

# Verwendung von Zeolith/ $\text{CaCl}_2$ Kompositmaterialien für die Langzeitspeicherung von thermischer Energie

Daniela Meitner<sup>1</sup>, Lukas von Berg<sup>1</sup>, Harald Raupenstrauch<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Franz-Josef Str. 18, 8700 Leoben, 038402/402 5801, [daniela.meitner@unileoben.ac.at](mailto:daniela.meitner@unileoben.ac.at), [lukas-martin.von-berg@stud.unileoben.ac.at](mailto:lukas-martin.von-berg@stud.unileoben.ac.at), [harald.raupenstrauch@unileoben.ac.at](mailto:harald.raupenstrauch@unileoben.ac.at), [www.unileoben.ac.at](http://www.unileoben.ac.at)

**Kurzfassung:** Das Paper befasst sich mit der Verwendung eines neuartigen Kompositmaterials als Speichermedium für thermische Energie. Die verlustfreie Speicherung erfolgt mit einem Sorptionsspeicher, der Wärme durch eine exotherme Reaktion mit Wasser bereitstellen kann. Hierfür sind die Energiedichte und die nutzbare Wärme des Materials ausschlaggebend. Im Experiment konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Energiedichte durch die Imprägnierung des Zeolithen mit Salz möglich ist. Die nutzbare Wärme ist im Gegensatz dazu stark vom Einsatzgebiet abhängig.

**Keywords:** Sorptionsspeicher, Zeolith,  $\text{CaCl}_2$ , Komposit, Thermische Effekte

## 1 Einleitung

Um den hohen Energieverbrauch im Sektor „Private Haushalte“ einzudämmen, beschäftigen sich viele Forschungsprojekte mit der Warmwasserbereitstellung für Heizung und Brauchwasser. Mittlerweile gibt es viele unterschiedliche Möglichkeiten Wärme zu speichern und an einem späteren Zeitpunkt zu nutzen. Die Einteilung erfolgt grob in direkte und indirekte Wärmespeicher. In die Gruppe der direkten Wärmespeicher gehören die sensiblen Wärmespeicher, wie Heißwasserspeicher, und die latenten Wärmespeicher, wie Eisspeicher oder Phase Change Materials (PCM) – Speicher. In die Gruppe der indirekten Wärmespeicher fallen die thermochemischen Wärmespeicher, wie zum Beispiel die Sorptionsspeicher.

Dieses Paper befasst sich mit der Entwicklung und Beschreibung eines neuartigen Sorptionsmaterials, welches aus einem natürlichen Zeolithen als Trägermaterial und Calciumchlorid besteht. Mit Hilfe des  $\text{CaCl}_2$  soll die Energiedichte des natürlichen Gesteins erhöht und dadurch der Einsatz als effektives Sorptionsmaterial ermöglicht werden.

## 2 Materialbeschreibung

### 2.1 Klinoptiolith

Das Kompositmaterial besteht aus einem natürlichen Gestein, dem Klinoptiolith, der zu der Gesteinsgruppe der Alumosilikatminerale gehört. Die dreidimensionale Struktur setzt sich aus  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  - und  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  - Polyedern zusammen, welche über alle Ecken verbunden sind. Der Klinoptiolith gehört zu der Strukturgruppe der Heulanditen und besitzt bei der idealen

Einheitszelle die Summenformel  $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (Dyer, 1988). In Abbildung 1 ist die Struktur der Einheitszelle dargestellt.

