

# Kompakte Wärmespeichermaterialien

23.10.2014

Andreas Werner

Kompakte thermische Energiespeicher  
IEA Tagung, Wirtschaftskammer Österreichs, Wien

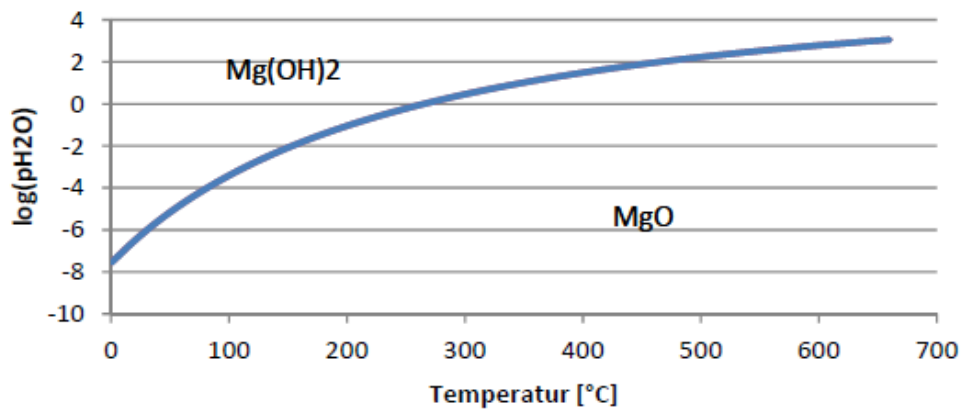
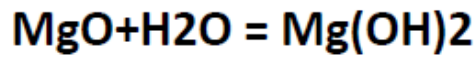
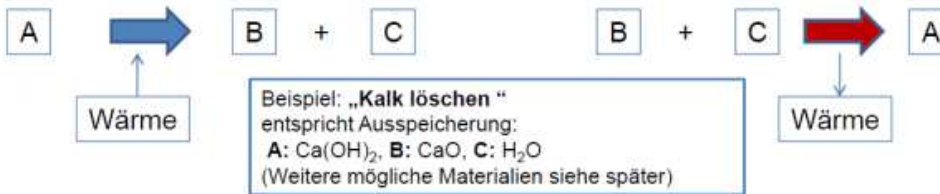
## Inhalt

- Thermochemische Speicherung (TCS) – Grundlagen
- Warum thermochemische Speicherung?
- Materialien und Materialsuche
- Katalogisierung der Materialien
- Experimente
- Reaktoren
- Zusammenfassung der Materialeigenschaften
- Fazit

## Prinzip Thermochemische Energiespeicherung

Einspeicherung (z. B.: Sommer)

Ausspeicherung: (z. B.: Winter)



## Warum TCS?

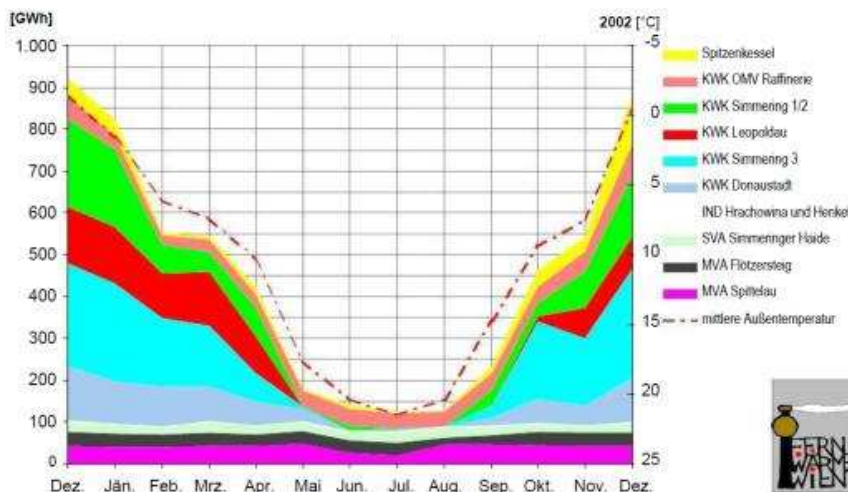
Heat storage in form of:	Energy density [J/m <sup>3</sup> ]	State of development
Sensible heat { solid, liquid	low	high
	high	low
Latent heat		
Heat of sorption		
Heat of reaction		

