

Wärmespeicher im Test

Stabilitätsuntersuchung von Sorptionsmaterialien für die Wärmetransformation

Die energetische Nutzung des Sorptionsprozesses im Wärmespeicher oder in der thermisch angetriebenen Wärmepumpe steht kurz vor dem Markteintritt. Wissenschaftler testen verschiedene Sorptionsmaterialien auf ihre Langzeitstabilität.

PROJEKT

StabiSorp – Hydrothermale Stabilitätsuntersuchungen von Sorptionsmaterialien und Verbundsystemen zur Wärmespeicherung und -transformation

Projektlaufzeit:
7/2008 bis 08/2010

KONTAKT

Dr. Stefan Henninger
Fraunhofer-Institut für Solare
Energiesysteme (ISE)
stefan.henninger@ise.fraunhofer.de
www.ise.fraunhofer.de

Links: Abkühlungsphase (blaue Leuchten) am Zyklusmessstand zur hydrothermalen Belastung von Verbundproben in drei unabhängig voneinander schaltbaren und thermostatisierten Vakuumkammern.

Rechts: Testaufbau zu Langzeit-Stabilitätsuntersuchungen von Verbundproben mit zeolith-artigem Sorptionsmaterial

Bilder: Fraunhofer ISE

Für den Einsatz in thermochemischen Wärmespeichern ist eine physikalische Eigenschaft von Sorptionsmaterialien besonders entscheidend: Einerseits können sie im Winter Feuchtigkeit aufnehmen und dabei Wärme abgeben, was man als Adsorption bezeichnet. Andererseits können sie im Sommer bei der so genannten Desorption überschüssige Wärme – beispielsweise von Solarkollektoren – unter Wasserabgabe langfristig speichern. Thermochemische Wärmespeicher bieten gegenüber konventionellen Depots in Form eines Wassertanks eine höhere Speicherdichte. Außerdem bleibt die Energie über Jahre fast verlustfrei gespeichert.

Der Sorptionsprozess lässt sich auch in thermisch angetriebenen Wärmepumpen für die Raumheizung nutzen. Hierbei müssen die Materialien die thermische Belastung von mehreren Tausend Zyklen innerhalb der Lebensdauer des Systems unbeschadet überstehen.

Bisher befinden sich viele Anwendungen, bei denen Sorptionsmaterialien

zum Einsatz kommen, noch im Entwicklungsstadium.

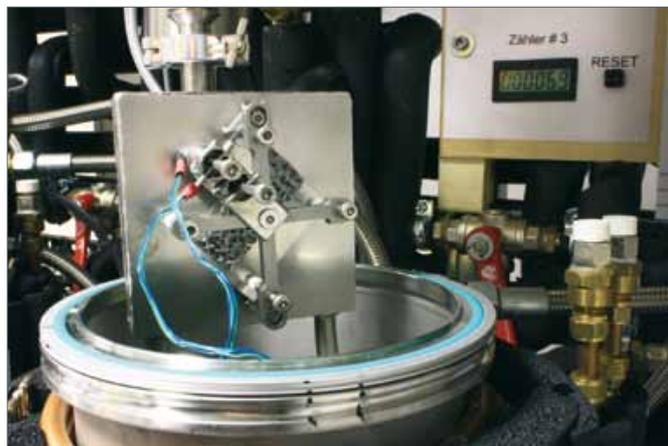
Projektziel und erste Testreihen

Im Rahmen des Forschungsschwerpunkts „Thermische Energiespeicher“ untersuchte Dr. Stefan Henninger mit seinem Team am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE) unterschiedliche Speichermaterialien und Verbundsysteme, die sich für den Sorptionsprozess eignen. Ziel des Projekts war festzustellen, welche Materialien sich für den Einsatz in einem Wärmespeicher oder in einer Wärmepumpe für die Raumheizung eignen. Die Untersuchungen fanden im kleinen Maßstab statt. Das Projekt dient zum einen der grundlagenorientierten Materialforschung. Zum anderen kommt es dem Interesse von Unternehmen entgegen, die Entwicklungen an der Systemtechnik und der Auslegung einer Wärmepumpe und der dazu passenden Peripherie voranzutreiben. In ersten Testreihen standen die reinen Sorptionsmaterialien im Vordergrund, die die Wissenschaftler auf hydro-

