

MODELLIERUNG UND SIMULATION EINES METALLHYDRID-SPEICHERSYSTEMS ZUR ÜBERSAISONALEN WÄRMESPEICHERUNG

F. Inschlag¹, P. Klanatsky¹ und C. Heschl^{1,2}

¹ Fachhochschule Burgenland GmbH, University of Applied Sciences, Department Energy and Environmental Management, Pinkafeld, Austria

² Forschung Burgenland GmbH, Center for Building Technology, Pinkafeld, Austria

KURZFASSUNG

Der Einsatz erneuerbarer Energiesysteme zur Wärmeversorgung von Wohngebäuden erfordert effiziente Speicherlösungen. In der vorliegenden Arbeit werden Speicherkonzepte auf Basis von Metallhydriden zur Wärmespeicherung analysiert. Im Fokus der Untersuchungen steht die Modellierung und Simulation von Metallhydrid-Speichersystemen, die in eine hydraulische Wärmeversorgungsanlage eingebunden sind. Dabei werden für die Modellierung vereinfachte Ansätze herangezogen, welche neben der reversibel nutzbaren Wasserstoffmenge bei den verwendeten Metallhydriden die Konzentrations-Druck-Isotherme und die Reaktionskinetik beinhalten.

Es sollen folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Erforderliche Speicherkapazität und notwendiges Speichervolumen für die Metallhydridsysteme bei Verwendung mit einer Solarthermieanlage
- Einfluss der Reaktionskinetik auf das Betriebsverhalten und auf die erforderlichen Metallhydridmassen

Weiters wird die Auswirkung eines zusätzlichen Phasenwechselmaterials (Acetamid) auf elektrische Zusatzenergie und solaren Deckungsgrad untersucht. Die numerischen Untersuchungen wurden in der Simulationsumgebung TRNSYS 17 durchgeführt.

ABSTRACT

The efficient integration of renewable energy systems requires capable storage solutions. In this paper, a novel thermal storage concept for residential buildings will be proposed and analyzed. The storage concept is based on metal hydrides, which are integrated into the heating and domestic hot water system. To investigate the system efficiency a dynamic simulation model was developed within the simulation environment TRNSYS 17. The model ensures the thermodynamically equilibrium constraints and considers the reaction kinetics of the selected metal hydrides.

Based on the simulation model the following findings were determined:

- Required storage capacity and necessary storage volume for the metal hydride systems when thermal solar systems are used
- Impact of the reaction kinetics on the operation performance and on the required amount of metal hydride

Finally, the effect of additive phase change material (acetamide) on auxiliary electrical energy and solar coverage was examined.

EINLEITUNG

Der Anteil der durch Solarthermie-Anlagen generierten Wärmeenergie zur Warmwasserbereitung und zur Bereitstellung von Raumwärme ist in Österreich mit rund 2 % (Stand 2015) sehr gering. Für eine Erhöhung des Anteils der Solarthermie zur Deckung des energetischen Endenergieverbrauchs ist die Entwicklung verbesserter Speicherkonzepte zielführend. In diesem Zusammenhang sind vor allem Technologien besonders interessant, die es erlauben, die solare Wärme des Sommers für den Winter verlustfrei zu speichern.

Die Nutzung von Reaktionswärme bietet hierbei den Vorteil, die im Wasserstoff vorhandene Reaktionsenthalpie erst im Bedarfsfall in Wärmeenergie umzuwandeln und somit die Exergieverluste in Form von Wärme- und Durchmischungsverlusten in hohem Maße zu reduzieren.

Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich damit beschäftigen, den solaren Deckungsgrad unter Anwendung von Wärmespeichern zu erhöhen. Dazu werden meist Speichertechnologien betrachtet, die ihre thermisch nutzbare Energie durch Temperaturänderung bereitstellen. In einer Vielzahl von Studien wird die Wärmeversorgung (Warmwasserbereitung und Raumwärmebereitstellung) für Wohnhausanlagen und Einfamilienhäuser betrachtet.

Chotivisarut et al. (2009) führte Simulationen mit einem Modell einer zentralen Solarthermieanlage und einem Warmwasserspeicher zur saisonalen Wärmespeicherung durch. Dabei stand neben dem solaren Deckungsgrad auch die Wirtschaftlichkeit der Anlage im Vordergrund. Mit einem 50 m³ unterirdischen Wärmespeicher und einer Kollektorfläche von 5 m²

konnte ein solarer Deckungsgrad von ungefähr 76% erreicht werden.

Die Nutzung bestehender Speicher in Gebäuden, innerhalb eines kleinen Fernwärmenetzes zur saisonalen Speicherung nutzbarer Wärmeenergie, ist Gegenstand in der Arbeit von Fuller und Aye (2007).

Dongellini et al. (2015) beschäftigte sich in einer Studie damit, ein dynamisches Simulink-Modell zur Simulation einer Solarthermieanlage (bestehend aus Solarkollektoren und einem thermischen Speicher) zu entwickeln. Mit diesem Modell wurde der solare Deckungsgrad für die Warmwasserbereitung in Abhängigkeit von drei verschiedenen Brauchwasser-Bedarfsprofilen untersucht.

Im Gegensatz zu sensiblen bzw. Latent-Wärmespeichern bieten reversible thermochemische Wärmespeicher den Vorteil, die Wärme als Reaktionswärme und damit im Grunde unbegrenzt lange speichern zu können. Dies erfordert eine reversible chemische Reaktion, wie es zum Beispiel Wasserstoff mit geeigneten metallischen Verbindungen oder Kompositen zu bilden vermag. Thermodynamisch besitzt ein solches zwei Phasen Gas-Absorber-Gleichgewichtssystem nur einen Freiheitsgrad, was bedeutet, dass entweder Druck oder Temperatur frei gewählt werden können.

