

TNO PUBLIEK

Westerduinweg 3
1755 LE Petten
Postbus 15
1755 ZG Pettenwww.tno.nl

T +31 88 866 50 65

TNO-rapport**TNO 2019 R11406 | Eindrapport****Opschaling van PCM
warmteopslagtechnologie**

Datum	22 januari 2020
Auteur(s)	Robert de Boer, Simon Smeding, Herbert Zondag, Andrew Marina
Aantal pagina's	25 (incl. bijlagen)
Aantal bijlagen	-
Opdrachtgever	RVO
Projectnaam	PCM Scale-up
Projectnummer	060.33688

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© 2020 TNO

TNO PUBLIEK

Inhoudsopgave

1	Inleiding	3
2	Inhoudelijke rapportage	4
2.1	Samenvatting	4
2.2	Inleiding	6
2.3	Doelstelling	7
2.4	Werkwijze	8
2.5	Resultaten.....	12
2.6	Discussie, conclusies en aanbevelingen	20
3	Uitvoering van het project	23
3.1	De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost.....	23
3.2	Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan	23
3.3	Toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk gemaakte kosten.	23
3.4	Toelichting wijze van kennisverspreiding	23
3.5	Toelichting PR project en verdere PR-mogelijkheden.....	24
4	Ondertekening	25

1 Inleiding

Projectnummer	TEEI115011
Projecttitel	Opschaling PCM wartmeopslagtechnologie (PCM Scale-up)
Penvoerder en medeaanvragers	ECN part of TNO, Bronswerk Heat Transfer, DOW,
Projectperiode	01/01/2016 – 31/03/2019

Deze rapportage is tot stand gekomen met bijdragen van Kees Biesheuvel, (DOW), Koppe van der Meer, Johan vd Kamp (Bronswerk Heat Transfer).

Contact en verkrijgbaarheid rapport

Exemplaren van dit rapport zijn te verkrijgen via de repository van openbare TNO-rapporten: <https://repository.tudelft.nl/tno/>.

Contactpersoon voor dit project is:

Robert de Boer

E-mail: robert.deboer@tno.nl

Tel: 06-50009572

2 Inhoudelijke rapportage

2.1 Samenvatting

Toepassing van warmteopslagtechnologie kan bijdragen aan verhoging van energie efficiency in industriële processen. Dit rapport doet verslag van de resultaten van een onderzoek naar de haalbaarheid van warmteopslagtechnologie op basis van faseovergangsmateriaal (Phase Change Material, PCM). PCM kan warmte bij een vrij constante temperatuur opslaan en weer afgeven in de faseovergang van vast-naar vloeibaar en weer terug. De opslagdichtheid van PCM is hoger dan van warmteopslag in water waardoor compactere systemen mogelijk zijn.

In deze studie is een beoordeling gemaakt van de technische en economische randvoorwaarden en haalbaarheid voor een industriële warmteopslag systeem. Aan de hand van een case studie bij DOW Terneuzen, is een systeemontwerp gemaakt waarmee sterk fluctuerende restwarmte uit batch processen kan worden teruggewonnen en via een warmteopslagsysteem kan worden hergebruikt als warmtebron voor een hoge temperatuur warmtepomp.

Het technologische werk aan PCM warmteopslag is gericht op karakterisering van de eigenschappen van de geselecteerde PCM. Daarbij is veel aandacht besteed aan de stabiliteit van de PCM bij herhaaldelijk smelten en stollen.

De thermische prestaties van een PCM warmteopslag, zoals snelheid van laden en ontladen en de behaalde opslagcapaciteiten zijn aan de hand van een nieuw ontwikkelde proefopstelling getest. De testresultaten zijn vervolgens gebruikt om een systeemmodel voor PCM opslag mee te valideren.

Het resultaat van de case studie naar terugwinning en hergebruik van restwarmte uit de Polyol fabriek toonde dat bij een buffervolume van 1000 m³, gebaseerd op opslag in heet water, een eenvoudige terugverdientijd tussen 2 en 4 jaar mogelijk is. De investeringskosten voor een waterbuffer geven daarmee een indicatie van toelaatbare kosten voor de te ontwikkelen PCM warmtebuffers.

Veel aandacht is uitgegaan naar de ontwikkeling van een stabiel PCM. Daarbij is gebruik gemaakt van een inert dragermateriaal voor het PCM. Dit dragermateriaal is gebaseerd op zeer poreus grafiet, waarin het PCM geïmpregneerd kan worden. Het grafiet zorgt voor de mechanische stabiliteit, doordat de PCM in gesmolten toestand gebonden blijft in de holtes van het grafiet en niet vrij kan stromen. Voor MgCl₂·6H₂O als PCM heeft dit geresulteerd in het verkrijgen van een stabiel composiet die ook na 50 cycli van smelten en stollen zijn oorspronkelijke thermische eigenschappen en structuur heeft behouden.

Daarnaast heeft het grafiet een hogere thermische geleiding dan het bulk PCM en draagt positief bij aan de warmtegeleiding ervan. Verbetering van de thermische geleiding met een factor 10 kan worden gehaald. Dit maakt het mogelijk om een PCM-composiet systeem te ontwikkelen waarmee een hogere snelheid van laden en ontladen kan worden gerealiseerd in vergelijking met bulk PCM.

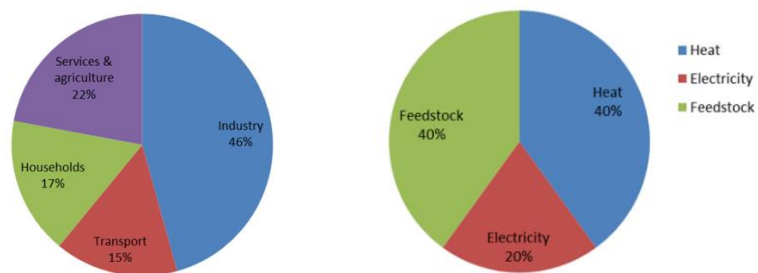
De thermische prestaties van deze grafiet-PCM composiet zijn experimenteel bepaald. Een proefopstelling is daarvoor gebouwd waarin een met PCM-grafiet

gevulde buis is getest. Deze PCM-buis vormt de basis van een modulaire concept waarmee het mogelijk moet worden om voor diverse toepassingen een PCM systeem te ontwerpen, dat aan een breed scala aan opslagcapaciteit en vermogens kan voldoen. De metingen aan de PCM buis zijn uitgevoerd onder verschillende temperatuurcondities. De resultaten ervan laten zien dat het PCM-grafiet composiet onder de testcondities stabiel blijft. De gemeten opslagcapaciteiten variëren nog wel sterk en liggen in sommige situaties tot 50% boven de theoretische waarden. De gemeten thermische vermogens voor laden en ontladen laten een consistent patroon zien. De opgelegde temperatuurverschillen voor laden en ontladen zijn hierin de belangrijkste parameter.

Modelberekeningen aan de thermische prestaties van de PCM-buis laten een redelijke overeenkomst zien tussen experiment en model. Uit deze modellering wordt een bevestiging gekregen dat het PCM-grafiet composiet een warmtegeleiding van 2.5 W/mK heeft, een factor 10 beter dan de bulk PCM. Een belangrijk inzicht uit deze modelberekeningen betreft de warmteoverdracht tussen de buis en de PCM-grafiet composiet. Deze overdracht is door uitzetting in de gesmolten toestand een factor 4 beter dan wanneer de PCM gestold is. De mogelijke oorzaak is dat door de krimp bij afkoelen en stollen het contact met de buiswand deels verloren gaat, wat de warmteoverdracht vermindert.