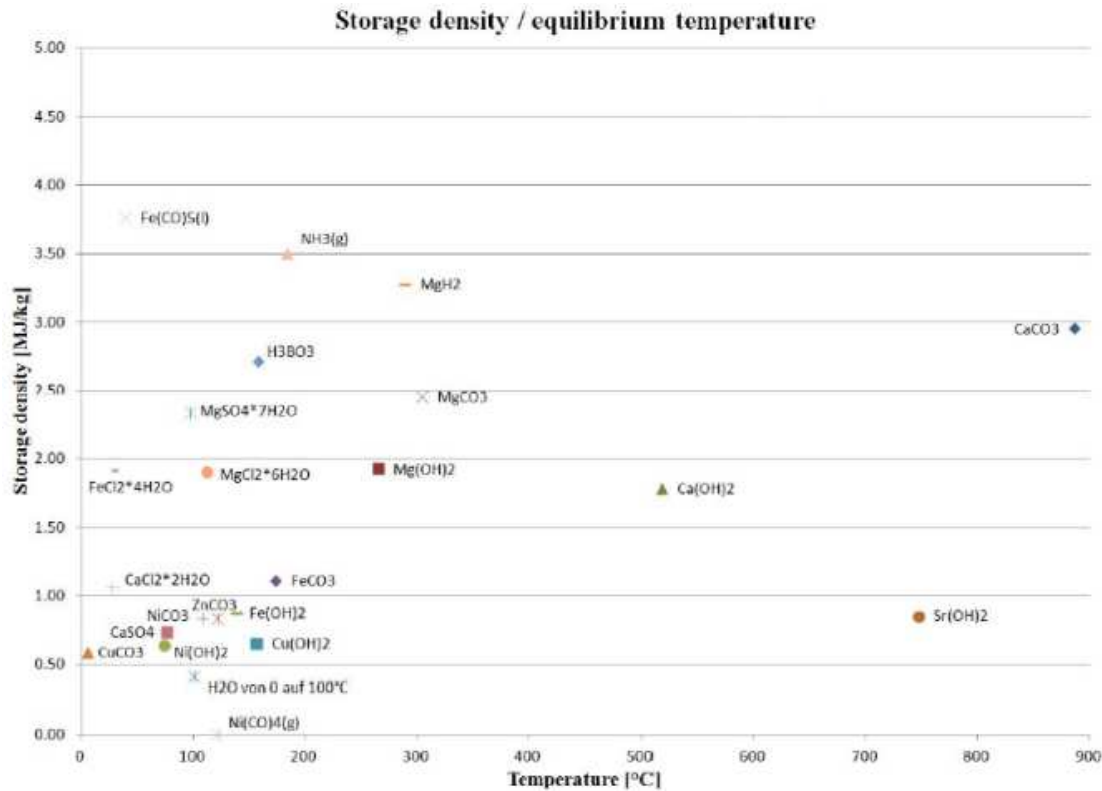
Theoretische Speicherdichte von MgO:

gravimetrisch (MgO) 2 MJ/kg (0,55 kWh/kg)  
 volumetrisch (MgO) 0,55 MWh/m<sup>3</sup> (bei 1000 kg/m<sup>3</sup>)

Zum Vergleich:  
 1 kg Wasser von 30°C auf 90°C = 251kJ/kg  
 volumetrisch 0,07 MWh/m<sup>3</sup>

### 2) Wärmeezeugung Jahrgang





- Suche von Reaktionen vom Typ solid/gas (→ 6306 Stoffe in HSC 6.1)
- Suche von möglichen Reaktionsprodukten anhand von funktionellen Gruppen:
  - $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{,OH'}$  oder  $\text{,H}_2\text{O'}$  → 597 Stoffe
  - $\text{CO}_2 \rightarrow \text{,CO}_3'$  oder  $\text{C}_2\text{O}_4$  → 100 Stoffe
  - $\text{SO}_2 \rightarrow \text{,SO}_3'$  oder  $\text{,SO}_4'$  → 175 Stoffe
  - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{,NH}_3'$  oder  $\text{,NH}_4'$  → 101 Stoffe
- Suche von Reaktionsprodukten nach erfolgter Subtraktion des technischen Gases.  
z.B.:  $\text{Mg(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} \rightarrow$  in DB aber  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  nicht in DB

