Projektinfo **07**/2015

Energieforschung konkret

Wärmespeicher in Form gebracht

Wissenschaftler optimieren Zeolithe für den Einsatz in thermochemischen Speichern

BINE Informationsdienst

Wärmespeicher, die mit dem umweltfreundlichen und kostengünstigen Mineral Zeolith arbeiten, sind bisher noch Exoten. Dabei können sie Wärme sehr kompakt und nahezu verlustfrei speichern. In einem Forschungsprojekt haben Wissenschaftler die Alumosilikate für den praktischen Einsatz in Wärmespeichern untersucht. Es gelang ihnen, die Energiedichte, Zyklenfestigkeit und die thermische Leistung deutlich zu verbessern. Die Forschungsarbeiten mündeten in dem Aufbau eines thermochemischen Speichers für ein Blockheizkraftwerk.

Zeolithe werden als chemische Massenprodukte in unterschiedlichen Varianten tonnenweise produziert. Sie finden ihr Vorbild in Mineralien aus der Natur. Allen Zeolithen gemein ist eine mikroporöse Struktur, durch die sie ein breites Einsatzspektrum erhalten. Die weitaus größten Mengen dienen der Wasserenthärtung in Waschmitteln.

Befeuchtet man zeolithhaltiges Waschmittel in der Hand, so fühlt man eine leichte Erwärmung. Ursache ist freiwerdende Adsorptionswärme – Wasser lagert sich an der Oberfläche der Poren an. Diesen Effekt nutzt ein Zeolith-Wärmespeicher: Wärme wird frei, wenn trockenem Zeolith Feuchte zugeführt wird. Umgekehrt lässt sich der Speicher beladen, indem zugeführte Wärme das Wasser austreibt. Die so gespeicherte Energie lässt sich beliebig lange verlustfrei lagern. Verluste entstehen nur bei den Be- und Entladevorgängen.

So einfach das Funktionsprinzip auch erscheint, so komplex ist die Aufgabe, mit Zeolith effiziente und langlebige Speicher zu bauen. Denn Zeolith existiert in zahlreichen Modifikationen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Darüber hinaus entscheidet die Konfektionierung über Energie- und Leistungsdichte sowie die Zyklenfestigkeit. Zur Entwicklung eines Adsorptionsspeichers für ein Blockheizkraftwerk

Dieses Forschungsprojekt wird gefördert vom

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)

Zeolithe

Zeolithe bilden als kristalline Alumosilikate eine mikroporöse Gerüststruktur aus, die durch Poren und Kanäle eine große innere Oberfläche besitzt. Ein Gramm Zeolith kann durchaus eine Oberfläche von 1.000 Quadratmetern aufweisen. Von den 225 bekannten Zeolithen mit unterschiedlicher Gerüststruktur finden sich etwa ein Viertel in der Natur. Die bedeutendsten synthetisch hergestellten Zeolithe heißen A, X, Y und ZMS-5. Jede Modifikation besitzt eine genau definierte Porengröße. Zeolithe können daher technisch als Molekularsieb genutzt werden, das Moleküle unterschiedlicher Größe voneinander trennt. Als Ionentauscher oder Wasserenthärter tauschen die Zeolithe positiv geladene Ionen aus dem Inneren der Poren gegen andere aus. Bei der Wasserenthärtung werden auf diese Weise Kalziumionen gebunden.
Für die Funktion als Wärmespeicher entscheidend sind Van-der-Waals-Kräfte. Sie sorgen für die Adsorption von Wasser an der Oberfläche. Angelagerte Wassermoleküle können durch Erhitzung oder Druckerniedrigung aus dem Gerüst entfernt werden. Wasserfreie Zeolithe sind höchst hydrophil und reagieren schon mit kleinsten Mengen Wasserdampf stark exotherm.