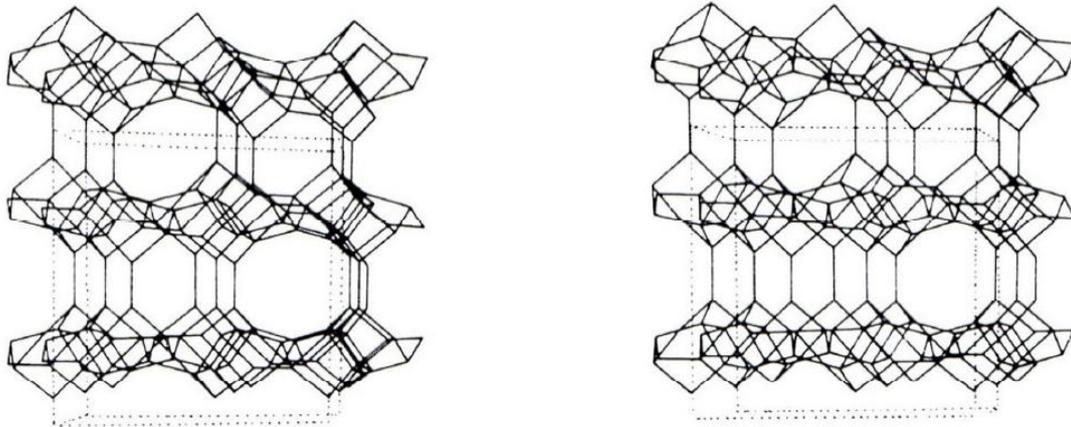


Abbildung 1: Klinoptiolith/Heulanditstruktur (Dyer, 1988)

Wie alle Zeolithgruppen besitzt der Klinoptiolith die Eigenschaft in seiner Struktur Wasser aufzunehmen und dieses wieder abzugeben. Dieser Vorgang wird Sorption genannt. Durch die Erwärmung des Zeolithen kann Wasser „ausgetrieben“ werden. Wenn man dem Gestein Wasser in Form von Wasserdampf oder feuchter Luft zur Verfügung stellt, entsteht Wärme aufgrund einer exothermen Reaktion. Diese Eigenschaft soll für die verlustfreie Speicherung von thermischer Energie ausgenutzt werden.

## 2.2 Calciumchlorid

Nach ersten Untersuchungen der Firma Paltentaler Minerals GmbH konnte mit  $\text{CaCl}_2$ -Anhydrid ein Temperaturhub bei reinem Salz von 70 K erreicht werden (4ward Energy, 2015). Aus diesem Grund und einer umfangreichen Literaturrecherche erfolgte die Imprägnierung des Zeolithen mit  $\text{CaCl}_2$ .

Das Salz selbst ist stark hygroskopisch und schmilzt bei 782 °C. Es existieren 4 Hydratstufen, ausgehend von  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , die durch langsames Erwärmen bei 29°C, 45°C und 175°C jeweils 2  $\text{H}_2\text{O}$  (Kristallwasser) abgegeben. Bei 260 °C entsteht das Anhydrid  $\text{CaCl}_2$ . Auffallend bei den unterschiedlichen Stufen sind die Lösungsenthalpien. Wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  löst sich exotherm (Lösungsenthalpie: -82,98 kJ/mol) und  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  reagiert endotherm (Lösungsenthalpie: 14,40 kJ/mol) (Wiberg, 2007).

## 2.3 Kompositmaterial Klinoptiolith – $\text{CaCl}_2$

Die Herstellung des Komposites erfolgt im Allgemeinen wie bei (Aristov, 2007) beschrieben:

- Trocknung des Zeolithen bei 120 – 180°C
- Imprägnieren der Matrix mit der Salzlösung
- Trocknung des Komposites bei 120 – 150 °C um das Wasser auszutreiben

Durch die Kombination aus Zeolith und Salz wird eine Steigerung der Energiespeicherdichte erwartet. Neben der Steigerung der Energiespeicherdichte kommt es zur Adsorption von Wasser bis 80% und der Hydrations – Dehydrations – Zyklus im Temperaturbereich von 20 –

80 °C kann realisiert werden (Levitskij, Aristov, Tokarev, & Parmon, 1996). Durch diese niedrigen Temperaturen ist die Anwendung für Niedertemperaturprozesse und auch private Haushalte denkbar. Im Vergleich zu synthetisch hergestellten Zeolithen brauchen diese eine Desorptionstemperatur bis 300 °C (Hauer, 1990), um ihr Potential zeigen zu können.

### 3 Laboraufbau und Beschreibung der Experimente

Um die thermischen Effekte des Kompositmaterials zu untersuchen, ist ein offenes Sorptionssystem aufgebaut worden. Die Vorteile eines offenen Systems sind die Einstellung der relativen Feuchte und der Betrieb des Systems bei Umgebungsdruck.