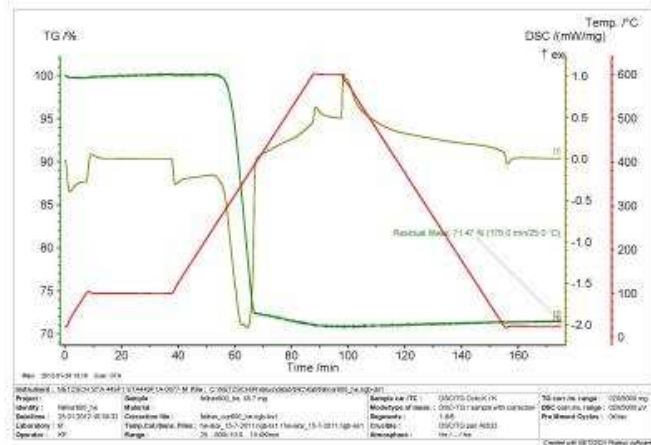
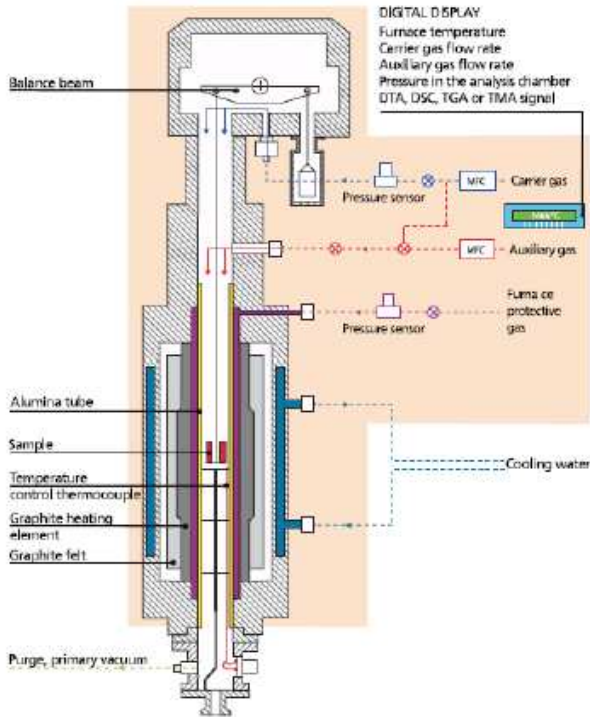
CaSO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + CaO <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> → 3 H <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> OH	NaBr*2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + NaBr
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KF*2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + KF	2 FeO*OH → H <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaHPO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + CaHPO <sub>4</sub>
BaSO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + BaO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *10H <sub>2</sub> O → 10 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> → NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaI <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + BaI <sub>2</sub>
2 LiCl*H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *10H <sub>2</sub> O → 10 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + MnO	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O → 4 H <sub>2</sub> O + Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *12H <sub>2</sub> O → 25 H <sub>2</sub> O + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BeSO <sub>4</sub> *4H <sub>2</sub> O → 4 H <sub>2</sub> O + BeSO <sub>4</sub>	CaSeO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + CaSeO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + CoCl <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + BaCl <sub>2</sub>
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	CoBr <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + CoBr <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + FeO	Zn(OH) <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + ZnO
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O → 12 H <sub>2</sub> O + KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CdCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + CdO	CuCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + CuO
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> → SO <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + SrCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>
MgSO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + MgO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> *Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *12H <sub>2</sub> O → 12 H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> *Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O → 7 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NaI*2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + NaI
PbSO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + PbO <sub>2</sub>	2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O → 15 H <sub>2</sub> O + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ZnCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + ZnO	Sr(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + Sr(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + CoO	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *3H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AlCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + AlCl <sub>3</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + CaSO <sub>4</sub>
EuCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + EuCl <sub>3</sub>	SrBr <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + SrBr <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *10H <sub>2</sub> O → 10 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + BaBr <sub>2</sub>
PbO*PbSO <sub>4</sub> → SO <sub>2</sub> + Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaBr <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + CaBr <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O → 4 H <sub>2</sub> O + FeCl <sub>2</sub>	CuSeO <sub>3</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + CuSeO <sub>3</sub>
2 Al(OH) <sub>3</sub> → 3 H <sub>2</sub> O + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuF <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O → 2 H <sub>2</sub> O + CuF <sub>2</sub>	NdCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + NdCl <sub>3</sub>	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → 2 CO <sub>2</sub> + Pb
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → 2 CO <sub>2</sub> + CaO*MgO	SmCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + SmCl <sub>3</sub>	NiCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + NiO	CdSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + CdSO <sub>4</sub>
2 CaHPO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O → 5 H <sub>2</sub> O + Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2 In(OH) <sub>3</sub> → 3 H <sub>2</sub> O + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O → 9 H <sub>2</sub> O + BaO	MnCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O → 4 H <sub>2</sub> O + MnCl <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub> *3H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + AlF <sub>3</sub>
2 FeSO <sub>4</sub> → 2 SO <sub>2</sub> + Zn <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub>	GdCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + GdCl <sub>3</sub>	LiOH*H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + LiOH	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> *3H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
MgCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + MgO	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub>	FeCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + FeO <sub>1.056</sub>	Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2 FeSO <sub>4</sub> → 2 SO <sub>2</sub> + Zn <sub>0.3</sub> Fe <sub>2.7</sub> O <sub>4</sub>	LiI*3H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + LiI	2 TiOH → H <sub>2</sub> O + Ti <sub>2</sub> O	2 KOH*2H <sub>2</sub> O → 5 H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O
NaHCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + NaOH	MgBr <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O → 6 H <sub>2</sub> O + MgBr <sub>2</sub>	2 Bi(OH) <sub>3</sub> → 3 H <sub>2</sub> O + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 KOH*H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O
MnCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + MnO	2 LiOH*H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	PbCO <sub>3</sub> → CO <sub>2</sub> + PbO	2 NaOH*H <sub>2</sub> O → 3 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O

