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_o - T_u$ im Warmwasserspeicher.

5.4 Zeolithspeicher in der Solaranlage

Der Sorptionsspeicher kann als Saisonspeicher oder zur Überbrückung von Sonnen armen Zeiten in einem Niedrigenergiehaus eingesetzt werden. Zur Regeneration des Sorbens bietet sich die Wärme aus einer Solaranlage an. Auf Grund der hohen Energiedichte ist für einen Saisonspeicher mit Zeolith ein geringeres Bauvolumen nötig als für einen Warmwasserspeicher mit gleichem Energieinhalt.

6. "Geschlossener" Sorptionsspeicher

6.1 Beschreibung des geschlossenen Systems - Funktionsprinzip

Ein geschlossenes Zeolithspeichersystem besteht aus zwei Gefäßen, die über zwei Rohrleitungen verbunden sind und arbeitet unter Vakuum. Ein Gefäß enthält das Speichmedium (Sorbens, Zeolith), das andere Gefäß enthält das Wasser (Adsorbat). Zur Entnahme von Wärme aus dem Zeolithspeicher oder zur Regeneration ist diesem ein Wärmetauscher eingebaut. Zur Verdampfung von Wasser ist dem Wasserspeicher ein Wärmetauscher eingebaut. Durch die Vorlaufleitung strömt Wasserdampf vom Wasserspeicher in den Zeolithspeicher. Zeolith adsorbiert den Wasserdampf und wärmt sich dadurch auf. In der Rücklaufleitung, vom Zeolith- zum Wasserspeicher, ist ein Kondensator eingebaut. Der bei der Desorption bei hoher Temperatur frei werdende Wasserdampf strömt vom Zeolithspeicher in den Kondensator, kondensiert dort aus und das Wasser strömt in den Wasserspeicher zurück. Die Wärmetauscher sind mit externen Wärmequellen oder Wärmesenken verbunden. Die Wärmequelle zur Regeneration des Sorbens (Zeolith) und zur Verdampfung des Wassers ist ein Thermostatbad (Sonnenkollektor). Die Wärmesenke am Zeolithspeicher ist ein Verbraucher von Warmwasser bzw. ebenfalls ein Thermostatbad. Die am Kondensator frei werdende Verdampfungsenthalpie des Wassers kann über einen weiteren Wärmetauscher genutzt werden. Das geschlossene Speichersystem wird vor Inbetriebnahme mit einer Vakuumpumpe evakuiert. In Fig. 4 ist ein schematischer Aufbau zur Funktionsweise eines geschlossenen Systems dargestellt.