Die andere Größe stellt sich entsprechend der thermodynamischen Eigenschaften des Absorbers ein: Abhängig vom H_2 -Fixiervermögen des metallischen Reaktanden wird bei einem bestimmten Druck Wasserstoff aus der Gasphase unter Bildung eines sogenannten Metallhydrides gebunden, wobei Wärme freigesetzt wird. Der so gebundene Wasserstoff kann später aus dem Metallhydrid wieder ausgetrieben werden, indem man den Druck über dem Metallhydrid verringert. Dabei kühlt sich das Metallhydrid bis zu einem neuen Gleichgewichtszustand ab. Umgekehrt kann auch die Temperatur des Metallhydrides erhöht werden, was zu einem Druckanstieg über dem Metallhydrid führt.

Diese Sorptionsprozesse lassen sich in einem geschlossenen System im Prinzip unbegrenzt oft wiederholen und für bestimmte Metallhydride wurden Tausende von Zyklen bereits demonstriert (Sandrock, 1997).

Die Untersuchungen in dieser Arbeit sollen das prinzipielle Verhalten eines thermo-chemischen Speichers in Kombination mit einer Solarthermieanlage zur Wärmebereitstellung für ein Wohngebäude erläutern. Als Sorptionsspeicher wird dazu ein Metallhydridsystem betrachtet, welches für die gegebenen Randbedingungen geeignet ist. Für weitere Untersuchungen wird der Sorptionsspeicher mit einem Phasenwechselmaterial gekoppelt.

Eine ökologische (Primärenergieeinsparung, Reduktion von CO_2 -Emissionen) und eine ökonomische

(Kostenvergleich bzw. Amortisationsrechnung) Untersuchung und Bewertung sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

RANDBEDINGUNGEN

Gebäudemodell

Als Referenzgebäude wurde eine zweigeschossige Doppelhaushälfte mit einer Netto-Nutzfläche von 118 m^2 gewählt und als 3D Mehrzonenmodell für TRNSYS 17 modelliert. Die Bauweise kann als mittelschwer betrachtet werden. Der jährliche Heizwärmebedarf (ohne Warmwassererwärmung) beträgt rund 3259 kWh . Dies entspricht einem HWB von ungefähr $22 \text{ kWh/m}^2\text{a}$. Als Wärmeabgabesystem kommt eine Fußbodenheizung zur Anwendung. Die Nenn-Vorlauftemperatur beträgt 35°C . Die Infiltrationsrate durch die Gebäudehülle entspricht einer Luftwechselzahl von $n \sim 0,05 \text{ h}^{-1}$. Der bauphysikalisch erforderliche Mindestluftwechsel sowie der Luftwechsel zur Gewährleistung der Behaglichkeitsanforderungen werden über eine kontrollierte Wohnraumlüftung (KWL) mit WRG (Wärmerückgewinnung, $\eta = 0,8$) sichergestellt. Als Mindest-Zulufttemperatur wird konstant 22°C festgelegt (Nachheizregister). Die notwendige Wärmeleistung am Nachheizregister wird mit einer massenstromvariablen hydraulischen Schaltung und konstanter Vorlauftemperatur von 45°C zur Verfügung gestellt.

Klimarandbedingungen

Die numerischen Untersuchungen wurden für ein gemittelt Klima über zehn Jahre für den Standort Graz durchgeführt.

Im oberen Balkendiagramm der Abbildung 1 werden die monatlich bilanzierten Kelvintage abgebildet. Diese beschreiben im Wesentlichen die Außenlufttemperaturbedingungen am Standort. Des Weiteren sind im unteren Balkendiagramm der Abbildung 1 die monatlichen Strahlungssummen auf die Horizontale, unterteilt in Direkt- und Diffusstrahlung, dargestellt.

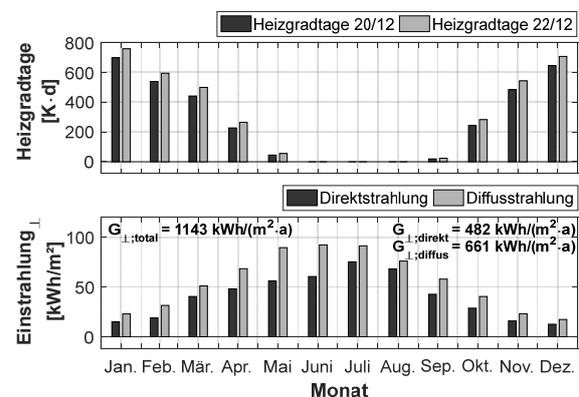


Abbildung 1: Monatsbilanzwerte für die Heizgradtage (oben) und für die solare Einstrahlung (unten) für den Standort Graz

Typisch für Standorte in dieser Klimaregion ist die Aufteilung zwischen direkter und diffuser Solarstrahlung. Diese beträgt im langjährigen Mittel rund 40/60. Die Kenntnis darüber ist insbesondere dann relevant, wenn sich die Frage nach einer Sonnenstandsachsführung für das Kollektorfeld stellt. Je höher der direkte Strahlungsanteil ist, desto effizienter kann die Solarthermieanlage durch eine Sonnenstandsachsführung betrieben werden.

Beide Balkendiagramme in Abbildung 1 verdeutlichen weiters die Diskrepanz zwischen Wärmeertrag durch die Sonnenenergie und Wärmebedarf bei dem entsprechenden Temperaturniveau. Der Vergleich zwischen Wärmeertrag und -bedarf zeigt divergentes Verhalten (Solarstrahlung gering, Kelvin-tage hoch).

Warmwasserbereitung

Der in diesen Untersuchungen festgelegte tägliche thermische Nutz-Energiebedarf für die Warmwasserbereitung beträgt rund 2 kWh pro Person. Zusätzlich resultieren dynamische Wärmeverluste über die Hüllfläche des Warmwasserspeichers, welche in den Simulationsergebnissen berücksichtigt werden. Die Wassererwärmung wird über zwei interne Rohr-bündelwärmeübertrager (unterer und oberer Speicherbereich) realisiert.