2.2 Inleiding

Het totale gebruik van energiedragers in NL bedraagt zo'n 3250 PJ (2013). Figuur 1 (links) laat een verdeling van het gebruik zien over de verschillende sectoren in NL. Hierin wordt duidelijk dat de industrie 46% voor haar rekening neemt, zo'n 1500 PJ. Een deel hiervan is niet energie-gerelateerd (40%), figuur 1 (rechts) en wordt direct in producten verwerkt (feedstock). Het energetisch gebruik in de industrie wordt gedomineerd door warmte. Ongeveer 2/3 deel (600PJ) wordt voor warmte gebruikt. De jaarlijkse energiekosten voor de NL-industrie voor het aandeel warmte bedragen € 4.8 miljard.



Figuur 1: Verdeling NL-energiegebruik (links) , en industrieel gebruik

Warmte

Warmte wordt op diverse temperaturen toegepast in industriële processen. Een groot deel van het warmtegebruik zit op een temperatuur tussen 100°C en 250°C en wordt gebruikt om grondstoffen voor te verwarmen, om reacties aan te drijven en voor scheidingsprocessen en droogtoepassingen. Bij conversies zoals in de productie van staal, glas, keramiek, beton en het kraken van aardolieproducten wordt warmte op veel hogere temperaturen (>600°C) ingezet.

De toepassing van warmteopslag kan effectief bijdragen aan de verbetering van de energie efficiency van processen. Voorbeelden daarvan bij industriële processen zijn de zogenaamde windverhitters in staalproductie die bij zeer hoge temperatuur werken, en wordt ook aangetroffen bij processen met mildere temperaturen tot zo'n 100°C. Warmtebuffering in het temperatuurgebied tussen 100-250°C wordt nog zelden aangetroffen.

Flexibiliteit

Daarnaast vormt warmte ook een belangrijke bouwsteen in de toenemende vraag naar flexibiliteit in het energiesysteem door het geleidelijk stijgende aandeel duurzame energie. Als voorbeeld hiervan is de inzet van 'power-to-heat' waarbij warmteopslag een 'enabling' technologie is om flexibiliteit tussen verwarming via gas of via tijdelijke goedkope duurzame elektriciteit te vergroten. Verder biedt compacte opslag van warmte ook nieuwe mogelijkheden om deze energievorm eenvoudiger te transporteren naar verschillende locaties en partijen. Dit kan binnen een industriële locatie maar ook daarbuiten tussen bijvoorbeeld industrie als restwarmteleverancier en verderop gelegen warmtevragers uit utiliteits- en woningbouw.

De ontwikkeling van innovatieve warmteopslagtechnologie biedt concrete kansen voor

- Energiebesparing bij industriële processen

- Flexibiliteit in het energiesysteem en flexibeler inzet van WKC
- Industriële symbiose via transport van warmte

Warmteopslag wordt al toegepast in de gebouwde omgeving, in de glastuinbouw en in de industrie. Hierbij gaat het om temperaturen tot maximaal 100°C en water is hierbij vrijwel altijd het opslagmedium. Recente toepassingen voor grootschalige warmteopslag zijn er bij WKK installaties en stadsverwarming. De integratie van grootschalige warmtebuffers biedt 'speelruimte' om de WKK installatie meer afhankelijk van de elektriciteitsprijzen in te zetten, zonder dat de warmtelevering daarin mee fluctueert. Vergelijkbare ontwikkelingen kunnen ook voor industriële WKC's toepassing vinden wanneer de warmte op een voor de industrie toepasbaar temperatuurniveau van 100-250°C kan worden gebufferd.

Probleemstelling

Het overgrote deel van industriële processen vraagt om warmteopslag bij hogere temperaturen, en met hoge thermische vermogens. Hiervoor zijn nu nog geen commercieel verkrijgbare oplossingen beschikbaar. Recente ontwikkelingen op het gebied van nieuwe faseovergangs-materialen (Phase Change Materials, PCM) voor hogere temperatuur warmteopslag bieden een kansrijk perspectief, technisch en economisch, om ook voor de industrie tot passende warmteopslag oplossingen te komen. Deze PCM's kunnen namelijk met een hoge opslagdichtheid warmte bij een constante en hoge temperatuur opslaan en weer vrijgeven. Daarmee sluit PCM technologie goed aan bij het industrieel gangbare gebruik van stoom als verwarmingsmedium, en biedt daarmee een kansrijke integratie met bestaande verwarmingssystemen. De grootschalige toepassing van hoge temperatuur PCM warmteopslag ondervindt echter de volgende barrières:

- Onzekerheden over de technische prestaties, en de lange duur stabiliteit ervan
- Technische en economische randvoorwaarden zijn nog onvoldoende bekend.
- Onbekendheid bij eindgebruikers en systeemleveranciers

2.3 Doelstelling

De doelstellingen van het PCM Scale-up project zijn:

- 1) Het aantonen van de technische haalbaarheid van een PCM warmteopslagsysteem op een industrieel relevante schaalgrootte.¹
 - Ontwikkeling van een stabiel PCM-composiet materiaal met verhoogde warmtegeleiding
 - Ontwikkeling van een modulair concept voor PCM-composiet systemen als basis voor diverse industriële toepassingseisen.
 - Vaststellen en optimaliseren van de prestaties van het opslagsysteem.
 - Vaststellen van de cyclische en langere duur stabiliteit van het PCM warmteopslagsysteem.
- 2) Beoordeling van het economische perspectief van de PCM warmteopslagstechnologie.
 - Vaststellen van de bijdrage aan de energie- en kostenbesparing in een industrieel batch proces.
 - Analyse van de investeringskosten en operationele kosten van een PCM warmteopslag

¹ Dit zijn aangepaste doelstellingen na wijzigingen van oorspronkelijk projectplan, zie ook hfst 3.

- Analyse van de bijdrage van PCM warmteopslag aan flexibiliteit voor industriële WKC's.
- 3) Bekendheid bij potentiële eindgebruikers voor de energie en kosten besparingen die met PCM warmteopslagtechnologie mogelijk zijn.

2.4 Werkwijze

Toepassingsmogelijkheden

In het begin van het project is informatie verzameld ten aanzien van potentiële warmteopslag toepassingen op de site van DOW in Terneuzen. Hierin zijn de operationele randvoorwaarden voor toepassingen bij DOW verzameld. Deze informatie bestaat uit de karakteristieken van het aanbod van restwarmte en de actuele vraag naar warmte voor aandrijving van processen. Temperatuurniveaus, thermische vermogens en het verloop ervan in de tijd zijn de belangrijkste technische parameters voor een beoordeling van een warmteopslag toepassing

Case studie

Aan de hand van de toepassingsmogelijkheden is een case studie uitgevoerd naar de technische en economische haalbaarheid van de warmteopslag. Eén situatie is daarin nader uitgelicht voor beoordeling van de toepasbaarheid.