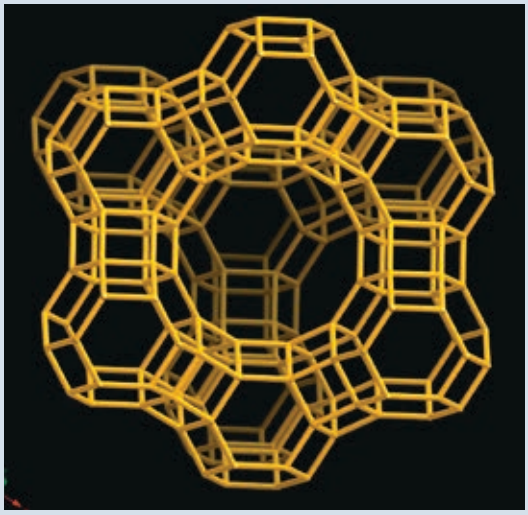

Abb. 1 *Modell des atomaren Gerüsts von Zeolith X. Das große Eingangsfenster (Bildmitte) hat einen Durchmesser von ca. 0,7 nm.*

Abb. 2 *Zeolith-Perlen ohne Binder haben eine größere aktive Masse und Oberfläche.*

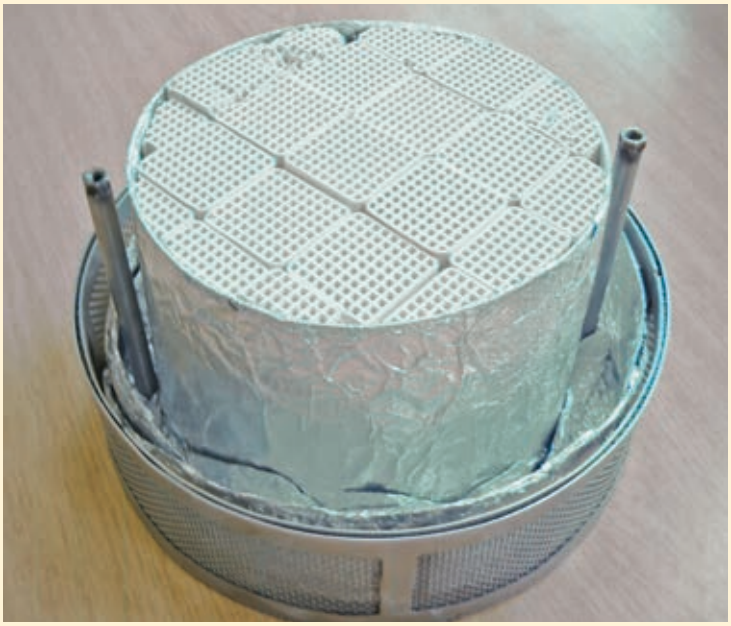

Abb. 3 *Ein Zeolithwabenkörper aus Zeolith A, eingepasst in den Laborspeicherkorb*

haben Ingenieure der ERK Eckrohrkessel GmbH in Zusammenarbeit mit der Technischen Hochschule Wildau und weiteren Kooperationspartnern, darunter die Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, unterschiedliche Zeolithe untersucht und deren Konfektionierung optimiert.

100 Prozent Zeolith

Für den Einsatz in einem Wärmespeicher werden Zeolithe konfektioniert, also mit einem Binder zu einem festen Körper geformt. Handelsübliche Zeolith-Perlen enthalten deshalb etwa 10 bis 15 % Ton. Um die Speicherdichte zu vergrößern, suchten die Forscher nach einem Verfahren, Perlen aus reinem Zeolith ohne Zusatzstoffe herzustellen. Dies glückte im Chemiewerk Bad Köstritz für Zeolith der Typen A, X und Y. Der verwendete Binder Metakaolin ließ sich in einem chemischen Prozess in Zeolith des gleichen Typs umwandeln. Die binderfreien Perlen wiesen zudem eine verbesserte Porenstruktur auf. Durch verschiedene Untersuchungsmethoden konnten die Forscher zeigen, dass binderfreie Zeolithe größere Makroporen und keine Mesoporen aufweisen. Dies führt zu sehr guten dynamischen Adsorptionseigenschaften. In der Summe verbesserten sich die Adsorptionskapazitäten und damit die Wärmespeicherfähigkeit gegenüber den konventionellen, tongebundenen Perlen um 15 bis 20 %.