Das Speichervolumen beträgt 500 dm³. Im oberen Speicherbereich befindet sich eine Elektroheizpatrone als Nachheizelement. Diese wird nur dann aktiv, wenn nicht ausreichend Wärme über das untere (direkte Solarwärme) bzw. obere Heizregister (Wärmeenergie aus dem Metallhydridspeichersystem (MHS)) zur Verfügung gestellt werden kann.

Energiebereitstellung

Die Bereitstellung thermischer Energie für die Raumwärme, die Warmwasserbereitung und die Erwärmung der Zuluft durch die KWL erfolgt über ein Solarthermie-Kollektorfeld. Das realisierbare Temperaturniveau für zwei unterschiedliche Kollektortypen wurde im Vorfeld auf Basis der statischen Wirkungsgradkennlinien bei unterschiedlichen Klimarandbedingungen (Außenlufttemperatur, Strahlungsintensität) untersucht und den erforderlichen Betriebsbedingungen für den Betrieb der TGA (FBH, DHW, LHR) sowie den Prozessbedingungen für den Hydrierungsprozess beim MHS im dynamischen Jahresverlauf gegenübergestellt.

Die Höhe der Vorlauftemperatur am Kollektor wird durch die Strahlungsintensität sowie durch die optischen und insbesondere thermischen Verluste am Kollektor bestimmt. Die maximal erreichbare Temperatur am Kollektor (Stillstandtemperatur) kann jedoch nicht genutzt werden, da in diesem Zustand der Kollektorwirkungsgrad $\eta = 0$ beträgt. Das energetisch sinnvoll nutzbare Temperaturniveau liegt immer unterhalb der Stillstandtemperatur. Der

Wirkungsgrad und somit der Energieertrag steigt mit weiterer Abnahme der Temperaturdifferenz zwischen der mittleren Kollektor- und Außenlufttemperatur.

In der Regel besitzen Vakuumröhrenkollektoren im Vergleich zu Flachkollektoren den Vorteil, dass sie bei geringeren Strahlungsintensitäten und kälteren Außenlufttemperaturen höhere Vorlauftemperaturen erreichen und somit in der kälteren Jahreszeit effektiver eingesetzt werden können. Es ist jedoch zu bedenken, dass aufgrund der geringen thermischen Verluste die Oberflächentemperatur an der Außenseite der Vakuumröhre sehr gering ist und eine Eis- oder Schneebedeckung wesentlich später abgetaut wird als bei Flachkollektoren. Dadurch kann der exergetische Mehrwert im Winter oftmals nicht genutzt werden. In den durchgeführten Simulationen wird eine mögliche Eis- oder Schneebedeckung des festgelegten Kollektorfeldes nicht berücksichtigt.

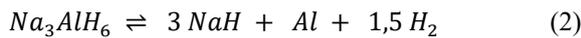
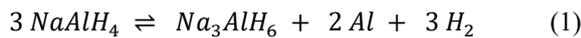
Bei Flächenheizsystemen liegt das erforderliche Temperaturniveau in der Regel unterhalb der Beladungstemperatur für die Trinkwassererwärmung. Der dynamische Leistungsbedarf ändert sich bei der Trinkwassererwärmung über den Jahresverlauf nur geringfügig. Für die Raumheizung ergeben sich in der kalten Jahreszeit die höchsten Vorlauftemperaturen, gegen Frühjahr nehmen sie stetig ab. Während geringe Vorlauftemperaturen mit dem Flachkollektor im Winter bei den entsprechenden Klimabedingungen erreicht werden können, bringt das Temperaturniveau für die Trinkwassererwärmung den Flachkollektor an seine Grenzen.

In Anbetracht dessen wurden die Simulationen ausschließlich mit Vakuumröhrenkollektoren durchgeführt.

METALLHYDRID AUSWAHL UND ZUSAMMENSETZUNG

Die Wahl der Metallzusammensetzung für den Einsatz eines Metallhydridspeichers wird im Wesentlichen durch das verfügbare Temperaturniveau, die gewünschte Speicherkapazität, die Stabilität im höheren Temperaturbereich und eine sichere Anwendung bestimmt. Das ganzjährig erforderliche Temperaturniveau ist durch die Warmwassertemperatur von ca. 65°C vorgegeben. Natriumalanat (NaAlH4) ist ein Lewis-Komplex aus AlH3 und NaH und enthält nominal 5,5 m% Wasserstoff (Bogdanović and Schwickardi, 1997). Die Verbindung besteht aus häufig vorkommenden Elementen mit hoher Speicherkapazität (anders als die Ti-basierten AB_x -Systeme oder $LaNi_5$). Das System ist im reinen Zustand nicht reversibel, was sich aber durch die Zugabe einer geringen Menge Titan ändert (0,9 – 4 mol%) (Sandrock et al., 2002).

Die Zersetzung des Natriumalanates erfolgt über zwei Stufen, die Zersetzung des Tetra-Hydrides (Glg. 1) und die Zersetzung des Hexahydrides (Glg. 2).



Bei der Zersetzung des Tetra-Hydrides beträgt die Reaktionsenthalpie $\Delta H = 37 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$. Reversibel können dabei rund 2,23 m% Wasserstoff nutzbar gemacht werden. Eine höhere Reaktionsenthalpie mit $\Delta H = 47 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ wird bei der Zersetzung des Hexahydrides erreicht. Die reversible Masse an Wasserstoff ist mit 1,67 m% jedoch geringer als bei der ersten Stufe (Luo und Gross, 2004). Die Zersetzung und der Gleichgewichtsdruck des Natriumalanates in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 2 dargestellt.