Erstellung einer Datenbank mit (allen) gefundenen Materialien:

- genaue Beschreibung jener, die experimentell analysiert wurden
- enzyklopädische Beschreibung jener die „nur“ identifiziert wurden

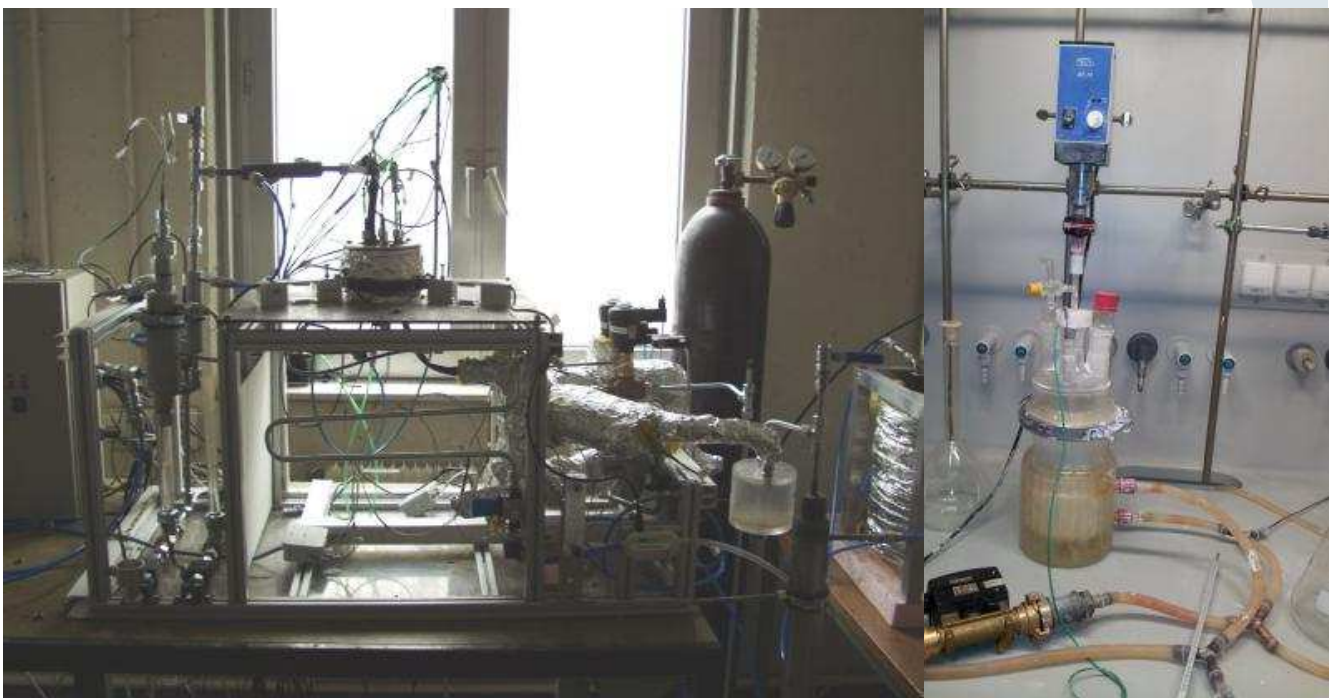
Veröffentlichung und kontinuierliche Ergänzung der Datenbank mit:

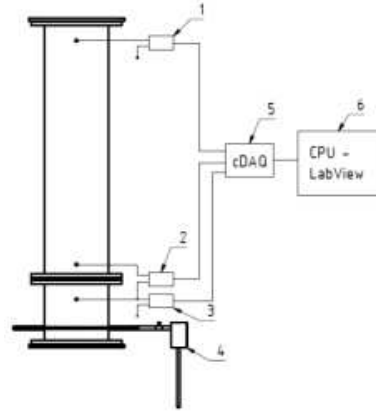
- neuen Materialien
- weitere Information auch zu bereits beschriebenen Stoffen (z. B. reaktionskinetische Daten)



