

Eindrapportage

TKI UE project Compacte Conversie & Opslag – Prototype “CCO Proto”



TKI Urban Energy project ‘Compact Conversion and Storage - Prototype (CCO PROTO)

Referentienummer : 1721201

Uitvoeringsperiode van het onderzoek: 1-12-2018 to 28-02-2022

Openbaar eindrapport

Versie: Definitief

Datum: 1 Mei 2022

Auteurs:

RTB

TNO

Inventum

ERIKS

H. de Beijer, T. Rutten

Ruud Cuypers, Palak Gupta, Arie Kalkman

Jelle van der Molen, David Hoogvliet

Mark Schouten, Job van de Sande, Rick de Gier

Naam deelnemer	Rol in project
TNO 	Coordinator, R&D, testing
De Beijer RTB B.V. 	Development and delivery of testing system with heat pump TCS integration
Inventum 	Heat pump Delivery and Economic potential of the technology
ERIKS 	Alternative materials for system components
NEDMAG 	Salt Manufacturer

This project is sponsored by TKI-Energie uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) from the minister for Economisch Zaken en Klimaat

1	Inhoudelijk eindrapport.....	4
1.1	Samenvatting.....	4
1.2	Inleiding	5
1.3	Doelstelling	5
1.4	Werkwijze en resultaat	6
2	Resultaten van het project.....	7
2.1	Specificaties lab-scale set-up	7
2.2	Energetisch en economisch potentieel.....	8
2.3	Materiaal selectie	11
2.4	Materiaal productie	12
2.5	Verbeterstrategieën materiaal	12
2.6	Ontwerp en bouw van de TCS modules en integratie met warmtepomp.....	13
2.7	Meetresultaten, proof-of-principle met de geïntegreerde set-up	14
2.8	Optimalisatiemogelijkheden voor het systeem	15
2.8.1	Optimalisatie warmtewisselaar	15
2.8.2	Optimalisatie materiaal	17
3	Discussie, conclusie en aanbevelingen	18
3.1	Discussie	18
3.2	Conclusie	18
3.3	Aanbevelingen	18

1 Inhoudelijk eindrapport

1.1 Samenvatting

Er is een sterk groeiende behoefte aan flexibiliteit in het energiesysteem, onder meer veroorzaakt door natuurlijke fluctuaties in het aanbod van hernieuwbare energie. Het gebruik van compacte warmteopslag draagt bij aan deze gewenste flexibiliteit en maakt zo verdere groei van duurzame energie mogelijk. Voor opslag op relatief hoge temperatuur ($T \sim 80^\circ\text{C}$) is een proof-of-concept van compacte seizoensopslag van warmte met thermochemische materialen (TCM's) beschikbaar. Vooral voor lagere temperatuur bronnen ($T \sim 45 - 60^\circ\text{C}$) zoals warmtepompen is deze vorm van opslag nog onontgonnen terrein. Doelstelling Conform de TKI-roadmap Compacte Conversie en Opslag (2016) is het doel op lange termijn het realiseren van de warmtebatterij (combinatie warmtepomp met compacte opslag).

CCO PROTO zet een eerste stap naar een prototype van zo'n systeem, namelijk een testopstelling op labschaal van een warmtepomp met een compact opslagsysteem. Het project onderzoekt de praktische haalbaarheid van het beoogde systeem. Een belangrijk onderdeel hiervan is de ontwikkeling van geschikte TCM's (lage temperatuur, stabiele en hoge energiedichtheid).

De projectdoelstelling is gerealiseerd door middel van een experimentele systeemstudie en testen op een prototype testopstelling van een warmtebatterij die geschikt is voor lage temperaturen ($T \sim 45 - 60^\circ\text{C}$). Een warmtepomp (Inventum) wordt gecombineerd met compacte warmteopslag (TCM module, De Beijer RTB). Een belangrijk onderdeel van dit geheel was de ontwikkeling van geschikte materialen die de beoogde toepassing kunnen dienen. Een basismateriaal (calciumchloridezouthydraat) was van tevoren al bekend en mogelijk geschikt voor de beoogde toepassing bij lage temperaturen. Deze TCM heeft echter een beperking met betrekking tot stabiliteit. Daarom worden op basis van deze zouthydraten (waarvan de basis al is gelegd in het afgeronde TKI UE-project MJP CCO) composiet TCM's (mix met vermiculaat) geformuleerd en getest in de ontwikkelde testopstelling.

Experimenten hebben aangetoond dat het mogelijk is om de TCS-module met succes te integreren met een warmtepomp, maar er zijn enkele verbeteringen nodig om een optimale werking te hebben. Er is aangetoond dat dit zout kan worden gebruikt voor toepassingen bij genoemde lage temperaturen en zonder grote problemen kan worden geladen en ontladen.

De volgende conclusies kunnen uit het project worden getrokken,

- 1) TCM Composite-concept – Dit project toonde met succes een nieuw concept voor het bereiken van hogere energieprestaties door gebruik te maken van een hogere hydratatietoestand in de vervloeiende toestand. Naast een hogere energiedichtheid vermindert dit concept ook de complexiteit van het besturingssysteem dat nodig is voor het systeem.
- 2) Calciumchloride-composiet – Dit materiaal is vele malen succesvol gecycleerd. Na afloop is wel vermiculaat waargenomen op de bodem van het reactorvat, wat verder onderzoek naar de stabiliteit nodig maakt. Wat de prestaties betreft, was er niets significant te zien, behalve dat er in de tweede helft van de experimentenreeks relatief meer non-condensable gas in de reactor ontstond.
- 3) Warmtepomp – Aangetoond is dat integratie van TCS-modules met warmtepomp mogelijk is. Dit kan verder worden verbeterd door de temperaturen van de warmtepomp beter af te stemmen op het materiaal..

1.2 Inleiding

Recent is bekend geworden dat de gaswinning in Groningen de komende jaren geleidelijk zal worden afgebouwd en uiteindelijk in 2030 volledig zal worden stopgezet. Dit verhoogt de druk om met alternatieve en duurzame oplossingen te komen die de gebouwde omgeving van warmte voorzien. De eerste twee hoofdpijlers hiervan zijn zoals bekend verbeterde energie-efficiëntie van huidige systemen (bijvoorbeeld isolatie) en het opwekken van duurzame/hernieuwbare energie.