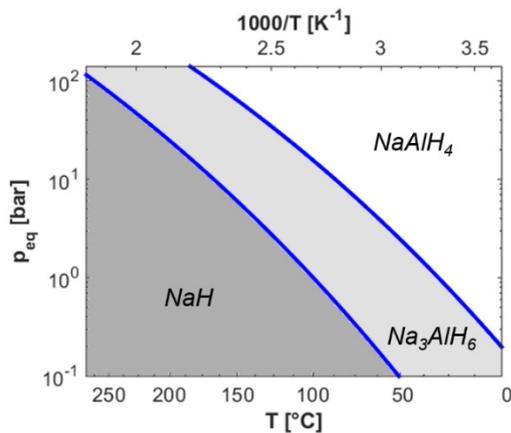


Abbildung 2: Gleichgewichtsdruck im Metallhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur und den Zersetzungsstufen

In Abbildung 2 zeigt sich, dass bei einer Natriumalanat-Temperatur von $\vartheta = 80^\circ\text{C}$ ein Gleichgewichtsdruck von $p_{\text{eq}} \approx 7,94 \text{ bar}$ resultiert. Damit im NaAlH_4 bei dieser Temperatur ein Dehydrierungsprozess ablaufen kann, muss der Gegendruck unter 7,94 bar abfallen, was für die Wahl des entsprechenden WasserstoffzwischenSpeichers von Bedeutung ist.

Insgesamt ist das Na-Al-H-System außerordentlich komplex, da die Dotierung mit Titan für Reversibilität notwendig ist, das System aus mehreren Reaktionen besteht und die bei der Desorption entstehenden Aluminiumpartikel oberhalb von 150°C eine ausgeprägte Tendenz zum Sintern zeigen. Dies beeinflusst sowohl Speicherkapazität als auch Kinetik negativ (Bogdanović und Schwickardi, 1997; Gross et al., 2002; Sandrock et al., 2002). Ferner ist das System auf der Tetra-Hydrid Stufe nicht vollständig reversibel. Zusammen mit der Varianz, die die Sorptionsbedingungen erlauben, ist somit die präzise Beschreibung des Systems und die zu erwartende Wasserstoffmenge herausfordernd.

Die Wasserstoffdesorption (gegen 1 bar Wasserstoffdruck) von Titan-dotiertem Natriumalanat beginnt mit der Zersetzung des Tetra-Hydrides bei ungefähr 80°C , nimmt ab ca. 120°C merklich an Geschwindigkeit auf und mündet in ein erstes Plateau bei ca. 150°C

(Bogdanović und Schwickardi, 1997). Das Hexa-Hydrid ist um $10 \text{ kJ} \cdot (\text{mol H}_2)^{-1}$ stabiler als das Tetra-Hydrid und hat damit einen deutlich niedrigeren Gleichgewichtsdruck.

Typischerweise desorbiert das Hexa-Hydrid merklich um 170°C Wasserstoff bei Desorption gegen Wasserstoff, aber erst ab 190°C werden die Kinetik hinreichend schnell und der Gleichgewichtsdruck hinreichend hoch (Luo and Gross, 2004).

METALLHYDRID-SPEICHERSYSTEM

Die gesamte Speicherkapazität bei einem Metallhydridspeicher ergibt sich aus der sensiblen Speicherkapazität (geringer Anteil) sowie der Speicherkapazität, die aus der Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffsorption nutzbar wird (hoher Anteil). Als limitierender Faktor für die tatsächlich nutzbare Speicherkapazität ist jedoch die umsetzbare Leistung (Hydrierung und Dehydrierung) bei der Reaktion von Wasserstoff mit dem Metallgemisch.

Der Molstrom an Wasserstoff ist neben dem Druckgradienten auch von der Metallhydridmasse abhängig. Geringe Metallhydridmassen erlauben keinen hohen thermischen Leistungstransport über das Wasserstoffsystem. Bei hohen Entzugsleistungen durch die gebäudetechnischen Anlagen kann der Metallhydridspeicher nicht auf Temperatur gehalten werden und es muss eine Zusatzleistung in Form einer elektrischen Nachheizung aktiviert werden.

Zur temporären Zwischenspeicherung des elementaren Wasserstoffes muss ein zweites (Speicher-)System verwendet werden. Dies kann ein Wasserstofftank, eine Wasserstoffinfrastruktur oder, wie in dieser Arbeit betrachtet, ein zweites Metallhydrid-Speichersystem sein.

Zur Kompensation großer Temperaturschwankungen und Reduktion der Zusatzenergie wurden in dieser Arbeit weitere Untersuchungen durchgeführt, die eine zusätzliche latente Speicherkapazität durch ein Phasenwechselmaterial berücksichtigen. Dieses dient dabei als Kurzzeitspeicher. Für einen effizienten Einsatz des Phasenwechselmaterials im Gesamtsystem ist die Wahl des Schmelzbereiches sehr wichtig. Zusätzlich müssen die Regelstrategie und die Wahl der Schaltwerte und Hysteresen darauf abgestimmt werden.

Die Abbildung 3 zeigt die Schichtaufbauten der in dieser Arbeit betrachteten Metallhydrid-Speichervarianten. Der Metallhydridspeicher im Gebäude wird als stehender Zylinder modelliert, der im Kern das Metallhydrid beinhaltet und mit einer Wärmedämmung ($s=150 \text{ mm}$) umschlossen wird (links oben: Basisvariante bzw. Variante 4; rechts oben: Variante 1 und 5). Die beiden Schichtaufbauten im unteren Bereich der Abbildung 3 zeigen den Schnitt eines Metallhydridspeichers mit einer PCM-Ummantelung und außenliegender Wärmedämmung (links unten:

Variante 2 und 6; rechts unten: Variante 3 und 7). Die Basisvariante besitzt eine Masse von 1300 kg Natriumalanat bei einer Kollektorfläche von 36 m² (siehe Tabelle 1). Für das NaAlH₄ mit einer Dichte von $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ und einer spez. Wärmekapazität von $c_p = 500 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ beträgt die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,5 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$. Das Phasenwechselmaterial (Acetamid) besitzt in der homogenen Variante eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda = 0,2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ und eine Dichte von $\rho = 800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Der vollständige Phasenwechsel findet in einem Temperaturbereich zwischen 70°C und 80°C statt. Dabei resultiert eine Speicherkapazität von $C \sim 260 \text{ kJ/kg}_{PCM}$.