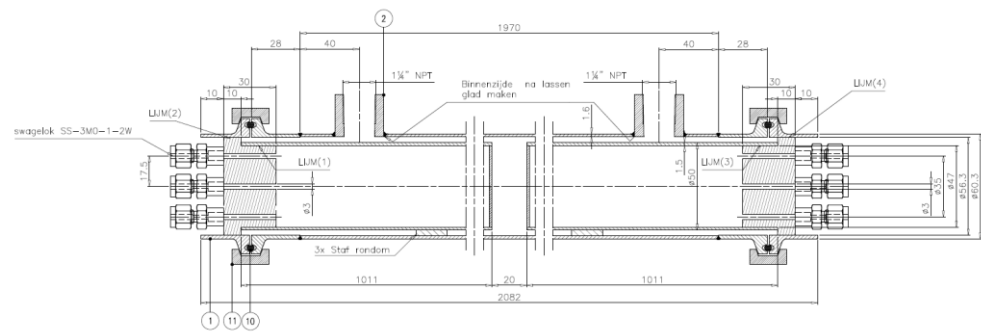
- Warmteterugwinning en hergebruik in de Polyol productie

Ontwikkeling stabiel PCM-grafiet composiet voor hoge temperatuur toepassing

Om stabiele prestaties van PCM's in industriële toepassingen te verkrijgen is het voor enkele zout-hydraten, bijvoorbeeld $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nodig dat in de gesmolten toestand er geen ontmenging van het zout en de waterige oplossing optreedt. Dit is treedt met name bij grotere volumes (>100gram) op. Daartoe wordt het PCM in een vaste poreuze grafiet matrix opgenomen waarmee de mobiliteit van de gesmolten PCM wordt geremd en ontmenging kan worden voorkomen. Bijkomend voordeel van deze composiet is de verbetering van de warmtegeleiding. Voor de ontwikkeling van deze composieten zijn verschillende methodes voor impregnatie toegepast en zijn de verkregen composieten getest op thermische eigenschappen, stabiliteit en warmtegeleiding.

PCM Prestatiemetingen

In het project is een labschaal testopstelling ontworpen, gebouwd en getest om de thermische kenmerken van een PCM ingekapseld in een ENG-matrix te evalueren. Het gebouwde testsysteem is te zien in de dwarsdoorsnede tekening in Figuur 1. Het systeem bestaat uit een 'buis in buis' warmtewisselaar waarbij een enkele buis van 1 meter lengte wordt ingebracht aan elke zijde van een grotere buitenpijp van 2 meter lengte. PCM zit in de twee binnenbuizen. Water wordt gebruikt als het warmteoverdrachtsmedium en wordt door de ring rond de binnenbuis gestroomd om de PCM te smelten of te laten stollen.



Figuur 1 Dwarsdoorsnede tekening van de buis in buis warmtewisselaar met PCM

Voor de experimentele testen wordt de PCM RT70 gebruikt. RT70 is een commercieel verkrijgbaar PCM op basis van paraffine. Het product smelt bij 70°C en stolt met lage onderkoeling. Er is voor dit PCM gekozen omdat het stabiel is en met een smelttemperatuur van 70 graden er ook goed met water als warmte overdragend medium gewerkt kan worden. Het gebruik van bijvoorbeeld $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ met een overgangstemperatuur van 117°C vereist het gebruik van thermische olie, waarbij in de huidige testopstelling beperkingen in de warmteoverdracht tussen olie en PCM-buis kunnen optreden, die een goede karakterisering van de prestaties van het PCM verhinderen.

Geëxpandeerd grafiet, kortweg ENG (expanded natural graphite), werd geleverd door de firma SGL in 15,6 mm dikke platen SIGRATHERM® L 15/750 1090 mm x 550 mm. Uit de platen zijn schijven gemaakt met een diameter van 50 mm. Om de PCM in de ENG-schijven te impregneren, werden pellets van RT70 in een oven geplaatst met de ENG-schijven aan de bovenkant (Figuur 2). De schijven en pellets werden in een vacuümoven geplaatst waarin de RT70 werd gesmolten en deze in de ENG schijven werd opgenomen. Het gemiddelde gewicht van de RT70 in de ENG was $23,8 \pm 0,6$ gram.

De schijven hadden een gat van 3 mm geboord door het midden zodanig dat een geleidingsstang door het midden kon worden ingebracht. De schijven werden nogmaals tot 85 ° C verwarmd en met behulp van een persgereedschap werden in de binnenbuis ingebracht. Om de temperatuur in de PCM tijdens experimenten te meten, werden twee 3 mm x 90 mm lange gaten geboord op ongeveer 10 mm vanaf de zijkant van de buis aan tegenovergestelde uiteinden. Het centrale gat dat werd gebruikt voor de geleidingsstang werd ook opnieuw geboord. Dit werd gedaan aan elke kant van het systeem en maakt het mogelijk om de temperatuur van de PCM op drie locaties aan beide zijden van het systeem te meten. De binnenste buis met de PCM-schijven met thermokoppels voor het meten van de PCM-temperatuur is te zien in Figuur 3.



Figuur 2 ENG discs voor impregnatie met PCM in een vacuümoven



Figuur 3 (boven) Stapeling van ENG-PCM schijven voorafgaand aan plaatsing in de buis.
(onder) Foto van de binnenbuis met daarin de ENG/PCM schijven

Na de bouw van het warmteopslagsysteem is het voorzien van thermische isolatie en aangesloten op een testinstallatie die zowel de verwarmings- als de koelbelasting kan leveren (zie figuur 4). Naast de thermokoppels voor het meten van de PCM-temperatuur, worden verdere thermokoppels op de inlaat en uitlaat van het watercircuit geplaatst voor het meten van de temperatuur van het water dat door de warmte-opslag eenheid stroomt.

De testinstallatie bevat een Coriolis-meter om de massastroom te meten, en PT100-sensoren worden gebruikt om de temperatuur van de waterstroom te meten. Met het systeem kan zowel de aanvoer temperatuur als het debiet van het water geregeld worden.



Figuur 4 PCM warmteopslag testbuis, aangesloten op de thermal test bench

De karakteristieken van de testbuis zijn in onderstaande tabel weergegeven

Tabel 1: karakteristieken van de PCM testbuis.

Totale Massa PCM	2.4	kg
Totale Massa ENG	0.2	kg
Total Massa HeatStorage Unit	16.7	kg

Modellering

In het voorloper project voor PCM warmteopslag ontwikkeling (LOCOSTO) is een dynamisch systeemmodel ontwikkeld waarmee de thermische prestaties van een PCM opslag systeem kunnen worden gesimuleerd. Dit model is in dit project aangepast om de gewijzigde geometrie van PCM-in-buis te omvatten. De meetresultaten aan deze PCM buis zijn gebruikt om het model te valideren.

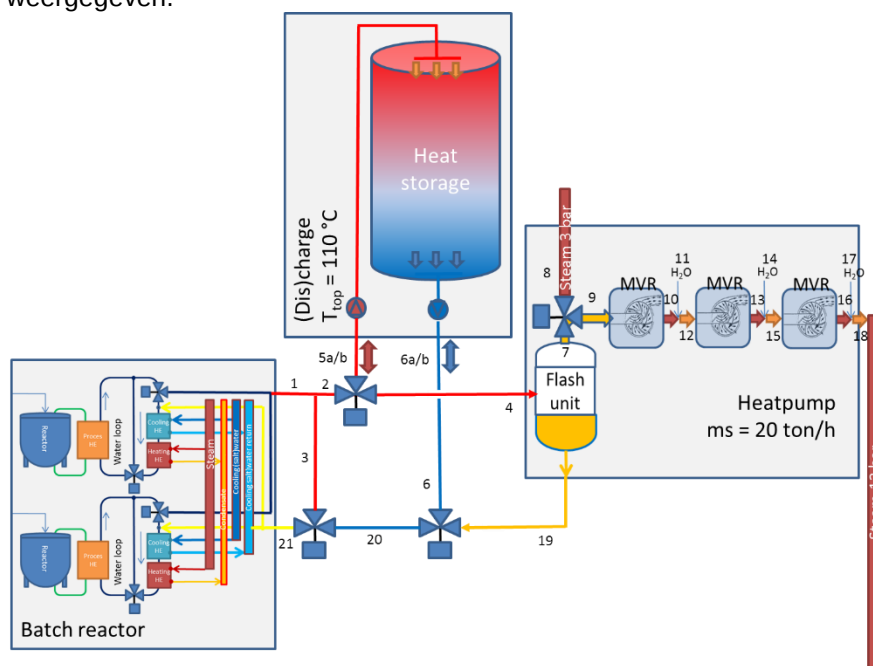
2.5 Resultaten

2.5.1 Projectresultaten

Toepassingsanalyses

De polyol fabriek

Op de DOW site staan in de polyol fabriek meerdere batch reactoren, die op sommige momenten warmte nodig hebben om een reactie op gang te helpen en vervolgens reactiewarmte produceren die actief gekoeld moet worden. Voor deze situatie is een ontwerp gemaakt van een warmtepomp met warmteopslag om vanuit het fluctuerende aanbod van restwarmte weer een constante productie van middendruk stoom te creëren. Het proces hiervoor is hieronder schematisch weergegeven.