De opslag van voelbare warmte in bijvoorbeeld water is slechts gedeeltelijk voldoende. Nadelen zijn de grote benodigde volumes met bijbehorende gewichten, energieverlies door warmtelekkage en de daarbij behorende beperkte beschikbaarheid (alleen kortstondige opslag mogelijk in woningen). Het opslaan van latente warmte in faseovergangsmaterialen is in principe een alternatief en is, bijvoorbeeld in de MJP CCO onderzocht. Deze methode is echter beperkt vanwege de aanwezige verliezen en de hoge opslagdichtheid in slechts een zeer beperkt temperatuurbereik. Thermochemische opslag (TCO) is mogelijk voor langdurige opslag, zonder warmteverliezen tijdens opslag, en is bovendien compact: door meer opslagcapaciteit per volume kan het beter in de bestaande bouwomgeving worden geïntegreerd.

De potentie van thermochemische opslag in bestaande systemen is groot, vanwege de mogelijke toepassing in systemen met lage temperatuur warmte of in combinatie met warmtepompen die de twee energiemodaliteiten (elektriciteit en warmte) met elkaar verbinden. De TCO van warmte bij een lage temperatuur (tot ~ 45 - 60 °C) is echter nog onontgonnen terrein.

Een interessante mogelijkheid ontstaat door de combinatie van lage temperatuur voor het laden van thermochemische materialen, en zeer gunstige temperatuur voor het condensereren van water uit die materialen bij gebruik van een warmtepomp.

Dit biedt ruime mogelijkheden voor deze ruimteverwarming op elektriciteit via b.v. een warmtepomp met technologische nog niet eerder getoonde mogelijkheden: een constante lage temperatuur met een intrinsiek hoge verwachte prestatiecoëfficiënt (COP) in het zomerseizoen. Met andere woorden, er is zowel één gunstige temperatuur voor het laden van de compacte opslag als tegelijkertijd een gunstige temperatuur voor condensatie en dit levert geheel nieuwe potentiële actieve stoffen op voor thermochemische opslag!

Er wordt ervaring opgedaan met de demonstratie-opstelling op laboratoriumschaal voor de bestaande use case het ontwerpen, installeren en monitoren van compacte opslagsystemen in een verwarmingssysteem. Daarbij wordt voor het eerst de nieuwe use case van lagetemperatuurwarmtegebruik besproken opslag uitgewerkt tot een daadwerkelijke demonstratieopstelling die de opmaat is naar een werkend prototype.

Deze specifieke use case legt de basis voor een verdere vergroting van de flexibiliteit van decentrale lage temperatuur warmtebronnen in het algemeen, waardoor compacte warmteopslag als aanvullend product in de energievoorziening en daarmee de uitrol van duurzame verwarmingssystemen in de gebouwde omgeving komt dichterbij. Zo niet, dan hebben alle woningen meer dan 100% duurzame elektrische energie ter beschikking, met de warmtebatterij realiseren we al een flinke verbetering ten opzichte van de situatie zonder opslag.

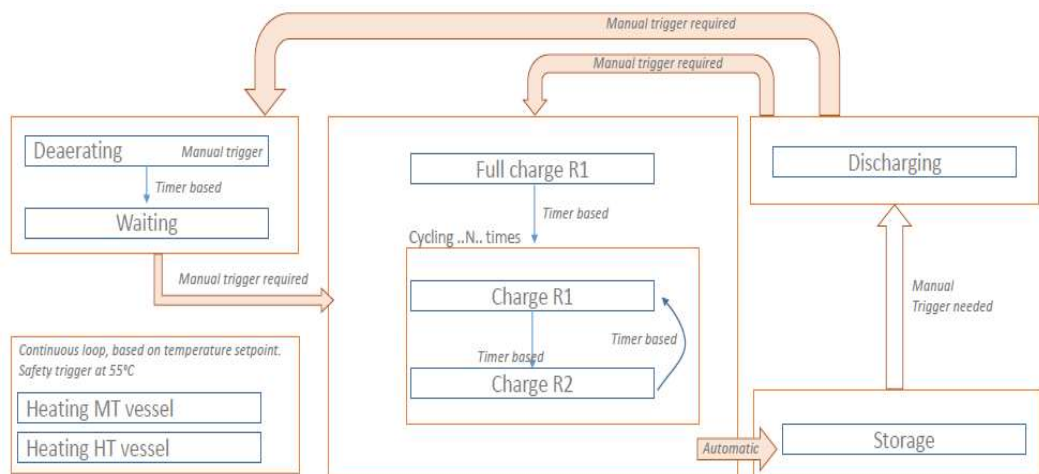
1.3 Doelstelling

Conform de TKI roadmap CCO (2016) is het doel op lange termijn het realiseren van de warmtebatterij met warmtepomp voor lage temperatuur toepassingen. CCO-PROTO bouwt voort op kennis uit eerdere projecten op het gebied van thermochemische opslag met zouthydraten en onderzoek naar alternatieve TCM's met composieten. Dit project combineert het gebruik van deze alternatieve TCM met warmtepomp vanwege de mogelijke compatibiliteit in toepassingen bij lage temperaturen. Een opstelling op labschaal zal worden getest om de eerste resultaten te krijgen in de werking van dit nieuwe TCM-zout met warmtepomp. TCM-composietzout (CaCL₂) wordt getest op energie en cyclisch gedrag, terwijl de integratie van de warmtepomp toepasbaar is in toepassingen bij lage temperaturen. Het project onderzoekt het gedrag van het beoogde systeem onder reële bedrijfsomstandigheden door een warmtepomp en laboratoriumbedrijfsomstandigheden door een waterbad. Dit wordt gedaan om onafhankelijke bewijzen van materiaal en systeemintegratie te garanderen.