Create PDF files without this message by purchasing [www.sevafpd.com/](http://www.sevafpd.com/)

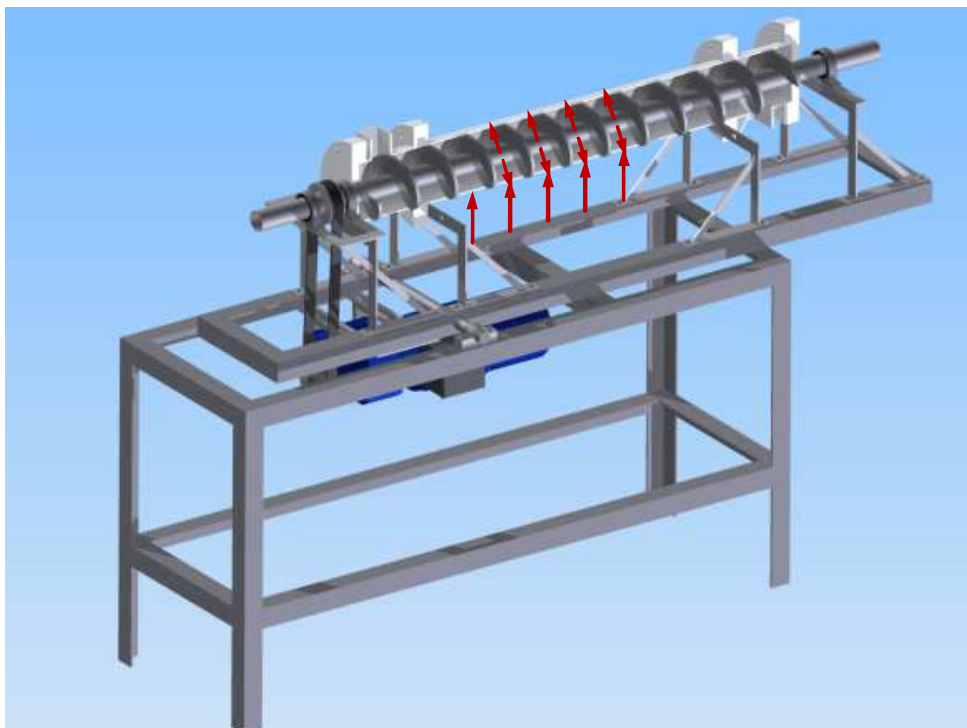
## Versuche mit vorselektierten Materialien Einsatz etwas größerer Stoffmengen