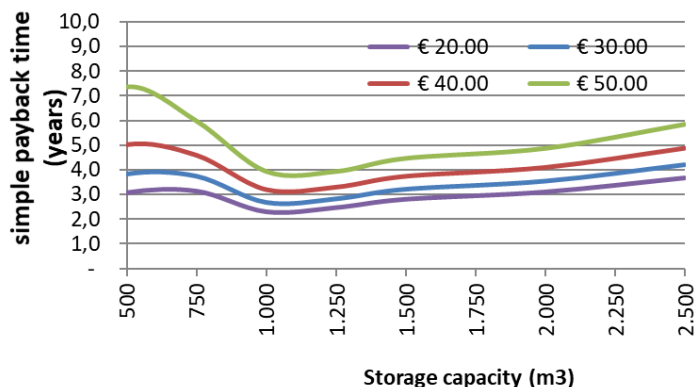
Figuur 5: Schematische voorstelling van de uitvoering van een warmtebuffer en warmtepomp voor opwaardering van fluctuerende restwarmte naar continu 12 bar stoom.

Voor deze situatie is aan de hand van een dynamisch model van de buffer en de warmtepomp, gevoed vanuit een fluctuerend restwarmte aanbod van de polyol batch reactoren, een beoordeling gemaakt van de productiekarakteristieken van de warmtepomp. De warmtepomp kan direct warmte van de batch reactoren gebruiken, of warmte uit de buffer gebruiken of, als beide onvoldoende warmte kunnen bieden, nog uit een 3 bar stoom voeding innemen.

Voor de beoordeling van de haalbaarheid van de warmtebuffer is een vergelijking gemaakt tussen de situatie van de warmtepomp zonder tussenkomst van de buffer en met inzet van een buffer. Daarbij is gevarieerd in de grootte van de buffer.

Als resultaat van deze analyse (Figuur 6) zijn eenvoudige terugverdientijden voor de installatie van de warmtebuffer berekend, bij verschillende opslagcapaciteiten. In deze berekening wordt ook het neveneffect van de buffer op de efficiency van de warmtepomp meegenomen. De tussenkomst van de buffer leidt tot een iets lagere

efficiency van de warmtepomp, en dus meer E-verbruik. Meer inzet van restwarmte levert ook een directe kostenbesparing op het 3 bar stoomgebruik en dus een reductie van fossiele opwekking van de warmte.



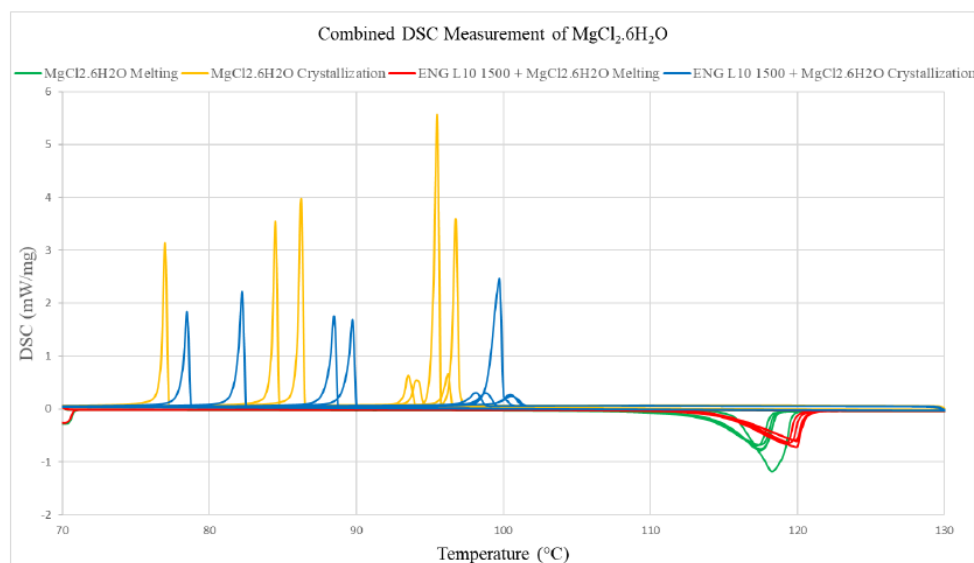
Figuur 6: Berekende terugverdientijden als functie van de opslagcapaciteit bij verschillende e-prijzen.

In deze analyse komt naar voren dat een buffervolume van 1000 m³ een TVT tussen 2 en 4 jaar kan hebben. Verder is duidelijk dat in deze casus de E-prijs een belangrijke parameter vormt voor de haalbaarheid, vanwege de directe inzet van de warmtepomp.

PCM ontwikkeling en karakterisering

Voor de beoogde PCM, MgCl₂·6H₂O is een receptuur ontwikkeld om het in een schijf van poreus grafiet (ENG) te impregneren. De achtereenvolgende stappen bestaan uit een wassing van ENG met ethanol en daarna de grafiet schijf in gesmolten MgCl₂·6H₂O onder te dompelen en gedurende enkele uren te laten staan. Het porievolume in de schijf raakt op die manier voor maximaal 80% gevuld met het PCM.

De thermische eigenschappen van de gevulde schijven zijn gekarakteriseerd via DSC metingen om de smeltwarmte en smelttemperaturen te bepalen. De resultaten staan in Figuur 7 en Tabel 2 weergegeven. De gemeten waardes voor smeltenthalpie en smelttemperatuur komen goed overeen tussen de zuivere stof en de geïmpregneerde variant. Dit betekent dat er geen chemische veranderingen optreden in MgCl₂-H₂O nadat het in het grafiet is opgenomen, en dat het geschikt is voor gebruik als PCM.



Figuur 7 Smelt- en stolpieken van DSC metingen van $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als zuivere stof en geïmpregneerd in poreus grafiet

Tabel 2: Smeltenthalpie en temperaturen voor $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als zuivere stof en geïmpregneerd in poreus grafiet

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			ENG L10 1500 + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
Cycle	ΔH (J/g)	Onset Temp (°C)	Cycle	ΔH (J/g)	Onset Temp (°C)	ΔH corrected to the weight of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in sample (J/g)
1	-151.7	117.4	1	-132.4	114.0	-152.04
2	-133.1	115.6	2	-122.9	114.6	-141.14
3	-134.3	113.9	3	-122.7	114.8	-140.91
4	-129.6	111.5	4	-120.8	114.7	-138.72
5	-134.1	113.4	5	-120	114.6	-137.80

De cyclische stabiliteit van de ENG-PCM ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) composiet is bepaald via een experiment met een stapeling van schijven in een glazen buis. Deze buis + PCM is in een thermostaatbad getest gedurende 50 temperatuurcycli. In de stapeling zijn 2 temperatuursensoren opgenomen waarmee de temperatuur van de PCM wordt gemeten, ter indicatie van de werking van de PCM (Figuur 8).