Binderfreie Zeolithe als Formkörper

Neben der Energiedichte ist die Leistungsdichte ein entscheidender Parameter eines Wärmespeichers. Die Formgebung des Speichers bestimmt, wie schnell die Wärme aufgenommen und abgegeben werden kann. Nicht zufrieden waren die Wissenschaftler mit der Wärmeleistung, die sie mit Schüttungen aus Zeolith-Perlen erreichten. Deshalb versuchten sie, Wärmetauscherrohre mit Zeolith zu beschichten. Es gelang aber trotz umfangreicher Versuche nicht, eine gut haftende Schicht herzustellen. Sehr erfolgreich wa-

Abb. 4 *Zeolith-Formkörper aus reinem Zeolith A in Makkaroni-Form*

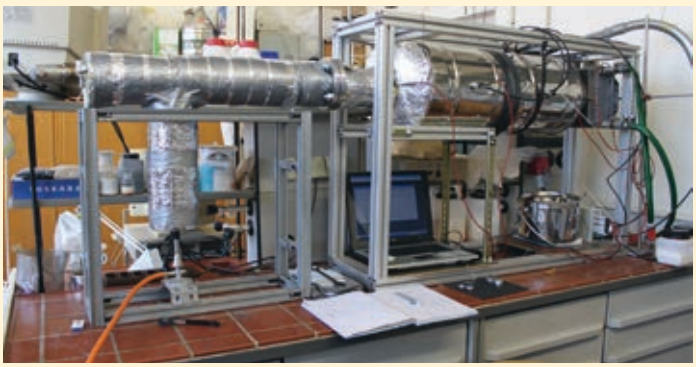

Abb. 5 *Das Laborspeichersystem kann für Desorptions- und Adsorptionsmessungen mit 1,5 kg Zeolith befüllt werden.*

Abb. 6 *Ein Algenreaktor nutzt CO_2 und Wärme aus dem BHKW-Abgas.*

Abb. 7 *Die beiden Zeolithbehälter werden alternierend be- und entladen.*

ren hingegen die Versuche, komplexe Formkörper aus binderfreiem Zeolith herzustellen. Insbesondere ein Wabenkörper aus 100 % Zeolith kann als eine Weltneuheit betrachtet werden. In Messungen erreicht die Wabe signifikant bessere Speicherleistungen als eine Perlenschüttung. Dabei zeigt eine Computersimulation eine erstaunliche Erklärung. Maßgeblich für das bessere Speicherverhalten war nicht allein die äußere Speichergeometrie. Noch größere Effekte hatte die offenere Porenarchitektur der Wabenwand im Vergleich zur Zeolith-Perle. In weiteren Entwicklungsschritten konnten auch binderfreie Formkörper, beispielsweise in Makkaroni-Form aus den Zeolithen 13X und NaY hergestellt und getestet werden. Die hohe Adsorptionskapazität der Formkörper aller drei Zeolithtypen bestätigte, dass auch hier eine komplette Binderumwandlung erfolgt war.

Natürliche Zeolithe nutzen

Natürliche Zeolithe sind sehr viel billiger als synthetische. Aber sind sie genau so leistungsfähig? Um diese Frage zu beantworten, untersuchten die Forscher natürliche Mineralien. Das Ergebnis war eindeutig. Die Proben nahmen im direkten Vergleich nur etwa halb so viel Wasser auf. Das Material eignet sich daher nur bedingt für energietechnische Systeme. Die Forscher sehen aber aufgrund des geringen Preises Einsatzmöglichkeiten für die Baustoffindustrie. Als Zuschlagstoff im Außenputz können natürliche Zeolithe den Temperaturverlauf in Gebäuden glätten: Bei Sonneneinstrahlung desorbiert gespeicherte Feuchtigkeit und führt Wärme ab. In den Nachtstunden nimmt das Zeolith wieder Luftfeuchtigkeit auf und erwärmt dabei den Putz.

Ähnliche Konzepte werden mit Paraffinen als Latentwärmespeicher bereits realisiert. Theoretisch übertrifft die Speicherfähigkeit des Zeoliths die des Paraffins deutlich. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Zeolith die Brandlast eines Gebäudes nicht erhöht. Ob sich das Konzept in der Praxis bewährt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Brennwerttechnik mit Zeolith

Die klassische Brennwerttechnik nutzt Kondensationswärme aus feuchtem Abgas, indem Feuchtigkeit an einem kühleren Wärmetauscher kondensiert. Dieser Energiegewinn durch Entfeuchtung ist auch mit Zeolithen möglich. An einem Laborspeicher wurden drei verschiedene Zeolithe getestet. Es zeigte sich, dass sich Y-Zeolith am besten zur Kühlung bzw. Entfeuchtung von Gasen eignet und A-Zeolith durch seinen besonders hohen Temperaturhub Abgasen besonders viel Wärme entzieht. X-Zeolith erreicht eine hohe Adsorptionsgeschwindigkeit. Er eignet sich deshalb gut für Speicher, die eine hohe Leistung erbringen sollen.