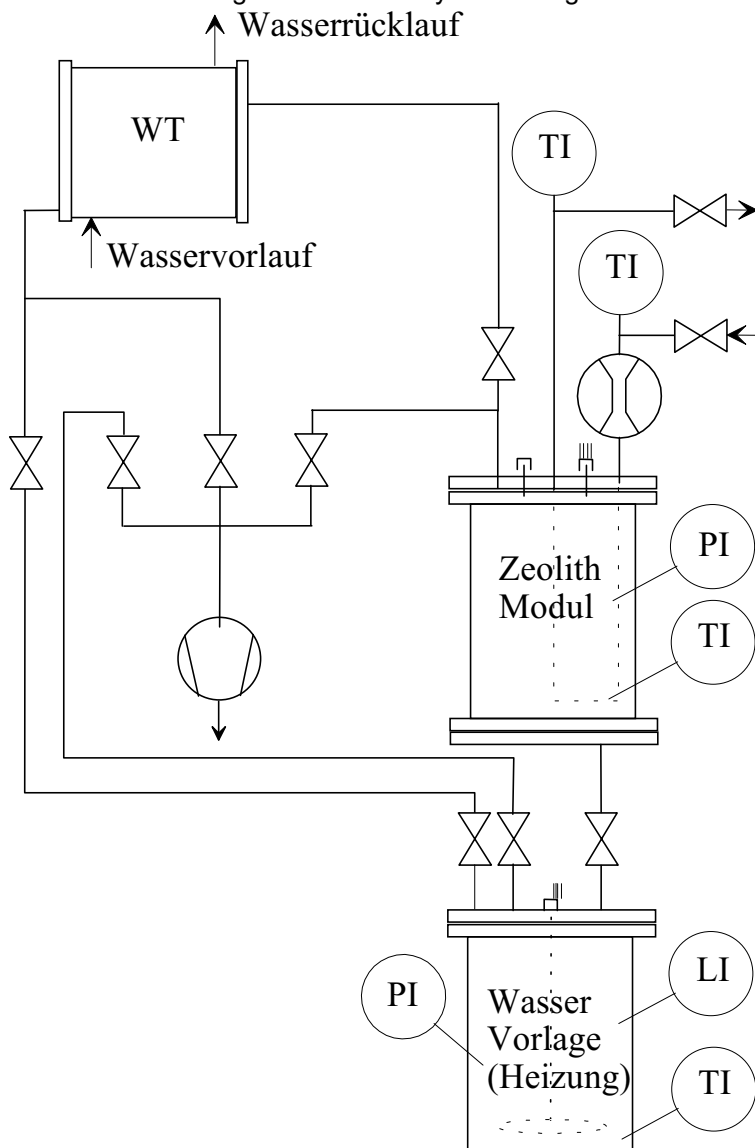


Fig. 4: Schematische Darstellung eines geschlossenen Labor-Sorptionsspeichersystems. Der Zeolith adsorbiert Wasserdampf und wärmt sich auf. Der im Modul eingebaute Wärmetauscher nimmt diese Wärme auf und überträgt sie an ein Wärmeträgermedium.

Messstellen am Speichermodule:
 PI = Druckanzeige
 TI = Temperaturanzeige
 LI = Füllstandanzeige
 WT = Wärmetauscher

6.2 Bilanz "geschlossener" Sorptionsspeicher

Die Funktion eines geschlossenen Zeolithspeicher-Systems mit Zeolith wurde in der Literatur gezeigt. Die hohe Speicherdichte kann durch eigene Abschätzungen nur z. T. bestätigt werden. In Zeolithspeichern ist eine höhere Energiedichte als in Warmwasserspeichern möglich. Zeolithspeicher haben geringere Energieverluste als Warmwasserspeicher.

7. "Offener" Sorptionsspeicher

7.1 Beschreibung des offenen Systems - Funktionsprinzip

Ein offenes Zeolithspeichersystem besteht aus einem Gefäß, welches den Zeolithen enthält (Festbett) und einem vor sowie einem nach geschalteten Wärmetauscher. Das System arbeitet mit dem Medium Luft und wird bei Normaldruck betrieben. Die Luft dient als Träger für Wärme und Feuchtigkeit (Wasser) und wird mit einem Ventilator transportiert. Der Wärmetauscher vor dem Zeolithspeicher ist mit einer Wärmequelle zur Regeneration und der Wärmetauscher nach dem Zeolithspeicher mit einem Verbraucher als Wärmesenke verbunden. Im Labor können der Wärmeverbraucher und die Wärmesenke Thermostatbäder sein. Beim Durchströmen der Luft durch den Zeolithspeicher adsorbiert die Feuchtigkeit am Zeolith, dieser wärmt sich auf und dadurch wird auch die Luft aufgewärmt. Die Luft wird in diesem Prozess getrocknet. In Fig. 5 ist ein schematischer Aufbau zur Funktionsweise dargestellt.