Figuur 8: Testbuis voor bepaling van cyclische stabiliteit van ENG-PCM. (Links) voorafgaand aan test, (midden) tijdens test, (rechts) na 51 smelt-stol cycli

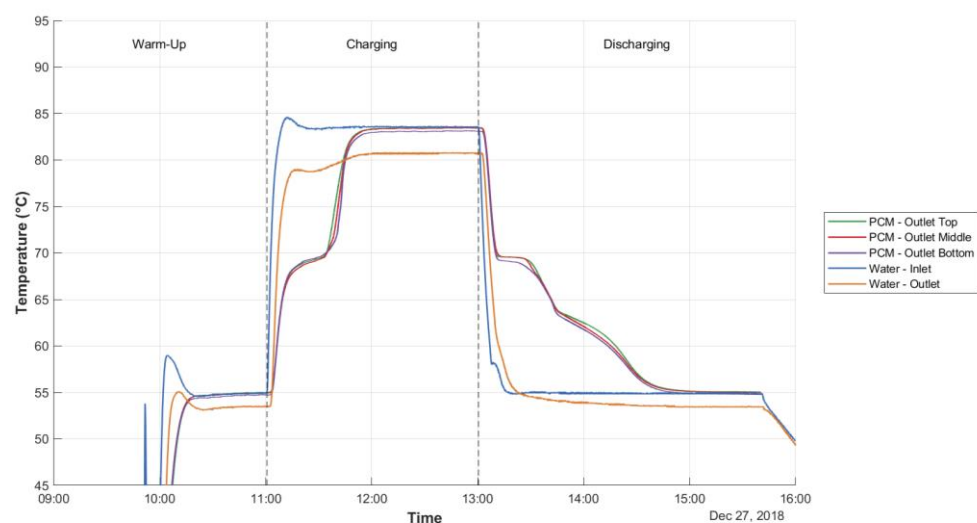
Na afloop van 51 cycli is het materiaal wederom met DSC getest en de verkregen waardes hieruit waren consistent met die van 'vers' ENG-PCM composiet. Dit resultaat geeft aan dat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in een drager van poreus grafiet als een stabiel PCM ingezet kan worden.

PCM prestaties

De stalen PCM testbuis (RT70, Figuur 4) is bij verschillende meetcondities beproefd. Variaties in de condities betreffen de opgelegde temperaturen voor laden en ontladen en de stroomsnelheid van het water rondom de PCM.

referentiemeting

Om de experimentele opstelling te karakteriseren, beschouwen we een referentiecasi en beschrijven we het gedrag van het systeem voor deze case. In deze case wordt met 85°C/55°C geladen en ontladen bij een waterdebiet van 3kg/s.

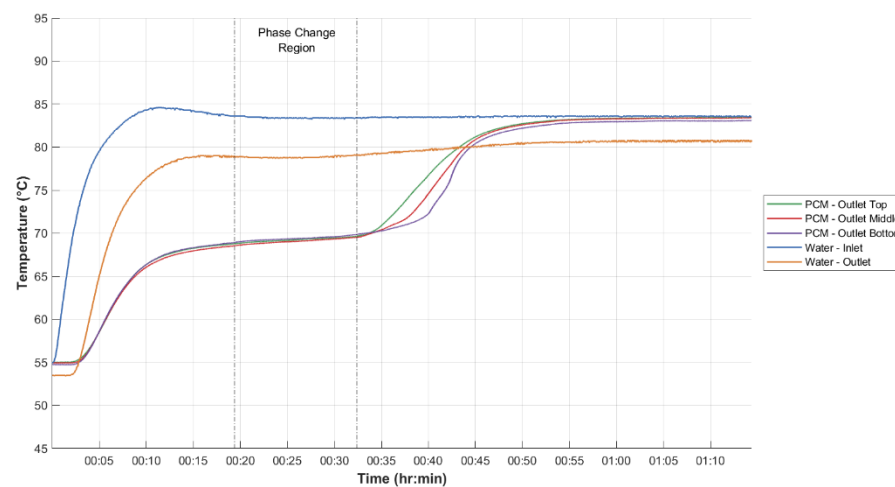


Figuur 9 Overzicht van temperaturen in het referentie experiment

Figuur 9 toont het temperatuurprofiel van zowel de PCM als de inlaat- en uitlaattemperatuur van het water dat door de warmtewisselaar stroomt. Het is te zien dat het experiment in drie verschillende fasen is verdeeld:

1. Opwarmfase: In de opwarmfase wordt het systeem op de temperatuur gebracht waarbij de ontlading plaatsvindt, dat is de temperatuur waarop het systeem aan het einde van het experiment zal zijn. Hierdoor kan de energiebalans van de laad- en ontladingsfase worden vergeleken.
2. Laadfase: De aanvoertemperatuur is ingesteld op een waarde boven de smelttemperatuur. De PCM wordt verwarmd tot de fase-overgangstemperatuur waardoor de fase-verandering optreedt en de PCM smelt. Na de faseverandering warmt het systeem verder op totdat het een stabiele toestand bereikt.
3. Ontladingsfase: De aanvoertemperatuur is ingesteld op een waarde onder de stoltemperatuur. De PCM wordt gekoeld tot de temperatuur van de faseverandering waardoor de faseverandering plaatsvindt en de PCM vast wordt. Na de faseverandering koelt het systeem verder af totdat het een stabiele toestand bereikt.

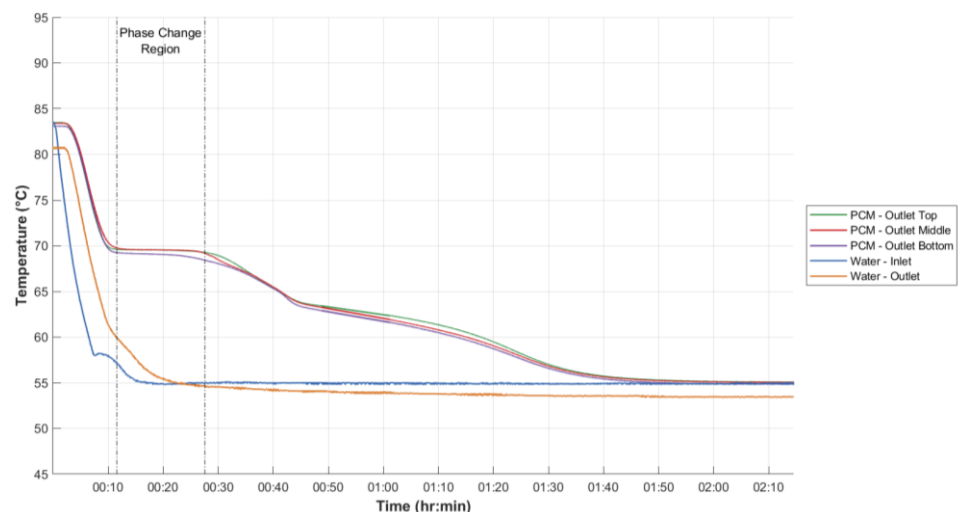
De laadfase is in meer detail te zien in Figuur 10. Te zien is dat de aanvoertemperatuur bij de inlaat geleidelijk opwarmt over een periode van ongeveer 10 minuten. Deze temperatuur overschrijdt de doeltemperatuur enigszins voordat een stabiele toestand wordt bereikt. De uitlaattemperatuur volgt een soortgelijk profiel als de inlaattemperatuur, zij het met een vertraging (ongeveer 2 minuten) die wordt toegeschreven aan het volume tussen de temperatuursensoren en het lage waterdebiet van 3 kg / min. Uitgaande van de PCM-temperaturen is te zien dat er ook drie verschillende regio's zijn; voorafgaande fase verandering, fase verandering en post fase verandering. Wat duidelijk is, is dat de temperatuur van de PCM wordt aangepast door de pre-fase verandering en fase verandering segmenten. Binnen het post-fase veranderingsgebied is er echter een duidelijke afwijking in temperaturen tussen PT100's. De exacte reden hiervoor is onduidelijk, maar het kan erop wijzen dat bijvoorbeeld door uitzetting van de PCM-composiet tijdens het smelten er veranderingen in het thermisch contact tussen de PCM-composiet en de binnenbuis kunnen optreden. Op locaties waar dit thermisch contact verbeterd is, kan dan een snellere verandering van temperatuur optreden.