1.4 Werkwijze en resultaat

Door de projectpartners is gewerkt aan de verschillende aspecten van de warmtebatterij: materiaal, thermochemische opslagmodule, en een laboratoriumopstelling van de warmtebatterij: een warmtepomp (toevoertemperatuur, $T \sim 45 - 60^\circ\text{C}$) die werkt in combinatie met thermochemische warmteopslag (TCO). De praktische, economische en energetische haalbaarheid van duurzame warmteopwekking en compacte warmteopslag zijn onderzocht. Concrete resultaten van CCO PROTO zijn:

- Eerste stap naar een prototype warmtebatterij (compacte warmteopslag-modules geïntegreerd met een warmtepomp).
- Composiet TCM's (op basis van zouthydraten) die (potentieel) geschikt zijn voor gebruik in de relevante gebruikssituatie bij lage temperaturen ($T \sim 45 - 60^\circ\text{C}$).
- Laboratoriumtestresultaten van TCM warmteopslag onder relevante gebruiksomstandigheden.
- Energetisch en economisch potentieel bij toepassing van verschillende opslagmogelijkheden voor andere decentrale warmtebronnen met temperaturen tot 60°C .
- Identificatie van vervolgroutes voor decentrale warmtebronnen en mogelijke andere soortgelijke use cases;
- Verbreding kennisbasis Nederlandse industrie, waardoor verdere productontwikkeling en versnelde marktintroductie mogelijk worden.



Figuur 1 Block diagram van het geïntegreerde warmtebatterijsysteem

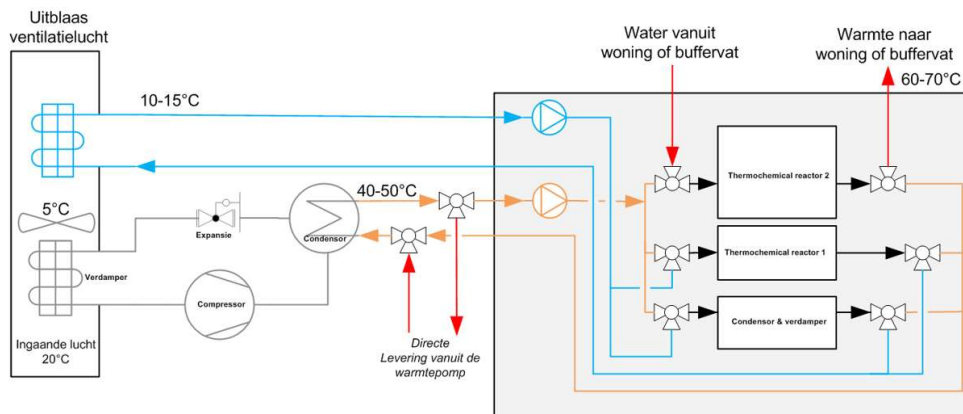
2 Resultaten van het project

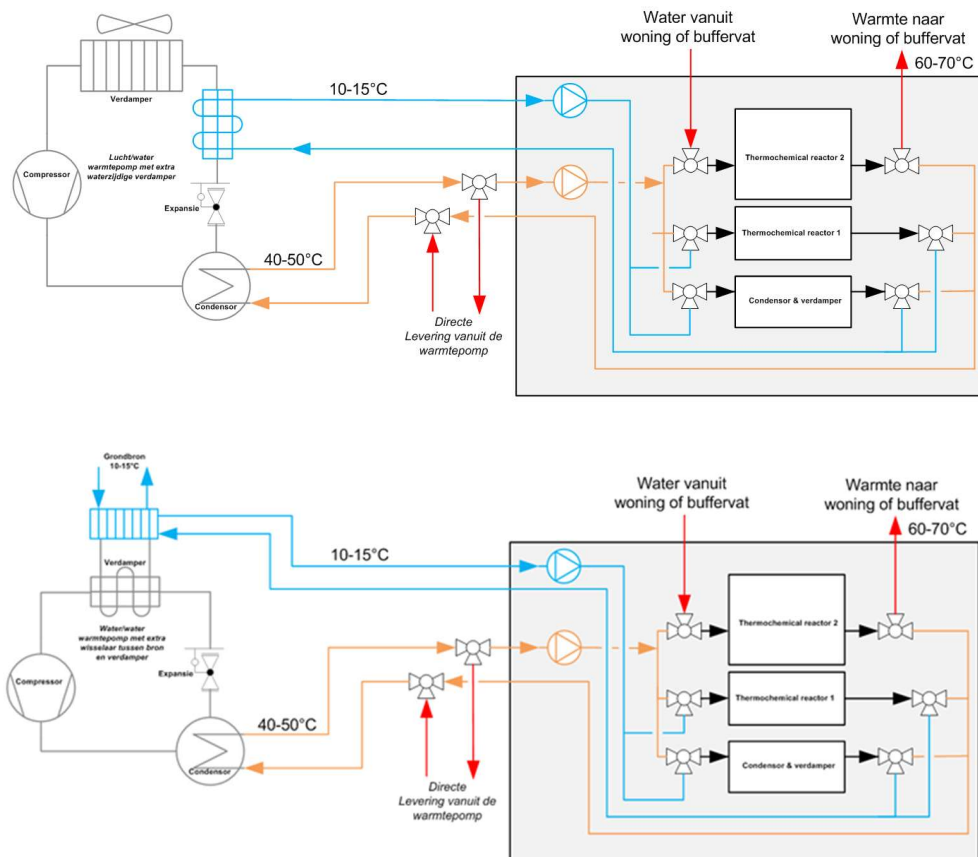
2.1 Specificaties lab-scale set-up

Uitgangspunt van het systeemontwerp was het gebruik van een bestaande warmtepomp van projectpartner Inventum met de volgende specificaties:

Thermisch vermogen :	1.5 kW
Afmeting:	570x500x500 mm3
Bedrijfstemperaturen:	A20/W55°C

Een aantal verschillende configuraties is nodig om alle beoogde use-cases te kunnen bedienen. Deze zijn getoond in Figuur 2.