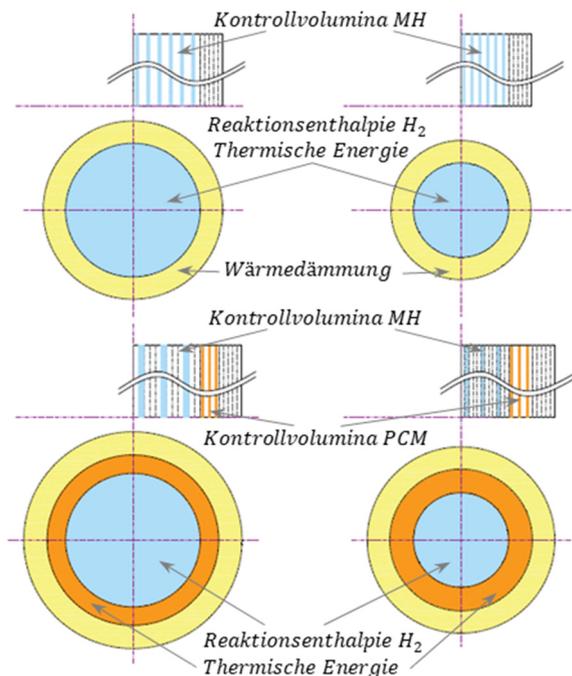


Abbildung 3: Schichtaufbau der Speichervarianten

Tabelle 1: Massen und Schichtdicken der Speichervarianten bei unterschiedlichen VR-Kollektorflächen (36 m² bzw. 18 m²)

36 m ²	18 m ²	Basis	V ₁	V ₂	V ₃
		V ₄	V ₅	V ₆	V ₇
m_{MH} [kg]		1300	650	1300	650
m_{PCM} [kg]		-	-	650	650
s_{MH} [mm]		450	318	450	318
s_{PCM} [mm]		-	-	124	159
Höhe [mm]		2043	2043	2043	2043

Reaktionskinetik

Die reaktionskinetischen Zustands- und Prozessgrößen (Gleichgewichtsdruck und Molstrom) werden vereinfacht durch die nachfolgenden Gleichungen beschrieben:

Der Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit der Temperatur ergibt sich nach:

$$p_{eq}(T) = p_0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H}{R \cdot T} - \frac{\Delta S}{R}\right)} \quad (3)$$

p_{eq} = Gleichgewichtsdruck; p_0 = Druckkonstante
 ΔH = Reaktionsenthalpie (Wärme); R = Gaskonstante; T = Thermodynamische Temperatur; ΔS = Änderung der Entropie.

Der Reaktionsmassenstrom ist wie folgt definiert:

$$\dot{m}_{H_2} = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{R \cdot T} \ln\left(\frac{p_{eq}(T_1)}{p_{geg}(T_2)}\right)\right)} \quad (4)$$

\dot{m}_{H_2} = Reaktionsmassenstrom H₂; k_0 = Konstante für die Reaktionsgeschwindigkeit; E = Aktivierungsenergie; p_{geg} = Gegendruck.

Der Molstrom wird berechnet über den Zusammenhang:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2}}{M} \quad (5)$$

\dot{n}_{H_2} = Molstrom H₂; M = Molmasse.

Für den thermischen Leistungstransport über das H₂-System gilt:

$$\dot{Q} = \dot{n}_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2} \cdot m_{MH} \quad (6)$$

\dot{Q} = thermische Leistung; m_{MH} = Masse Metallhydrid.

Zur Berechnung der dynamischen Temperaturverteilung im Metallhydridspeichersystem im Gebäude wird die instationäre Wärmeleitungsgleichung mit der Finiten Volumen Methode (FVM) diskretisiert und eindimensional die zeitliche Temperaturverteilung für das Berechnungsgebiet numerisch ermittelt. Die durch die Reaktionsenthalpie zeitlich freiwerdende bzw. abgeführte Wärmeleistung wird im Berechnungsgebiet in festgelegten Kontrollvolumina als Quellterm (Quelle bzw. Senke) berücksichtigt. Diese Vorgehensweise wurde ebenso für die Zufuhr einer Wärmeleistung durch die Solarthermieanlage bzw. für die Abfuhr einer Wärmeleistung zur Versorgung der heizungstechnischen Anlagen gewählt.

Durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass nur das AB₂-System $TiMn_{1,2}Fe_{0,37}$, welches neben anderen Materialien nur in einem Patent beschrieben ist (Gamo et al., 1980), als mögliches Material für die Wasserstoffzwischenlagerung geeignet ist. Im Gegensatz zur Modellierung des Metallhydridspeichersystems im Gebäude wird dieses Metallhydrid als homogenes Masselement ohne Temperaturgradienten betrachtet, welches sich im Erdreich außerhalb des Gebäudes befindet. Das Masselement ist mit dem Erdreich ($\lambda = 0,52 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, $\rho = 2040 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_p = 1840 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$) gekoppelt, wobei der Wärmetransport im Erdreich 3-dimensional, anhand der Finiten Differenzen Methode (FDM), berechnet wird.