thermale Belastungen und Exposition gegenüber Schadgasen untersuchten. Diese Kurzzyklentests umfassten jeweils bis zu 50 aufeinanderfolgende Ad- und Desorptionsphasen. Die Bearbeiter erhitzen die Proben unter konstanten Feuchtebedingungen abwechselnd auf 140 Grad Celsius und kühlten sie daraufhin auf 20 Grad Celsius ab. Die entscheidende Messgröße war dabei die Massenzunahme beziehungsweise Wasseraufnahme.

Sorptionsmaterialien

Als Materialien verwendeten die Experten beispielsweise Silicagel, Zeolithe, Aluminophosphate sowie Vertreter der neuen Materialklasse der metallorganischen Gerüstmaterialien. Silicagel, auch Kieselsäuregel genannt, ist ein farbloses amorphes Siliciumdioxid von gelartiger, gummiartiger bis fester Konsistenz. Es eignet sich als Gelier- oder Trockenmittel. Zeolith ist ein natürliches Silikat-Mineral, das auch synthetisch hergestellt werden kann. Es wird beispielsweise als Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung oder in industriellen Katalysatoren verwendet.

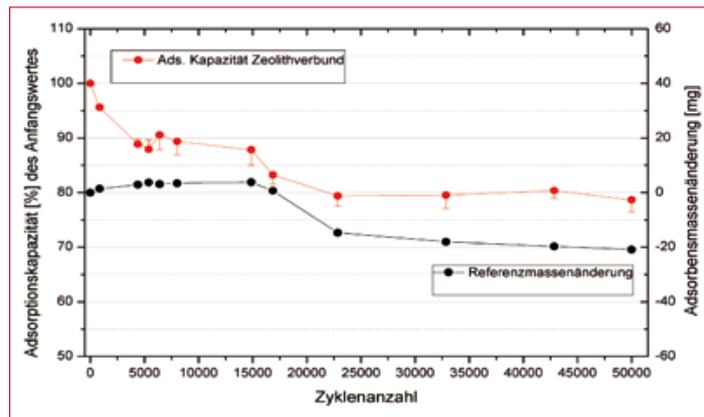




Aluminophosphate (AlPO) und Silica-Aluminophosphate (SAPO) sind eng mit den Zeolithen verwandt. Die noch sehr junge Klasse der metallorganischen Gerüstmaterialien, auch Koordinationspolymere genannt, zeichnet sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumen aus. Alle Sorptionsmaterialien haben eine große innere Oberfläche, die sie stark wasseranziehend macht. Zeolithe können beispielsweise bis etwa 40 Prozent ihres Trockengewichts an Wasser speichern, das sie beim Erhitzen wieder abgeben. Einige Materialien zeigten in den Untersuchungen bereits nach wenigen Zyklen deutlich verschlechterte Sorptionseigenschaften und schieden für den weiteren Verlauf aus. In den nächsten Testreihen unterzogen die Wissenschaftler einige der zunächst stabilen Materialien einer Schadgasanalyse. Dabei ließen sie Kohlendioxid in den Messraum einströmen und untersuchten die verringerte Adsorptionskapazität der Materialien.

