

# Umsetzung und Bewertung der thermochemischen Energiespeicherung für die solare Gebäudebeheizung

Von der Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur  
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Florian Bertsch  
geboren in Koblenz

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. DEng/Auckland H. Müller-Steinhagen  
Technische Universität Dresden

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. J. Groß  
Universität Stuttgart

Tag der Einreichung: 24.03.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2014

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart

2015

# Kurzfassung

Die Komplexität der thermochemischen Energiespeicherung (TCES) besteht darin, dass ein Speichermaterial nie getrennt von einer Anwendung, und eine Anwendung nie getrennt von einem Speichermaterial betrachtet werden kann. Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, entwickelten Bewertungssystematiken und aufgebauten Laboranlagen können nun neue Anwendungsfelder der thermochemischen Energiespeicherung untersucht, bewertet und miteinander verglichen werden.

Aus der Vielzahl der möglichen Anlagen- und Systemkonzepte wird in dieser Arbeit ein Konzept mit *offener Prozessführung Wasser* und *Speichermaterialtransport* betrachtet, welches mittels einer *reversiblen Gas-Feststoffreaktion* eine Langzeitwärmespeicherung ermöglicht. Dieses Konzept grenzt sich von den bisher in der Literatur beschriebenen Konzepten vor allem dadurch ab, dass bei einer Gas-Feststoffreaktion ein Speichermaterialtransport umgesetzt wird. Bisher realisierte Systeme betrachten bei einer Trennung von Reaktion und Bevorratung nur flüssigkeitsbasierte Speichermaterialien.

Parallel zur Herstellung von Speichermaterialien wurde eine Laboranlage zur Untersuchung von Gas-Feststoffreaktionen aufgebaut. Mit dieser Versuchsanlage kann das Hydratationsverhalten verschiedenster Gas-Feststoffreaktionen untersucht werden. Ein numerisches Reaktormodell in der Simulationsumgebung TRNSYS wurde anhand eines Labordemonstrators validiert. Die anschließenden Jahressimulationen verschiedener thermochemischer Energiespeichersysteme für die solare Gebäudebeheizung zeigen die Vorteile des neu entwickelten Speicherverfahrens.

Mittels einer Lebenszyklusanalyse wurde das neue Anlagenkonzept ökologisch bewertet. Die Bewertungsindikatoren der TCES-Systeme in allen Gebäuden sind in vergleichbarer Größe zu einer großen Kombianlage gleicher Dimensionierung. Durch die betrachteten solaren Heizungsanlagen wird ein erheblicher Anteil an Primärenergie sowie CO<sub>2</sub>-Emissionen im Vergleich zu einer fossilen Gebäudebeheizung eingespart und damit auch ein deutlich geringerer ökologischer Fußabdruck hinterlassen. Ein ökologischer Vor- oder Nachteil lässt sich für den untersuchten Anwendungsfall der hier beschriebenen TCES-Systeme im Vergleich zu der große Kombianlage nicht ableiten.

Die Vollkostenrechnung der untersuchten Heizungsanlagen zeigt, dass TCES-Systeme vergleichbare Kosten zu Gasbrennwertgeräten aufweisen. Je nach Anlagengröße eines TCES-Systems können Vollkosten von nur 3 Cent/kWh<sub>Wärme</sub> über der eines Gasbrennwertgerätes realisiert werden.

In dieser Arbeit wird erstmals ein ganzheitliches Bewertungssystem für die thermochemische Energiespeicherung am Beispiel der solaren Gebäudebeheizung erarbeitet. Es umfasst eine Speichermaterialuntersuchung, thermische Bewertung mittels Jahressimulationen unter transienten Randbedingungen bis hin zu einer Lebenszyklusanalyse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der gesamten Heizungsanlage.

# Abstract

The complexity of thermo-chemical energy storage (TCES) arises due to the fact that a storage material cannot be developed without having an application and an application cannot be developed without having a storage material in mind. With the shown and developed systematic and assessment tools in combination with material research and a newly constructed laboratory prototype – all shown in this thesis – new fields of application for thermo-chemical energy storages can now be investigated, assessed and compared.

From the variety of possible system configurations and concepts described in the literature, in this thesis a system is chosen using an open water process management with material transport. The system's working principle is using a reversible gas/solid reaction for long term thermal energy storage. The concept under investigation differs to the ones described in literature especially in the solid material transport. Using this transport system straight forward up- and downscaling of the system power is possible.

A test rig for gas/solid reactions has been developed to investigate the hydration behavior of multiple gas/solid reactions. A lab scale prototype for thermo-chemical energy stores has been designed and constructed. A numerical model for TRNSYS system simulations has been validated. With this tool yearly simulations at different thermo-chemical energy storage systems for solar thermal heating of buildings have been performed. The results show the advantage of the novel storage concept.