Figuur 2: Drie configuraties van warmtepomp met TCM

Op basis van deze gegevens zijn de volgende ontwerpspecificaties gekozen:

- TCM volume 10 liter (dit kan nog net op lab-schaal geproduceerd worden)
- Laad- en ontladvermogen: 0.5 kW

(10 liter TCM bij 0.5 kW is op te schalen naar 100 liter met 5 kW thermisch vermogen voor een gemiddeld huishouden)

- TCM te laden op een $T < 55\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $E/V > 0.3\text{ GJ/m}^3$

2.2 Energetisch en economisch potentieel

Met het concept van de TCM warmtebuffer (CCO) gekoppeld aan de Inventum warmtepomp (WP) zijn veel toepassingen denkbaar. In dit stuk aangeduid als WP/CCO. Doordat in dit onderzoek is gezocht naar de combinatie met warmtepompen van Inventum, is ook gekeken naar toepassingen in de markt waarin Inventum opereert, met de totaalconcepten die Inventum ontwikkelt/wil ontwikkelen in het achterhoofd. Concreet betekent dit dat we hebben gezocht naar toepassingsmogelijkheden binnen de woningbouw. Zowel bestaande als nieuwbouw, Appartementen en rijtjeshuizen tot 150m² vloeroppervlak.

Dit heeft geleid tot 4 business cases die we in principe hebben beoordeeld op 3 onderstaande criteria:

1. Opslagcapaciteit / volume. Hoeveel ruimte neemt de benodigde capaciteit voor de applicatie in beslag en hoe concurreert deze met andere technologieën?

2. Energieverbruik en efficiëntie. Hierbij verschilt de aanpak per geval. Soms gaat het om besparing op energiekosten en soms om minder primair fossiele energiegebruik
3. We hebben gezocht naar een maatstaf voor het type applicatie. Om aan te geven wat zo'n systeem zou moeten kosten.

Elke toepassing heeft zijn eigen uitgangspunten en de partij die over de aankoop beslist is niet altijd dezelfde. Redenen om voor een bepaalde techniek te kiezen kunnen zijn:

1. Terugverdientijd (Verbouwingsmarkt/particuliere huiseigenaren)
2. Investeringskosten tov alternatieven (nieuwbouw en renovatie/projectontwikkelaar)
3. Specifieke voordelen zoals volume tov alternatieven (nieuwbouw en renovatie / projectontwikkelaar / gebouweigenaar)
4. Om te kunnen voldoen aan de CO2-besparingsregelgeving en BENG. (nieuwbouw / projectontwikkelaar)

De warmteopslag kan in principe voor alle hier besproken gevallen worden gebruikt. De opslagcapaciteit/volume is voldoende en de mogelijkheden die verdere ontwikkeling op dit gebied zou bieden zijn gewoonweg zeer interessant. Bij de verdere ontwikkeling van de WP/CCO zijn echter enkele technische speerpunten te onderscheiden. Daarnaast zijn er op dit moment een aantal milieurandvoorwaarden die ongunstig zijn voor de inzet van de WP/CCO. Deze moeten veranderen om grootschalige inzet mogelijk te maken. Dit laatste ligt helaas grotendeels buiten de invloedssfeer van dit projectteam. Deze milieurandvoorwaarden zijn dat als we kijken naar de as van een acceptabele terugverdientijd, deze toepassing interessant wordt als de prijzen van elektriciteitslevering boven de 0,5 euro per kWh komen en de teruglevering van elektriciteit niet wordt vergoed. Kijkend naar het milieu is er een zeer interessante reductie van het primaire fossiele energiegebruik mogelijk door warmtepompinstallaties uit te rusten met een CCO buffer, die het mogelijk maakt om op eigen terrein opgewekte elektriciteit te gebruiken voor verwarming. Een overzicht van de onderzochte Use cases is gegeven in onderstaande tabel.

Overzicht tabel	Case A	Case B	Case C	Case D
Opslagtermijn	1 dag	1 dag	1 tot 7 dagen	1 tot 14 dagen
Doel	Warmtapwater productie. Installatie volume verkleinen	Netverzwaring voorkomen bij WP-installatie	Warmtebuffer inzetten om gebruik van elektrische bijstook te verminderen	PV-stroom opslaan in de vorm van warmte. Deze warmte nuttig inzetten in de verwarmingsinstallatie en hiermee ook terug leveren van PV aan het net voorkomen
Laden	Voorhanden energie	Voorhanden energie	Voorhanden energie	PV stroom
Ontladen	Zeer kleine hoeveelheden een paar keer per dag.	Met minder stroomverbruik dan WP	Met minder stroomverbruik dan e-back-up	Met opname netstroom
Opslag capaciteit	6 tot 15 kWh	56 kWh (dag)	30 tot 210 kWh	30 tot 600 kWh
Type woningen	Appartementen	Rijtjes en appartementen	Rijtjes en appartementen	Rijtjeswoningen
Totaal energie verbruik	Als we uitgaan van geen stilstand verlies wordt de CCO pas na 2 tot 8 dagen rendabeler dan conventionele water buffer	Minder belangrijk	Reductie van 290 tot 725kWh primair fossiel energieverbruik per jaar per woning mogelijk	Reductie van 1593 kWh primair fossiel energieverbruik per jaar per woning mogelijk COP ontladen moet omhoog
Piekvermogen elektrisch	Niet belangrijk	Het stroomverbruik ontladen mag niet hoger zijn dan normaal wp gebruik.	Wordt hiermee ook kleiner	Kan ook combinatie met case B gemaakt worden met slimme sturing
Installatie volume	Volume voordeel is in theorie groot	Kleiner dan 1 m3. Voldoet dus	Max 800x600x1400 Zie Inventum opstelling	Max 800x600x1400 Zie Inventum opstelling
Investerings benchmark	Max 1500 euro	Vergelijkbaar met zwaardere netaansluiting	1 a 2 PV panelen minder plaatsen	Tussen 1250 en ???
Concurrent	Conventioneel water	Elektrische opslag	Elektrische opslag/ IJsbuffer	Elektrische opslag/ IJsbuffer

Tabel 2: Overzicht onderzochte use-cases.

De conclusies voor elke use-case worden als volgt getrokken,

Case A - Op zich heeft de CCO een zeer interessant volumevoordeel. In theorie zou het volume van de tapwatervoorziening met een factor 4,5 kunnen afnemen ten opzichte van de conventionele boiler. Dat is zeker een goede USP. Qua energieverbruik wordt de CCO pas gunstiger als je warmte langer dan een week opslaat. Daaronder is

water nog gunstiger. Zelfs als de COP voor lozing in de verdere ontwikkeling kan worden verhoogd naar 10, zal een conventionele waterbuffer energiezuiniger zijn voor korte termijn opslag (minder dan 2 dagen).