Figuur 10 Temperatuurverloop van water en PCM tijdens de laadfase

Figuur 11 toont de ontladingsfase in meer detail. Net als bij de laadfase zien we dat de uitlaattemperatuur ongeveer 2 minuten achterblijft bij die van de inlaattemperatuur. De PCM-temperatuur laat zien dat er drie verschillende stappen worden doorlopen; afkoelen van de gesmolten fase, stollen bij gelijkblijvende temperatuur, afkoelen van de vaste fase. Net als bij het smelten zijn de temperatuurprofielen van de thermokoppels in de PCM goed passend voor en tijdens faseverandering. Het temperatuurprofiel na de stolling neemt met verschillende snelheden af. Dit wordt veroorzaakt door een gesplitste stolling van RT70. Een deel van het materiaal stolt bij 70°C en een deel van de stolling heeft een trajecttemperatuur tussen 66 en 63°C. DSC-metingen aan RT70 hebben dit eerder bevestigd. Er wordt aangenomen dat dit gedrag van de PCM wordt waargenomen in het gebied dat is gemarkeerd als post-fase verandering.

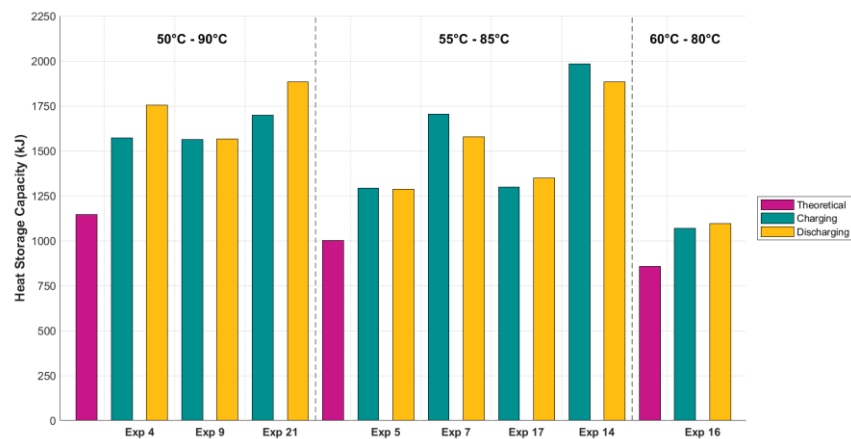
Het is ook opmerkelijk bij het vergelijken van Figuur 10 en Figuur 11 dat de ontladingsfase veel langer duurt dan de laadfase. Dit kan ook worden toegeschreven aan het feit dat er een breder temperatuurbereik is waarover faseverandering optreedt. Dit leidt tot een lager temperatuurverschil en dus lagere drijvende kracht in het faseveranderingsgebied, wat leidt tot een langere ontladetid in vergelijking met laden.



Figuur 11 Temperatuurverloop van water en PCM tijdens ontladen

Opslagcapaciteit

De warmteopslagcapaciteit van de testopstelling is bepaald voor een reeks experimenten, en weergegeven in Figuur 12.

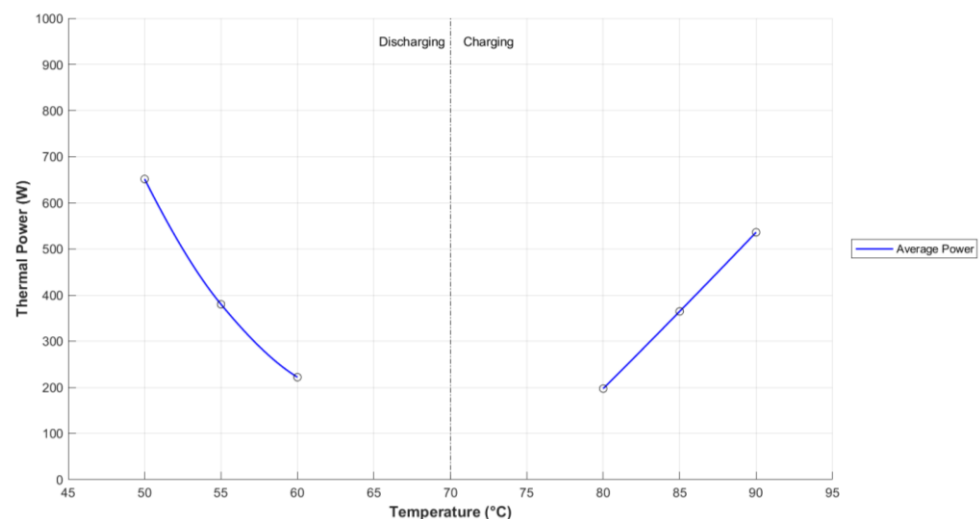


Figuur 12 Comparison of theoretical and measured energy storage capacity of all experiments.

Afhankelijk van de opgelegde temperatuur voor laden en ontladen varieert de theoretische opslagcapaciteit van 850 tot 1150 kJ. De gemeten capaciteit valt bij de experimenten consequent hoger uit en vereist nadere studie om de oorzaak daarvan te achterhalen.

Thermische vermogens

De snelheid waarmee een PCM buffer kan worden geladen wordt voornamelijk bepaald door de opgelegde temperatuurverschillen. Bij een groter verschil t.o.v. de faseovergangstemperatuur zal er meer thermisch vermogen worden overgedragen. In Figuur 13 zijn de gemiddelde thermische vermogens tijdens de faseverandering weergegeven. In de figuur is zichtbaar dat de vermogens een vrijwel lineair verband tonen met het temperatuurverschil t.o.v. de faseovergang.



Figuur 13: Overzicht van de thermische vermogens tijdens de faseovergang bij verschillende laad/ontlaad temperaturen.

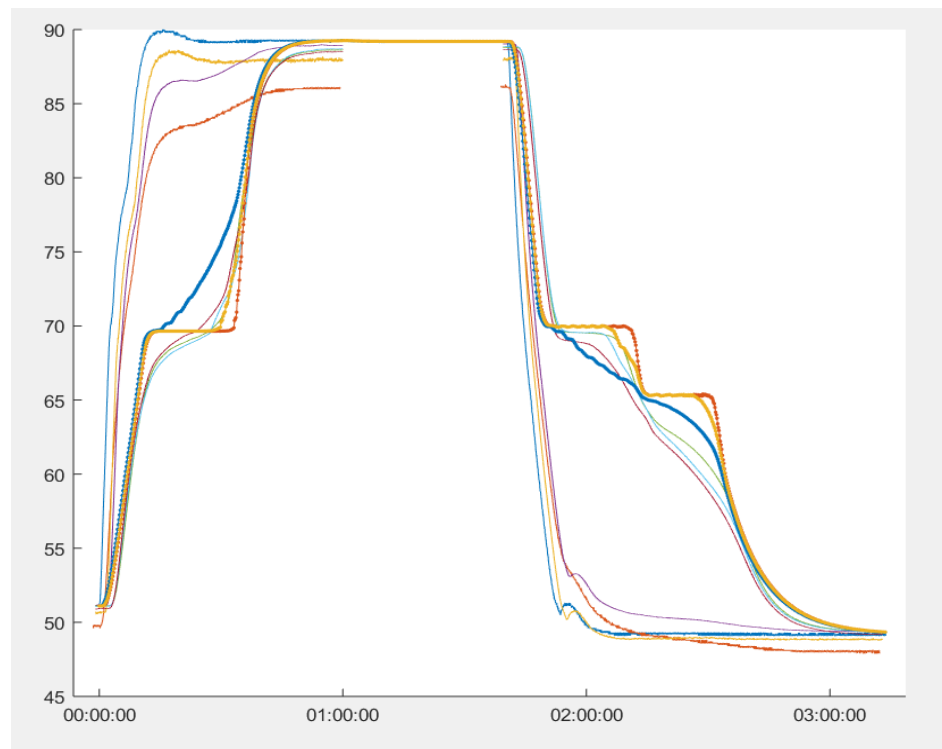
Modelvalidatie

Op basis van bovenstaande meetresultaten is een validatie van het PCM systeemmodel uitgevoerd. Het systeemmodel is zodanig opgezet dat het een temperatuurverloop op elke locatie in het PCM berekent als functie van de tijd. Dit temperatuurverloop is afhankelijk van de gekozen startconditie en de opgelegde temperatuurverschillen voor laden en ontladen.