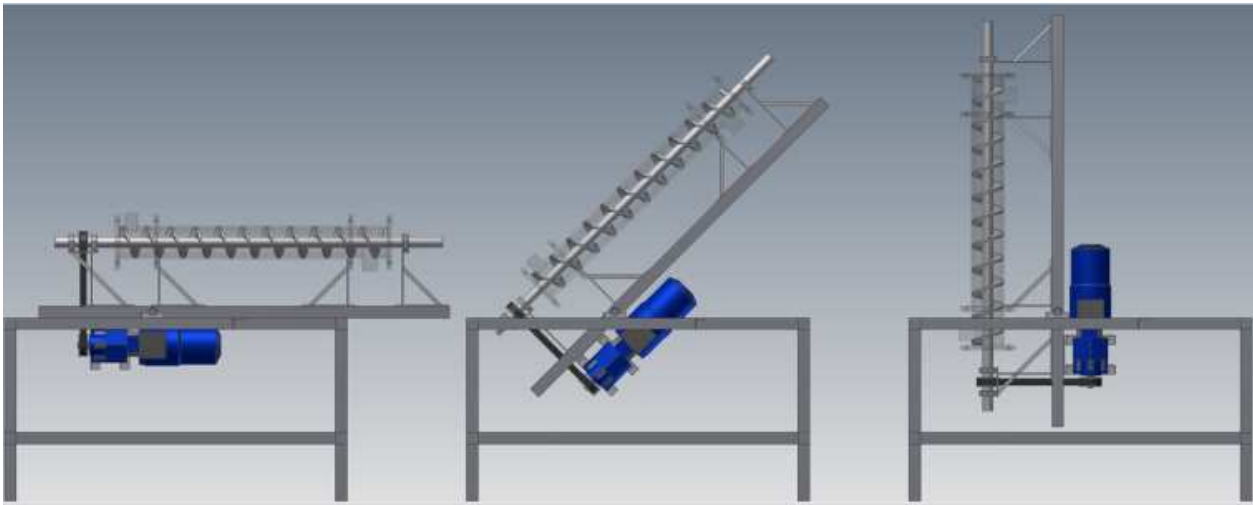




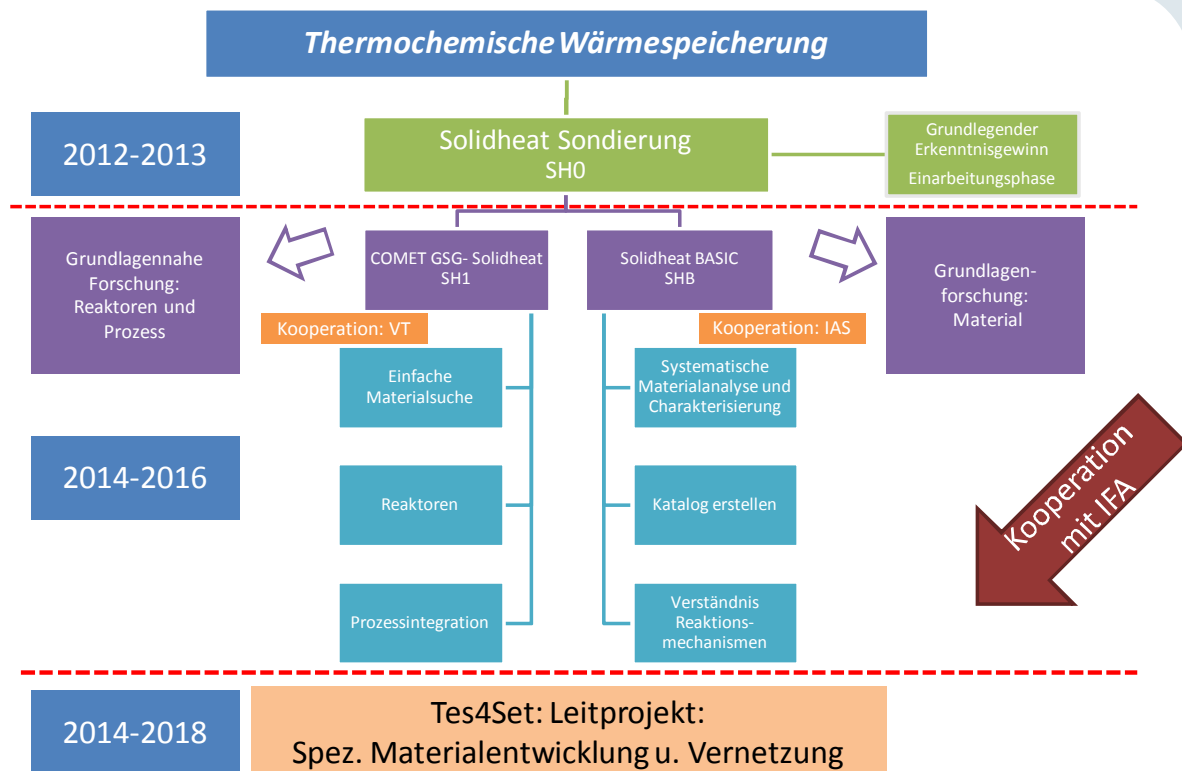
- |        |  |
|--------|--|
| 1,2,3: | Differenzdruck-Sensor<br>Honeywell, Typ: 142PC                     |
| 4:     | Durchfluss-Sensor<br>Festo, Typ: SFAB 50NI/min<br>Digitale Anzeige |
| 5:     | cDAQ 9178 mit Messkarte 9205<br>National Instruments               |
| 6:     | CPU mit LabView 2010 Software<br>Datenerfassung                    |

- Fluidisierbarkeit (Kanalbildung, Agglomeration)
- Porosität am Lockerungspunkt
- Druckverlust der Schüttung