In Abbildung 2 ist das offene System dargestellt.

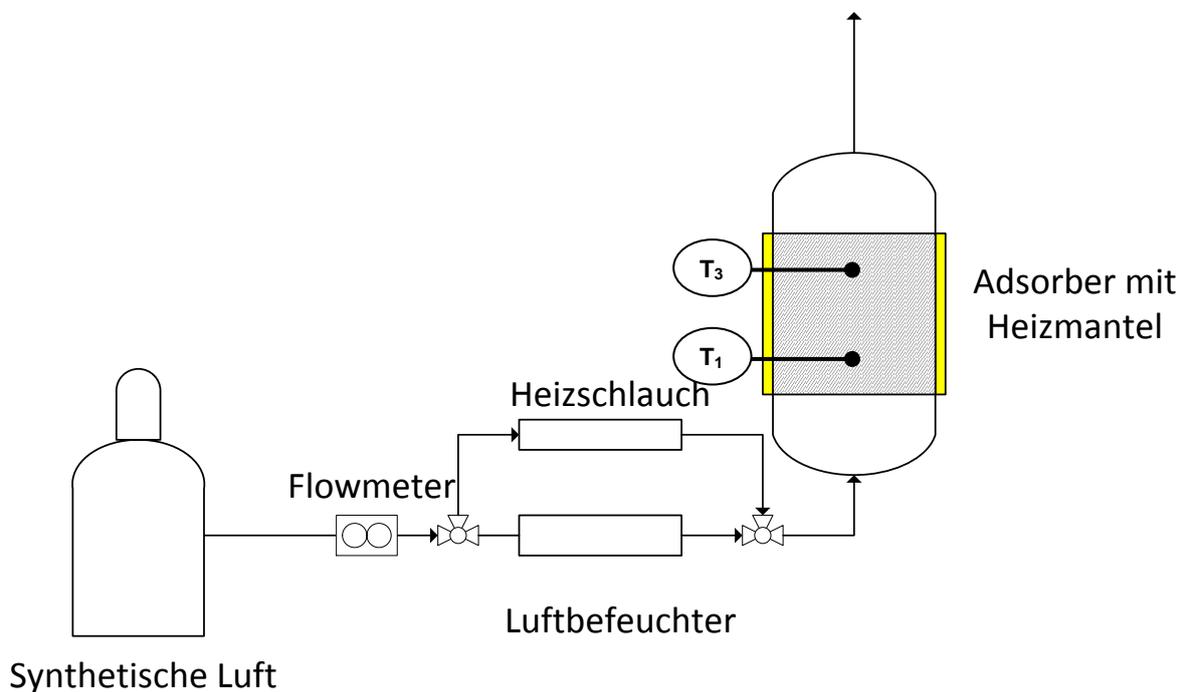


Abbildung 2: Offener Sorptionsspeicher

#### 3.1 Laboraufbau

Synthetische Luft fließt bei einem Volumenstrom von 4 l/min aus der Vorratsflasche über einen Flowmeter zu einem Ventil. Hier kann zwischen Luftbefeuchtung während der Adsorption und Lufterwärmung während der Desorption gewählt werden. Danach wird die Luft in den Adsorber, auch Speicher genannt, mit einem Volumen von 250 ml geleitet. Am Ein- und Austritt ist jeweils ein Sensor montiert, der die Temperatur in °C und die relative Feuchte der Luft in Prozent misst. Im Adsorber sind drei Temperaturfühler in regelmäßigen Abständen angebracht, die die Temperatur im Material aufzeichnen. Alle Messwerte werden detektiert und können über Excel ausgewertet werden.