Zur Berechnung der Temperaturen für die Begrenzungsflächen des Erdreich-Berechnungsgebietes

wurde der Ansatz nach Kusuda und Achenbach (1965) verwendet. Mit diesem Ansatz werden die Temperaturen des ungestörten Erdreiches örtlich (3-dimensional) und zeitlich berechnet. Dabei wird lediglich die sensible Wärme in Abhängigkeit von den thermophysikalischen Eigenschaften des Erdreiches genutzt. Die latente Wärme, die ggf. durch eine mögliche Erstarrung bzw. Verflüssigung des Wassers im Erdreich vorliegt, wird im Modell nicht berücksichtigt.

Wie bei den Titan-basierten AB-Systemen lagern auch die Ti-basierten AB_2 -Systeme Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätze ein und gehören damit ebenso zur Klasse der interstitiellen Metallhydride. Die Desorptionenthalpie wird im Patent von Gamo et al. (1980) nicht genannt, sondern lediglich eine Konzentrations-Druck-Isotherme (KDI) bei 10°C und die reversible Wasserstoff-Speicherkapazität von $1,5\text{ m\% H}_2$. Die Desorptionenthalpie musste daher über die van't Hoff Gleichung und repräsentative Werte für das ΔS interstitieller Metallhydride von $(114\text{ J}\cdot(\text{mol K})^{-1})$ geschätzt auf ca. $27,1\text{ kJ}\cdot(\text{mol H}_2)^{-1}$ werden. Weiters muss die geringere reversible Wasserstoff-Speicherkapazität bei dem AB_2 -System durch Erhöhung der Masse kompensiert werden.

Das Natriumalanat ermöglicht unter den festgelegten Prozessbedingungen eine reversible Wasserstoff-Speicherkapazität von ungefähr $2,23\text{ m\% H}_2$. Somit wäre eine Verdoppelung der Masse des AB_2 -Systems ausreichend, womit jedoch noch nicht berücksichtigt ist, dass der geringere Molstrom je kg Metallhydrid am AB_2 -System einen weiteren limitierenden Faktor darstellt und dadurch eine Verdreifachung der Masse des AB_2 -Systems erforderlich ist.

Anhand der Literaturdaten wurde für das Metallhydrid $TiMn_{1,2}Fe_{0,37}$ eine Dichte von $\rho = 1000\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ und eine spez. Wärmekapazität von $c_p = 1000\text{ J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$ festgelegt.

HYDRAULIKKONZEPT UND REGULINGSSTRATEGIE

Die hydraulische Anlage besteht aus den Bereichen Wärmebereitstellung, Wärmespeicherung (Metallhydridspeicher und Warmwasserspeicher), hydraulische Regelgruppen mit Nachheizelementen, den Umschaltventilen sowie den Wärmeabgabesystemen (Fußbodenheizung sowie einem Nachheizregister für die Lüftungsanlage). In Abbildung 4 wird die hydraulische Verschaltung dargestellt.

Die Basis-Regelstrategie sieht vor, dass der direkten Warmwasserbereitung mittels unterem Heizregister im Falle einer solaren Einstrahlung auf das Kollektorfeld die höchste Priorität zugeteilt wird. Die Umwälzpumpe (UWP) im Kollektorkreislauf wird aktiviert, wenn die Kollektorvorlauftemperatur um ein definiertes $\Delta\theta$ höher ist als die Sensortemperatur (TE) im unteren Speicherbereich.

Durch die stetige Anpassung des Massenstromes wird die Volatilität der solaren Strahlungsintensität berücksichtigt und ein ständiges Ein- und Ausschalten der UWP reduziert. Im Falle einer Beladung des Warmwasserspeichers durch die Solarthermieanlage wird die Beladung mittels oberem Heizregister des Warmwasserspeichers gesperrt. Dieses ermöglicht eine Warmwasserbereitung mit Wärme aus dem Metallhydridspeicher.

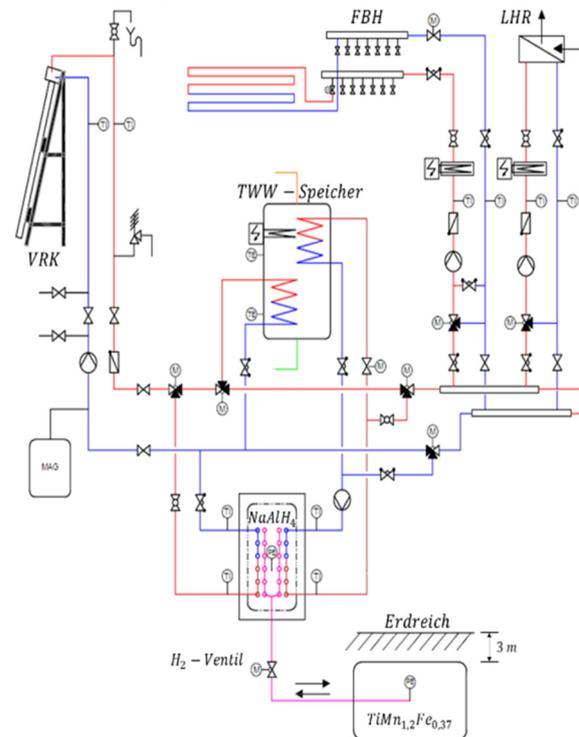


Abbildung 4: Vereinfachte schematische Darstellung der Komponenten und der Anlagenhydraulik

Die elektrische Nachheizung für die Warmwasserbereitung erfolgt unmittelbar im oberen Bereich des Warmwasserspeichers. Diese wird aktiviert, wenn die Speichertemperatur im oberen Drittel unter 50°C abfällt, und wird abgeschaltet, wenn 55°C im oberen Bereich des Speichers erreicht bzw. überschritten werden.