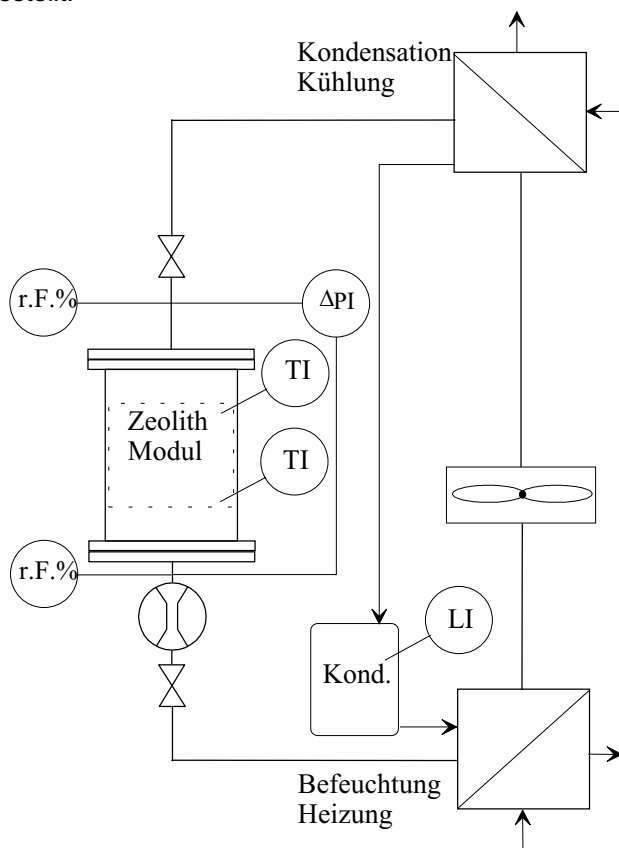


Fig. 5: Schematische Darstellung eines offenen Labor - Sorptionsspeichersystems. Der Zeolith nimmt Wasserdampf aus der Luft auf und erwärmt sich. Die Luft wird im Zeolith Modul erwärmt und getrocknet. Ein Ventilator transportiert die Luft.

Messstellen am Speichermodule:
 ΔPI = Druckdifferenzanzeige
TI = Temperaturanzeige
r.F.% = relative Feuchte in %

7.2 Bilanz "offener" Sorptionspeicher

Durch den Aufbau einer Laborapparatur im Kilogramm Massstab können die Prozess bestimmenden Größen – Temperatur, Feuchtigkeit, Druckabfall, Durchfluss in Abhängigkeit vom Sorbens, dessen Korngrößenverteilung und der vorgegebenen Temperaturen in den Wärmetauschern ausgemessen werden. Es werden Fragestellungen beantwortet wie z. B. Ist der Aufbau eines Speichers mit mehreren parallel geschalteten Modulen sinnvoll?

Die Funktion eines offenen Sorptionsspeicher-Systems wurde in der Literatur gezeigt. Das ZAE-Bayern hat in München einer Grafikerschule eine Anlage mit einer Leistung von 95 kW eingebaut. Es handelt sich um ein offenes System mit einem Festbett aus 7 t Zeolith 13X. Das Projekt wird im Hinblick auf die Klimatisierung eines Jazzkellers ausgedehnt.

8. Kosten der Energie aus dem Sorptionsspeicher

Damit Sorptionsspeicher eingesetzt werden, dürfen die Systemkosten und damit der Preis der Energie (Preis pro kWh) nicht zu hoch sein. Ein Vergleich kann mit einem saisonalen Wasserspeicher ein Gefühl für die Wirtschaftlichkeit geben. In Fig. 6 ist der Preis pro kWh aus dem Zeolithspeicher in Abhängigkeit vom Zeolithpreis und der Zyklenzahl pro Jahr dargestellt. Zum Vergleich ist eine Preisschätzung pro kWh aus einem Warmwasserspeicher in das Diagramm eingezeichnet. Als Grundlage zur Bestimmung des Preises diente die abgeschätzte Energiemenge von 2000 kWh, die im Winter nicht von der installierten Solaranlage direkt gedeckt werden kann. In den Preis gehen die Investitionskosten für die Speicheranlage, Solaranlage und den Hausteil wo die Speicheranlage installiert ist sowie die Kapitalkosten ein.