Der Desorptions – Adsorptions – Zyklus startet mit der Desorption. Hier wird die Luft erwärmt und durch das beladene Material geleitet. Zur Unterstützung der erwärmten Luft wird auch noch der Mantel auf die geforderte Temperatur erwärmt. Der Vorgang ist beendet, wenn die

relative Feuchte am Eintritt und am Austritt des Adsorbers konstant bei ca. 0% liegt. Nach dem Austreiben der Feuchtigkeit aus dem Material wird der Speicher luftdicht verschlossen. Das Material kühlt auf Raumtemperatur ab und die Adsorption kann gestartet werden. Hierbei wird Luft über gesättigte Salzlösungen auf die gewünschte relative Feuchte eingestellt und zum Material geleitet. Das Material reagiert mit der feuchten Luft und die exotherme Adsorptionsreaktion beginnt. Das erwärmte Material gibt Wärme an die durchströmende Luft ab bis die Sorption beendet ist.

### **3.2 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse**

Mit diesem Laboraufbau können nun unterschiedliche thermische Effekte vermessen werden. Hierfür sind folgende Sorptionsmaterialien vermessen worden.

- 13 XBF mit einer Korngröße von 1,6-2,5 mm
- Reiner Klinoptilolith mit einer Korngröße von 0,3-1 mm (Proben: Mono)
- Kompositmaterial mit 19 %  $\text{CaCl}_2$  und einer Korngröße von 0,3-1 mm (Proben: Multi\_MPV, Multi\_SH)
- Kompositmaterial granuliert (Proben: SO)

Die unterschiedlichen Materialien sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

