

COMPACTE WARMTEOPSLAG IN WONINGEN EN INDUSTRIE

OP WEG NAAR EEN DUURZAME TOEKOMST

Onderzoek naar alternatieve en hernieuwbare energie zit onder impuls van de noodzaak tot energiebesparing en duurzaamheid al enige jaren in de lift. Dit artikel belicht de diverse vormen van warmteopslag en gaat dieper in op de principes van thermochemische opslag. Verder wordt het Europese MERITS-project voorgesteld en wordt bekeken welk potentieel er is voor stedelijke en industriële toepassingen.

dr. ir. Ruud Cuypers, ir. Christophe Hoegaerts & dr. ir. Mark Roelands (TNO)

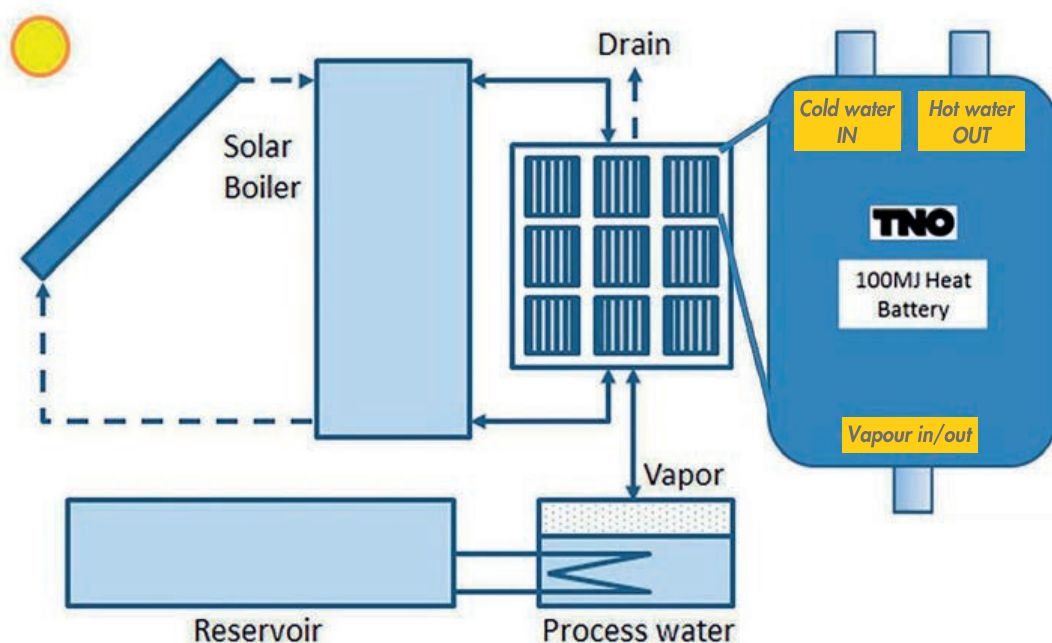
WARMTEOPSLAG: WAAROM?

De laatste jaren vindt het onderzoek naar alternatieve energie weer de weg omhoog, gedreven door energiebesparing en duurzaamheid. In een Nederlandse woning voorziet aardgas in twee-derde van de totale energievraag, voor de resterende één-derde wordt elektriciteit gebruikt. Om de geleidelijke overgang naar energieneutrale gebouwen mogelijk te maken is het noodzakelijk om gebouw-geïntegreerde hernieuwbare energietechnologieën toe te passen. Zonne-energie is de best beschikbare duurzame energiebron. Echter, vanwege voor de hand liggende problemen van warmteverliezen en ongelijkmatigheid van vraag en aanbod (dag/nacht, zomer/winter) kan warmte met name

gebruikt worden op het moment van beschikbaarheid, bijvoorbeeld bij aanwezigheid van restwarmte en met beperkte verliezen. Warmte-overschotten kunnen slechts zeer beperkt op andere locaties worden aangewend, en aangezien warmte slechts 'beperkt houdbaar' is kan een groot deel van de warmte überhaupt niet nuttig worden gebruikt. Om het nuttig gebruik van warmte minder afhankelijk te maken van beschikbaarheid (ontkoppeling van vraag en aanbod) wordt warmteopslag toegepast.