Verbundmaterialien im Langzeittest

Um die Materialbelastungen in einer Adsorptionswärmepumpe realitätsnah simulieren zu können, testeten die Wissenschaftler verschiedene Verbundmaterialien, so genannte Komposite, auf ihre Beständigkeit. Denn je nach Zyklendauer in der Anwendung und dem Jahresnutzungsgrad einer Wärmepumpe gehen Fachleute von mindestens 50.000 Zyklen während der angestreb-



Verlauf der Adsorptionskapazität und der Adsorbentmasse einer Kompositprobe auf Zeolith-Basis
Graphik: Fraunhofer ISE

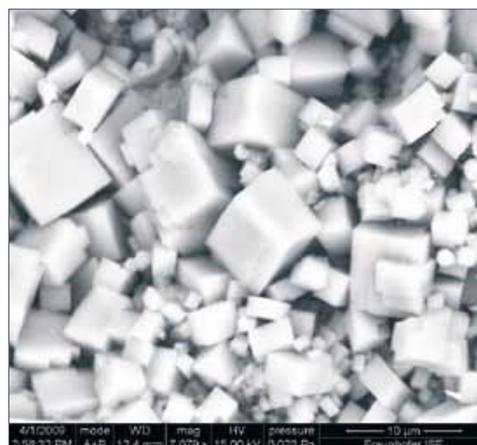
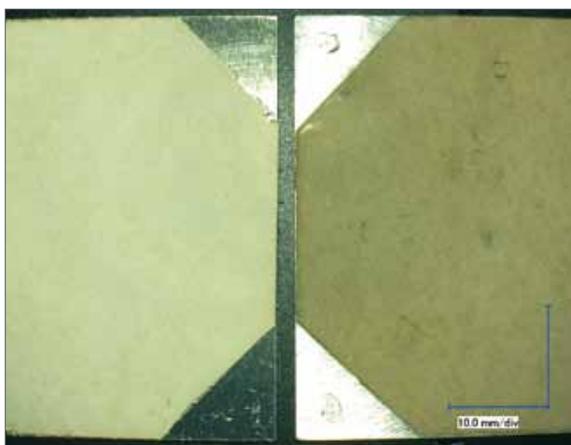
ten Lebensdauer aus. Die Komposite haben den Vorteil, dass sie sich besser an Wärmetauscherflächen an koppeln lassen – mit dem Effekt eines deutlich effizienteren Sorptionsprozesses. Der Ablauf einer Langzeittestreihe besteht prinzipiell aus zwei Schritten, die wiederholt durchgeführt werden: Zum einen ist dies die hydrothermale Belastung der Probe in der auf schnelle Temperaturwechsel ausgelegten Zyklentestapparatur. Zum anderen findet vor der Belastung sowie in festgelegten Abständen mittels Thermogravimetrie eine Gleichgewichtsbestimmung statt, um Änderungen in der Adsorptionskapazität zu dokumentieren. In der Zyklentestapparatur wird die Probe innerhalb eines Zyklus in drei Minuten von 25 Grad Celsius auf 120 Grad aufgeheizt und wieder auf 25 Grad abgekühlt. Die Probe befindet sich hierbei in einer reinen Wasserdampf-atmosphäre von zwölf Millibar. Die Gleichgewichtsbestimmung er-

folgt bei den Temperaturstufen 20, 60, 95 und 140 Grad, wobei der Messpunkt bei 140 Grad als Referenzpunkt dient.

Ergebnisse

Für die Testreihe zur Langzeitstabilität steht inzwischen am Fraunhofer ISE eine geeignete Anlage zur Verfügung. Die Messungen zeigen, dass die Adsorptionskapazität bei einigen Kompositproben sinkt, während gleichzeitig auch die Referenzmasse ab etwa 10.000 Zyklen abnimmt (vgl. Graphik). Daraus schließen die Wissenschaftler auf eine Änderung der chemischen und kristallinen Eigenschaften der Kompositproben. Die Empfehlung der Wissenschaftler: Wer beispielsweise eine Wärmepumpe plant, sollte diesen als Degradation bezeichneten Kapazitätsverlust unbedingt berücksichtigen. Aus Sicht der Forscher eignen sich die getesteten Materialien dennoch für die geplanten Adsorptionsanwendungen.

Peter Streiff



Links: Komposite vor dem Test (links) und nach Ablauf von 50.000 Zyklen
Rechts: Zeolithe mit einer Größe von 1 bis 10 µm
Bilder: Fraunhofer ISE