Ein Praxistest

Mit einem Laborspeicher, der mit 1.500 Kubikzentimeter Zeolith befüllt war, testeten die Forscher, wie sich Feuchtigkeit aus Rauchgas entfernen und zur Wärmegewinnung nutzen lässt. Aufbauend auf diesen Erfahrungen integrierten sie zwei Adsorptionsspeicher mit ca. 100 Liter Speichermaterial in das Abgassystem eines kleinen Blockheizkraftwerkes. Die beiden Speicher wurden mit den neuartigen, binderfreien Molekularsieben 4ABF sowie 13XBF befüllt und erfolgreich getestet. Die adsorptiven Eigenschaften aus den Laborversuchen konnten gut reproduziert werden.

Das Blockheizkraftwerk bildet ein nahezu geschlossenes Kreislaufsystem mit einer Algenzuchtanlage und einer Bio-Raffinerie. Dabei nutzt der Algenreaktor sowohl die Wärme des Blockheizkraftwerkes zur Temperierung als auch das Kohlendioxid aus dem Abgas als Kohlenstofflieferant für die Photosynthese. Das notwendige Sonnenlicht in der Versuchsanlage simulieren Hochleistungsdioden.

Während das Blockheizkraftwerk der Stromerzeugung dient, erzeugt die Algenzuchtanlage Biomasse. Diese wird in einer Bio-Raffinerie zu hochwertigen Produkten wie Kosmetika, Fettsäuren oder Farbstoffen weiterverarbeitet. Der Kreislauf schließt sich mit einem Biogasreaktor. Er erzeugt mit den verbleibenden biologischen Resten des Verarbeitungsprozesses in einem anaeroben Abbauprozess Methan, das als Brennstoff für das Blockheizkraftwerk dient.

Die Zeolith-Speicher erfüllen einen Doppelnutzen. Primär entwässern sie die Verbrennungsabgase aus dem Blockheizkraftwerk und stellen zusätzlich Wärme zur Temperierung des biologischen Prozesses bereit. Für einen kontinuierlichen Betrieb werden die Zeolithbehälter alternierend be- und entladen. Das System wird gegenwärtig für die Anwendung im technischen Maßstab vorbereitet.

Sorptionsprozesse in Forschung und Praxis

Sorptionstechnik mit Zeolith ist bisher nur in wenigen kommerziellen Produkten zu finden. Dazu zählt eine Geschirrspülmaschine, bei der ein integrierter Zeolith-Speicher Wärme aus dem Aufheizprozess zwischenspeichert und den abschließenden Trocknungsprozess mit Wärme und durch Entfeuchtung der Luft unterstützt.
Zwei deutsche Hersteller haben mit Unterstützung des Bundeswirtschaftsministeriums gasbetriebene Zeolith-Wärmepumpen entwickelt. In einem Kreisprozess von Adsorption und Desorption wird Umweltwärme auf ein nutzbares Temperaturniveau transformiert. Beide Systeme sind mittlerweile erfolgreich auf dem Markt.
Für industrielle Anwendungen erprobte die Müllverbrennung Hamm einen mobilen Zeolith-Speicher. Dabei transportiert ein Sattelschlepper einen etwa 8 Meter langen Stahlzylinder mit 12 Tonnen trockenem Zeolith zu einem gewerblichen Verbraucher. Auf diese Weise werden mit jeder Fahrt rund 3 Megawattstunden thermische Energie transportiert.
Zeolithe erreichen Speicherdichten von etwa 0,3 kWh/kg und arbeiten bei Temperaturen von 130 °C bei der Entladung und von 300 °C bei der Ladung. Vergleichbare Speicherdichten erreicht auch das Adsorbens Silicagel, allerdings bei viel niedrigeren Arbeitstemperaturen zwischen 40 °C (Entladung) und 100 °C (Ladung). Neben den Adsorbentien werden auch Absorptionsmittel technisch genutzt. Beispielsweise eignen sich wässrige Lösungen von Lithiumchlorid gut für Klimatisierungsaufgaben. Die konzentrierte Lösung kann Wärme beziehungsweise Entfeuchtungsleistung speichern. Erprobt wurde das Konzept in einem Münchener Jazzclub.