VERSCHILLENDE VORMEN VAN WARMTEOPSLAG

Verliesvrije compacte en goedkope warmteopslag zou het gebruik van duurzaam opgewekte warmte en/of restwarmte aanzienlijk kunnen verhogen. Er bestaan verschillende vormen van warmteopslag: voelbare opslag, latente opslag (d.m.v. fase-overgangsmaterialen), en thermochemische opslag.



Deze schematische voorstelling van het MERITS-project toont het principe van thermochemische warmteopslag voor seizoensopslag: zonnearmte in de zomer wordt efficiënt en compact opgeslagen voor gebruik voor verwarming en warmwatervoorziening in de winter.

- Bij **voelbare opslag** wordt gebruik gemaakt van de warmtecapaciteit van een vloeistof of vaste stof. Door verwarming kan een hoeveelheid warmte in een dergelijk materiaal voelbaar worden opgeslagen, bijvoorbeeld in warmwatersystemen. Er zou ruwweg een hoeveelheid van 50 m³ water nodig zijn voor 10 GJ (2778 kWh) opslag, maar zelfs wanneer er ruimte beschikbaar zou zijn wordt dat onhaalbaar vanwege wezenlijke verliezen. Daarentegen is het wel een zeer beproefd recept en een goedkope optie.
- Bij **latente warmteopslag** wordt slim gebruik gemaakt van smelten en stollen van bepaalde klassen materialen (faseovergangsmaterialen, phase change materials, PCMs). Voorbeelden hiervan zijn water/ijs, verschillende soorten zouten, of paraffines (met

opslagdichtheden grofweg tussen 0,20 – 0,40 GJ/m³; 56 – 111 kWh/m³). Hoewel enigszins compacter dan voelbare opslag spelen ook hier verliezen een relevante rol. Toepassing van latente warmteopslag is momenteel mogelijk op pilotschaal voor verschillende toepassingen en op zeer uiteenlopende temperatuurniveaus.

- Over **thermochemische opslag** spreekt men wanneer reactiewarmte (enthalpie) van door relevante temperatuur omkeerbare chemische reacties nuttig wordt gebruikt. In principe zijn hiermee zeer hoge opslagdichtheden te behalen (maximaal 1-3 GJ/m³ of 278 – 833 kWh/m³ op materiaalniveau bij reversibel doorlopen van typische sortiereacties voor zouten bij temperaturen van 60-140 °C), en is er in principe geen behoefte aan thermische isolatie voor de duur van de opslag.

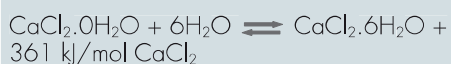


In het MERITS-project werken diverse Europese partners samen om de techniek voor warmteopslag te demonstreren. In deze mobiele testopstelling zijn acht modules met elk een capaciteit van ongeveer 35 kg ingebouwd. Met deze container zijn tests uitgevoerd in Spanje (zomer) en Polen (winter).

Thermochemische opslag: principe

Voorbeelden van thermochemische opslag zijn adsorptie – desorptiereacties (van b.v. water in zeolieten of silicagel) of absorptie – desorptiereacties (van bv. water in bepaalde geschikte zouten).