Die nächste Prioritätsstufe berücksichtigt die direkte Nutzung der solaren Wärmeenergie für die Fußbodenheizung und das Lüftungsregister mit einem Mindesttemperaturniveau von 45°C auf der Primärseite (Heizkreisverteiler). Eine doppelte Beimischschaltung stellt sicher, dass ein Temperaturniveau von max. 35°C für die Fußbodenheizung auf der Sekundärseite (Wärmeabgabeseite), unter Ausnutzung des gesamten Hubbereiches des Regelventiles, zur Verfügung gestellt werden kann. Der Massenstrom durch das Kollektorfeld resultiert aus der Summe der primären Massensströme (FBH und LHR), wobei eine Mindesttemperatur von 45°C am Kollektorfeld gegeben sein muss. Sinkt die Temperatur im Metallhydridspeicher unter 46°C und die Solarthermieanlage

kann bei dem notwendigen Massenstrom eine Temperatur von 45 °C nicht bereitstellen, wird für das LHR auf der Sekundärseite (Wärmeabgabe) der Regelgruppe eine elektrische Nachheizung aktiviert, um das Fluid auf 45°C zu erwärmen. In diesem Fall wird durch das Stellglied das Regeltor geschlossen, um eine Erwärmung des Metallhydridspeichers über die Rücklaufleitung durch die elektrische Nachheizung zu verhindern. Für die Vorlauftemperatur der FBH gilt dasselbe mit dem Unterschied, dass die elektrische Nachheizung nur eine Temperatur von 35°C gewährleisten muss.

SIMULATIONSERGEBNISSE

Die Simulationsvarianten werden nachfolgend anhand des solaren Deckungsgrades (Glg. 7) miteinander verglichen.

$$SD = 1 - \frac{\sum_0^{8760} Q_{Nachheizung}}{\sum_0^{8760} Q_{Nutzges}} \quad (7)$$

Aus den ersten Simulationsergebnissen konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass das grundlegende Ziel einer übersaisonalen Wärmespeicherung auch unter Verwendung eines Metallhydridspeichersystems zu sehr großen Metallhydridmassen führt. Mit der Verwendung von $NaAlH_4$ als Metallhydrid, welches eine Schüttdichte von $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ besitzt, ergibt sich für den autarken Betrieb ein sehr großes Reaktorvolumen und somit auch ein großer Platzbedarf. Die Gründe dafür sind, neben der limitierten reversiblen Wasserstoffmenge, die gedämpfte Wasserstoff-Reaktionskinetik im $TiMn_{1,2}Fe_{0,37}$ während der kalten Jahreszeit und hohe thermische Lastspitzen. Die maximal mögliche reversible Wasserstoffmenge hängt von der Metallhydridmasse und den Betriebsrandbedingungen ab. Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass mit Zunahme der Metallhydridmasse eine Zunahme der Abweichung zur reversiblen Wasserstoffmenge gegeben ist. Das bedeutet, dass die mögliche Speicherkapazität nie vollständig ausgenutzt wurde. Einzig bei einer Metallhydridmasse von 1300 kg $NaAlH_4$ konnte unter optimalen Betriebsbedingungen und einer Regeneration des Erdreiches im Bereich des Metallhydridspeichers die maximale reversible Wasserstoffmenge im dynamischen Jahresverlauf erreicht und somit die maximal mögliche Speicherkapazität des Metallhydridspeichers genutzt werden.

Mit einer Kollektorfläche von 36 m² und einem 1300 kg Metallhydridspeicher im Gebäude (Basisvariante) lässt sich ein solarer Deckungsgrad für die Wärmeversorgung von ~ 72 % erreichen. Wird die Metallhydridmasse um 50 % reduziert (Variante 1), verringert sich der solare Deckungsgrad um ~ 7 %. Die gesamte elektrische Nachheizenergie steigt dabei um rund 25 % an. Eine zusätzliche PCM-Speichermasse von 650 kg (Variante 2) verringert die

gesamte elektrische Nachheizenergie um ~ 51 % und erhöht den solaren Deckungsgrad um rund 15 %. Bei der Umsetzung der Variante 3 reduziert sich der solare Deckungsgrad lediglich um ~ 5 % gegenüber der Variante 2.

Abbildung 5 zeigt die Änderung der Nachheizenergie für die untersuchten Metallhydrid-Speichervarianten bei einer Kollektorfläche (Aperturflächen) mit 36 m² und einer Kollektorfläche von 18 m². Wie erwartet kommt es zu einer Zunahme der Nachheizenergie mit einer Kollektorfläche von 18 m², Varianten (V4 bis V7). Dadurch wird der solare Deckungsgrad verringert. Wird beispielsweise die Variante 6 betrachtet, so zeigt sich, dass die Zusatzenergie nur geringfügig erhöht wird und der solare Deckungsgrad nur um rund 3 % gegenüber der Basisvariante vermindert wird.

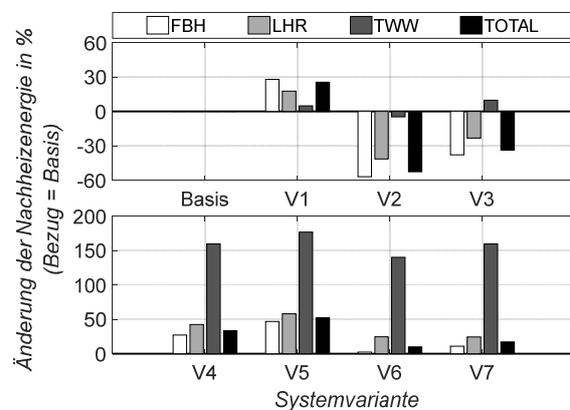


Abbildung 5: Änderung der Nachheizenergie für die Metallhydrid-Speichervarianten (oben: 36m² VR-Kollektorfläche, Basis, V1, V2, V3; unten: 18m² VR-Kollektorfläche, V4, V5, V6, V7)

ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Untersuchungen auf Basis dynamischer Gebäude- und Anlagensimulationen stellen prinzipiell das Systemverhalten und die Wechselwirkungen zwischen Heizwärmebedarf, Wärmebereitstellung und Systemverhalten des Wärmespeicherkonzepts mittels Metallhydriden in Abhängigkeit von festgelegten Randbedingungen dar.