Het is nog niet helemaal duidelijk of de tussenkomst van een kleinere tapwaterbuffer ook bij de CCO nodig is om de vele tekorten op te vangen. Dit zou het systeemvolume vergroten, maar mogelijk de efficiëntie op korte termijn verbeteren. Onze ervaring leert dat volume belangrijk is bij gestapelde bouw (appartementen). Er zou daar een markt kunnen zijn voor een duurdere, maar aanzienlijk kleinere oplossing. We verwachten echter niet dat de COP lager zal zijn dan 2.

Als de prijs van CCO tussen de 125 en 75 euro per kWh gaat, wordt deze toepassing zeker interessant. De productprijs in de hierboven beschreven applicatie zal dan tussen 1875 en 1125 euro liggen, wat vergelijkbaar is met de huidige oplossing

Casus B - In principe is nog niet aan alle randvoorwaarden voldaan. De ontlading COP is nu te laag. Als dit naar de verwachte COP van 6 tot 10 gaat, is aan de randvoorwaarde voldaan. De vraag die dan overblijft is wie de investering betaalt en wat het maximum mag zijn?

Case C - Op zich is een interessante verlaging van het primaire energieverbruik van de installatie mogelijk. Op dit moment is de eis voor BENG2: 30 kWh/m² voor benedenwoningen en 50 kWh/m² voor appartementen. Om te voldoen aan BENG2 worden voor de huidige installaties bij grondgebonden woningen PV-panelen geplaatst. Op het dak is hiervoor ruimte en dit is een relatief goedkope geaccepteerde oplossing. Bijkomend voordeel is dat er ook direct aan BENG3 wordt voldaan. (hernieuwbare energie).

Voor appartementen, waar meestal weinig ruimte is om PV te installeren, wordt ruimschoots voldaan aan de BENG2- en 3-vereiste, zelfs zonder of met toevoeging van enkele PV-panelen. Met andere woorden, als de BENG2-eisen op dit niveau blijven en PV ook in BENG2 blijft gehonoreerd, is er geen reden om een warmtebuffer te plaatsen in plaats van of in combinatie met PV. Aan de eisen kan immers al worden voldaan met een goedkoper systeem

Casus D - Nu is de businesscase nog niet haalbaar, vooral omdat de salderingsregeling nog steeds van kracht is en de geleverde PV-stroom in BENG direct als reductie op het primaire energieverbruik wordt meegenomen.

De salderingsregeling gaat op de schop, dat is zo goed als zeker. Het zou logisch zijn om daarmee de regels die gelden voor PV in BENG mee aan te passen zodat ze op elkaar blijven aansluiten. Samen met stijgende energieprijzen zou dit de hier beschreven business case een enorme boost kunnen geven. Het is niet ondenkbaar dat de tarieven voor elektriciteit in de toekomst stijgen naar waarden van rond de 0,5 euro/kWh, afhankelijk van het op dat moment beschikbare aanbod. De investering zou dan ook zonder subsidies haalbaar worden voor de consument. Het zal cruciaal zijn om de technologie verder te ontwikkelen. De COP-afvoer zal richting 10 moeten gaan. Daarnaast zal in samenwerking met het bedrijfsleven de kostprijs moeten dalen van 183 naar 75 euro/kWh opgesteld vermogen. In ons voorbeeld (D) daalt het aantal kWh dat de installatie opneemt van het net van 2924 naar 1652 kWh per jaar. Dit komt overeen met een afname van 43% van het opgenomen primair fossiele energiegebruik (1539kWh) en een CO₂-reductie van 379 kg per woning.

2.3 Materiaal selectie

Voor hoge temperaturen ($T > 83^{\circ}\text{C}$) is een proof-of-concept beschikbaar voor compacte warmteopslag in TCM's. Voor warmtebronnen met een lage temperatuur zoals warmtepompen ($T \sim 45 - 60^{\circ}\text{C}$) was geen geschikt thermochemisch materiaal beschikbaar. Het projectteam selecteerde CaCl_2 als het materiaal dat het best geschikt is voor dit temperatuurbereik.

In eerdere TKI-projecten (o.a. TKI MJP CCO en COMSTES) is gewerkt aan stabilisatie van dit type zout met behulp van core-shell-technologie. Met deze technologie wordt een dunne laag coatingmateriaal op de TCM aangebracht om de TCM te stabiliseren tijdens meerdere hydratatie-/dehydratatiecycli van de TCM. De nieuwe uitdaging in dit project ten

opzichte van de eerdere projecten is dat het doel van dit project is om het zout met opzet in deliquescente (vervloeiende) toestand te brengen.

Testen op laboratoriumschaal met een paar gram van dit composiet leken succesvol, maar toen het materiaal werd gebruikt in een testreactor van 1 kg faalde het materiaal door het barsten van de schaal en het daaropvolgende verlies van zout uit de kern. Daarom heeft het consortium alternatieve stabilisatieroutes verkend.

Het in dit project ontwikkelde en gebruikte materiaal is een poreuze matrix, geïmpregneerd met CaCl_2 . De matrix stabiliseert de $\text{CaCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, zelfs wanneer deze in vervloeiende toestand komt.

2.4 Materiaal productie

Het gebruikte TCM-composiet is gebaseerd op matrixstabilisatie, waarbij het CaCl_2 in de matrix wordt ingebracht. Dit is in het verleden gedaan met verschillende matrices zoals silicagel, zeoliet en vermiculiet. De nadelen zijn de minimale vormvrijheid van vermiculiet, de prijs van het basismateriaal (zeoliet) en de lage vullingsgraad (kieselgel en zeoliet). Vanwege de lage prijs van vermiculiet is besloten om de eerste tests met dit materiaal uit te voeren.

Op basis van de resultaten kan worden geconcludeerd dat CaCl_2 + vermiculiet composiet TCM geschikt is voor verdere analyses en toepassingen. Het materiaal heeft een stabiele hydratatie- en dehydratatiereactie laten zien gedurende 10 cycli in tests op laboratoriumschaal.



Figure 3: Overview photo of the material produced.