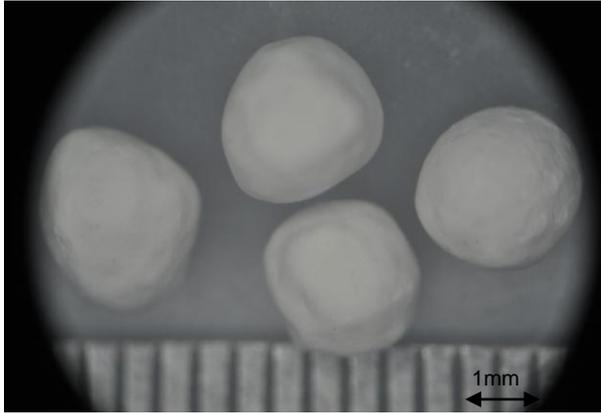


Abbildung 3: 13 XBF

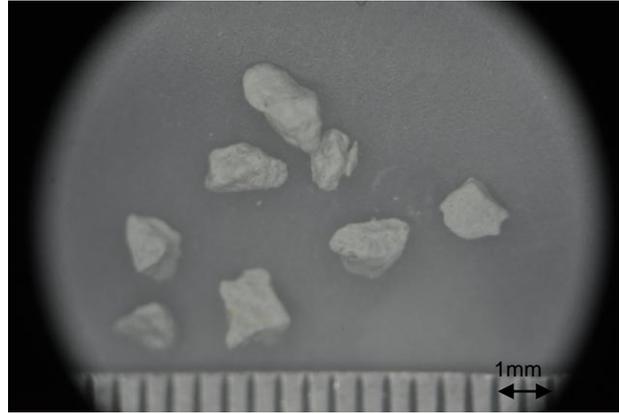


Abbildung 4: Klinoptolith

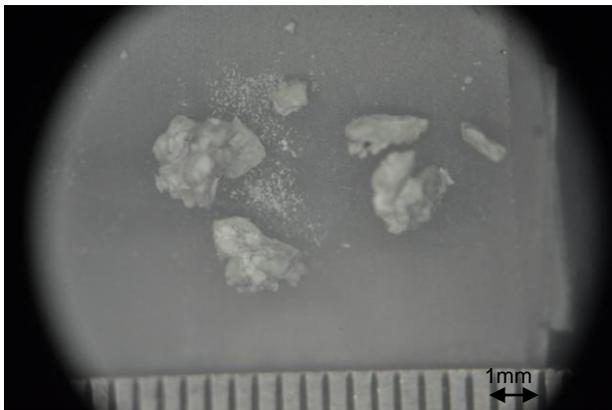


Abbildung 5: Kompositmaterial

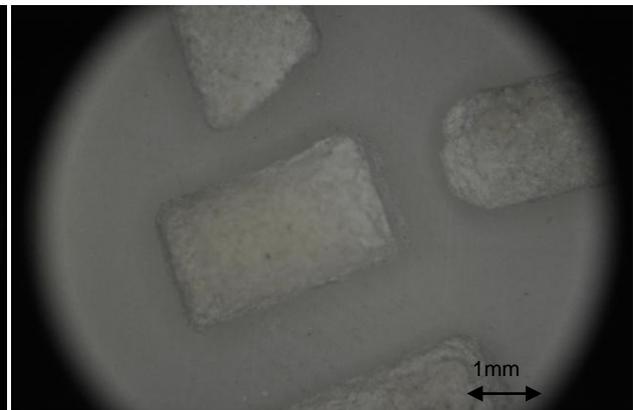


Abbildung 6: Granulat aus Kompositmaterial

### 3.2.1 Materialcharakterisierung

- 13 XBF (KÖSTROLITH® 13XBF)

Der kugelförmige, synthetisch hergestellte Zeolith von der Firma CWK – Bad Köstritz, Deutschland, zeichnet sich durch eine hohe Leistungsfähigkeit und einer hohen Energiespeicherdichte aus. BF steht für „binderfrei“ und bedeutet, dass kein Binder in den Kugeln enthalten ist. (CWK)

- Klinoptolith

Der Klinoptolith ist ein natürliches Alumosilikat (vgl. 2.1), das großtechnisch, bergmännisch abgebaut wird. Die Korngröße wird durch mehrmaliges Brechen und Mahlen erreicht.

- Kompositmaterial aus Klinoptolith und 19% CaCl<sub>2</sub>

Der Komposit ist von (Aristov, 2007) erklärt hergestellt worden. In Abbildung 5 ist sehr deutlich zu erkennen, dass das Salz an der Oberfläche des Zeolithen haftet. Das Material besitzt noch einen hohen Anteil an Feinstpartikeln in der Probe.

- Granulat aus Kompositmaterial

Der Zeolith wird bis auf eine Korngröße von 50 µm vermahlen und mit Salz nach (Aristov, 2007) beladen. Im Weiteren wird ein entsprechender Binder zum Material gemischt und Granulate werden hergestellt.

### 3.2.2 Temperaturhub der unterschiedlichen Materialien

An den Temperaturfühlern 1 und 3 sind folgende Temperaturhübe während der Adsorption gemessen worden.