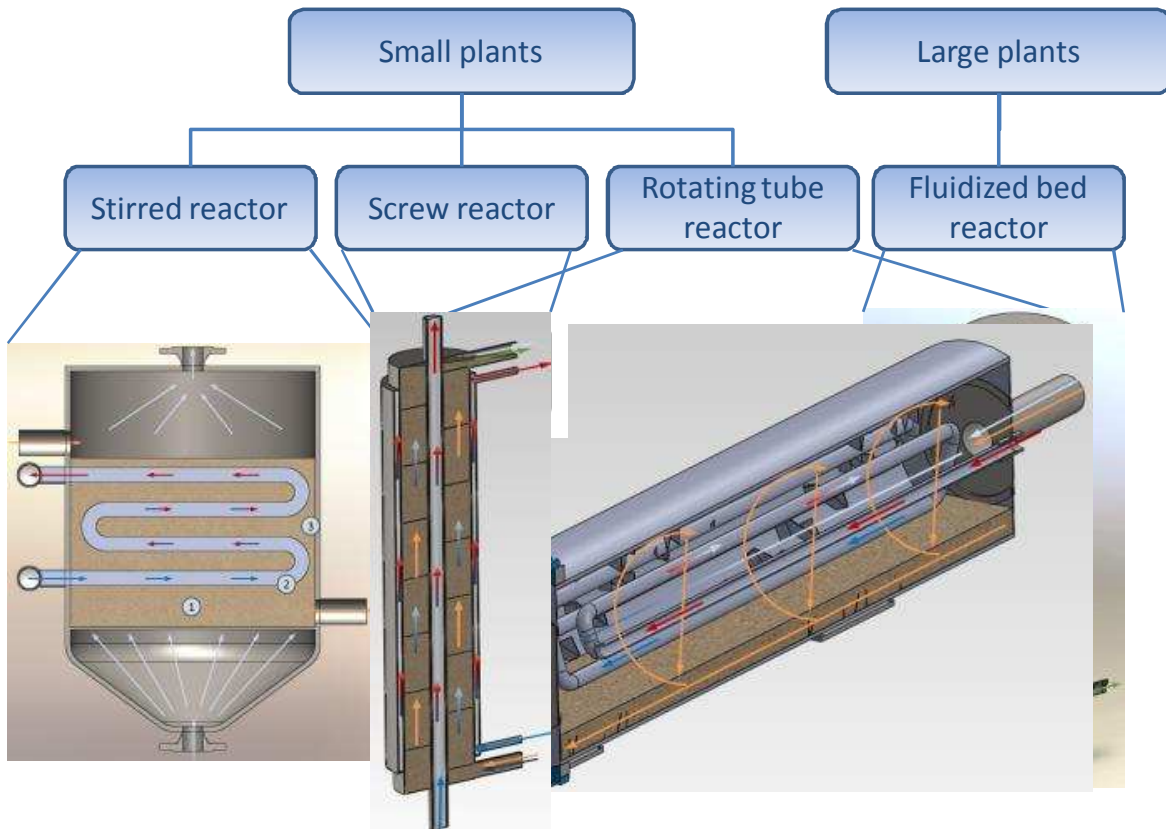




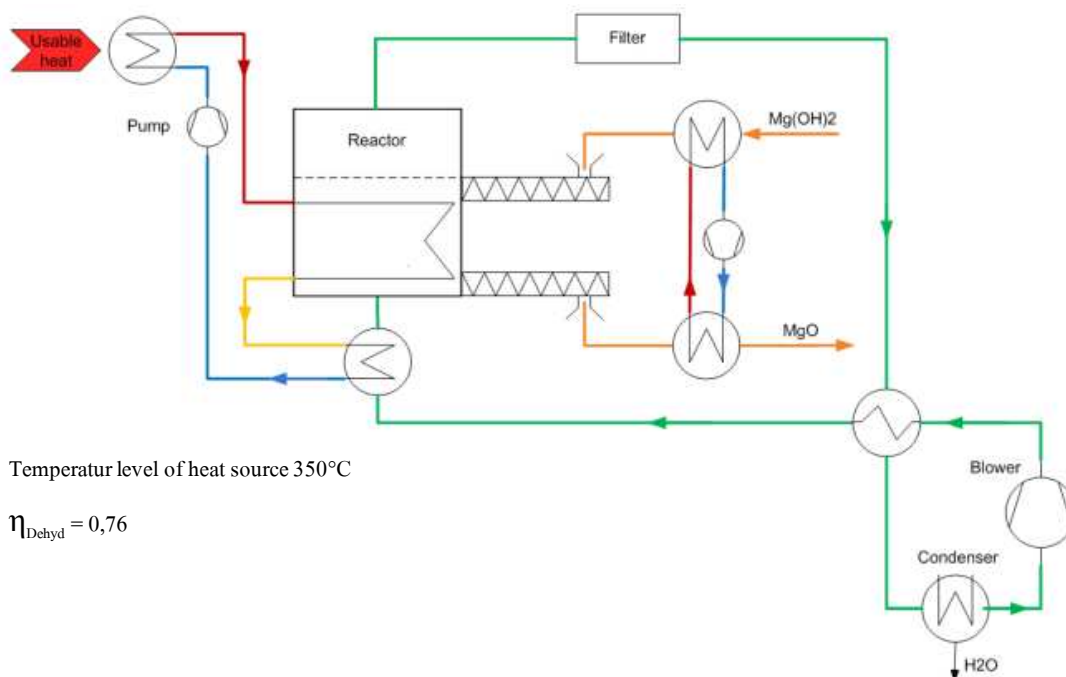
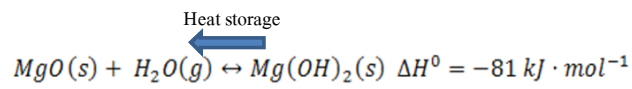
## TCS-Projekte an der TU Wien