Forschungsinitative Energiespeicher

Speichertechnologien könnten in den kommenden Jahren ein wichtiger Baustein der Energiewende werden. Damit sie bei Bedarf verfügbar sind, haben das Bundeswirtschaftsministerium und das Bundesforschungsministerium die Forschungsinitiative Energiespeicher ins Leben gerufenen. Neben Stromspeichern und Power-to-Gas-Technologien bilden auch Wärmespeicher einen Forschungsschwerpunkt. Anwendungsschwerpunkte sind Speicher für konventionelle und solarthermische Kraftwerke, für stromgeführte KWK-Anlagen, saisonale Speicher für Gebäude sowie Speicher, die das Management von Wärmenetzen erleichtern. Ein besonderer Fokus liegt auf Latentwärmespeichern und Sorptionsspeichern. Forschungsansätze und Ergebnisse der Forschungsinitative dokumentiert die Website forschung-energiespeicher.info.

Impressum

Projektorganisation
Bundesministerium
für Wirtschaft und Energie (BMWi)
11019 Berlin

Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich GmbH
Dr. Hendrik Wust
52425 Jülich

Förderkennzeichen
0327439B

ISSN
0937 - 8367

Herausgeber
FIZ Karlsruhe · Leibniz-Institut
für Informationsinfrastruktur GmbH
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Autor
Dr. Franz Meyer

Urheberrecht
Titelbild, Abb 2 – 6: TH Wildau
Abb. 1: Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures. www.iza-structure.org/databases/
Abb. 7: Roberto Lisker, TH Wildau

Eine Verwendung von Text und Abbildungen aus dieser Publikation ist nur mit Zustimmung der BINE-Redaktion gestattet. Sprechen Sie uns an.

Projektbeteiligte

- **Projektleitung:** ERK Eckrohrkessel GmbH, Berlin, Prof. Dr.-Ing. Udo Hellwig
- **Projektpartner:** Technische Hochschule Wildau, Wildau, Dr. Jochen Jänchen; ZeoSolar e. V., Berlin; La Mont-Kessel GmbH & Co. KG, Wildau

Links und Literatur

- Jänchen, J; Hellwig, U.: Entwicklung eines thermochemischen Wärmespeichers für den Einsatz in einem Blockheizkraftwerk. Schlussbericht. Förderkennzeichen 0327439B. ERK Eckrohrkessel GmbH, Berlin (Hrsg.). 2013. 90 S.
- Hauer, A.; Hiebler, S.; Reuß, M.: Wärmespeicher. FIZ Karlsruhe GmbH. BINE Informationsdienst, Bonn (Hrsg.). Stuttgart: Fraunhofer IRB-Verl., 2013. 152 S., ISBN 978-3-8167-8366-4, 29,80 Euro (Print), 3,80 Euro (E-Book), BINE-Fachbuch

Mehr vom BINE Informationsdienst

- Mit Gas-Adsorptionswärmepumpen heizen. BINE Projektinfo 03/2015
- Dieses Projektinfo gibt es auch online und in englischer Sprache unter www.bine.info/Projektinfo_07_2015

BINE Informationsdienst berichtet aus Projekten der Energieforschung in seinen Broschürenreihen und dem Newsletter. Diese erhalten Sie im kostenlosen Abonnement unter www.bine.info/abo

Kontakt · Info

Fragen zu diesem Projektinfo?
Wir helfen Ihnen weiter:

0228 92379-44
kontakt@bine.info

BINE Informationsdienst
Energieforschung für die Praxis
Ein Service von FIZ Karlsruhe

Kaiserstraße 185-197
53113 Bonn
www.bine.info

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Konzept und Gestaltung: iserundschmidt GmbH, Bonn – Berlin · Layout: KERSTIN CONRADI Mediengestaltung, Berlin