Es ist von besonderer Bedeutung, eine Abstimmung aller Systemkomponenten wie Regelung (Regelstrategie), Speichermaterialien (z.B. $NaAlH_4$, $TiMn_{1,2}Fe_{0,37}$, PCM-Material (Acetamid)) und Speichermassen für ein funktionierendes System vorzunehmen. Prinzipiell ergeben sich mit den betrachteten Metallhydridmassen hohe Speicherkapazitäten (bei 1300 kg $NaAlH_4$ rund 154 kWh bei einem $\Delta\theta = 30 \text{ K}$).

Die Auswertung der Simulationsergebnisse zeigt jedoch, dass die theoretische Speicherkapazität bei dem betrachteten Metallhydrid nicht vollständig bzw. kurzfristig nutzbar gemacht werden kann. Die Ursachen liegen in der limitierten thermischen Leistung durch die Solarthermiekollektoren und in der gedämpften Wasserstoff-Reaktionskinetik aufgrund der

geringen Temperaturen im Erdreich-Metallhydrid. Die Temperatur im NaAlH_4 fällt bei hohen thermischen Entzugsleistungen für die Raumwärmebereitstellung sehr rasch ab. Geringe Druckgradienten im Wasserstoffsystem (aufgrund der geringen Temperatur des Metallhydrids im Erdreich während der Heizperiode) limitieren die Reaktionskinetik und somit den sorptiven Leistungseintrag in das Metallhydrid. Auf Grund dessen muss die elektrische Zusatzheizung aktiviert werden.

In diesem Zusammenhang würde eine Lastlimitierung bzw. eine Lastverschiebung bei den Wärmeabgabesystemen eine Verbesserung der Metallhydrid-Speicherung ergeben. Die Anwendung eines Phasenwechselmaterials zur Dämpfung hoher Leistungsspitzen und Verwendung als Kurzzeitspeicher, hat sich bei der Auswertung der Simulationsergebnisse als sehr positiv herausgestellt. Die erforderliche elektrische Nachheizenergie lässt sich mit einer zusätzlichen Masse von 650 kg Acetamid bei einem 1300 kg NaAlH_4 Metallhydridspeicher und einer 36 m² VR-Kollektorfläche um rund 50 % verringern. Damit dies jedoch auch in der praktischen Umsetzung möglich wird, ist auf die Wärmeübertragung vom Wärmerfluid an das PCM und umgekehrt ein besonderes Augenmerk zu legen.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass ein Wärmespeicherkonzept auf Metallhydridbasis im Prinzip funktionstauglich ist, aufgrund der eher eingeschränkten Reaktionskinetik der untersuchten Metallhydride (vergleichsweise niedrige Erdreichtemperaturen im Winter) fällt dieses Speicherkonzept jedoch weitaus komplexer und umfangreicher aus als herkömmliche gebäudetechnische Anlagen.

DANKSAGUNG



Dieses Projekt wurde vom Klima- und Energiefond finanziert und im Rahmen des Forschungsprogrammes „Energieforschung (e!MISSION)“ durchgeführt.

LITERATUR

BMLFUW. 2017. Erneuerbare Energie in Zahlen 2016 – Entwicklung in Österreich – Datenbasis 2015, Informationsbroschüre, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Stubenring 1, 1010 Wien, bmlfuw.gv.at, aufgerufen unter: <https://www.klimaaktiv.at/dam/jcr:36c97be8-f705-483b-be86-e71e89e109c3/Erneuerbare%20Energie%20in%20Zahlen%202016%20auf%20Datenbasis%202015.pdf>

Bogdanović, B., Schwickardi, M. 1997. Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *J. Alloys Compd.* 253–254, 1–9. doi:10.1016/S0925-8388(96)03049-6

Chotivisarut N., Kiatsiriroat T. and Aye L. 2009. “Design of central solar heating with underground seasonal storage in Australia”, *Asian Journal on Energy and Environment*, vol. 10, issue 1, pp. 28 – 34

Dongellinia M., Falcionia St. and Morinia G. L. 2015. “Dynamic simulation of solar thermal collectors for domestic hot water production”, *ATI 2015 - 70th Conference of the ATI Engineering Association, Energy Procedia*, vol. 82, pp. 630 – 636

Fuller R. and Aye L. 2007. “Seasonal storage for solar thermal systems in Australia?”, in *Is Solar our only Nuclearoption?*, ANZSES Solar 07

Gamo, T., Moriwaki, Y., Yamashita, T., Fukuda, M. (1980) Hydrogen storage material, US Patent 4195989, Herausgeber: Google Patents, aufgerufen am 02.06.2016 unter: <https://www.google.ch/patents/US4195989>

Gross, K.J., Thomas, G.J., Jensen, C.M. 2002. Catalyzed alanates for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 330–332, 683–690. doi:10.1016/S0925-8388(01)01586-9

Kusuda T., Achenbach P. R. 1965. Earth temperature and thermal diffusivity at selected stations in the United States, Summary of Research Report 8972, National Bureau of Standards Building Research Division, Washington, D.C.

Luo, W., Gross, K.J. 2004. A kinetics model of hydrogen absorption and desorption in Ti-doped NaAlH_4 . *J. Alloys Compd.* 385, 224–231. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.004

Sandrock G. 1997. State-of-the-art Review of Hydrogen Storage in Reversible Metal Hydrides for Military Fuel Cell Applications, Department of the Navy, Office of Naval Research, NTIS Report # AD-A328073/2INZ

Sandrock, G., Gross, K., Thomas, G., Jensen, C., Meeker, D., Takara, S. 2002. Engineering considerations in the use of catalyzed sodium alanates for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.* 330–332, 696–701. doi:10.1016/S0925-8388-(01)01505-5