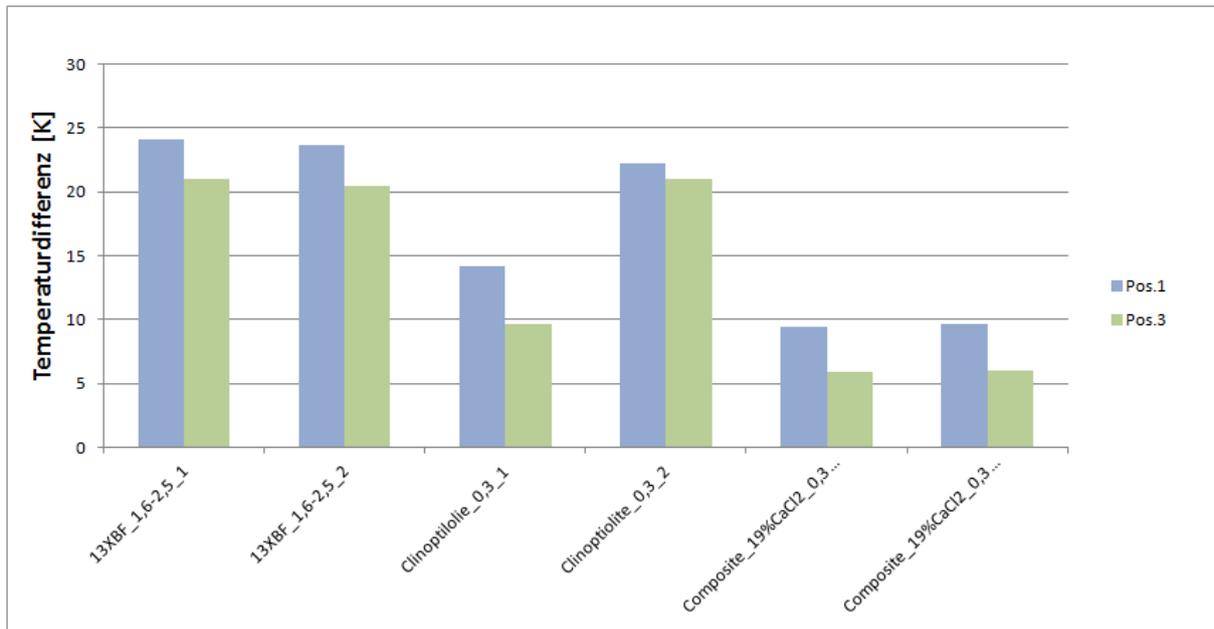


Abbildung 7: Temperaturhub der unterschiedlichen Materialien

Im Diagramm (Abbildung 7) sticht der geringe Hub des Kompositmaterials hervor. Im Gegensatz zum synthetischen Material 13XBF erreicht das neue Material gerade einmal 1/3 des Temperaturhubes.

### 3.2.3 Energiedichte

Die Energiedichte ist ausschlaggebend für den Einsatz als Sorptionsmittel aus wirtschaftlicher und energetischer Sicht. Sie beschreibt die Wärmeentwicklung während der Adsorption. Die Energiedichte kann entweder auf die Masse oder auf das Volumen bezogen werden. Hier wird die volumsbezogene Energiedichte berechnet.  $\Delta T$  beschreibt hierbei die Temperaturveränderung am Ausgang des Adsorbers (Hauer, Dissertation, 2002). Da der Reaktor ein sehr kleines Volumen besitzt und die Verweilzeit der Luft zu gering ist um ausschlaggebende Aussagen zu treffen, wird für  $\Delta T$  die Veränderung am 3. Temperaturfühler herangezogen (Hauer, 2015)

$$\rho_{Q_V} = \frac{c_{p_{Luft}}}{V_{Sorb}} * \dot{m}_{Luft} * \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) * dt$$

Formel 1

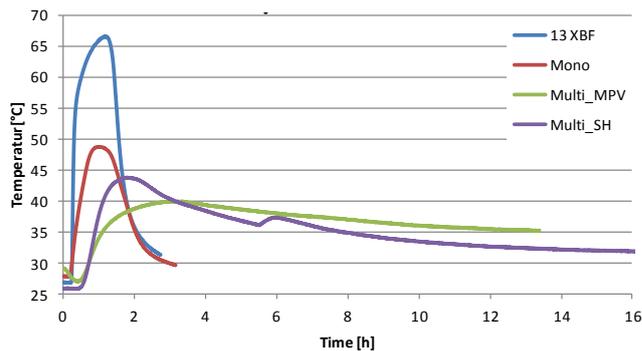


Abbildung 8: Temperaturverlauf

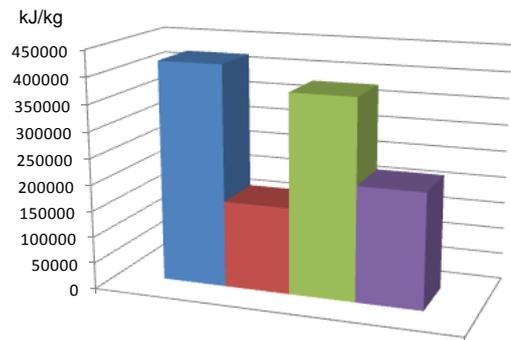


Abbildung 9: Energiedichte

Die höchste Energiedichte besitzt der synthetische Zeolith 13 XBF, wogegen der reine Klinoptilolith (im Diagramm als Mono bezeichnet) die niedrigste Energiedichte aufweist. Die beiden unterschiedlichen Kompositmaterialien liegen in der Mitte. Der Komposite unterscheiden sich in ihrer Herstellungsart. Obwohl der Komposit Multi\_MPV (in Grün) den geringsten Temperaturhub aufweist, besitzt er die zweit-höchste Energiedichte mit 378,54 MJ/kg. Dieses Ergebnis resultiert aus dem langsamen Temperaturabfall im Material.