2.5 Verbeterstrategieën materiaal

Hoewel de resultaten van de materiaaltesten positief waren, werden er ook enkele uitdagingen geïdentificeerd:

1. Opschaling : In eerste instantie zijn er proeven geweest waarbij partijen van circa 100 gram product zijn gebruikt. Tijdens de productie voor de demo-batterij is deze opgeschaald naar batches van 3 kg. Dit was een moeilijke stap, waarbij de kleinschalige methode niet meer voldoende was. Als deze methode in de toekomst vaker gebruikt gaat worden, zal het nodig zijn om het vermiculiet in grotere hoeveelheden af te vullen. Dit lijkt geen voor de hand liggende methode.

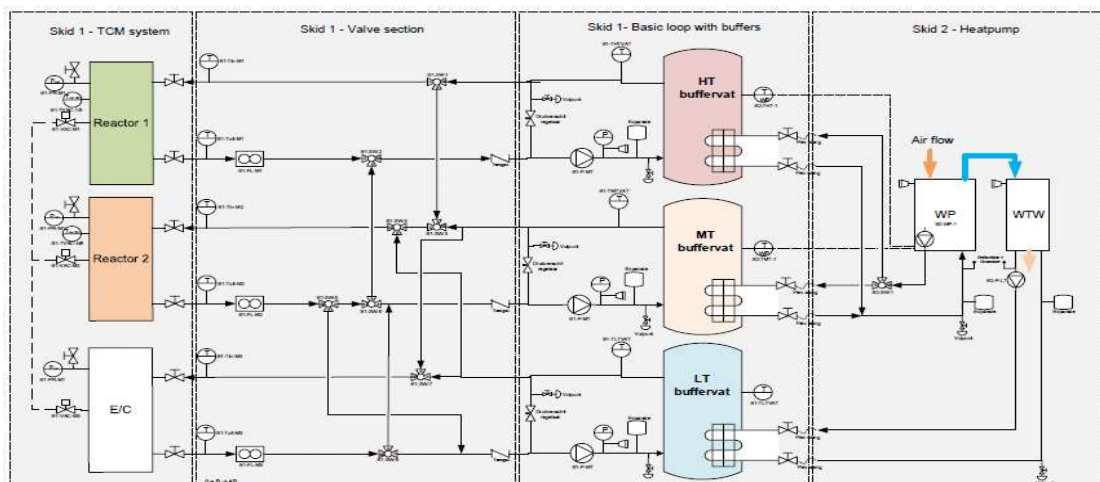
2. Energiedichtheid: Momenteel werken we met geëxpandeerd vermiculiet, waarbij er 3 ml vrij volume is bij 1 gram vermiculiet (dichtheid op kristalniveau $2,4\text{--}2,7 \text{ g/cm}^3$). Dit betekent dat per m^3 ongeveer 6/7% wordt gevuld met het actieve materiaal. Alleen is dit in de praktijk niet het geval, omdat niet alle poriën beschikbaar zijn. Bovendien is het stortgewicht van leeg vermiculiet $0,17 \text{ kg/dm}^3$. Dit zou dan een dichtheid van $0,35 \text{ kg CaCl}_2/\text{liter}$ betekenen. Nu is het stortgewicht in de reactor nog lager, onder meer door de combinatie van vin en materiaal ($0,23 \text{ kg CaCl}_2/\text{liter}$). Ten

opzichte van het hexahydraat (0,85 kg $\text{CaCl}_2/\text{liter}$) is dit 75% lager. Dit zorgt ook voor een overeenkomstig lagere energiedichtheid. Natuurlijk heeft het hexahydraat ook een lager stortgewicht, maar het kan in de orde van 0,5-0,6 kg $\text{CaCl}_2/\text{liter}$ zijn.

3. Vermogen: Het voordeel van vermiculiet is dat het een matrix vormt voor het CaCl_2 waarin het achterblijft. Het nadeel is dat vermiculiet een lage thermische geleidbaarheid heeft. Dit komt voornamelijk door de grote hoeveelheid vrije ruimte in de structuur, die bij vulling met CaCl_2 niet meer zo prominent aanwezig is. In vacuüm is het echter gewenst om een materiaal te hebben dat de thermische geleidbaarheid verhoogt in plaats van verlaagt. Hoe dit materiaal op de juiste manier op de warmtewisselaar te hechten om een hoge geleidbaarheid en het bijbehorende vermogen te bereiken, dient nog verder onderzocht te worden.

2.6 Ontwerp en bouw van de TCS modules en integratie met warmtepomp

Op basis van de eerder ontwikkelde randvoorwaarden en concepten is het uiteindelijke systeem ontworpen zoals getoond in onderstaande figuur .



Figuur 4: Proces en instrumentatiediagram van het systeem

Het uiteindelijke prototype is samengesteld uit twee subsystemen; het TCS-systeem, bestaande uit twee absorber/desorbers en één verdamper/condensor en een warmtepompsysteem. Het warmtepomp-systeem omvat een warmtepomp met drie buffers voor hoge temperatuur, gemiddelde temperatuur en lage temperatuur.



Figure 5: Warmtepomp (links) en buffervaten (rechts)

2.7 Meetresultaten, proof-of-principle met de geïntegreerde set-up

Nadat de TCS modules afzonderlijk getest en gekarakteriseerd waren in laboratoriumopstelling is overgeschakeld op laden met behulp van de warmtepomp.

Een overzicht van de uitgevoerde type metingen is gegeven in onderstaande tabel.

Experiment	Temperatuur bron	Gemeten piekvermogen [W]		Gemeten temperatuur toename
Dehydratie R1	Laboratorium water-bad	R1 -2200	EC +2500	2.1
	Warmtepomp	R1 -500	EC +1700	1.5
Hydratie R1	Laboratorium water-bad	R1 +1000	EC -900	1.5
Dehydratie R2	Laboratorium water-bad	R2 -600	EC +800	0.9
	Warmtepomp	R2 -250	EC +400	0.4
Hydratie R2	Laboratorium water-bad	R2 +750	EC -500	1
Deep dehydration R1	Warmtepomp	R1 -100	R2 +450	0.2
Hydratie R1 (Na Deep Dehydration)	Warmtepomp	R1 +1200	EC – 2000	1.1

Tabel 3 : Overzicht metingen en resultaten

Laden met de warmtepomp.