Een voorbeeld van een reversibele reactie binnen een redelijk temperatuurgebied is de volgende:



Deze manier van opslag geeft een hoge theoretische warmteopslagcapaciteit (maximaal 2,8 GJ/m³ of 777,8 kWh/m³ op materiaalniveau). Wanneer de teruggaande reactie bij een voldoende hoge desorptietemperatuur wordt doorlopen, vormt CaCl₂·6H₂O weer de uitgangsubstantie (water en gedroogd zout) die gescheiden moeten worden opgeslagen. Anders dan bij voorgaande voorbeelden is hier geen sprake van warmteopslag bij een bepaalde temperatuur; omdat hier sprake is van een veranderde chemische potentiaal kunnen de reactieproducten na gebruik afzonderlijk worden afgekoeld naar kamertemperatuur maar blijft de energie opgeslagen. Pas wanneer de reactieproducten weer worden samengevoegd komt de beschikbare energie weer vrij in de vorm van warmte. Er is voor de duur van de opslag dus in principe geen behoefte aan thermische isolatie en dit biedt daarom perspectief voor verliesvrije opslag met theoretisch een zeer hoge opslagdichtheid. Randvoorwaarden die hierbij verder nog een rol spelen zijn cycleerbaarheid (hoeveel cycli kan een systeem stabiel doorlopen), veiligheid en toxiciteit, en kosten.

MATERIAAL, COMPONENT EN REACTORONTWIKKELING

Bij de optimalisatie van het gebruik van deze methode dient rekening te worden gehouden met verschillende zaken; componenten die benodigd zijn voor dergelijke compacte warmteopslag zijn o.a. opslagvat, leidingwerk, warmtewisselaars, etc. Daarbij moet een werkbaar laad- en ontladingsalgoritme worden toegepast om zoveel mogelijk warmte nuttig te gebruiken. Bovendien moet worden opgemerkt dat de genoemde materialen meestal corrosief zijn, en dat de hogere hydraten bij relatief lage temperatuur vloeibaar worden. Om een langdurige stabiele heen- en teruggaande reactie te waarborgen moeten veiligheidsprincipes worden ingebouwd, moet het materiaal waarschijnlijk worden gestabiliseerd en moet de te gebruiken randapparatuur terdege worden beschermd door bijvoorbeeld een coating. Dit heeft als resultaat dat deze opslagtechnologie grofweg een opslagdichtheid heeft van ongeveer 0,6 – 1,5 GJ/m³ (150 – 400 kWh/m³) op systeemniveau. Om dit te bereiken dienen zowel het materiaal, de warmtewisselaars, en de reactoren geoptimaliseerd te worden.

MERITS

More Effective use of Renewables Including compact seasonal Thermal energy Storage

In het MERITS project (www.merits.eu, FP7 grant agreement nr. 295983), een project in het Zevende Kaderprogramma van de Europese

Unie, wordt binnenkort een demonstratie installatie opgeleverd die het principe van thermochemische warmteopslag voor seizoensopslag aantoont: zonnearmte in de zomer wordt efficiënt en compact opgeslagen voor gebruik voor verwarming en warmwatervoorziening in de gebouwde omgeving in de winter.

Partners

In het MERITS-project werken diverse Europese partners samen om de techniek voor warmteopslag te demonstreren. Het doel is om een prototype te bouwen van een volledig functionerende compacte en oplaadbare warmtebatterij die bijvoorbeeld zou passen in een kelder of ingegraven in een tuin. Parallel hieraan worden businessmodellen en een strategie voor introductie in de markt ontwikkeld. Het project wordt uitgevoerd door vier onderzoeksinstituten (TNO, VITO, Tecnalia, Fraunhofer), een universiteit (University of Lleida), een MKB (De Beijer RTB) en twee industriële bedrijven (Mostostal, Glen

Dimplex).

Hydraatzout als warmteopslagmateriaal

In dit project is gekozen om te werken met een hydraatzout als warmteopslagmateriaal, met een hoge warmteopslagcapaciteit van maximaal circa 2,8 GJ/m³ (circa 777 kWh/m³) op materiaalniveau. Dit zout heeft weliswaar een hoge warmteopslagcapaciteit en een hydratovergang in het gewenste temperatuurbereik, maar de toepassing in een warmtebatterij vereist ook aandacht voor de chemische, fysische en mechanische stabiliteit tijdens de absorptie/desorptie cyclus.