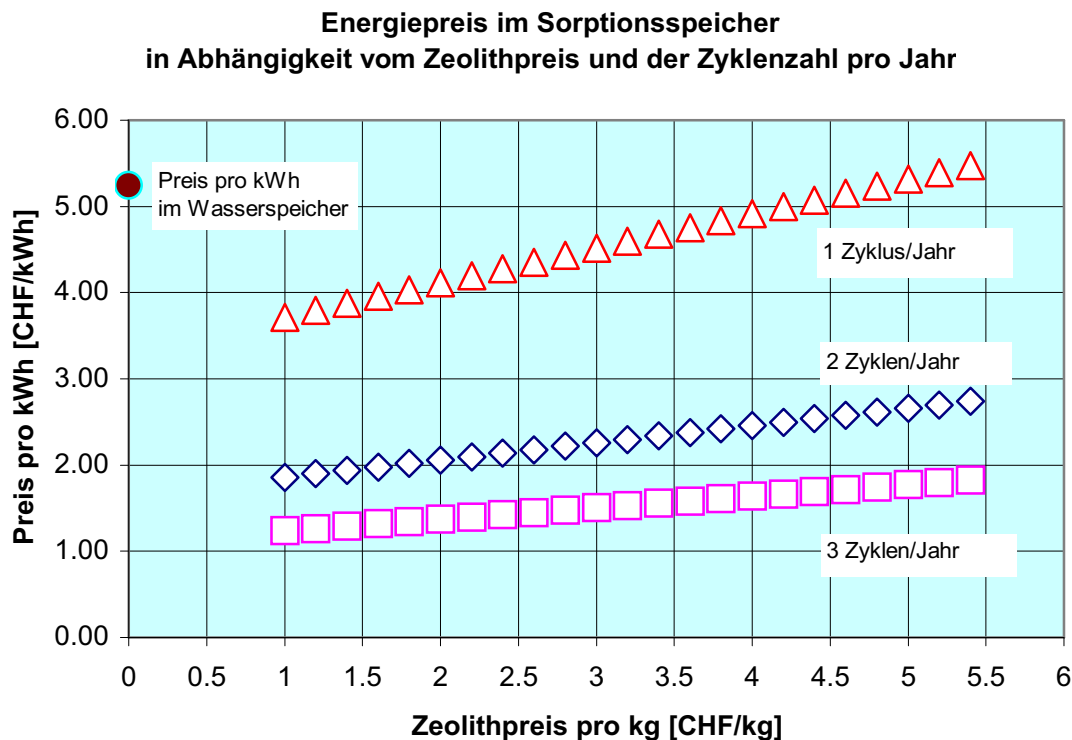


Fig. 6: Preis pro kWh aus dem Zeolithspeicher in Abhängigkeit von Zeolithpreis und von der Zyklenzahl pro Jahr.

9. Offene Fragen und weitere Arbeiten

Die dargestellten Resultate beruhen auf Angaben aus der Literatur und eigenen Rechnungen. Die Konzepte zum Einsatz von Sorptionsmaterialien wie Zeolith in der Energiespeicherung stehen. Zur Regeneration bietet sich Solarenergie an, als erneuerbare Energie.

In den nächsten Arbeiten ist eine genauere Dimensionierung eines geschlossenen und eines offenen Systems durch zu führen. Die Wahl der Betriebsmedien muss getroffen werden. Hinweise aus der Literatur auf noch höhere Speicherdichten mit Silicagel an Stelle von Zeolith werden geprüft. In den vorgeschlagenen Experimentierapparaturen kann auch Silicagel als Sorbens an Stelle von Zeolith eingesetzt werden. Mit dieser Möglichkeit können die Widersprüche in Bezug auf die hohe Energiedichte geklärt werden.

Im geschlossenen System muss die Verdampfungsenthalpie des Wassers in die Wasservorlage zugeführt werden. In einem technischen Sorptionsspeicher wird diese Energie über den Sonnenkollektor zugeführt und ist erst bei der Desorption von Wasser aus dem Zeolith wieder im Kondensator nutzbar.

Die Verdampfungsenthalpie von Wasser wird beim offenen System der Umgebung in Form der feuchten Luft entzogen oder ist über einen Luftbefeuchter dem Luftkreislauf zu zuführen. Je nach Wärmemenge die vom Verbraucher benötigt wird ist in Abhängigkeit des Feuchtigkeitsgehalt der Luft eine andere Luftmenge notwendig / um zu wälzen.

Die Druckverlustkurve [$\Delta p(\text{Volumenstrom})$] für Luft im Sorbens Festbett liefert die Grundlage zur Dimensionierung des Luftkreislaufes.

Die zu messenden Größen im System sind Temperatur, Druck und Druckdifferenz, Durchfluss, Feuchtigkeit und deren zeitliche Verläufe. Aus diesen Daten lassen sich die Leistung sowie der Wärme- und Stofftransport bestimmen. In der Labor Versuchsanlage ist ein Leistungstest für Wärmetauscher bzw. eine Messung der Wärmeübergangszahl α möglich.