Het laden met de warmtepomp is succesvol getest.

Uit het overzicht is te zien dat hogere piekvermogens zijn gemeten in de waterbadexperimenten in vergelijking met de warmtepomp testen, wat te wijten kan zijn aan het lagere temperatuur(druk)verschil in de warmtepomp experimenten. Hiermee is een eerste proof-of-concept geleverd van een thermochemische warmteopslag die kan worden geladen met een warmtepomp.

Diep dehydratie

Diepe dehydratie is een concept waarbij de ene TCM module verder wordt geladen dan mogelijk is met de warmtepomp, door de inzet van de tweede TCM module. Doordat de module verder is geladen dan standaard, kan deze een hogere ontladtemperatuur en meer energie en/of vermogen leveren. Het principe van diepe hydratatie is aangetoond. Uit de tabel blijkt dat het vermogen dat R1 kan leveren na diepe dehydratie toeneemt van 1000 naar 1200 Watt.

2.8 Optimalisatiemogelijkheden voor het systeem

2.8.1 Optimalisatie warmtewisselaar

Specifiek voor de adsorptie/desorptie warmtewisselaar is de mogelijkheid om de kosten te verlagen door toepassing van een niet-metalen warmtewisselaar onderzocht, ook om de fabricagemogelijkheden te verbeteren. Hiervoor is een kunststof warmtewisselaar geselecteerd, bestaande uit een groot aantal kunststof buizen tussen twee eindstukken. Omdat het beoogde gebruik in een vacuümreactor is, moet bekend zijn of de kunststof onder reactieomstandigheden niet uitgaat. Als dit inderdaad het geval is, is nader onderzoek nodig om te verduidelijken of de gebruikte materialen bestand zijn tegen de actieve stoffen (in het geval van CCO PROTO: CaCl_2).

De testen zoals beschreven in deze paragraaf zijn bedoeld om het gedrag van de kunststof warmtewisselaar onder relevante reactiecondities met betrekking tot uitgassing te onderzoeken. Hiertoe wordt de warmtewisselaar gedurende langere perioden bij verhoogde temperaturen en vacuümdrukken geplaatst om de warmtewisselaar "af te bakken" (d.w.z. alle niet-gepolymeriseerde monomeren te verwijderen uit de fabricage van de warmtewisselaarmaterialen) en als zodanig te proberen hierdoor de uitgassing tot een minimum te beperken. Na elke periode getest te zijn onder de reactieomstandigheden zoals aanwezig in een mogelijke warmtebatterij, wordt de uitgassing van de warmtewisselaars bepaald door gedurende een bepaalde periode de druk in de experimentele opstelling te meten en ter referentie te vergelijken met een blanco meting.

De warmtewisselaar is vervaardigd uit polyamide en ziet er als volgt uit (Figuur 7).



Figuur 7 Polyamide warmtewisselaar.

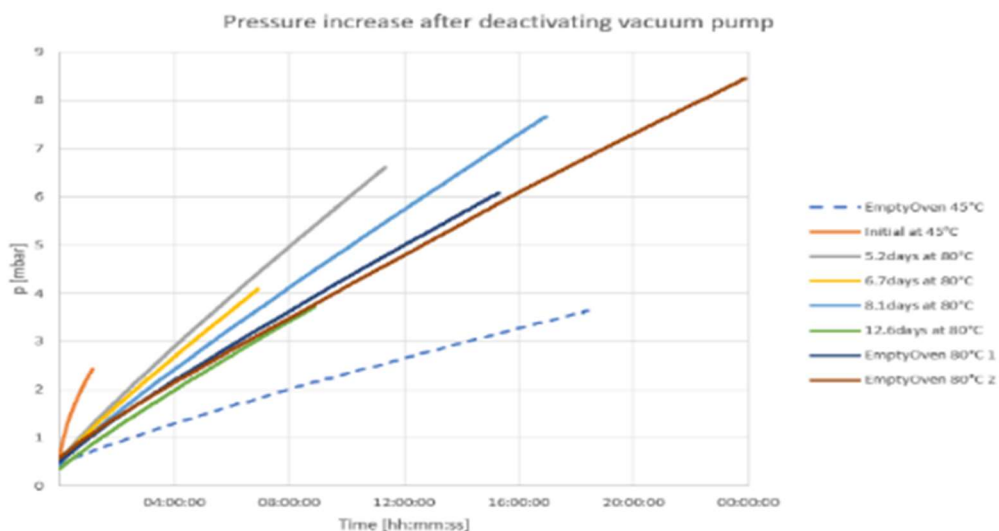
Hieronder zijn de resultaten van de experimenten te vinden in figuur 2.

Zoals te zien is, vertoont de lege oven bij 45°C een druktoename van ongeveer 3 mbar over 18 uur, of 0,16 mbar/u, toegeschreven aan inlek bij die temperatuur. Vergelijking met de onbehandelde kunststof warmtewisselaar (zoals ontvangen) laat een duidelijke verandering zien, met een drukverhoging van meer dan 2 mbar alleen in het eerste uur, duidelijk de invloed van de warmtewisselaar. Op dit punt werd besloten dat de warmtewisselaar 'uitharding' (bake-out) nodig had om eventuele drukstijging bij verhoogde temperaturen te beperken.

Omdat de heersende temperatuur in een toekomstige reactoropstelling rond de 80°C lag, werden alle daaropvolgende metingen bij 80°C gedaan. Als referentie werd de lege oven op 80°C gemeten (tweemaal), met een druktoename van ongeveer 7,5 mbar over 20 uur, ofwel 0,38 mbar/u. Deze waarde is meer dan twee keer zo hoog als die van de lege oven bij 45°C, wat wordt toegeschreven aan het feit dat de inlek bij die temperatuur meer uitgesproken is. Experimenten met de warmtewisselaar bij 80°C toonden hogere drukstijgingen in de tijd in de eerdere experimenten, en lagere drukstijgingen in de tijd in de latere experimenten, namelijk 0,60 mbar/h, 0,58 mbar/h, 0,44 mbar/h en 0,38 mbar/h voor de warmtewisselaar bij 80 °C en vacuüm gedurende respectievelijk 5,2 dagen, 6,7 dagen, 8,1 dagen en 12,6 dagen. Deze laatste waarde komt overeen met de waarde van de lege oven op 80°C en komt overeen met de inlek in de oven zelf bij die temperatuur.