De validatie van het model is gedaan op basis van een warmtegeleidingscoëfficiënt van de ENG-PCM van 2.5 W/mK, en een geschatte constante waarde voor de warmteoverdracht coëfficiënt (warmteweerstand) van de buis naar het PCM. In eerste instantie is getracht daarmee overeenstemming in T-profiel tussen experiment en model te verkrijgen. Het resultaat hiervan toonde een blijvende mismatch in het temperatuurverloop.

De overeenkomst tussen model en experiment wordt aanzienlijk beter, nadat er voor de warmteoverdrachtscoëfficiënt een onderscheid is gemaakt voor de situatie waarbij het PCM in vaste toestand of in vloeibare toestand is. Het modelresultaat wat daarmee is verkregen vertoont een redelijke overeenkomst met de experimenten. (Figuur 14). De temperaturen in het PCM worden nog niet exact gevolgd in de overgangen tussen vast-vloeibaar, maar de doorlooptijden en de temperatuurprofielen in de opwarm- en afkoelfases vertonen een goede overeenstemming.

Dit vormt een sterke aanwijzing dat bij gebruik van de faseovergang in een capsule gevuld met PCM de snelheid van warmteoverdracht niet alleen bepaald wordt door de geleiding in het PCM, maar dat ook het contact tussen PCM en buis van belang is. Door uitzetting en krimp bij opwarmen en afkoelen en vooral door volumeverandering bij de faseovergang wordt de warmteoverdracht tussen PCM en buis beïnvloed. In de hier beschreven situatie is de warmteoverdracht bij vast PCM 45 W/m²K en bij vloeibaar PCM 175 W/m²K, 4x zo hoog.



Figuur 14 Vergelijking van temperatuurverloop in PCM tussen experiment en model. Dikke lijnen zijn modelberekening, dunne lijnen experimentele data.

2.5.2 Mogelijkheden voor Spin-off en vervolgactiviteiten

De resultaten uit dit project hebben geleid tot de definitie van een vervolgproject, FLEXSTEAM, dat in 2019 is gestart. In dit vervolgproject, met een uitbreiding van het huidige consortium wordt het modulaire PCM-buis concept verder ontwikkeld en opgeschaald tot een lab-scale pilot.

Het concept van een PCM geïmpregneerd in poreuze drager van grafiet kan voor diverse PCM materialen worden toegepast. In de huidige ontwikkeling is het voor industriële toepassingen bij hogere temperatuur beoogd, maar kan op vergelijkbare wijze ook ingezet worden voor gebouwverwarming en heet tapwater en ook voor koudeopslag.

Daarnaast is het concept door te ontwikkelen met ondersteuning van de modelleringstool om voor specifieke vermogens en opslagcapaciteiten. Hierin biedt het concept mogelijkheden om te variëren met buisdiameters en dichtheid, en daarmee de warmtegeleiding van grafiet.

2.6 Discussie, conclusies en aanbevelingen

Ontwerp en haalbaarheid PCM warmtebuffers

In het PCM scale-up project is specifiek gezocht naar industriële toepassingen van warmteopslag. De onderzochte casus van batchprocessen met restwarmte als bron voor een warmtepomp lijkt hiervoor goed perspectief te bieden. Kanttekening

daarbij is dat juist de inzet van een heetwater opslag in de onderzochte case perspectiefrijk lijkt. In hoeverre dat ook voor een PCM toepassing zal opgaan hangt sterk af van de kosten voor deze buffer. Bij de huidige stand van de ontwikkeling van dit concept hangt dat weer sterk af van de te selecteren PCM en de fabricagekosten bij opschaling naar MW/MWh schaal. Dit vraagstuk wordt in het vervolgproject verder geadresseerd.

In de DOW casus blijkt dat door variatie van de buffercapaciteit de business case sterk kan variëren. Voor een verdere uitdetaillering van het systeem is het dan aan te bevelen om niet alleen naar het huidige gebruik maar ook de toekomstige inzet van de buffer mee te nemen en daarmee bij de dimensionering rekening te houden. Interessant hierbij is te kijken in hoeverre warmteopslagsystemen modulair opgebouwd kunnen worden zodat bij toekomstige veranderingen in processen de buffers daarbij relatief eenvoudig aangepast kunnen worden.

Een ander aspect bij de ontwikkeling van PCM buffers is hoe de prestaties van de buffer zijn bij zeer dynamische praktijkcondities. Tot nu toe worden de prestaties onder gecontroleerde condities in het lab vastgesteld, waarbij altijd volledige laad en ontladcycli worden uitgevoerd. In de praktijk zal het gebruik van een buffer veel dynamischer zijn en bijvoorbeeld ook bij halfgeladen toestand de overgang naar ontladen kan optreden. Het verdient aanbeveling om bij toekomstige tests aan PCM warmtebuffers ook de prestaties onder deze condities vast te stellen, ondersteund door modelberekeningen.

PCM – materiaalstabiliteit en schaalgrootte

De doelstelling bij de aanvang van het project was om op een schaal van ongeveer 2m³ een PCM buffer te ontwikkelen. Dit kon niet gerealiseerd worden vanwege te geringe stabiliteit van het beoogde PCM. De kennis omtrent stabiliteit van MgCl₂·6H₂O was bij aanvang gebaseerd op positieve resultaten van kleinschalige test van de stabiliteit van MgCl₂·6H₂O als warmteopslag materiaal. Pas bij de eerste grootschaliger test (uitgevoerd in het gedeeltelijk parallel lopende project LOCOSTO) werd duidelijk dat de stabiliteit onvoldoende was, om dit verder op te schalen in het huidige project. Met de ervaring uit dit project (en de voorloper LOCOSTO) is het aan te bevelen om voor toekomstige PCM opslagsystemen een eenvoudige test te ontwikkelen waarmee de stabiliteit op de beoogde grotere schaal eenduidig kan worden vastgesteld.

Voor MgCl₂·6H₂O is in dit project een receptuur ontwikkeld voor impregnatie in poreus grafiet. Het verkregen composiet materiaal is getest op stabiliteit, met positief resultaat. De toepassing van deze composiet als basis voor het modulair concept maakt het mogelijk om met grotere volumes van dit PCM te werken, door deze in kleine basiselementen te verdelen, waarbij de eerdere problemen met stabiliteit vermeden worden.

PCM - materiaalontwikkeling

Uit de case studie, en ook uit eerdere studies (bijvoorbeeld Varende Warmte) blijkt dat voor vrijwel elke toepassing een PCM met een specifieke overgangstemperatuur gevonden moet worden om goed te passen bij een bepaalde toepassing. Dit is een belangrijk vraagstuk in de verdere ontwikkeling van PCM warmteopslag voor de industrie. Diverse potentiële PCM's in het

temperatuurgebied van 100-250°C zijn al geïdentificeerd in literatuurstudies, er zijn echter geen producten op (pre-) commerciële basis beschikbaar.