### 3.2.4 Nutzbare Wärme

Ein zweiter wichtiger Parameter für Sorptionsmaterialien ist die nutzbare Wärme des Materials. Hier ist das Ergebnis stark vom Einsatzgebiet abhängig. Für die Verwendung des Sorptionsspeichers in Heizungssystemen muss die nutzbare Wärme zwischen 35°C und 40°C liegen (Hauer, Dissertation, 2002).

$$Q_{Nutz} = \frac{c_{p,Air}}{m_{Sorb}} * \dot{m}_{Air} * \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) * dt$$

Formel 2

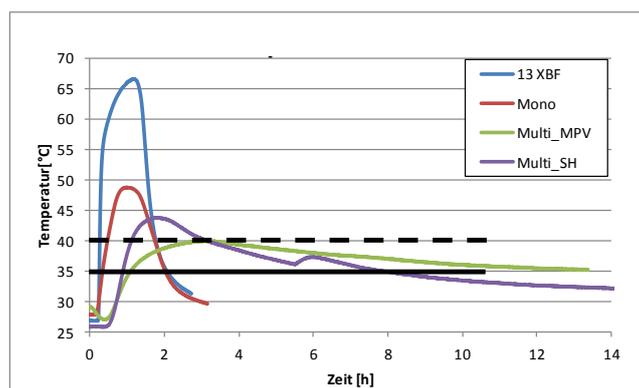


Abbildung 10: Temperaturverlauf

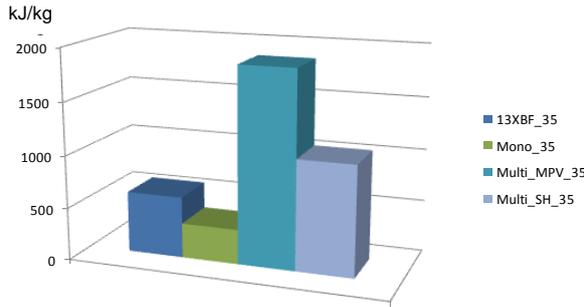


Abbildung 11: Nutzbare Wärme bei 35 °C

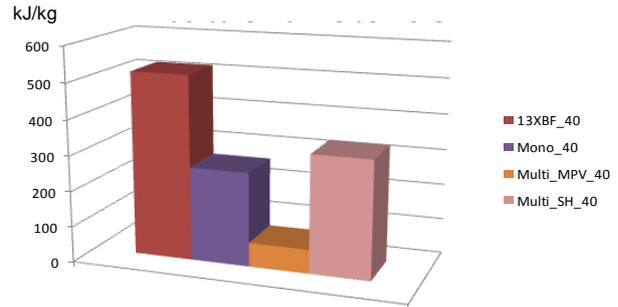


Abbildung 12: Nutzbare Wärme bei 40°C

Wie man in den Diagrammen erkennt, ist die nutzbare Wärme beim Multi\_MPV bei 35°C besser als bei den drei anderen Materialien. Erhöht man aber auf 40°C fällt der Multi\_MPV auf den niedrigsten Wert herab. Im Vergleich dazu bleibt die nutzbare Wärme für das zweite Kompositmaterial annähernd konstant.

#### 4 Modellierung und Simulation

Neben den experimentellen Untersuchungen der Speichermaterialien wurde auch ein mathematisches Modell erstellt, mit dem der Wärme- und Stofftransport im Versuchsreaktor abgebildet werden kann. Es wurde ein 1D und ein 2D Modell entwickelt, welche jeweils auf der Theorie für die Gleichgewichtsbeladung nach Dubinin beruhen. Sowohl mit dem in MATLAB entwickelten 1D-Modell als auch mit dem auf FLUENT basierendem 2D-Modell können die Versuche mit Zeolith 13XBF schon sehr gut nachgerechnet werden. Abbildung 13 zeigt beispielhaft für eine relative Eintrittsfeuchte von 55% den Temperaturverlauf an verschiedenen Positionen im Reaktor. Man kann erkennen, dass die Messung (strichliert) sehr gut mit den Simulationsergebnissen des 1D-Modells (durchgezogen) übereinstimmt. In weiterer Folge sollen mit diesem Modell auch die Versuche mit dem Zeolith/CaCl<sub>2</sub>-Kompositmaterial nachgerechnet werden.