Systeempopzet

De warmtebatterij zelf bestaat uit een vacuüm vat met twee compartimenten boven elkaar. In het bovenste compartiment bevindt zich het zouthydraat bed met daarin een warmtewisselaar. Door de warmtewisselaar stroomt in de zomer heet water (van de zonnecollector) en in de winter het water dat moet worden opgewarmd. Het onderste compartiment van het vat fungeert als waterreservoir. Hierin bevindt zich een tweede warmtewisselaar. In de winter fungeert deze als verdampert om waterdamp te leveren voor absorptie in het zouthydraat en in de zomer als condensor om de vrijkomende waterdamp te condenseren. De bodemwarmtewisselaar is verbonden met een externe laagtemperatuur warmtebron (circa 10°C in de winter en circa 20°C in de zomer). Het moge duidelijk zijn dat om water van 10°C te kunnen verdampen, het systeem onder vacuüm moet worden bedreven.

Tenslotte zit er tussen de twee compartimenten een klep die wordt gesloten zodra het zouthydraat bed is drooggestookt in de zomer en die weer wordt geopend in de winter wanneer er warmte moet worden geleverd. Voor het systeem is de interactie tussen zouthydraat en de constructiematerialen kritisch. Corrosie is ongewenst en in het project is daarom veel aandacht besteed aan het coaten van de metalen onderdelen. Andere aspecten die aandacht nodig hadden om een goede werking te waarborgen, zijn de lektheid van het vacuüm vat en de uitvoering van de klep tussen de twee compartimenten. Tenslotte moest het warmte-opslagvat worden ingepast als onderdeel in het grotere systeem met o.a. zonnecollector en buffervat.

Uitdagingen bij opschaling

Bij het ontwerp van de warmtebatterij spelen stof- en warmteoverdracht een belangrijk rol. Het poreuze bed van zouthydraatkorrels moet toegankelijk zijn voor waterdamp (in en uit). Tegelijk is goede warmteoverdracht gewenst tussen de zoutkorrels en de warmtewisselaar. De snelheden van stof- en warmteoverdracht moeten weer in lijn zijn met de kinetiek van de overgang van het ene zouthydraat kristalrooster naar dat van het andere hydraat. Deze karakteristieken van het systeem zijn gemodelleerd om ze beter te begrijpen en op elkaar af te stemmen.

In het project is een getrapte aanpak gevolgd waarbij de verschillende componenten eerst op laboratoriumschaal zijn getest en vervolgens zijn opgeschaald in twee stappen, eerst op een schaal van circa 10 kg en daarna van 35 kg. Voor deze aanpak was ook opschaling nodig van de productiemethode voor de zouthydraatkorrels – met behoud van eigenschappen zoals de warmteopslagcapaciteit van het materiaal. Door middel van smelten en stollen in batches van 90 kg is de gewenste hydratatiestoestand van het materiaal verkregen voor gebruik in de opgeschaalde modules. Vervolgens is het verkregen poeder door middel van extrusie tot korrels verwerkt om de warmteopslagdichtheid verder te verhogen, en zijn de pellets per batch van 45 kg in de warmtewisselaars gebracht.

Uitdaging bij ontwikkeling en opschaling van de warmtebatterij is het op systeemniveau handhaven, of beter gezegd, niet al te zeer reduceren van de warmteopslagcapaciteit van het materiaal. In de warmtebatterij is naast het zouthydraat ook ruimte nodig voor damptransport (porositeit), voor het waterreservoir en voor de warmtewisselaars. Voor het huidige systeem kan een warmteopslagdichtheid van circa $0,20 \text{ GJ/m}^3$ (56 kWh/m^3 systeemniveau) worden bereikt met zicht op een verdere verhoging door optimalisatie. De acht modules met elk een capaciteit van

ongeveer 35 kg (Field Test Demonstrator) zijn ingebouwd in de mobiele testopstelling

MET ZOUTHYDRATEN KAN IN PRINCIPE EEN HOGERE WARMTEOPSLAGCAPACITEIT WORDEN GEHAALD DAN MET SILICA/ZEOLIET OMDAT ZOUTHYDRATEN PER M^3 MEER WATERDAMP KUNNEN OPNEMEN

(container). Met deze container zijn tests uitgevoerd in Spanje (zomer) en Polen (winter).