# Reaktor Design



## Sondierungsprojekt – PI: TCS /DEHYD



Temperatur level of heat source 350°C

$\eta_{\text{Dehyd}} = 0,76$



## Variante 1:

Partikeldurchmesser: 354  $\mu\text{m}$

Anlage:

Transportkosten:

Schüttdichte: 980 – 1030  $\text{kg/m}^3$

Wärmespeicherung: 1 Anlage – 12 MW

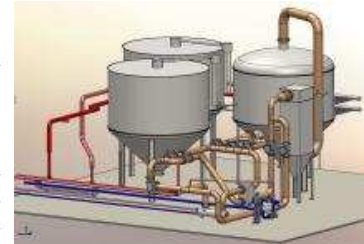
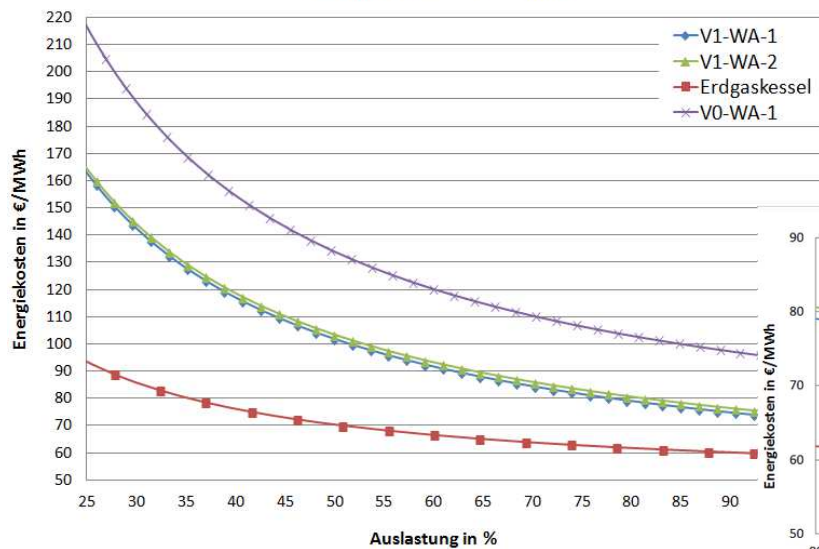
V1-WA-1: 5 km

Speichergröße: 2335 MWh

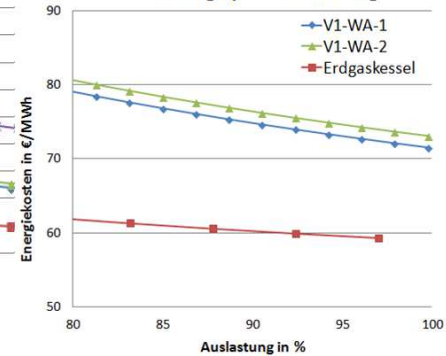
Wärmefreisetzung: 1 Anlage – 12 MW

V1-WA-2: 20 km

Energiepreis - Auslastung



Energiepreis - Auslastung



## Anforderungen an TCS-Materialien

- Speicherdichte
- Preis
- Eignung für die jeweilige Anwendungstemperatur (chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik)
- Rezyklierbarkeit (wie liegt das Material nach Hydratation/Dehydratation vor?)
- Eignung für Einsatz in verschiedenen Reaktortypen (durchgasbar, fluidisierbar, bilden sich durch den Abrieb Feinfraktionen-Feinstaub?)
- Einfluss auf max. Zyklenzahl (Karbonatisierung, Vergiftung durch weitere Substanzen, Veränderung der Porenstruktur...?)
- Toxizität?

- Thermochemische Materialien (im Sinne reversibler chemischer Reaktionen sind eine interessante Möglichkeit der Energiespeicherung)
- hinsichtlich der meisten Materialien entwicklungsmäßig im Bereich der Grundlagenforschung
- umfassende interdisziplinäre Forschung erforderlich

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit!**