A lifecycle assessment has been performed to investigate the ecological influence of the thermo-chemical storage system concept. The evaluation factors for all TCES-systems are similar to a large combistore system of the same dimension. For all solar heating systems a significant reduction of the primary energy demand for heating and thus a significant reduction of CO<sub>2</sub> emissions is achieved. The ecological footprint is small compared to a gas-fired heating system. However, there is no ecological advantage or disadvantage for the TCES-systems compared to a large combistore system.

Based on full costs the economic aspect of the TCES-systems has been compared with a fossile heating system. Depending on the building energy demand and the TCES-system dimensions, costs of 0.15 €/kWh<sub>heat</sub> can be achieved. This is only three cent higher than the heat costs of a gas-fired heating system.

This thesis shows for the first time a holistic evaluation system for thermo-chemical energy storages for solar thermal heating of buildings. Starting with storage material research, thermal evaluation using TRNSYS system simulations, life cycle assessment for selected system configurations and economic analyses, different heating systems have been assessed.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Einteilung und Beschreibung von Systemvarianten</b>	<b>5</b>
2.1. Prozessführung Wasser	6
2.2. Prozessführung Material	7
2.3. Ausgewählte TCES Labor- und Pilotanlagen	9
2.3.1. Geschlossene Adsorption im Vakuum	9
2.3.2. Offene Adsorption mit und ohne Speichermaterialtransport	10
2.3.3. Geschlossene Absorptionssysteme im Vakuum	11
2.3.4. Offene Absorptionssysteme	12
2.4. Energetische Bilanzierung der Prozessführungen	12
2.4.1. Entscheidungskriterien zur offenen oder geschlossenen Prozessführung Wasser	12
2.4.2. Entscheidungskriterien zur Prozessführung Material	15
2.5. Beschreibung des betrachteten Anlagenkonzepts	15
2.6. Fazit der Systemvarianten	17
<b>3. Methodik der Speichermaterialuntersuchung</b>	<b>19</b>
3.1. Konstruktion eines Versuchsstands zur Überprüfung der Materialeigenschaften	19
3.1.1. Aufbau des Versuchsstandes	20
3.1.2. Verwendete Messtechnik	21
3.1.3. Versuchsdurchführung	22
3.2. Definition und Berechnung der Speicherdichte	23
3.3. Massenspezifische Reaktionsenthalpie und adiabate Temperaturerhöhung	24
3.4. Fazit zur Methodik	24
<b>4. Untersuchung von Hydratation und Sorption</b>	<b>25</b>
4.1. Hydratation	25
4.1.1. Reaktionsenthalpie	26
4.1.2. Thermodynamisches Gleichgewicht	26
4.1.3. Hydratationsgrad	27
4.2. Adsorption	27
4.2.1. Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts	28
4.2.2. Langmuirisothermen	28

4.2.3. Dubinin-Astakhov-Ansatz . . . . .	29
4.3. Experimentelle Untersuchungen an Salzhydraten . . . . .	29
4.3.1. Laboruntersuchungen an Magnesiumsulfat . . . . .	30
4.3.2. Laboruntersuchungen an Calciumchlorid . . . . .	33
4.4. Experimentelle Untersuchungen an Zeolithen . . . . .	35
4.4.1. Laboruntersuchungen an Zeolith 4A . . . . .	35
4.4.2. Laboruntersuchungen an Zeolith 13X und Zeolith 13XBF . . . . .	37
4.5. Fazit zu den Hydratations- und Sorptionsreaktionen . . . . .	38
<b>5. Untersuchung an Kompositen</b> . . . . .	<b>39</b>
5.1. Kompositmaterial mit passivem Träger . . . . .	39
5.2. Kompositmaterial mit aktivem Träger . . . . .	41
5.2.1. REM-Analyse . . . . .	42
5.2.2. Hydrothermale Stabilität . . . . .	44
5.3. Fazit der Kompositmaterialuntersuchungen . . . . .	46
<b>6. Numerische Modellierung des Reaktors zur Simulation einer TCES Anlage</b>	<b>47</b>
6.1. Beschreibung des Reaktormodells . . . . .	47
6.1.1. Zugrunde liegende Annahmen . . . . .	47
6.1.2. Mathematische Beschreibung des Reaktormodells . . . . .	49
6.2. Aufbau einer Demonstrationsanlage zur Validierung des Reaktormodells . . . . .	50
6.2.1. Reaktordesign . . . . .	51
6.2.2. Materialtransportsystem . . . . .	52
6.2.3. Peripherie . . . . .	53
6.2.4. Verwendete Messtechnik . . . . .	53
6.2.5. Temperaturmessstellen . . . . .	54
6.3. Experimentelle Untersuchungen . . . . .	56
6.3.1. Versuchsdurchführung . . . . .	56
6.3.2. Versuchsauswertung . . . . .	57
6.3.3. Kontinuierliche Desorption . . . . .	57
6.3.4. Kontinuierliche Adsorption . . . . .	60
6.4. Validierung des numerischen Reaktormodells . . . . .	62
6.5. Fazit zum Reaktormodell . . . . .	65
<b>7. Jahressimulationen zur Bestimmung der thermischen Leistungsfähigkeit</b>	<b>67</b>
7.1. Beschreibung von Klima, Gebäude und Warmwasserbedarf . . . . .	67
7.2. Definition wichtiger Kennzahlen zur Bewertung solarthermischer Anlagen . . . . .	69
7.3. Das Referenzsystem . . . . .	70
7.3.1. Randbedingungen zur Simulation . . . . .	71
7.3.2. Simulationsergebnisse der Referenzsysteme . . . . .	72
7.4. Das TCES-System . . . . .	75
7.4.1. Randbedingungen zur Simulation . . . . .	75
7.4.2. Simulationsergebnisse bei konstanten Materialspeichervolumen (TCES 1) . . . . .	78
7.4.3. Sensitivitätsanalyse . . . . .	82