De kracht van een PCM warmteopslag, dat deze in een beperkt T-interval rondom het smeltpunt op compacte wijze veel warmte kan opslaan, is daarmee ook een drempel in de ontwikkeling, omdat voor elke specifieke toepassing een passende PCM gevonden/ontwikkeld moet worden.

Het toepassen van poreus grafiet als dragermateriaal is een effectieve manier gebleken om enerzijds de stabiliteit van PCM materialen te vergroten en tegelijk de warmtegeleiding te vergroten. Dit opent mogelijkheden voor PCM warmteopslagsystemen met grotere laad en ontlad vermogens te ontwikkelen zodat snellere belading en ontlading kan worden behaald. Een generieke uitdaging blijft nog aanwezig in de kosteneffectieve fabricage van deze composiet materialen.

PCM - thermische prestaties

De ontwikkelde testopstelling is effectief gebleken in het bepalen van de thermische eigenschappen en prestaties van het modulaire concept van PCM in een buisvormige capsule. De resultaten van de metingen waren in grote lijnen in overeenstemming met verwachtingen op basis van de theorie. Verbetering van de kwaliteit van de metingen kan nog worden behaald door lichtere constructies te gebruiken, nog betere thermische isolatie en met de plaatsing van temperatuursensoren dichter rondom de PCM capsules. In de huidige opzet was er veel 'ruis'-opslagcapaciteit in de materialen rondom de PCM, waardoor de prestaties van de PCM enigszins gemaskeerd werden, en met enkele berekeningen uit de metingen gefilterd werden.

De meetresultaten zijn zeer bruikbaar gebleken voor validatie van het rekenmodel voor de PCM warmteopslag. De introductie van een variabele warmteoverdrachtscoëfficiënt tussen buis en interne PCM-schijf bleek een belangrijke parameter te zijn om model en experiment goed met elkaar in overeenstemming te brengen. Specifieke aandacht gaat daarbij naar de variatie in deze overdrachtscoëfficiënt afhankelijk van de toestand van het PCM, vast of vloeibaar. In vloeibare toestand is het volume van het PCM groter en zet het zich vast tegen de binnenkant van de buis. In deze toestand kan warmte relatief makkelijk worden overgedragen. In vaste toestand krimpt het PCM materiaal sneller dan de buis en raakt de PCM los van de binnenbuis. Hierdoor verloopt de warmteoverdracht trager. Het is aan te bevelen dit aspect in de verdere ontwikkeling van het model mee te nemen en een studie op te zetten naar betere kwantificering van deze warmteweerstand. Verder verdient het aanbeveling aanvullend onderzoek te doen naar een manier om onder alle omstandigheden een goed thermisch contact te houden tussen PCM en buis.

3 Uitvoering van het project

3.1 De problemen (technisch en organisatorisch) die zich tijdens het project hebben voorgedaan en de wijze waarop deze problemen zijn opgelost

Bij de uitvoering van het project heeft zich een probleem voorgedaan met het beoogde materiaal, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MagnesiumChlorideHexaHydraat, kort MCHH). Dit was bij het opzetten van het plan op schaal van enkele grammen succesvol getest op stabiliteit. Echter, bij later gebruik op grotere schaal (100 kilogram, in het LOCOSTO project) bleek de stabiliteit van MCHH onvoldoende te zijn, en de opslagcapaciteit derhalve sterk gereduceerd. Een alternatief warmteopslagmateriaal in de beoogde temperatuurrange is niet direct voorhanden. Het toepassen en testen van MCHH op schaal van 2 m³ is dan niet zinvol, omdat op voorhand al te verwachten is dat de resultaten niet effectief zullen bijdragen aan de beoogde ontwikkeling.

3.2 Toelichting op wijzigingen ten opzichte van het projectplan

Er is om bovenstaande reden een gewijzigd plan ingediend en goedgekeurd door RVO. In dit plan wordt beoogd om het stabiliteitsprobleem van MCHH op te lossen en tegelijkertijd een concept voor PCM opslag met een grotere vermogensdichtheid te verkrijgen, waarmee nog beter aan de industriële vraag kan worden voldaan. Deze oplossing is in het project op een schaal van enkele kilogrammen warmteopslag materiaal ontwikkeld en getest. In dit nieuwe plan is ook de doorlooptijd met 6 maanden verlengd. In de eindfase van het project was nogmaals 3 maanden extra doorlooptijd nodig voor de uitvoering en analyse van de metingen.

3.3 Toelichting op de verschillen tussen de begroting en de werkelijk gemaakte kosten.

Overall passen de werkelijk gemaakte kosten in de oorspronkelijke begroting. Na de wijziging van het plan is meer aandacht is uitgegaan naar het verbeteren van de stabiliteit van het materiaal en tegelijkertijd het vergroten van de vermogensdichtheid. Dit experimentele werk is op veel kleinere schaal uitgevoerd en getest (± 10 liter) en heeft tot een verschuiving in de kostencomponenten geleid. Deze projectwijziging heeft overall geresulteerd in een verschuiving van meer kosten voor arbeid (uren) en minder kosten voor machines en apparatuur, en minder kosten voor materiaal.

3.4 Toelichting wijze van kennisverspreiding

De kennisverspreiding voor het project is verlopen via conferentie bijdragen en via bijdragen aan de IEA-ECES Annex 30 werkgroep. Deze werkgroep heeft in een aantal workshops toegewerkt naar een overzichtsrapport “applications of thermal energy storage in the energy transition: benchmarks and developments”. Hierin is het werk aan warmteopslag uit dit project opgenomen als een van de toepassingsvoorbeelden.

Daarnaast zijn er enkele bijeenkomsten in NL en Duitsland bezocht rondom het onderwerp industriële energie-efficiency en warmteopslag, en zijn contacten gelegd en enkele verkennende besprekingen gehouden met potentiële eindgebruikers voor warmteopslag.

Het werk aan PCM warmteopslag is tevens in 3 papers gepubliceerd

- H.A. Zondag et al., *Development of industrial PCM heat storage lab prototype*, Energy Procedia 135 (2017) 115–125
- H.A. Zondag et al., *Performance analysis of industrial PCM heat storage lab prototype*, Journal of Energy Storage 18 (2018) 402–413
-

Verder is er via enkele stage- en afstudeeropdrachten kennisverspreiding voor PCM warmteopslag naar studenten gedaan.

3.5 Toelichting PR project en verdere PR-mogelijkheden

Voor het PCM Scale-up project is een conferentiebijdrage en presentatie gemaakt voor de IEA Heat Pump conferentie 2017 in Rotterdam. Hierin is haalbaarheidsstudie van de DOW casus van warmteopslag in combinatie met industriële warmtepomptoeepassing gepresenteerd en gepubliceerd.

Bij de IRES 2018 conferentie in Düsseldorf is het werk aan de ontwikkeling en karakterisering van PCM composiet materiaal als poster gepresenteerd.

Ook is meegewerkt aan de RVO projectenschouw (januari 2018) waarin de ontwikkeling van PCM warmteopslag project in samenhang met andere projecten is gepresenteerd.

Verdere PR mogelijkheden liggen in het vervolgproject van PCM Scale-up (Flexsteam) waarin de doorontwikkeling en test van de PCM-technologie wordt uitgevoerd.

4 Ondertekening

Petten, 22 januari 2020

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'R. de Boer', with a large, stylized 'R' and a horizontal line extending to the right.

R. de Boer, S.F. Smeding,
H.A. Zondag, A.J. Marina
Auteurs

TNO

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M.H.F. Overwijk', with a large, stylized 'M' and a horizontal line extending to the right.

M.H.F. Overwijk
Research Manager