De kunststof warmtewisselaar vertoont bij ontvangst significante uitgassing. Na voorbehandeling van de warmtewisselaar, maximaal 12,6 dagen onderwerpen aan 80°C en vacuüm, is een significante afname van de ontgassingsnelheid waargenomen, waardoor het ontgassingsniveau gelijk is aan de snelheid van de inlek van de huidige apparatuur, waardoor de grens bereikt van wat met de huidige opstelling kan worden gemeten. De aard van de gassen die door de warmtewisselaar worden uitgestoten, is niet onderzocht.

Op grond van de testresultaten wordt geconcludeerd dat het toepassen van deze warmtewisselaar niet zonder meer mogelijk is. Het uitharden van de kunststof gedurende ca. 2 weken op 80 °C is een ingrijpende stap in een situatie met serieproductie. Verder is niet bekend in welke mate de mechanische sterkte hierdoor wordt beïnvloed.



Figuur 8 Uitgassing van de warmtewisselaar in mbar als functie van de tijd (hh:mm:ss) vergeleken met de toename van de achtergrondruk in de lege oven (stippellijn)

2.8.2 Optimalisatie materiaal

Tijdens de experimenten zagen we dat in de TCS modules sprake was van opbouw van niet-condenseerbare gassen , en dat dat na een aantal cycli steeds sneller ging. Daarom hebben we aan het einde van de experimenten het materiaal uit reactor 1 visueel geïnspecteerd.

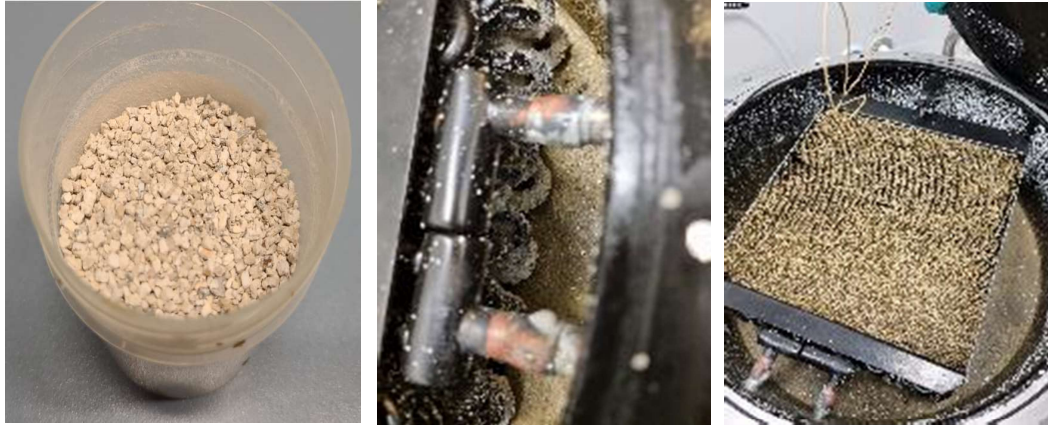


Figure 9: Links : Calcium Chloride Composiet voor gebruik. Midden: zout op de warmtewisselaar na thermisch cycleren. Rechts: Vermiculiet deeltjes op de reactor wanden en verkleurd zout in de warmtewisselaar.

Bovenstaande foto toont het materiaal voor en na het thermisch cycleren. De foto's laten zien dat het materiaal fysiek van kleur is veranderd en dat het wat vermiculiet is verloren, wat suggereert dat het materiaal enkele veranderingen heeft ondergaan.

3 Discussie, conclusie en aanbevelingen

3.1 Discussie

Uit de lab-experimenten blijkt dat een warmtepomp en een TCS kunnen samenwerken waarbij de warmtepomp als oplaadbron voor TCS fungeert. Tevens hebben we het concept van diepe uitdroging geïntroduceerd dat later ook voor andere zouten kan worden gebruikt.

Daarnaast is voor het eerst experimenteel gebruik gemaakt van het zout CaCl_2 voor energieopslag in de gebouwde omgeving.

Voor praktijktoepassing is het nog wel nodig dat de energiedichtheid verhoogd wordt, onder meer door meer CaCl_2 in de vermiculiet matrix onder te brengen. Tevens dient onderzoek te worden gedaan naar de levensduur van het composiet.

Verder is het nodig dat het systeemconcept wordt verbeterd, zodat een lagere condensortemperatuur kan worden gerealiseerd.

3.2 Conclusie

Met dit project is een nieuwe potentiële route voor thermochemische opslag geïntroduceerd. Hierbij zijn nieuwe materialen, concepten en systemen ontwikkeld die breder toepasbaar zijn voor andere thermochemische opslagsystemen.

3.3 Aanbevelingen

Er blijven er op elk van de innovaties nog veel onderzoeksvragen open.

De belangrijkste onderzoeksvragen zijn:

- Het wordt aanbevolen om methoden te onderzoeken voor het verminderen van uitgassing in het composietmateriaal. Verder onderzoek naar het gedrag van deze composieten zou ook nuttig kunnen zijn om mogelijke uitgassing te voorspellen. Na het openen van de reactor bleek het zout zodanig te worden afgebroken dat vermiculaat van het zout werd afgescheiden en de korrels zelf verkleurden. Dit suggereert dat er mogelijke schade aan het zout is, wat aangeeft dat er verder onderzoek nodig is naar deze composieten.
- Er is onderzoek nodig naar de maximale hoeveelheid CaCl_2 die in de vermiculietmatrix kan worden ondergebracht.
- Er is potentie in onderzoek naar de toepasbaarheid van vermiculietmatrix encapsulatie voor andere zouten dan CaCl_2 .
- Er is een systeemconcept nodig waarbij de temperaturen naar de reactor beter gecontroleerd kunnen worden. In de huidige configuratie wordt de temperatuur in de condensor niet lager dan $18\text{ }^\circ\text{C}$, wat eigenlijk te hoog is voor een goede condensatie.