7.4.4.	Simulationsergebnisse bei konstanter Kollektorfeldgröße (TCES 2)	85
7.4.5.	Simulationsergebnisse bei vergleichbarer Anlagendimensionierung (TCES 3)	86
7.5.	Vergleich zwischen Referenz- und TCES-System	88
7.6.	Fazit der Jahressimulationen	89
<b>8.</b>	<b>Ökobilanzierung</b>	<b>91</b>
8.1.	Zielsetzung und Randbedingungen	91
8.2.	Lebenszyklus Inventar (LCI)	92
8.3.	Recycling Prozesse und Gutschriften	93
8.4.	Lebenszyklus Analyse (LCA)	94
8.4.1.	Fixe und variable Beiträge zur LCA	95
8.4.2.	Vergleich der Heizungssysteme	97
8.5.	Fazit der Ökobilanzierung	101
<b>9.</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtung</b>	<b>103</b>
9.1.	Geldmarkt- und Energiepreisentwicklung	103
9.1.1.	Geldmarktentwicklung	103
9.1.2.	Energiepreisentwicklung	104
9.2.	Investition und Betriebskosten	105
9.2.1.	Bestimmung der Investition der Anlagen	105
9.2.2.	Bestimmung der Betriebskosten und Barwert	107
9.3.	Kapitalwert und Amortisationszeit	108
9.4.	Vollkostenrechnung	111
9.5.	Fazit der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	112
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>11.</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang zu den Materialuntersuchungen (Kapitel 3 bis 5)</b>	<b>127</b>
A.1.	Feuchte Luft	127
A.2.	Kalibrierung der Thermoelemente	128
A.3.	Fehlerabschätzung	128
A.4.	Herstellung der Kompositmaterialien	129
A.4.1.	Herstellung des Komposits mit passivem Trägermaterial	129
A.4.2.	Herstellung des Komposits mit aktivem Trägermaterial	129
A.5.	Bilder der untersuchten Speichermaterialien	131
<b>B.</b>	<b>Anhang zum Reaktormodell (Kapitel 6)</b>	<b>135</b>
B.1.	Idealer Gegenstromreaktor - Type 349	135
B.2.	Materialtransport im Labordemonstrator	137
<b>C.</b>	<b>Anhang zu den Jahressimulationen (Kapitel 7)</b>	<b>139</b>
C.1.	Wetterdaten Standort Würzburg	139
C.2.	Kollektorkennwerte	139

---

C.3. Speicherkennndaten . . . . .	140
C.4. Isothermen-Datentabelle . . . . .	141
C.5. Jahressimulationen im SFH 30 Gebäude . . . . .	143
<b>D. Anhang zur Lebenszyklusanalyse (Kapitel 8)</b>	<b>145</b>
D.1. LCI der einzelnen Komponenten des Heizungssystems . . . . .	145
D.2. LCI der genutzten Recyclingprozesse . . . . .	151
D.3. LCA der Anlagenkomponenten . . . . .	155
D.4. Wärme- und Strombedarf der betrachteten Gebäude . . . . .	158
<b>E. Anhang zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Kapitel 9)</b>	<b>161</b>
E.1. Investitionen der Kombianlagen und Gasbrennwertgeräte . . . . .	161
E.2. Betriebskosten von Gasbrennwertgerät und Kombianlage . . . . .	163
E.3. Kapitalwert und Amortisationszeit der Kombianlagen . . . . .	164
E.4. Durchschnittlicher Wärmepreis aller Heizungsanlagen . . . . .	165