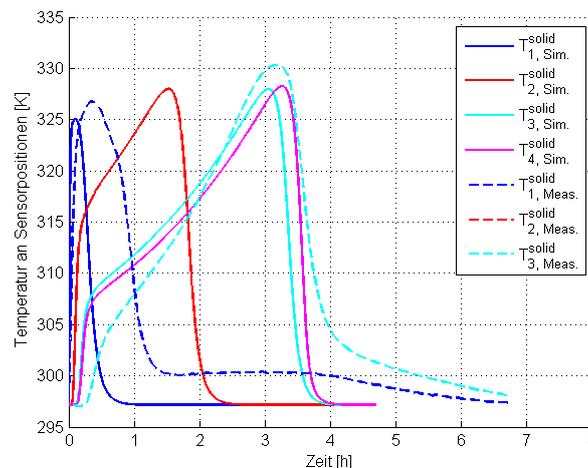


Abbildung 13: Vergleich von Simulation und Messung des Zeolithen 13 XBF

## 5 Schlussfolgerung

Der Einsatz des Kompositmaterials in einem Sorptionsspeicher ist vielversprechend. Obwohl der reine Temperaturhub des Materials noch nicht zufriedenstellend ist, konnte man eine Steigerung der Energiedichte erzielen. Die Energiedichte liegt eindeutig höher als die des reinen Gesteins. Um den Temperaturhub des reinen  $\text{CaCl}_2$  am Zeolithen realisieren zu können, muss noch weiterführende Forschung betrieben werden.

Neben der experimentellen Untersuchung des Materials wird versucht den Stoff- und Wärmetransport im Material anhand eines mathematischen Modelles zu beschreiben. Hierfür ist zuerst eine Simulation des synthetisch hergestellten Zeolithen gemacht worden, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hat. In weiteren Schritte wird ein mathematisches Modell für die Kompositmaterial angestrebt.

## 6 Nomenklatur

Chemische Strukturen		Symbole	
$[\text{AlO}_4]^{5-}$	Aluminate	$\rho_{Qv}$	Energiedichte
$\text{CaCl}_2$	Calciumchlorid	$c_{p_{Luft}}$	Wärmekapazität für Luft
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser	$V_{Sorb}$	Volumen des Adsorbens
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	Silikat	$\dot{m}_{Luft}$	Massestrom der Luft
$\text{Na}^+$	Natrium	$\Delta T(t)$	Veränderung der Lufttemperatur über die Zeit
		$Q_{Nutz}$	Nutzbare Wärme
		$m_{Sorb}$	Masse des Adsorbens

## 7 Literaturverzeichnis

4ward Energy, e. a. (2015). *Novel SORption storage flagship system enhancing Austria's leadership*. Wien: FFG.

Aristov, Y. (2007). New Family of Solid Sorbents for Adsorptive Cooling: Material Scientist Approach. *Journal of Enigeering Thermophysics* .

C. -B. (kein Datum). Molecular Sieve KÖSTROLITH 13 XBF, Datenblatt. Bad Köstritz.

Conde-Petit, M. (2009). *Aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: - Property formulations for use in air conditioning equipment design*. Zürich: M. Conde Engineering.

Dyer, A. (1988). *An introduction to zeolite molecular sieves*. New York: J. Wiley.

Hauer, A. (07. Dezember 2015). (D. Meitner, Interviewer)

Hauer, A. (1990). Adsorption von Wasserdampf an Molekularsieb 13X in Trägersystemen. *Diplomarbeit*. München: Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Physik.

Hauer, A. (11. Juli 2002). Dissertation. *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*. Berlin, Deutschland: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin.

Levitskij, E., Aristov, Y., Tokarev, M., & Parmon, V. (1996). "Chemical Heat Accumulators": A new approach to accumulating low potential heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, S. 219-235.

Wiberg, N. (2007). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter & Co.