POTENTIE GEBRUIK RESTWARMTE: GEBOUWDE OMGEVING & INDUSTRIE

Op basis van de voorlopige resultaten van het MERITS project (de Jong, 2015), wordt geconcludeerd dat de gebouwde omgeving in de toekomst tot 100% van de benodigde warmte in de winter kan betrekken uit zonnewarmte die opgeslagen is in de zomermaanden.

De techniek voor warmte-opslag met thermochemische materialen is niet alleen toepasbaar in de gebouwde omgeving maar kan in principe ook worden toegepast voor opslag van industriële (rest)warmte.

Onderzoeksvraag hierbij is o.a. de selectie van geschikte en betaalbare materialen voor warmte-opslag bij hoge temperaturen ($>100 \text{ }^\circ\text{C}$). Zeoliet/silica heeft als voordeel dat het materiaal tijdens cycleren stabiel is. Met zouthydraten kan daarentegen in principe een hogere warmteopslagcapaciteit worden gehaald dan met silica/zeoliet omdat zouthydraten per m^3 meer waterdamp kunnen opnemen. Wel is vereist dat de absorptie van waterdamp door het zouthydraat optreedt bij een voldoende hoge temperatuur waarbij warmte vrijkomt ($T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Een andere categorie materialen (momenteel in onderzoek bij ECN (Kleefkens 2014) betreft zoutammoniakaten. Ammoniak kan verdampen bij temperaturen lager dan omgevingstemperatuur zonder dat er vacuüm benodigd is.

TOEKOMST

Aan de ontwikkeling van warmtebatterijen en de toepassing voor verwarming en warm water wordt verder gewerkt in het EU project CREATE (gestart eind 2015, www.createproject.eu, grant agreement nr. 680450). Doel van dit project is om een volgende slag te maken op gebied van warmteopslagdichtheid, ontwikkeling en industrialisatie van de systemen en deze vervolgens te demonstreren onder praktische condities op een schaal van een (klein) gebouw. In dit project werken kennisinstellingen als TNO en TU/e onder andere samen met o.a. industrie partners Caldic, Tessenderlo Chemie en Dow en apparatuurbouwer Vaillant op het gebied van materialen en componenten. Daarnaast zijn partners AEE INTEC, Luvata, EDF, D'Appolonia, Mostostal en FENIX onmisbaar voor het ontwerp, de bouw, het testen en het demonstreren van het systeem in de gebouwde omgeving.

Daarnaast wordt in het ISPT-project LOCOSTO

(www.ispt.eu/projects/running-projects) door ECN en TNO met industriële partners Perstorp en Dow de toepassing van een andere categorie materialen voor warmte-opslag in de industrie onderzocht. Het betreft hier zogenaamde Phase Change Materials (PCMs) die industriële warmte ($T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$) kunnen opnemen en afgeven. □

Referenties

www.merits.eu & daargenoemde referenties
www.ispt.eu/projects/running-projects
www.createproject.eu

[Kleefkens 2014] O. Kleefkens, S. Spoelstra, R&D on Industrial Heat Pumps, ECN-M-14-039, July 2014

[de Jong 2015] A.J. de Jong, L. van Vliet, C. Hoegaerts, M. Roelands, R. Cuypers, Thermochemical heat storage – from reaction storage density to system storage density (accepted for publication in Energy Procedia 2016)



MERITS binnenzijde FTD (Field Test Demonstrator): rechts 1 van de 8 geïnstalleerde TCS modules, rechtsachter korte termijnopslag, links koeling.