In einer späteren Projektphase sind Konzepte zur Steuerung und Regelung aus zu arbeiten. Hier sind die Fuzzy Logik (Fuzzy Regelung) und Neuronale Netzwerktechnik denkbar.

Die Entwicklung des Systems wird im Hinblick auf ein sogenanntes "Komfort Aggregat" oder "Komfort Modul" gemacht.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Zur Energiedichte im Latentwärmespeicher – einige grundsätzliche physikalische Überlegungen
P. Kesselring, VDI-Bericht Nr. 288, 1977.
- [2] Mittelbach W. 1; Hardt C. 2; Henning H.-M. 3, Experimental Studies on a Thermochemical Storage System for Solar Space Heating at a Technical Scale, Proceedings EUROSUN '98, Portoroz, Slovenia, 14.-17.9.1998, in print (1: UFE SOLAR GmbH, Eberswalde) (2: HTWK Leipzig), (System).
J. Laukemann, Sonntags Zeitung, 6. Dezember 1998.
"Sonne tanken – Mit Hilfe einer neuen Technik kann Solarenergie im Sommer gespeichert und im Winter genutzt werden" - Nenning H.-M., Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) Freiburg im Breisgau.
- [3] Hierarchische Wärmepumpenregelung mit Fuzzy Control und Robust Control, S. T. Ginsburg, 1999.
- [4] Künstliche Neuronale Netze, D. W. Patterson, Printice Hall 1997.
- [5] Univariate and multivariate forecasting of hourly solar radiation with artificial intelligence techniques
A. Sfetsos and A. H. Coonick, Solar Energy Vol 68, No 2, February 2000, p. 169.
- [6] Wirtshäuser und Sieblöcher für Moleküle - Neue chemische und physikalische Anwendungen von Zeolithen, NZZ 21. April 1999 p. 77. (allgemeine Übersicht – ohne Speicher).
- [7] Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes
Pfenninger A., CU Chemie Uetikon AG, Zeochem Division, CH-8707 Uetikon,
Molecular Sieves, Vol. 2, (1999) p. 163.
- [8] J. Kärger, K. Hahn, V. Kukla und C. Rödenbeck, Moleküle im Gänsemarsch, Phys. Bl. 54 (1998) Nr. 9 p. 811, (Molekularsiebe – Single-file-Diffusion).
- [9] Membranes and Membrane Processes. MRS Bulletin March 1999, Volume 24, No. 3.
- [10] Adsorption solar heating and Storage system: US Patent 4269170, 1981; John M. Guerra.
- [11] VDI-WÄRMEATLAS Recherchieren – Berechnen –Konstruieren
Herausgeber Verein Deutscher Ingenieure, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1997.
- [12] Das Trocknen / Friedrich Kneule. Aarau Frankfurt a.M. Sauerländer 1975.
- [13] Dynamische Adsorption mit Molekularsieben UETIKON, Chemische Fabrik Uetikon, CH-8707 Uetikon, D-DY-150988-10.
- [14] A. Hauer, W. Schölkopf, ZAE-Bayern, private Mitteilung, Februar 2000.
- [15] Solar-Powered Refrigeration Unit. US Patent 4531384, 1985; Gérard F. Paeye.
- [16] Solarkühler: Offenlegungsschrift DE 3521448 A1, 1986; Fritz Kaubek, Peter Maier-Laxhuber.
- [17] Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung brauchbarer Energie von niedergradigen Wärmequellen
CH Patent 647590 A5, 1985; Dimitar I. Tchernev.
- [18] Apparatus for cyclic production of thermal energy by plural adsorption stations and methods
US Patent 5237827, 1993; Dimitar I. Tchernev.
- [19] Solar energy refrigeration device. US Patent 4509337, 1985; Albert Wiart, Gérard Paeye.
- [20] Langzeit - Energiespeicherung in Zeolithen zur ganzjährigen Nutzung solarer Energie im Bereich der Niedertemperaturwärme.

Forschungsbericht T 85-158 Technologische Forschung und Entwicklung – Nichtnukleare
Energietechnik 1985.
R. Hallermayer, D. Jung, N. Khélifa, E. Lävemann, R. Sizmann.